



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des assemblages entre céramiques et alliages métalliques : analyse des interactions mécaniques et physico-chimiques

Guy Lascar

► **To cite this version:**

Guy Lascar. Contribution à l'étude des assemblages entre céramiques et alliages métalliques : analyse des interactions mécaniques et physico-chimiques. Alimentation et Nutrition. Université Paul Verlaine - Metz, 1989. Français. NNT : 1989METZ012S . tel-01776889

**HAL Id: tel-01776889**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776889v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ASSEMBLAGES  
ENTRE CERAMIQUES ET ALLIAGES METALLIQUES.  
ANALYSE DES INTERACTIONS MECANIQUES  
ET PHYSICO - CHIMIQUES.

par

GUY LASCAR

Ingénieur Métallurgiste du CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS

---

THESE

Soutenu le 21 décembre 1989 à l'UER  
des SCIENCES exactes et naturelles de l'UNIVERSITE de METZ  
en vue de l'obtention du grade de  
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DE L'UNIVERSITE DE METZ

---

JURY

MM B. HOCHÉID  
C. ESLING  
M. EVRAI  
G. BORCI  
G. PLUVI  
D. TREHE  
A. MOCEI  
A. THOM  
Mme M.J. PHILIPPE

- Professeur CNAM Paris (*Président de Jury*)  
- Professeur à l'Université de Metz.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420317 9

e Soudure.  
ellerfeld (*rapporteur*)  
rteur)  
rapporteur)

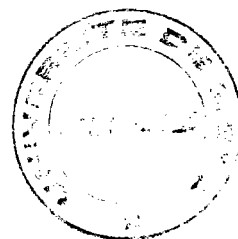
-----, Laboratoire C.N.R.S. mixte de Pont - à - Mousson  
- Professeur à l'Université de Metz

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ASSEMBLAGES  
ENTRE CERAMIQUES ET ALLIAGES METALLIQUES.  
ANALYSE DES INTERACTIONS MECANIQUES  
ET PHYSICO - CHIMIQUES.

par

GUY LASCAR

Ingénieur Métallurgiste du CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS



THESE

Soutenu le 21 décembre 1989 à l'UER  
des SCIENCES exactes et naturelles de l'UNIVERSITE de METZ  
en vue de l'obtention du grade de  
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DE L'UNIVERSITE DE METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE  
- METZ

N° inv.	1989 0245
Cote.	S/M3 89/12
Loc	Magasin

JURY

- |                   |  |
|-------------------|--|
| MM B. HOCHÉID     | - Professeur CNAM Paris ( <i>Président de Jury</i> )                         |
| C. ESLING         | - Professeur à l'Université de Metz  |
| M. EVRARD         | - Directeur général honoraire de l'Institut de Soudure                       |
| G. BORCHARD       | - Professeur à l'Université de Clausthal - Zellertfeld ( <i>rapporteur</i> ) |
| G. PLUVINAGE      | - Professeur à l'Université de Metz ( <i>rapporteur</i> )                    |
| D. TREHEUX        | - Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon ( <i>rapporteur</i> )                |
| A. MOCELLIN       | - Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy                                    |
| A. THOMY          | - Directeur de Recherches, Laboratoire C.N.R.S. mixte de Pont - à - Mousson  |
| Mme M.J. PHILIPPE | - Professeur à l'Université de Metz  |

*Devise du chercheur :*

*" Pour avoir des joies, il faut avoir des peines "*

*Je dédie ce travail à mon épouse, CAROLE et DENIS, aux  
petits enfants à venir.*

*G. LASCAR*

## PREAMBULE.

J'adresse ma sincère reconnaissance et mes remerciements à Monsieur le Professeur C. Esting, Directeur du Laboratoire de Métallurgie et des Matériaux Polycristallins, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et permis d'effectuer certains travaux d'investigations d'assemblages céramo - métalliques et de caractérisation. Son soutien moral et technique a été constant.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame M. J. Philippe, pour l'intérêt permanent qu'elle a apporté au sujet traité.

Je remercie tous les collègues du laboratoire qui ont participé de près ou de loin à certains travaux laborieux de préparation d'éprouvettes.

Je remercie la direction de l'Institut de Soudure pour m'avoir permis de réaliser certains travaux de brasage, le four presse permettant d'effectuer la thermocompression et des éprouvettes de liaisons thermocompressées.

Je dois remercier Monsieur D. Broussaud et mon ami A. Thorel, du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, qui m'ont aidé à mieux connaître les céramiques et pour leur participation à certains travaux de prédiction de durée de vie des céramiques.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur le Professeur Scherrer de l'Ecole des Mines de Nancy pour son aimable et efficace collaboration aux investigations physico-chimiques des interfaces de liaisons.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du Jury qui ont accepté de porter un intérêt à ces travaux.

Je rend hommage particulièrement au Professeur B. Hochéid, du Conservatoire National des Arts et métiers de Paris, pour la formation d'Ingénieur Métallurgiste qu'il m'a permis d'acquérir.

Toute ma reconnaissance à mon épouse pour sa patience, sa gentillesse, son intelligence de cœur, son soutien moral et son efficacité à gérer les tâches ingrates d'intendance nécessaires à l'aboutissement de ce travail. Elle a participé à l'accomplissement de mes souhaits.

# Table des Matières.

## INTRODUCTION GENERALE.

<b>Chapitre I :</b>	<b>Adhésion des surfaces solides.</b>	<b>p. 3</b>
I. 1 -	Introduction.	p. 3
I. 2 -	Adhésion des solides élastiques.	p. 5
I. 3 -	Adhésion de solides élasto - plastiques.	p. 16
I. 5 -	Les micro - contacts.	p. 20
I. 6 -	Adhésion des métaux à haute température.	p. 25
I. 7 -	Conclusions.	p. 29
<b>Chapitre II :</b>	<b>Mécanismes de formation des liaisons métal / métal par brasage et soudage diffusion.</b>	<b>p. 32</b>
II. 1 -	Le brasage.	p. 32
II. 1 - 1 -	Interaction métal d'apport à l'état liquide / métal de base.	p. 33
II. 1 - 2 -	Mouillabilité du métal d'apport à l'état liquide sur l'interface solide.	p. 34
II. 1 - 3 -	Phénomènes d'étalement et de capillarité du métal d'apport à l'état liquide.	p. 42
II. 1 - 4 -	Mécanismes réactionnels post - mouillage à l'interface métal d'apport liquide / métal de base.	p. 48
II. 1 - 5 -	Solidification du joint brasé - Influence sur la structure du joint formé.	p. 54
II. 1 - 6 -	Résistance mécanique des joints brasés.	p. 63
II. 2 -	Brasage diffusion.	p. 66
II. 2 - 1 -	Mécanismes de fusion de l'interface.	p. 66
II. 2 - 2 -	Solidification de l'interface liquide à la température de brasage diffusion.	p. 70
II. 3 -	Le soudage diffusion.	p. 76
II. 3 - 1 -	Mécanismes physiques du soudage diffusion.	p. 78
II. 3 - 2 -	Paramètres et influence sur les caractéristiques des joints soudés.	p. 83
II. 4 -	Résultats expérimentaux.	p. 86
II. 4 - 1 -	Brasage sous vide d'alliages métalliques.	p. 86
II. 4 - 1 - 1 -	Brasage capillaire hétérogène entre aciers.	p. 86
II. 4 - 1 - 1 - 1 -	Conditions expérimentales	p. 88
II. 4 - 1 - 2 -	Brasage sous vide homogène d'un alliage d'aluminium.	p. 90
II. 4 - 1 - 2 - 1 -	Conditions expérimentales.	p. 92



II. 4 - 2 - Brasage diffusion.	p. 111
II. 4 - 2 - 1 - Configurations des assemblages.	p. 111
II. 4 - 2 - 2 - Mode opératoire de brasage diffusion.	p. 111
II. 4 - 2 - 3 - Investigations - résultats.	p. 111
II. 4 - 3 - Soudage diffusion.	p. 113
II. 4 - 3 - 1 - Couple argent / acier inoxydable.	p. 113
II. 4 - 3 - 2 - Couple zirconium / titane et zircaloy / titane.	p. 114
II. 5 - Conclusions.	p. 115
Chapitre III - Liaison céramo - métalliques. Mécanismes de formation.	p. 134
III. 1 - Introduction.	p. 134
III. 2 - Analyse des mécanismes physico - chimiques liés à la formation de la liaison céramo - métallique.	p. 136
III. 2 - 1 - Influence des propriétés physico - chimiques des surfaces et de l'interface céramo - métallique.	p. 140
III. 2 - 2 - Mouillabilité métal liquide - céramique.	p. 143
III. 2 - 3 - Influence de la pression partie partielle d'oxygène et des impuretés sur la mouillabilité du métal liquide sur la surface de la céramique.	p. 150
III. 3 - Réactions chimiques à l'interface de liaison.	p. 155
III. 4 - Nature des réactions chimiques.	p. 157
III. 5 - Conclusions.	p. 161
Chapitre IV: Techniques d'assemblage céramo - métalliques.	p. 164
IV. 1 - Introduction.	p. 164
IV. 2 - Brasage par métallisation directe.	p. 165
IV. 3 - Brasage actif.	p. 172
IV. 4 - Brasage réactif direct.	p. 172
IV. 5 - Brasage eutectique direct.	p. 176
IV. 6 - Liaisons céramo - métalliques formées à l'état solide.	p. 184
IV. 6 - 1 - Soudage diffusion.	p. 184
IV. 6 - 2 - Thermocompression.	p. 188
IV. 6 - 2 - 1 - Paramètres de thermocompression.	p. 188
IV. 7 - Conclusions.	p. 209
IV. 8 - Résultats expérimentaux.	p. 212
IV. 8 - 1 - Brasage sous vide réactif entre céramiques et alliages métalliques.	p. 212
IV. 8 - 1 - 1 - Matériaux utilisés.	p. 212
IV. 8 - 1 - 2 - Préparation des surfaces.	p. 212
IV. 8 - 1 - 3 - Géométrie des assemblages.	p. 214
IV. 8 - 1 - 4 - Conditions expérimentales de brasage.	p. 214

IV. 8 - 1 - 5 - Investigations - Interprétations.	p. 215
IV. 8 - 2 - Thermocompression.	p. 219
IV. 8 - 2 - 1 - Matériel mis en oeuvre.	p. 219
IV. 8 - 2 - 2 - Matériaux utilisés.	p. 219
IV. 8 - 2 - 3 - Couples réalisés.	p. 221
IV. 8 - 2 - 4 - Préparation des surfaces.	p. 221
IV. 8 - 2 - 5 - Configuration des assemblages.	p. 225
IV. 8 - 2 - 6 - Mode opératoire de thermocompression.	p. 226
IV. 8 - 2 - 7 - Investigations - Résultats.	p. 231
IV. 8 - 2 - 8 - Conclusions.	p. 234

**Chapitre V : Etude du comportement mécanique des céramiques  
et des assemblages céramique / alliages métalliques.** p. 263

V. 1 - Introduction.	p. 263
V. 2 - Comportement thermique et mécanique des liaisons céramo / métalliques.	p. 265
V. 3 - Analyse fractographique des assemblages après fissuration sous - critique ou essais de caractérisation mécanique.	p. 280
V. 4 - Techniques de caractérisation mécanique des céramiques.	p. 283
V. 5 - Détermination du facteur d'intensité critique de contraintes des céramiques et de la vitrocéramique. Prédiction de durée de vie de la vitrocéramique " zérodur ".	p. 319
V. 6 - Analyse de l'influence des contraintes résiduelles sur le facteur d'intensité de contraintes.	p. 350
V. 7 - Conclusions.	p. 371

**Chapitre VI: Perspectives.** p. 390

VI. 1 - Introduction.	p. 390
VI. 2 - Analyse des contraintes résiduelles.	p. 391
VI. 3 - Evaluation de la distribution des contraintes résiduelles générées dans la céramique par analyse numérique par éléments finis.	p. 398
VI. 4 - Analyse physico - chimique des interfaces.	p. 406
VI. 5 - Contrôles non destructifs des assemblages céramo - métalliques réalisés par brasage et thermocompression.	p. 417
VI. 6 - Conclusions.	p. 421

**Chapitre VII: Conclusions générales.** p. 457

**Bibliographie** p. 466

# INTRODUCTION GENERALE.

Certaines propriétés physico - chimiques des céramiques sont intéressantes (masse volumique, conductibilité thermique (sauf exception) et électrique faibles, dureté, module d'élasticité élevé. Ceci explique le développement des dépôts céramiques réalisés par différentes techniques (C. V. D., P. V. D. assisté ou non par laser, projection plasma ou au chalumeau, canon à détonation) et des céramiques massives pour des applications orientées vers différentes industries (aéronautique, aérospatiale, automobile, opto - électronique, électronique ...).

L'utilisation de céramiques monolithiques ou alvéolaires impose pratiquement toujours de réaliser l'assemblage de celles - ci sur une pièce métallique. Nous nous proposons d'analyser les différentes interactions envisageables (mécaniques, électriques, chimiques) pouvant expliquer l'adhésion entre une céramique et un alliage métallique, les différentes techniques pouvant être mises en oeuvre sans pour autant être exhaustif, particulièrement pour les méthodes utilisées et bien maîtrisées industriellement.

Dans le but d'appréhender les problèmes posés et la nature des interactions qui se produisent lors de la réalisation des assemblages céramo - métalliques, nous avons considéré deux technologies de liaison, le brasage réactif sous vide et la thermocompression pour différents couples.

La caractérisation mécanique des céramiques, l'analyse des liaisons formées d'un point de vue mécanique et physico - chimique, nous a permis d'évaluer des paramètres de fiabilité des assemblages étudiés.

La fragilité intrinsèque des céramiques impose d'analyser la qualité de la liaison avec des moyens de contrôle non destructifs. Nous avons pu vérifier l'efficacité de certaines méthodes.

Si il est vrai que les céramiques présentent un comportement purement élastique, donc fragile, il n'en est pas moins vrai que les matériaux utilisés couramment dans l'industrie possèdent des propriétés mécaniques et un comportement à la rupture qui sont aussi variés qu'il existe de natures de matériaux. En fait, nous sommes amenés à nous adapter à la loi de comportement de ceux - ci et à les utiliser en fonction de leurs propriétés, ce qui est justifié par un ralentissement de l'engouement connu, il y a quelques années, pour l'utilisation des céramiques dans certaines industries.

Les travaux présentés peuvent contribuer à la compréhension de certains mécanismes développés lors de la réalisation des liaisons céramo - métallique, bien que certains aspects des problèmes abordés doivent être approfondis, les résultats obtenus étant incomplets.

# CHAPITRE I

ASPECTS DE L'ADHESION SOLIDE / SOLIDE.

# I. ASPECTS DE L'ADHESION SOLIDE / SOLIDE.

## I.1. Introduction.

L'assemblage de deux matériaux homogènes ou hétérogènes pose le problème de l'adhérence entre ceux - ci. La compréhension des mécanismes d'adhésion (mécanique ou réactionnelle) nécessite la connaissance de la géométrie des surfaces et des interfaces, des réactions chimiques pouvant se produire entre les solides ou le système solide / liquide, si une phase liquide apparaît lors de la liaison, des réactions physiques aux interfaces et des transformations de phases. De ce fait, l'aspect physico - chimique des surfaces, les mécanismes d'adhésion, la mécanique et la rhéologie sont étroitement liés.

Nous considérons deux types d'adhésion qui se distinguent par la nature des réactions aux interfaces des solides :

- Adhésion mécanique issue des liaisons à courte distance de VAN DER WAALS,

- Adhésion réactive générée par des mécanismes de diffusion, ou des réactions chimiques entre les interfaces, liaisons électroniques, etc...

Le concept d'adhésion peut être relié au travail nécessaire pour rompre les liaisons assurant la cohésion de deux solides (liaisons métalliques, ioniques, covalentes, ou par forces de VAN DER WAALS) /1/.

Si on considère des plans cristallographiques denses, le travail nécessaire pour rompre la liaison entre deux plans, et créer une fissure présentant deux surfaces, est égal à deux fois l'énergie superficielle ( $2\gamma$ ).

Ce travail correspond à l'aire sous-jacente de la courbe effort - déplacement ( $\sigma = f\Delta a$ ) (figure n° 1). La loi étant supposée linéaire, on peut écrire :

$$2\gamma = \frac{\sigma^2 a}{2E} \quad (1)$$

D'où la loi d'OROWAN donnant la contrainte théorique de rupture des liaisons atomiques :

$$\sigma = 2 \left( \frac{\gamma E}{a} \right)^{1/2} \quad (2)$$

**E** : module élastique.

**a** : distance d'équilibre des liaisons atomiques.

**$\gamma$**  : énergie superficielle.

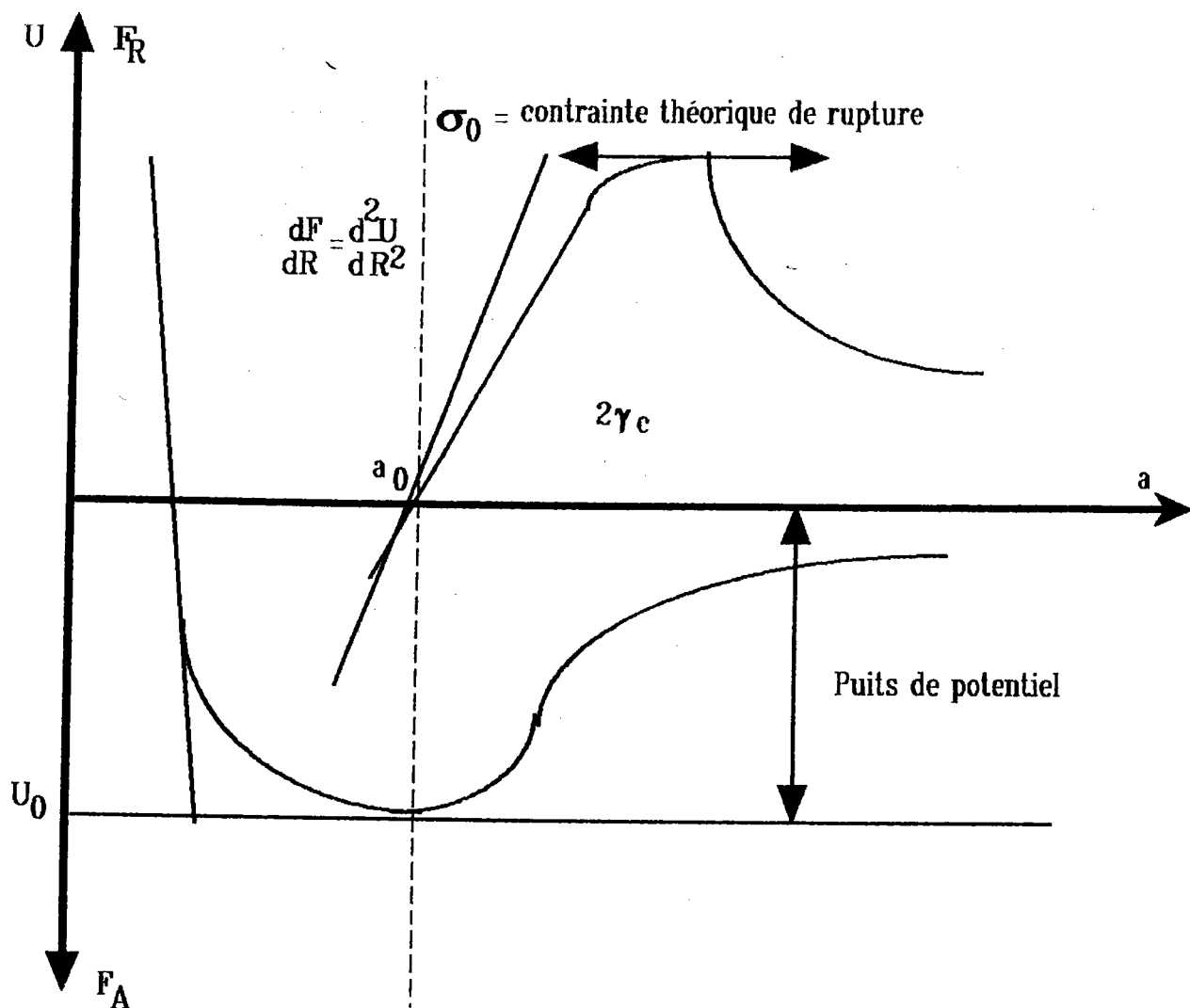


FIGURE 1

Courbe de cohésion d'un solide.

Cette contrainte théorique est très supérieure aux valeurs expérimentales. Ceci est dû au fait que la rupture ne s'effectue pas en une seule fois. L'énergie élastique est emmagasinée progressivement autour d'un défaut existant antérieurement. Une fissure apparaît, puis se propage en rompant les liaisons atomiques une par une. L'analyse de GRIFFITH montre que, pour un solide purement élastique, la contrainte moyenne pour faire évoluer un défaut et propager une fissure est donnée par la relation :

$$\sigma = \left( \frac{\gamma E}{C} \right)^{1/2} \quad (3)$$

c : dimension du défaut initial.  
 E : module de YOUNG.  
 γ : énergie superficielle.

Ce raisonnement peut être appliqué pour expliciter l'adhésion entre deux solides. L'adhésion entre deux solides peut être obtenue grâce à différentes natures de liaisons (ioniques, covalentes, métalliques, VAN DER WAALS). Pour séparer réversiblement les solides en contact, il est nécessaire de dépenser les énergies  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  pour créer les surfaces 1 et 2 égales à l'unité. L'énergie d'interface  $\gamma_{12}$  est récupérée par le système lors de la propagation d'une fissure à l'interface de liaison des solides (rupture des liaisons d'interface). L'énergie d'adhésion est exprimée par la loi de DUPRE :

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (4)$$

$\gamma_1$  : énergie superficielle du solide 1.

$\gamma_2$  : énergie superficielle du solide 2.

$\gamma_{12}$  : énergie d'interface entre le solide 1 et 2.

La connaissance de l'énergie d'adhésion ( $W$ ) ne permet pas de prévoir exactement la force nécessaire pour désolidariser deux solides après adhésion. Un nombre important de facteurs annexes intervient dans la mesure de la force d'adhésion tel que :

- Nature des liaisons chimiques.
- Propreté des surfaces.
- Traitements des surfaces.
- Géométrie du système.
- Propriétés rhéologiques des matériaux.
- Méthode de mesure.
- Raideur du dispositif de mesure.

Il est alors nécessaire de considérer l'adhésion en fonction des propriétés mécaniques des matériaux, et de la loi de comportement de ceux-ci sous l'effet de la température. Les différents systèmes d'adhésion sont :

- Les solides élastiques et viscoélastiques.
- Les solides élasto - plastiques.
- Les micro - contacts.
- Adhésion à haute température des métaux.

## 1.2. Adhésion des solides élastiques.

La liaison par contact adhésif de deux solides élastiques peut être analysée selon l'aspect thermodynamique ou à l'aide de la théorie de l'élasticité /2/. Les résultats obtenus sont identiques, mais l'approche du problème est différente /3/.

L'auteur MAUGIS D. considère deux solides en contact sur une surface (A). La force appliquée  $F$ , qui peut être de compression ou de traction, est transmise soit par une masse ( $M$ ) (figure n° 2) soit par un ressort de raideur  $K_M$  (figure n° 3).

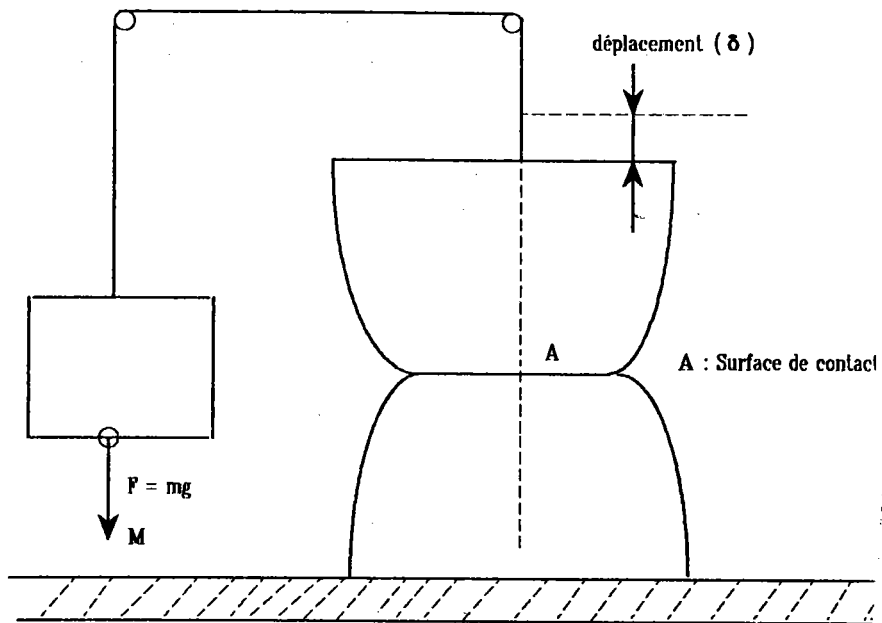


FIGURE 2

Contact d'équilibre entre deux solides élastiques à charge imposée /3/.

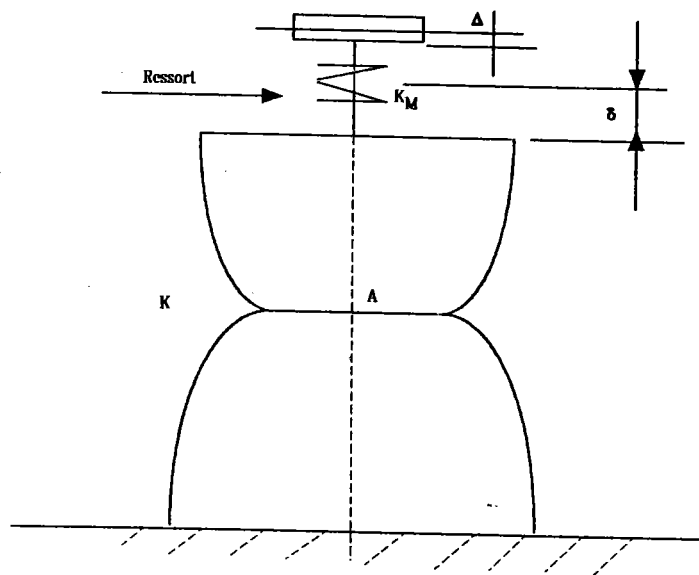


FIGURE 3

Contact d'équilibre entre deux solides élastiques à déplacement imposé avec une machine de raideur  $K_m$  /1/.



La surface de contact (A) évolue soit pour une charge (M) imposée soit pour un déplacement ( $\delta$ ) imposé (ceci implique une raideur infinie du système expérimental). On considère en général le déplacement imposé ( $\Delta$ ).

La tête de fissure sollicitée en mode I (contrainte normale au plan de contact) est formée par le bord du contact. La fissure se propage ou se ferme en fonction du sens d'évolution de l'aire de contact (augmentation ou diminution de la surface).

La variation d'énergie libre du système est :

Energie d'HELMOLTZ :

$$dF = (G - W) dA + Pd\delta - SdT \quad (5)$$

Energie de GIBBS :

$$dG = (G - W) dA - SdT - \delta dP \quad (6)$$

Le taux d'énergie libre restituée par le système est :

$$G = \left(\frac{\partial U_E}{\partial A}\right)_\delta = \left(\frac{\partial U_E}{\partial A}\right)_P + \left(\frac{\partial U_P}{\partial A}\right)_P \quad (7)$$

$U_E$  est l'énergie élastique du système.

$U_P$  est l'énergie potentielle du système.

L'équilibre est obtenue pour :

$$G = W \quad (8)$$

(Cette relation lie deux des trois variables  $\delta$ , P, A, ainsi les courbes d'équilibre  $\delta$  (A), A (P), P ( $\delta$ ) sont fonction de (W)).

La rupture des liaisons d'interfaces nécessite une énergie  $WdA$ . L'énergie supplémentaire  $(G - W) dA$  se transforme en énergie cinétique si il n'existe pas de phénomènes dissipatifs. Si  $G < W$ , la surface de contact (A) augmente et la fissure se referme. Si  $G > W$ , la surface (A) diminue donc la fissure se propage de ( $dA$ ).

L'équilibre peut être stable ou instable. Le système sera en équilibre stable sous une contrainte donnée ( $P = \text{cte}$  ou  $\delta = \text{cte}$ ) si le potentiel thermodynamique correspondant est minimum. La stabilité du système est donnée pour la condition

$$\frac{\partial G}{\partial A} > 0 ; dA = 0 \quad (9)$$

Elle dépend de la raideur  $K_m$  du système expérimental (celui - ci peut emmagasiner une certaine quantité d'énergie utilisée pour faire évoluer la fissure). Le domaine de stabilité croît de façon monotone à chargement imposé ( $K_m = 0$ ) et à déplacement imposé ( $K_m = \infty$ ).

La détermination de l'énergie d'adhésion nécessite des précautions. En effet, il existe une interaction des forces d'attraction moléculaire (adsorption, VAN DER WAALS) qui provoque des déformations élastiques. Celles - ci s'ajoutent à celles imposées par la charge appliquée ou par le déplacement imposé. Ces déformations élastiques microscopiques permettent d'emmagasiner de l'énergie élastique qui s'ajoute à l'énergie élastique issue du déplacement. L'énergie élastique totale emmagasinée par le système devient :

$$dU_E = Pd\delta + GdA \quad (10)$$

Energie III

L'auteur MAUGIS /4/ montre que l'énergie élastique peut être calculée pour un poinçon sphérique en ajoutant un terme de déplacement à la solution élastique de HERTZ. Cette méthode est générale, elle peut être démontrée pour des poinçons de forme quelconque par la théorie de l'élasticité. Les contraintes et les discontinuités de déplacement sont équivalentes à celles de la mécanique de la rupture (théorie de GRIFFITH).

$$\sigma = \frac{K_I}{(2 \pi \rho)^{1/2}} \quad (11)$$

$$(\varepsilon_z) = 4 \left( \frac{1 - \nu^2}{E} \right) K_I \left( \frac{\rho}{2 \pi} \right)^{1/2} \quad (12)$$

$K_I$  : facteur d'intensité des contraintes.

$\rho$  : distance à la tête de fissure.

Le facteur d'intensité des contraintes est relié à l'énergie libre (G) par les relations :

Pour une sollicitation en déformation plane :

$$G = \frac{1}{2} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) K_I^2 \quad (13)$$

Pour une sollicitation en contrainte plane :

$$G = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) K_I^2 \quad (14)$$

La formule donnée pour des sollicitations en déformation plane est utilisée pour des fissures tridimensionnelles (fissures circulaires par exemple).

Un exemple est donné pour le contact de deux sphères /2/. L'énergie libre (G) varie avec la surface de contact (A) et la charge P.

$$G = U_E + U_p - W \cdot A \quad (15)$$

$U_E$  : énergie élastique,

$U_p$  : énergie potentielle,

$W$  : énergie d'adhésion,

$A$  : surface de contact.

Le diagramme (figure n° 4) présente l'évolution de l'énergie libre en fonction de P et de A. Pour  $G = W$ , le système est en équilibre (extremum de la courbe). Si  $P > P_c$  ( $P_c$  charge critique), l'équilibre est stable et la fissure ne peut pas se déplacer sauf si la charge varie, c'est le cas de la rupture contrôlée d'un joint adhésif.

Si  $P = P_c$ , l'équilibre devient instable et la fissure se propage sous une charge constante ( $P_c$ ) jusqu'à la rupture totale de l'interface d'adhésion.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_P \leq 0$$

↳ distance totale de fissure

correspond à la force d'adhésion pour une sollicitation du système sous une charge imposée. Pour un système soumis à un déplacement imposé dont la raideur est  $K_m$  le potentiel thermodynamique est plus faible (absorption d'une certaine quantité d'énergie élastique par le système en fonction de la raideur) et la force d'adhésion tend à être plus faible.

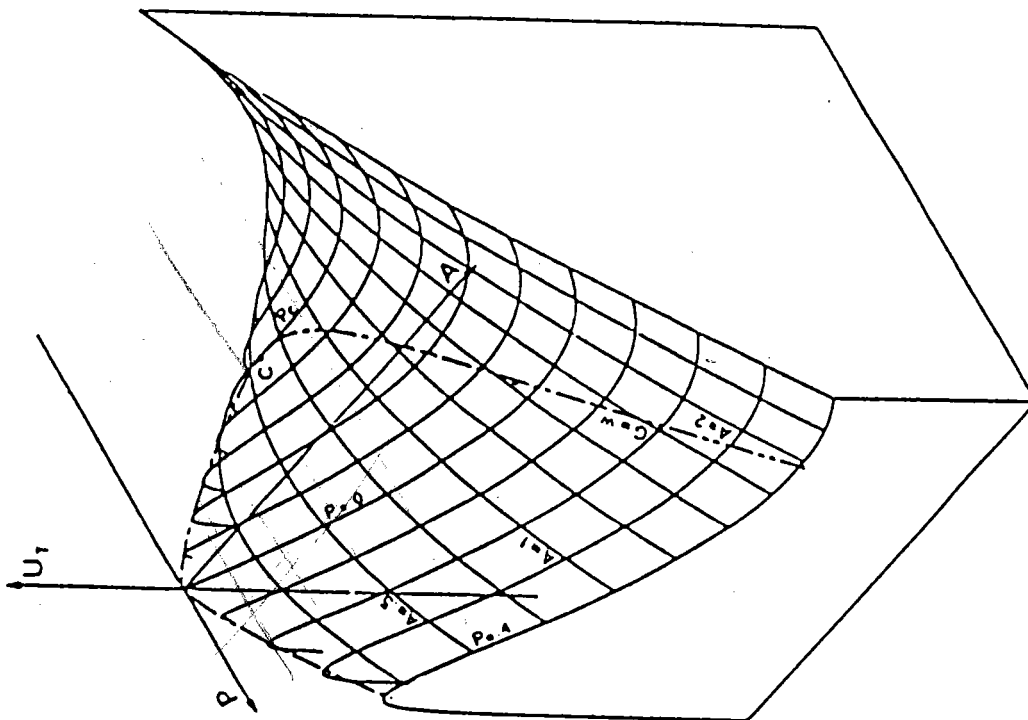


FIGURE 4

Energie totale emmagasinée pour l'adhésion de deux sphères en fonction de P et A [2].

La force d'adhésion élastique ( $P_c$ ) peut être calculée pour certaines géométries selon deux méthodes : par la méthode du bilan énergétique ( $G$ ) en s'assurant que la solution donne une valeur correcte de ( $\sigma$ ) en tête de la fissure dans la relation :

$$\sigma = \frac{K_I}{(2 \pi \rho)^{1/2}}$$

(des effets de rotation de sections encastrees ou autres solutions élastiques peuvent perturber le résultat), ou par la méthode du  $K_I$  en analysant les contraintes en tête de fissure.

L'adhésion des sphères et des poinçons plats a été étudiée par MAUGIS [1]. Si on considère un poinçon axisymétrique en contact avec un demi espace élastique soumis à la charge P qui est appliquée sur une surface (A) de rayon (r), il est démontré [5] que :

$$G = \frac{1 - \mu^2}{E} \frac{(P_1 - P)^2}{8 \pi r^3} \quad (16)$$

$P = P_1$  dans la théorie de HERTZ.

$P_1$  : charge apparente ( $P_1 = 0$  pour un poinçon plat).

$$P_1 = \frac{4 E r^3}{3 (1 - \mu^2) R} \text{ pour une sphère, } P_1 = \frac{E \pi r^2 \operatorname{tg} \beta}{2 (1 - \mu^2)} \text{ pour un cône}$$

Les forces d'adhésion ne sont pas toujours proportionnelles à l'énergie d'adhésion  $W$ , elles peuvent être proportionnelles à  $(W)^{1/2}$  ou à  $(W)^2$ .

La charge critique  $P_c$  est donnée pour différentes géométries et mode de chargement.

Pour un poinçon plat à charge ou à déplacement imposé :

$$P_c = - \left( \frac{8 \pi E a^3 W}{1 - \mu^2} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Pour une sphère à charge imposée :

$$P_c = - \frac{3}{2} \pi W R \quad (18)$$

Pour une sphère à déplacement imposé :

$$P_c = - \frac{5}{6} \pi W R \quad (19)$$

Pour un cône à charge imposée :

$$P_c = - \frac{54 (1 - \mu^2) W^2}{\pi E \operatorname{tg}^3 \beta} \quad (20)$$

Pour un cône à déplacement imposé :

$$P_c = - \frac{6 (1 - \mu^2) W^2}{\pi E \operatorname{tg}^3 \beta} \quad (21)$$

Il peut exister des géométries pour lesquelles la force d'adhésion ne peut pas être déterminée, du fait qu'à l'équilibre :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial A} \right) \delta > 0$$

La stabilité de la fissure est observée pour un déplacement imposé. C'est le cas de l'éprouvette double cantilever (D. C. B.).

$$G = \frac{K_I^2}{E} = \frac{12 P^2 L^2}{E b^2 h^3} \left(1 + \frac{2h}{3L}\right)^2 \quad (22)$$

b : largeur de l'éprouvette,  
h : épaisseur de l'éprouvette,  
L : longueur de l'éprouvette.

La méthode du bilan énergétique permet d'analyser l'influence des précontraintes et des contraintes résiduelles. Celles - ci augmentent l'énergie élastique emmagasinée. Donc l'énergie disponible, pour propager une fissure, croît en présence d'une précontrainte ou de contraintes résiduelles. Ceci tend à diminuer la force d'adhésion. Ce concept a été vérifié par KENDALL /6/ pour un film élastique, d'épaisseur (e), de largeur (b), tendu ( $\varepsilon = dl/l$ ), puis posé sur un plan rigide. Dans ce cas l'énergie élastique emmagasinée est :

$$U_E = \frac{1}{2} \varepsilon^2 E e A \quad (23)$$

$\varepsilon$  : déformation élastique du film ou tension du film.  
A : surface de contact.  
e : épaisseur du film.  
E : module élastique du film.

L'énergie libérée lorsque la fissure se propage de dA est  $1/2 E \varepsilon^2 e$ . Ce terme doit être ajouté à l'expression (23) pour obtenir l'énergie libre du système. Si on considère le cas du pelage sous un angle  $\theta = \Pi/2$

$$G = \frac{F}{b} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 e E \quad (24)$$

Pour  $G = W$  la force d'adhésion diminue par unité de largeur d'une valeur de  $1/2 E \varepsilon^2 e$  et s'annule (pelage spontané) lorsque l'énergie élastique emmagasinée dans le film est égale à l'énergie totale d'adhésion ( $W \times A$ ) à l'interface d'adhésion. Ceci explique que lorsque le film " plastique " est soumis à une dilatation thermique (contraintes thermiques), l'épaisseur de celui - ci doit être aussi faible que possible pour éviter le pelage spontané.

La théorie de l'adhésion élastique n'est pas vérifiée pour des solides élastiques rugueux, particulièrement si on considère deux sphères dures en contact et ayant une surface rugueuse. Ceci est un cas particulier de l'influence des contraintes résiduelles sur l'adhésion. En effet, si on considère un plan rugueux posé sur un plan lisse, le contact ne peut se réaliser que par les sommets d'aspérités. Les aspérités les plus élevées sont comprimées et les autres tendues. La mesure de l'adhésion est réalisée à déplacement imposé au niveau d'une rugosité qui se décollera pour une déformation critique  $\delta_c$ . L'adhésion d'un plan rugueux est analysée par JOHNSON /7/. Celui - ci considère que toutes les rugosités ont un rayon (R) et que la distribution des hauteurs est exponentielle. D'autres auteurs /8/ considèrent une distribution gaussienne des hauteurs.

$$\theta(z) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp. \frac{-z^2}{2\sigma^2} \quad (25)$$

$\sigma$  est la déviation standard. Pour  $\sigma = 0$ , tous les défauts sont au même niveau. Si on considère N défauts par unité de surface, la force d'adhésion est :

$$F_{ad} = \frac{3}{2} N \pi W R \quad (26)$$

Lorsque  $\sigma \neq 0$ , les aspérités sollicitées en tension se décollent dès que leur déformation atteint la valeur critique  $\delta c$ . La variation de la force d'adhésion est liée à l'indice d'adhésion  $\alpha = \sigma/\delta c$ . Ce paramètre se met sous la forme :

$$\alpha^{3/2} = (3)^{1/2} \frac{K R^{1/2} \sigma^{3/2}}{3/2 \pi W R} \quad (27)$$

-  $K R^{1/2} \sigma^{3/2}$  correspond à la force nécessaire pour déformer une rugosité d'une quantité  $\delta$  ( $\delta = \sigma$ ), K étant la raideur du système.

-  $3/2 \pi W R$  est l'adhésion de la rugosité.

Si le module de YOUNG est élevé (cas des alliages métalliques et des céramiques), il serait nécessaire d'obtenir des déviations standards inférieures à quelques dizaines d'angstroems pour avoir un indice d'adhésion élastique égal à 1. En conséquence, l'énergie élastique emmagasinée est plus élevée que pour une surface lisse, l'adhésion tend à diminuer même à disparaître lorsque l'on est en présence d'une surface rugueuse. L'énergie d'adhésion décroît lorsque le paramètre ( $\alpha$ ) augmente.

Nous présentons, pour exemple d'adhésion élastique entre deux matériaux, la technique d'adhérence moléculaire utilisée dans l'industrie optique ou optoélectronique afin d'assembler des supports de miroir en vitrocéramique "zérodur" ou en silice sur des supports en vitrocéramique. Cette méthode de liaison (adhérence moléculaire ou "optical contact") impose des conditions sur la qualité de surface de jonction, dans la mesure où les forces de VAN DER WAALS sont mises en jeu (planéité des surfaces  $\lambda/5$  à  $\lambda/20$ , absence de toutes pollutions pouvant augmenter l'énergie superficielle de contact). La rugosité des surfaces doit être de l'ordre de 200 Å /9/. La pression à appliquer en fonction de la surface de contact est donnée par une relation empirique /10/.

$$P = K H A \quad (28)$$

P : charge appliquée.

H : dureté du matériau.

K : coefficient relié à la rugosité et à la planéité de la surface de liaison (en moyenne la valeur de ce paramètre est  $0,001 < K < 0,02$ ).

La distance d'interaction est de l'ordre de 10 Å. La force d'adhésion est donnée par la relation :

$$F = \frac{\pi^2}{240} \cdot \frac{h C}{l^4} \quad (29)$$

l : distance séparant les deux solides.

Ces liaisons possèdent de bonnes caractéristiques d'étanchéité à l'hélium, et de tenue au vide. La contrainte de rupture de la liaison est de 1,5 MPa pour une sollicitation en mode I des interfaces (essai de flexion quatre points) /9/. Celle-ci augmente lorsqu'un traitement thermique est réalisé après adhésion moléculaire. La contrainte de rupture est peu sensible à l'élévation de température post-adhésion. La consolidation de l'adhésion n'évolue que très peu pour une température de traitement thermique supérieure à 200°C. Des résultats sont présentés dans le tableau 1.

Température de traitement thermique (°C)	Contrainte de rupture $\sigma_R$ (MPa)	Observations
230	2,5	Rupture dans le plan de liaison - Sans altération des surfaces
560	3	Idem

Tableau I

**Contraintes de rupture de la liaison effectuée par adhésion moléculaire en fonction de la température de traitement thermique post-jonction.**

L'adhésion moléculaire peut s'effectuer sous vide. L'atmosphère de traitement thermique post-jonction (air, neutre, vide) n'a pas d'influence sur l'évolution de la contrainte de rupture.



### 1.3. Adhésion des solides viscoélastiques.

Un solide n'est pratiquement jamais purement élastique. Certains matériaux comme les élastomères ont un comportement viscoélastique. Les contraintes et les vitesses de déformation sont très élevées en tête de fissure. Ceci s'explique par le fait qu'elles dissipent de l'énergie en tête de fissure pour des sollicitations cycliques de déformation.

Si on considère deux solides viscoélastiques en contact, la surface de contact étant  $dA$ , le terme  $(G - W) dA$  représente l'énergie cinétique dissipée en tête de fissure, donc la force d'extension de la fissure. Sous l'action de cette force la fissure atteint une vitesse limite ( $v$ ). Il ne peut pas se produire une augmentation continue de la vitesse de propagation de la fissure comme pour un solide élastique. On peut donner la relation /1/.

$$G - W = W\Phi (\alpha_T, v) \quad (30)$$

Il faut exprimer certaines remarques spécifiques aux solides viscoélastiques.

- Les pertes d'énergie dans le matériau sont négligeables par rapport à celles qui se produisent en tête des fissures. Ceci explique que les déplacements restent élastiques et que l'énergie libre ( $G$ ) restituée par le système peut être calculée par la théorie de l'élasticité. Le module de YOUNG relaxé est considéré dans ce cas.

- Le terme  $W \Phi (\alpha_T, v)$  correspond à un freinage visqueux qui est proportionnel à l'énergie d'adhésion de DUPRE. Ceci impose que les pertes d'énergies n'apparaissent que si l'interface est capable de transmettre intégralement les contraintes. Lorsque l'énergie d'adhésion diminue, la vitesse de fissuration augmente la dissipation d'énergie étant plus faible.

Les caractéristiques d'interfaces exprimées par les termes de l'énergie d'adhésion ( $W$ ) sont indépendantes des propriétés élastiques du matériau, des effets de géométrie, des conditions de sollicitations inhérentes au terme ( $G$ ) et des propriétés viscoélastiques représentées par le terme  $\Phi (\alpha_T, v)$ .

- Le terme  $\Phi (\alpha_T, v)$  est un facteur sans dimension. C'est une propriété intrinsèque au matériau pour un mode de sollicitation donné (Mode I, Mode II par exemple). Des résultats obtenus à différentes températures peuvent être extrapolés à une température de référence à l'aide du facteur de translation  $\alpha_T$ .

L'expression empirique permettant de déterminer le facteur  $a_T$  est :

$$\log a_T = - \frac{8,86 (T - T_g)}{101,6 + (T - T_g)} \quad (31)$$

$$T_g = T_g + 50$$

$T_g$  : température de transition vitreuse mesurée à fréquence nulle.

Cette fonction est souvent déterminée expérimentalement.

La force d'adhésion augmente avec le temps de contact. Si on considère l'adhésion entre deux polymères (auto - adhésion) un effet d'interdiffusion des chaînes de reptation peut expliquer ce phénomène. La théorie et l'expérience montrent que l'énergie de rupture croît en fonction de  $t^{1/2}$ . L'explication de ce résultat peut être donnée en analysant l'évolution de l'énergie cinétique ( $G - W$ ). Si ( $G - W$ ) diminue avec le temps de contact,  $W$  étant constant, c'est le terme  $G$  qui diminue par relaxation viscoélastique des contraintes dans des rugosités. L'énergie élastique emmagasinée à l'interface de liaison diminue, donc l'énergie d'adhésion augmente.

#### 1.4. Adhésion des solides élasto - plastiques.

Si on considère une sphère dure en appui progressif sur une plaque constituée d'un matériau ayant une loi de comportement élasto - plastique, on observe au début de l'application de la force, une déformation élastique de la plaque. La déformation plastique apparaît pour une valeur de contrainte (point de HERTZ qui existe pour un rayon de contact compris entre 0 et  $a/2$ , [ $a$ ] est le rayon de contact) égale à :

$$\sigma_m = 1,1 Re \quad (32)$$

( $Re$  : limite élastique du matériau).

La force appliquée vaut :

$$F_1 = (1,1 \pi)^3 \frac{Re R^2}{K^2} \quad (33)$$

$Re$  : limite élastique du matériau.

$R$  : rayon de l'empreinte de la sphère.

$K$  : raideur du système.

La contrainte moyenne augmente en même temps que la zone de déformation plastique croît, puis devient constante. C'est le domaine élasto - plastique. La valeur de la contrainte moyenne à l'équilibre est donnée par la relation :

$$\sigma_m = \frac{F}{\pi a^2} \quad (34)$$

Il existe une expression approchée permettant de relier la dureté VICKERS ou BRINELL, la limite élastique du matériau, à la contrainte moyenne /12 - 13/.

$$\sigma_m = \frac{F}{\pi a^2} \simeq H \simeq 3 Re \quad (35)$$

Re : limite élastique.

H : dureté.

La dureté des métaux et alliages métalliques est au premier ordre proportionnelle au module d'élasticité en absence de transformation de phase modifiant la structure de l'alliage, les caractéristiques mécaniques et la dureté. Une loi est proposée par GILMAN /14/ pour les métaux et alliages dont la maille cristalline est cubique à faces centrées.

$$H \simeq 3 \cdot 10^{-3} E \quad (36)$$

Cette proportionnalité peut être expliquée par les interactions élastiques des dislocations et le blocage de celles - ci (formation de crans, empilement des dislocations sur les joints de grains...).

JOHNSON /15/ montre que lors du contact sphère / plaque, il existe un régime rigide - plastique ( $\sigma_m = 3Re$ ) pour un rayon de contact [a] égal à :

$$\frac{a}{R} > 50 \frac{Re}{E} \quad (37)$$

a : rayon de contact.

R : rayon de l'empreinte.

Re : limite élastique.

E : module de YOUNG.

Dans ces conditions, la force à appliquer pour obtenir un régime élasto - plastique s'exprime :

$$F > F_1 = 3 \pi (50)^2 \frac{(Re)^3 \cdot (R)^2}{E^2} \quad (38)$$

On peut noter les remarques suivantes :

Lorsqu'une sphère de rayon R est en appui avec une force  $F_0 > F_1$ , sur une surface plane, puis retirée, le rayon d'indentation en absence d'adhésion est :

$$a_0 = \left( \frac{F_0}{\pi H} \right)^{1/2} \quad (39)$$

Le rayon de courbure de l'empreinte est  $R_1 > R$  si il y a recouvrement élastique. Si on réalise des chargements et déchargements successifs sans dépasser la valeur de la force  $F_0$ , le contact est purement élastique sphère dans sphère. Dans ce cas, la surface de contact de rayon  $R'$  est obtenue par la force Hertzienne  $F_1$  pour un rayon d'indentation ( $a$ ).

$$a^3 = \frac{F_1 R'}{K} \quad (40)$$

$a$  : rayon d'indentation.  
 $R'$  : rayon de contact.  
 $K$  : raideur du système.

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (41)$$

$R_1$  : rayon de contact de la sphère (1).  
 $R_2$  : rayon de contact de la sphère (2).

L'énergie d'adhésion des deux sphères est :

$$G = W = \frac{(F_0 - F_1)^2}{6 \pi R' F_0} \quad (42)$$

Dans ces conditions, le rayon d'indentation peut être déterminé à partir de l'expression (35) et  $R'$  vaut :

$$\sigma_m = \frac{F}{\pi a^2} = H = 3 Re \quad (43)$$

$$a = \left(\frac{F}{\pi H}\right)^{1/2} \quad (44)$$

$$R' = \frac{a^3 K}{F_0} = \frac{a^3 K}{a^2 \pi H} = \frac{a K}{\pi H} = \frac{F_0^{1/2} K}{(\pi H)^{3/2}} \quad (45)$$

Les forces considérées dans ces expressions doivent théoriquement prendre en compte les forces d'attraction moléculaire qui s'ajoutent à la force appliquée. L'expression de la force moyenne montre que la cission théorique ( $\tau = \mu/30$ ) est obtenue pour une force extérieure nulle, avec une énergie d'adhésion égale à ( $W > 10^{-5} E \cdot R$ ) :

$$\frac{W}{R} = \frac{\pi^2 \mu^3}{6 \cdot 15^3 \cdot K^2} \simeq 10^{-5} E \quad (46)$$

à titre d'exemple pour le cuivre :

$$E = 1,310^{11} \text{ Pa}, W = 3 \text{ j/m}^2 \text{ et } R < 2,3 \text{ } \mu\text{m} / 2/.$$

Dans la mesure où les valeurs théoriques et expérimentales ne sont pas en parfaite concordance, pour les contacts élasto - plastiques et plastiques, on utilise par approximation la charge effective pour calculer la contrainte moyenne à l'équilibre soit :

$$F_0 = F + 3\Pi W R + [6 \Pi W R F + (3\Pi W R)^2]^{1/2} \quad (47)$$

F : force appliquée.

W : énergie d'adhésion.

R : rayon de contact.

Si on considère le contact plastique, celui - ci peut s'effectuer avec ou sans recouvrement élastique. Lorsque la force  $F_0 = \Pi a^2 H$  est suffisamment élevée ( $F_0 > R_e$ ) le recouvrement élastique est négligeable, on obtient l'adhésion d'une sphère dans une cavité sphérique. On peut considérer dans ce cas la théorie de l'adhésion d'un poinçon. La force élastique vaut :

$$F_{el} = \left( \frac{36 W^2 K^2}{\pi H^3} \right)^{1/4} P_0^{3/4} \quad (48)$$

La force d'adhésion ou force plastique est donnée par l'expression :

$$F_{pl} = \Pi a^2 H = F_0 \quad (49)$$

Lorsque  $F_{pl} < F_{el}$

$$F_0 < \frac{36 W^2 K^2}{\pi H^3} \quad (50)$$

L'énergie d'adhésion plastique sans recouvrement élastique est :

$$W > 5,8 \frac{H^3}{E^2} R \simeq 1,8 \cdot 10^{-2} E \quad (51)$$

R : rayon de contact.

H : dureté.

E : module d'élasticité.

La force d'adhésion est égale à la charge appliquée. Le coefficient d'adhésion est égal à 1 ( $F = F_0$ ). Dans ce cas, la rupture ductile avec transfert est liée à la vitesse de séparation.

Si la force n'est pas trop importante ( $F_0 = \Pi a^2 H$  avec  $F_0 > Re$ ), il existe un recouvrement élastique au moment du relâchement de la charge. On retrouve les conditions d'adhérence d'un poinçon. L'analyse théorique concernant la détermination du facteur d'intensité critique des contraintes ( $K_{IC}$ ) des céramiques par indentation reprend la théorie du contact hertzien et d'adhésion des poinçons (élasto - plastique).

### 1.5 Les micro - contacts.

Lorsque le contact d'une très petite sphère avec un métal ou alliage métallique est inférieur à la distance moyenne entre les dislocations, les modèles macroscopiques du contact élastique, viscoélastique et élasto - plastique ne sont plus applicables. Les contacts à l'échelle microscopique sont caractérisés par une très grande dispersion des forces d'adhésion et de la microdureté (ceci peut être expliqué par le fait que la microdureté varie en fonction de la charge appliquée et de la nature des phases ou constituants en présence dans l'alliage métallique). Cette analyse est explicitée par la loi de MEYER ( $P = ad^n$ ). L'auteur MAUGIS /16/ a établi un modèle qualitatif expliquant les résultats expérimentaux celui - ci pose les hypothèses :

a) La charge effective appliquée est plus ou moins élevée en fonction de l'état de pollution de la surface.

b) Le contact est plastique ou élastique selon que le champ de contrainte élastique atteint ou non des dislocations existantes et permet leur multiplication. Pour une faible charge appliquée, le microcontact sera élastique pour des métaux ou alliages métalliques à l'état recuit et lorsque la surface est contaminée (oxydation ou autres). Ceci est dû au fait qu'il existe une faible densité de dislocations dans un alliage métallique recuit, et que l'énergie d'adhésion est faible si la surface est polluée. Le contact sera essentiellement plastique sur des métaux et alliages métalliques écrouis ou sur des surfaces propres d'un point de vue atomique. Dans ce cas, la densité de dislocations est élevée et l'énergie d'adhésion importante, donc la charge effective augmente.

c) Un métal ou alliage métallique à l'état recuit dont la surface est polluée d'un point de vue atomique peut supporter localement des forces très importantes pouvant dépasser la dureté macroscopique. Lorsque la multiplication des dislocations débute, la surface de contact et la force d'adhésion augmentent très rapidement avec la charge appliquée, ceci jusqu'à ce que la valeur théorique macroscopique soit atteinte. Il existe donc une charge critique au - dessus de laquelle toute adhérence élastique est impossible. La charge effective devant être appliquée dépend de la propreté de la surface (phénomènes dus à l'adsorption d'atomes en surface, la dureté superficielle qui évolue avec la pollution de la surface, et à la mobilité des dislocations).

Les principaux paramètres expérimentaux à considérer sont :

- La charge appliquée, et l'adsorption physique ou chimique.
- Le temps de contact.
- La vitesse de rupture de l'interface.

Les différentes études montrent que :

a) En général, la force d'adhésion est proportionnelle à la charge appliquée, ce qui explicite la notion du coefficient d'adhésion /17/.

b) La force d'adhésion est indépendante de la surface apparente de contact, elle est proportionnelle à la surface réelle de contact /18/. Le coefficient d'adhésion n'a alors un sens que si la surface de contact est inférieure à la surface apparente. Si les deux surfaces sont égales, le coefficient d'adhésion tend vers zéro lorsque la charge augmente.

Ceci explique le soudage à froid après fragmentation de la couche d'oxyde et déformation plastique du métal sous - jacent par laminage, compression ou le soudage par friction /19 - 20/. L'adhésion est d'autant plus importante que le pourcentage de métal naissant non pollué est important par rapport à la surface de contact. De grandes déformations sont souvent nécessaires (10 à 90 % en fonction des métaux) pour disperser les contaminants (oxydes). De par ailleurs, si le coefficient de frottement entre les films d'oxyde est important, la rupture des films s'effectue avec cohérence vis - à - vis du métal de base et provoque une extrusion de celui - ci.

c) L'influence du temps de contact sur l'adhésion des métaux dépend du type de contact (élastique ou plastique) et de la température. Pour un contact purement élastique, le temps de contact n'a pas d'incidence sur la force d'adhésion. Si le contact est plastique, le comportement en fonction du temps de contact est lié à la température.

Dans le cas d'un contact plastique réalisé à basse température  $T < 0,3 T_f$  ( $T_f$  température de fusion du métal ou alliage métallique), le mécanisme de déformation plastique s'explique par le fluage logarithmique. Les dislocations se déplacent, puis se multiplient par formation des générateurs de dislocations et se bloquent progressivement (interactions entre dislocations, formation de crans, empilement aux joints de grains). La surface de contact et la force d'adhésion augmentent avec le temps avant de se stabiliser.

Pour des températures élevées ( $T > 0,3 T_f$ ), la mobilité des dislocations augmente du fait de l'accroissement de l'agitation thermique. La surface de contact et la force d'adhésion vont croître avec le temps de contact sous charge. L'auteur GILBREATH /21/ montre que l'influence du temps de contact croît pour un rapport  $T/T_f$  croissant (figure n° 5, Pb = 0,6 ; Al = 0,32 ; Cu = 0,22 ; Zr = 0,14).

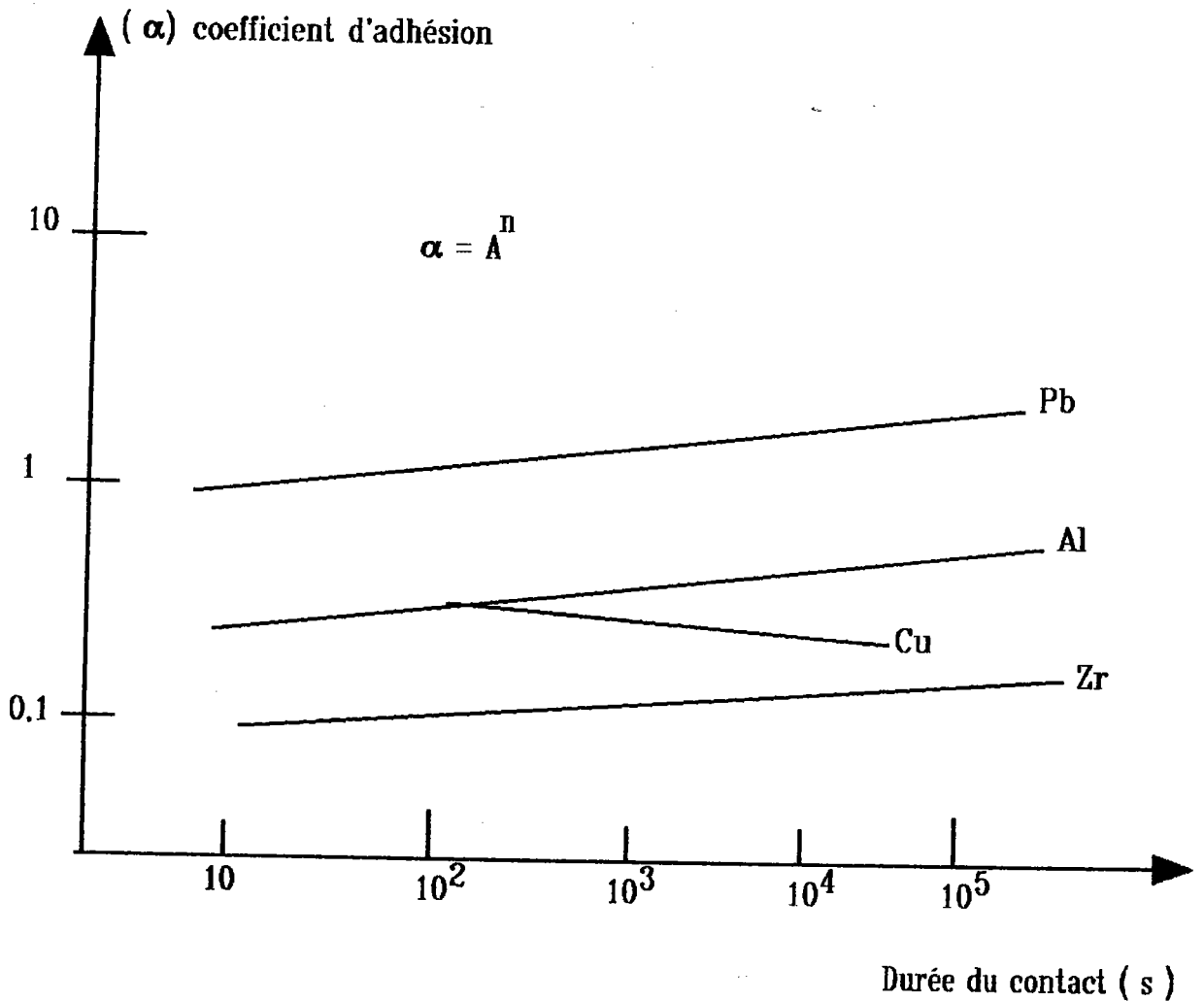


FIGURE 5

Influence du temps de contact sur le coefficient d'adhésion  
de différents métaux. /21/  
- Conditions de rupture pression  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr - température  $25^\circ\text{C}$ .

Si la rupture est ductile, la force d'adhésion est fonction du temps d'application de la contrainte de rupture /22 - 23/, donc de fissuration de l'interface.

L'auteur BUCKLEY /24/ présente les résultats obtenus pour le contact entre l'or (100) et du cuivre (110) figure n° 6.



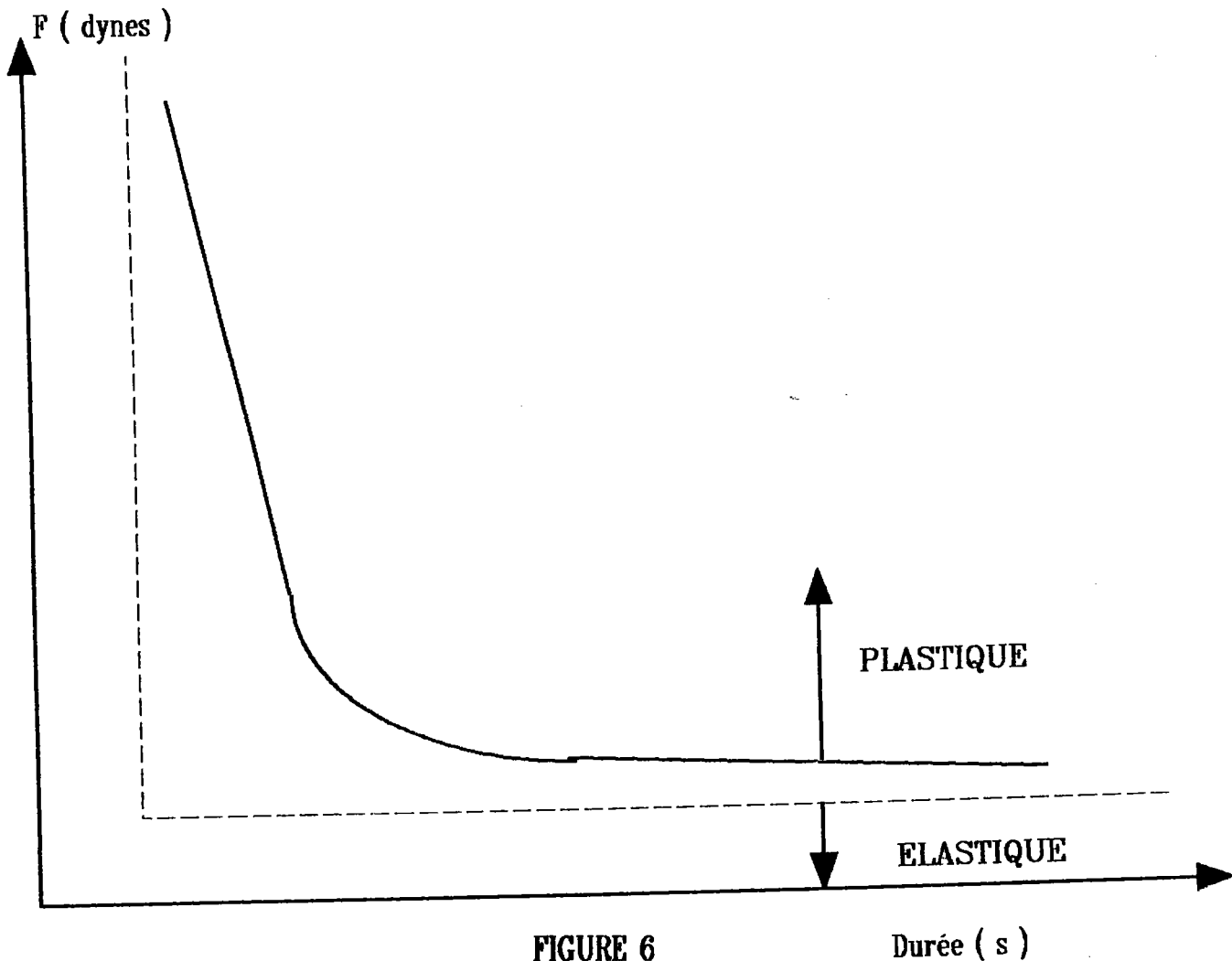


FIGURE 6

Durée ( s )

Temps nécessaire pour obtenir la rupture cohésive de l'or.

Adhésion Au (100) / Cu (110)

- charge 20 mg, temps de contact 10 s, pression  $10^{-10}$  Torr.

Température 20°C. /24/.

Cette courbe peut être présentée en coordonnées logarithmiques. On obtient alors une droite dont la pente est  $1/6,5$  ce qui est semblable à la rupture par fluage du nickel /25/. Il est démontré que pour l'adhésion par micro-contacts, il existe un paramètre d'équivalence temps - température qui s'exprime par la loi d'extrapolation des essais de fluage de DORN - SHERBY /26/.

$$P_0 = f(\sigma_0) = t \exp. - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{avec } \Delta H = \text{cte} \quad (52)$$

Cette expression est issue de la loi de LARSON - MILLER /26/ qui est obtenue en considérant la relation :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \exp. - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\sigma_0 = \text{cte}) \quad (53)$$

$\Delta H$  : énergie d'activation de fluage (celle - ci dépend du mécanisme de fluage).

T : température.

Deux hypothèses sont posées :

$$1) t \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{cte} \quad \text{d'ou} \quad \frac{1}{t} = B \exp. - \frac{\Delta H}{RT} \quad (54)$$

$$2) \ln t = \frac{\Delta H}{RT} - \ln B \quad (\sigma_0 = \text{cte}, \varepsilon = \text{cte}) \quad (55)$$

si :  $\Delta H = f(\sigma_0)$  et  $B = \text{cte}$

$$P_L = T (\ln t + \ln B) \quad \text{en posant } \sigma_0 = \text{cte} \quad (56)$$

$\varepsilon = \text{cte}$

$$P_L = T (C + \ln t) \quad 5 > C > 50 \quad (57)$$

Dans la mesure où l'on considère que le micro - contact s'effectue sur une distance moyenne inférieure à la distance entre dislocations, la rupture ductile de l'interface peut être assimilée à la rupture par fluage. Le comportement de l'interface peut être comparé à celui d'un liquide Newtonien ayant une viscosité  $\eta$  /27/ qui s'exprime d'après EYRING selon la relation /28/.

$$\eta = \frac{f \lambda_1}{\Delta V} \quad (58)$$

$f$  : force par unité de surface qui se déplace ( $\text{cm}^2$ ).

$\Delta V$  : différence de vitesse d'écoulement entre les deux couches atomique séparées par la distance  $\lambda_1$ .

$\lambda_1$  : distance normale entre deux couches atomiques voisines.

L'auteur P.G DE GENNES /29/ considère que si on définit un couple force-flux, il y a dissipation d'énergie telle que :

$$(G - W) = \eta_{sep} \quad (59)$$

Le coefficient d'ONSAGER  $\eta_{sep}$  peut être assimilé à la viscosité de séparation. En effet les conditions d'adhésion de YOUNG sont :

$$2\gamma \cos \theta = \gamma_{A/B} \quad (60)$$

d'où :

$$\gamma = \gamma_{A/L} - \gamma_{B/L} \quad (61)$$

$\theta^2 = W/\gamma$ , ceci pour un petit angle de mouillage.

En première approximation le coefficient de séparation peut s'exprimer :

$$\eta_{sep} = \eta \frac{W}{\gamma} \quad (62)$$

pour des angles de mouillage élevés, l'énergie d'adhésion est faible, ce qui entraîne de faibles déformations générées par la rupture. La dissipation d'énergie tend vers 0 lorsque  $W \rightarrow 0$ .

## 1. 6. Adhésion des métaux à haute température.

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact sous une charge (P), au-dessus d'une certaine température  $T / T_f > 0,3$  et si ces surfaces ont une rugosité (définie par  $R_a ; R_m ; R_p$ ) quelconque, celles-ci sont comprimées les unes contre les autres au niveau des sommets de défaut. Les stries de surface subissent une déformation plastique et un fluage. De ce fait la surface de contact augmente avec la température et le temps de contact par mécanisme d'indentation mutuelle des surfaces à haute température. La surface de contact augmente par les phénomènes de diffusion superficielle ou intergranulaire, qui sont similaires à ce qui se produit lors du frittage. Ces différents mécanismes sont thermiquement activés. L'évolution de la surface de contact en fonction de la température s'exprime par une loi de la forme d'ARRHENIUS :

$$A = A_0 \exp. - \frac{E_A}{RT} \quad (63)$$

$A$  :  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$E_A$  : énergie d'activation liée au mécanisme expliquant l'adhésion (diffusion en volume, superficielle, intergranulaire, évaporation, condensation ...).

Pour un contact réalisé à haute température, la liaison métallique s'établit très facilement à l'interface. La séparation des interfaces s'effectue par rupture - fluage des métaux ou alliages. On observe une rupture cohésive. La force d'adhésion peut s'exprimer :

$$F = K A \sigma_u \quad (64)$$

$K$  : facteur de contrainte compris entre 3 et 1 lorsque la surface des contacts augmente (effet d'entaille) //.

$A$  : surface de contact.

$\sigma_u$  : contrainte de rupture.

La proportionnalité entre  $\sigma_u$  et la dureté des métaux ou alliages ( $H = 3 \sigma_u$ ) est vérifiée, et l'énergie d'activation de  $\sigma_u$  est la même que celle de la dureté à chaud.

$$H = \frac{P}{\pi a^2} = H_0 \exp. - \frac{E_A}{RT} \quad (65)$$

La force d'adhésion en fonction de la dureté à chaud des matériaux s'exprime :

$$F = A_0 H_0 \exp. - \frac{(E_A - E_H)}{RT} \quad (66)$$

$E_H$  : énergie d'activation de la dureté à chaud.

$E_A$  : énergie d'activation de l'évolution de surface.

Dans ce cas la surface d'adhésion augmente par fluage.

$H_0$  : la dureté initiale.

$A_0$  : la surface d'adhésion initiale.

La surface de contact peut évoluer par frittage selon différents mécanismes (diffusion en volume, diffusion intergranulaire, diffusion en surface). L'auteur ASHBY /30/ a établi des diagrammes qui identifient les différents phénomènes d'adhésion par diffusion en fonction de la température et du temps de contact. Lors de la première phase de frittage (stade I, évaporation - condensation et diffusion), on considère des sphères de diamètre  $D$ , le rayon de contact étant  $X$ . Celui-ci évolue en fonction de la température selon l'expression :

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = B t \exp. - \frac{E_A}{RT} \quad (67)$$

La valeur de l'exposant ( $n$ ) et l'énergie d'activation sont fonction des mécanismes de diffusion.

Le diagramme figure n° 7 présente l'évolution du rapport  $X/D$  en fonction de la température pour des sphères ou des fils d'un diamètre de 25  $\mu\text{m}$ .

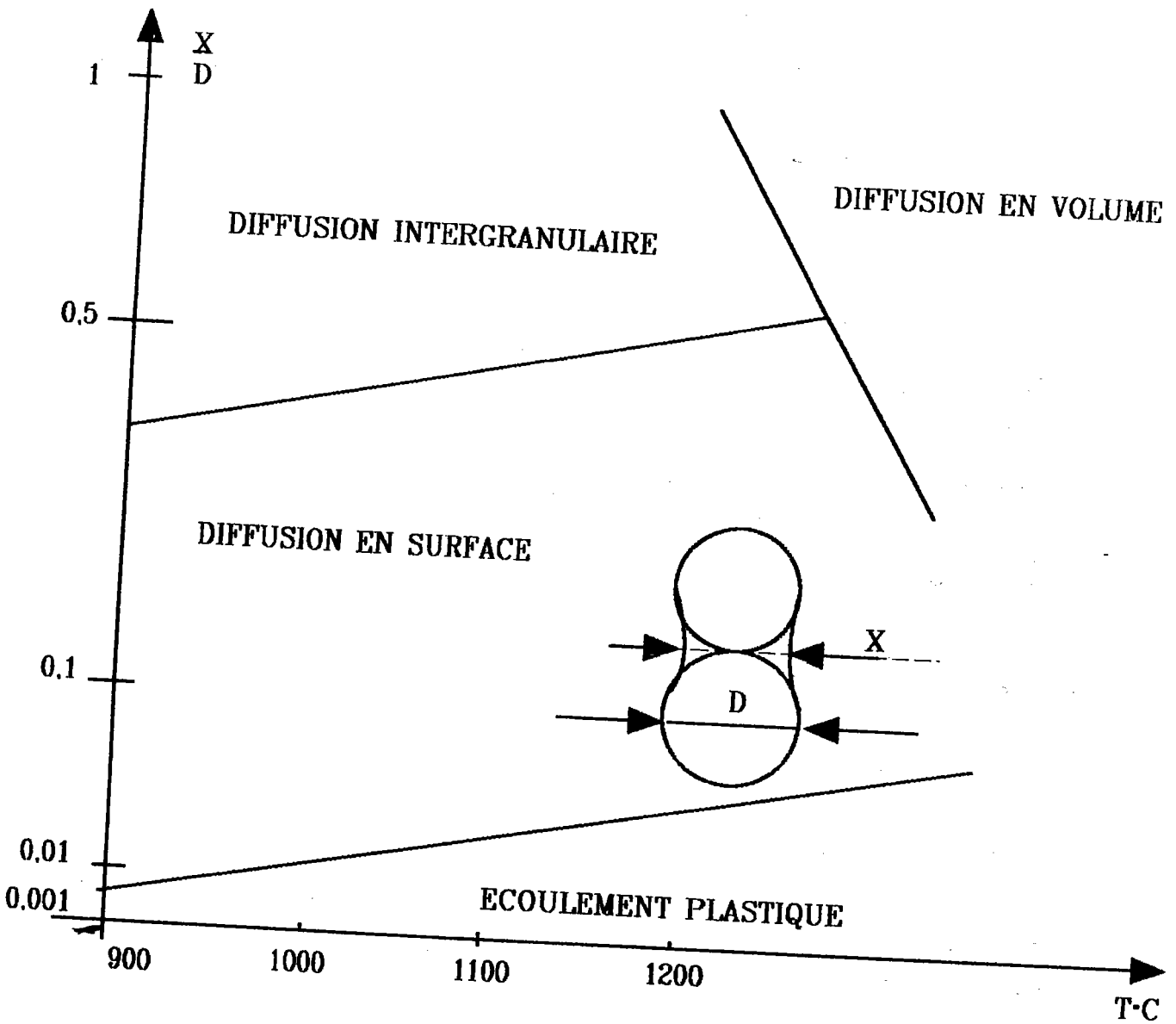


FIGURE 7

Mécanismes d'adhésion en fonction de la température et du rapport  $X/D$  pour des fils en nickel de  $25 \mu\text{m}$  /31/.

Le tableau II consigne les différentes valeurs de  $(n)$  et d'énergie d'activation pour les mécanismes mis en jeu lors de l'adhésion par frittage.

	Diffusion en volume	Diffusion intergranulaire	Diffusion en surface
n	5	6	7
$E_A$	$E_V = 17,5 RT_f$	$E_j = 9 RT_f$	<p><u>pour c.f.c.</u></p> <p><math>E_s = 15 RT_f</math> si <math>T &gt; 0,75 T_f</math>  <math>E_s = 6,5 RT_f</math> si <math>T &lt; 0,75 T_f</math></p> <p><u>pour c.c.</u></p> <p><math>E_s = 17,5 RT_f</math> si <math>T &gt; 0,75 T_f</math>  <math>E_s = 9,3 RT_f</math> si <math>T &lt; 0,75 T_f</math></p>

Tableau II

Valeurs de n et  $E_A$  en fonction de la température

( $T_f$  : température de fusion du métal ou alliage, R constante des gaz parfaits).

Toutes les modélisations exposées antérieurement sur l'adhésion des métaux à haute température ne sont pas vérifiées si le temps de contact est long et correspond aux phases II et III du frittage (écoulement plastique, fluage, recristallisation et grossissement du grain). Pour des contraintes appliquées élevées, ces étapes sont rapidement atteintes, et la déformation plastique, le fluage des rugosités de surface ayant la plus grande hauteur ne laisseront subsister que des pores qui disparaîtront d'autant plus vite que la contrainte sera élevée, en absence d'effet KIRKENDALL.

L'adsorption joue un rôle important. Elle peut augmenter ou diminuer la diffusion superficielle ou l'autodiffusion. On observe des phénomènes de catalyse de la diffusion superficielle provoqués par l'adsorption de certains éléments sur la surface de certains métaux /32 - 33 - 34 - 35 - 36 - 37 - 38 - 39/.

Ainsi la présence d'impuretés (Pd ; Ni ; Co ; Pt) sur la surface d'un métal réfractaire comme le tungstène abaisse la température de frittage, car celles - ci forment une monocouche à la surface et aux joints de grains. Ces éléments ayant un point de fusion inférieur à celui du tungstène, vont provoquer le frittage entre une phase solide et liquide. De ce fait l'énergie superficielle est abaissée aux joints de grains, ce qui active les mécanismes de frittage. Toutefois des

phénomènes comme l'oxydation, la dissolution d'oxydes, la ségrégation d'impuretés, l'interdiffusion ou une transformation de phase peuvent modifier considérablement l'adhésion des métaux à haute température. La formation d'une solution solide ou une transformation de phase influence les caractéristiques mécaniques de la jonction formée. Si la contrainte de rupture est élevée au niveau de la liaison, normalement l'énergie d'adhésion doit être importante. Si il y a formation d'un composé intermétallique, ou un effet KIRKENDALL, on peut observer une diminution de la contrainte de rupture de l'interface, ce qui ne signifie pas systématiquement dans ce cas que l'énergie d'adhésion soit affectée.

Ceci peut expliquer que pour des couples de métaux ou alliages pour lesquels il n'existe pas de formation de solution solide, on observe une énergie d'adhésion plus élevée par rapport à des couples formant à l'interface une solution solide. C'est le cas des jonctions Ag - Fe, Ag - Ni, Pb - Au qui présentent une lacune de miscibilité importante ou même l'absence de solubilité des deux métaux l'un dans l'autre (d'après les diagrammes d'équilibre de phases binaires), en comparaison au couple Ag - Au qui forme une solution solide à l'interface.

Les prédictions et modélisations physiques théoriques sont vérifiées expérimentalement /40 - 41 - 42/. L'influence des paramètres de soudage diffusion des alliages métalliques (température, temps, contrainte, rugosité) sur les caractéristiques mécaniques des jonctions /43 - 44 - 45/ confirme les théories exposées et explique l'adhésion à haute température des métaux et alliages métalliques.

## 1.7. Conclusions.

L'analyse des mécanismes physiques de l'adhésion entre deux solides permet d'énumérer quelques principes.

1) La force d'adhésion est la force nécessaire qu'il faut exercer pour séparer deux surfaces lorsqu'elles sont en contact. Celle - ci s'ajoute à la force appliquée si les deux surfaces en contact sont rugueuses (la dureté et le coefficient de frottement sont à considérer en terme de charge effective et non comme une charge appliquée).

2) L'adhésion élastique ou viscoélastique est définie par le bilan énergétique des énergies superficielles et potentielles mises en jeu (théorie de GRIFFITH) auquel vient s'ajouter le terme rhéologique issu des pertes viscoélastiques en tête de fissure. On constate une variation de l'énergie d'adhésion ( $W$ ) avec la vitesse de propagation de fissure et la température.

3) La déformation plastique de l'interface métallique augmente la surface de contact et l'énergie d'adhésion. Il faut prendre en compte la densité de dislocations et la probabilité d'activation des sources de dislocations. Ceci explique qu'une surface recuite contaminée (oxydation...) présentera une dureté superficielle plus élevée qu'une surface recuite atomiquement propre.

Le soudage à froid et par frottement correspondent à l'adhésion de surfaces métalliques fraîches pour lesquelles les films d'oxydes ont été rompus par déformation (extrusion).

4) L'adhésion des métaux à haute température s'effectue à une température telle que  $T / T_f > 0,3 - 0,4$ , ce qui correspond au domaine de fluage restauration et fluage diffusion. La surface de contact augmente en fonction du temps de contact par fluage ou frittage. Les impuretés superficielles peuvent jouer un rôle important par catalyse de la diffusion interfaciale. Si la rupture est cohésive, l'accroissement de la ductilité avec la température provoque une diminution de la contrainte de rupture de la jonction. Ceci est opposé au fait que l'augmentation de la surface de contact accroît l'énergie d'adhésion. Le bilan des deux effets est fonction de la température.

5) Le coefficient d'adhésion n'a de sens que si la déformation plastique est proportionnelle à la charge appliquée. Ce coefficient n'a aucun intérêt pour des contacts purement élastiques ou à haute température.

L'analyse des paramètres de soudage diffusion vérifie la modélisation de l'adhésion solide / solide à haute température.

D'autres procédés d'assemblage mettent en jeu des réactions d'adhésion solide / solide ou solide / liquide (brasage) pour lesquelles il existe des phénomènes liés aux énergies superficielles, mécanismes de diffusion, réactions chimiques aux interfaces, formation de solutions solides, transformation de phases.



## CHAPITRE II

MECANISMES DE FORMATION  
DES ASSEMBLAGES METAL - METAL  
PAR BRASAGE ET SOUDAGE DIFFUSION.

## II - MECANISMES DE FORMATION DES ASSEMBLAGES METAL - METAL PAR BRASAGE ET SOUDAGE DIFFUSION.

### II.1. Le brasage.

La technique d'assemblage par brasage consiste à interposer entre deux métaux de base, un métal d'apport dont le point de fusion est inférieur à celui des métaux de base. Le métal d'apport est constitué d'alliages binaires, ternaires, quaternaires. Parfois, celui-ci peut contenir cinq, six constituants, ce qui rend très difficile les interprétations des mécanismes qui se produisent aux interfaces des métaux de base lors de la formation du joint brasé. Le choix du métal d'apport est lié à la valeur du point de fusion des métaux de base ( $T_{fMA} < T_{fMB}$ ), à la réactivité thermodynamique du métal d'apport vis-à-vis des métaux de base. L'opération de brasage peut s'effectuer entre métaux ou alliages de même composition chimique (brasage homogène) et entre alliages métalliques de composition chimique différente (brasage hétérogène). Différents moyens de chauffage peuvent être utilisés (chalumeau, induction de courant à haute fréquence, bain de sel, four sous flux décapant, four sous atmosphère contrôlée, four sous vide). La technique de chauffage mise en oeuvre dans le contexte des travaux présentés est le four sous vide. Celui-ci présente l'intérêt d'éviter la pollution des interfaces par oxydation, par la présence de flux décapant, dans la mesure où le chauffage sous vide permet d'éviter l'emploi d'un flux lors du brasage (pression partielle d'oxygène très faible). L'analyse des mécanismes de la formation du joint brasé est réalisée en considérant qu'il n'existe pas d'autres interfaces (oxydes, graisses, etc...) que le métal d'apport à l'état liquide au niveau des métaux de base.

Le brasage se caractérise par le fait qu'il est possible d'obtenir des joints brasés à différentes températures et de réaliser des liaisons d'ensembles de formes complexes difficiles ou même impossibles à effectuer par les techniques de soudage (TIG, MIG, MAG, faisceaux d'électrons et lasers, friction, résistance électrique, explosion etc...). Bien que cette technique soit utilisée depuis très longtemps, les mécanismes fondamentaux qui se produisent aux interfaces sont encore connus de façon insuffisante à ce jour. Dans le cas du brasage entre les céramiques et alliages métalliques, les phénomènes à l'interface du substrat métallique seront identiques à ceux que l'on décrit. A l'interface de la céramique, ceux-ci sont différents et sont encore moins connus que dans le cas des alliages métalliques. Toutefois, certains auteurs expliquent à travers des théories quantitatives générales les processus inhérents à la formation de la liaison par brasage au niveau de l'interface des alliages métalliques. Par définition, le joint brasé est constitué par la zone de cristallisation qui se forme lors du refroidissement (zone de liaison) et par les zones de diffusion et de dissolution formées à l'interface du métal de base.

### II.1.1 Interaction métal d'apport à l'état liquide / métal de base.

Physiquement, les mécanismes de liaisons entre les métaux ou alliages métalliques, de composition chimique identique ou différente, s'établissent à partir de liaisons chimiques fortes ou faibles, selon leur nature, entre les atomes se situant à l'interface métal d'apport liquide / métal de base.

Dans une première étape, il existe un contact physique entre les atomes à l'interface solide / liquide. Si on considère un atome libre appartenant au métal liquide, celui-ci se rapproche de la surface du métal de base qui est à l'état solide. Cet atome est soumis à une force d'attraction issue de l'action des forces de VAN DER WAALS (interaction dipôle - dipôle) ce qui correspond à l'adsorption physique de l'atome sur la surface du solide. On peut ensuite observer une adsorption chimique induite par la réactivité de la surface solide. Ces phénomènes s'accompagnent d'une variation d'énergie potentielle et nécessitent une énergie d'activation qui est fournie par l'activation de la surface solide. Les courbes de la variation d'énergie potentielle liée à l'adsorption physique et chimique des atomes sont présentées figure n° 8 /46/.

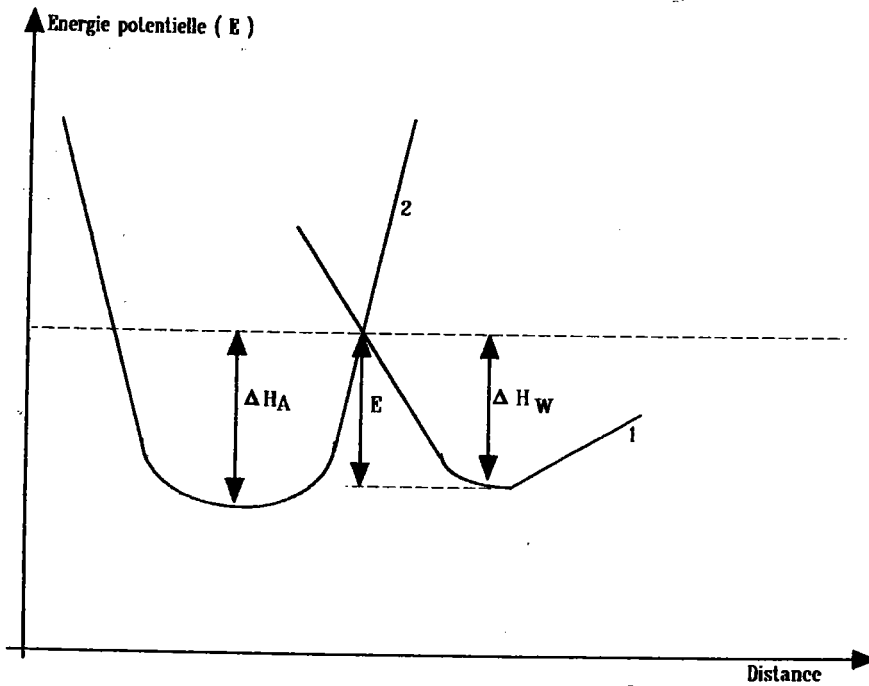


FIGURE 8

Energie potentielle de l'atome  
en fonction de la distance à la surface du corps solide  
pour une adsorption physique (courbe 1)  
et pour une adsorption chimique (courbe 2) /46/.

L'intersection des deux courbes correspond au passage de l'adsorption physique, due à l'action des forces de VAN DER WAALS, à l'adsorption activée chimiquement. Cette transition nécessite une énergie d'activation E. La

décroissance de l'énergie potentielle  $\Delta E = \Delta H_A - \Delta H_W$  est issue du changement d'état des électrons de valence dû à la création de la liaison métallique, ou autre type de liaison, entre les atomes provenant du métal à l'état liquide et les atomes du métal de base. Il existe des cas où l'adsorption chimique n'existe pas. Ceci est vérifié si il n'existe pas d'affinité chimique entre les atomes à l'interface (inertie chimique des gaz rares, présence d'oxydes).

Lorsque l'adsorption activée chimiquement peut exister (affinité chimique entre les atomes en présence issus du métal d'apport liquide et de l'interface solide), les pertes d'énergie générées par l'activation de la surface sont consommées lors de la rupture des liaisons saturées à la surface du solide adsorbant (métal de base à l'état solide). Ce phénomène entraîne l'apparition d'électrons libres pouvant participer à la formation d'une liaison ou d'une réaction chimique en surface.

L'adsorption physico - chimique et les liaisons atomiques qui se créent au niveau des couches superficielles de l'interface constituent le stade du mouillage. La formation d'une liaison chimique stable (métallique, covalente ou mixte, formation de composés définis) contribue à diminuer l'énergie interfaciale. Dès que ces liaisons stables sont établies, il se produit une redistribution des atomes dans le plan d'adsorption du fait de la diffusion des atomes présents dans le liquide et dans le métal de base. La vitesse de diffusion est importante dans les zones actives de la surface, particulièrement dans les domaines de déformations élastiques du réseau et au niveau des dislocations (court - circuit de diffusion). De par ailleurs, le coefficient de diffusion des atomes dans le liquide situés à l'interface est plus élevé par rapport au coefficient de diffusion des atomes contenus dans le solide. Cette redistribution d'atomes à l'interface génère une hétérodifusion ce qui provoque une variation de composition chimique des phases en présence et une ségrégation chimique.

### II.1.2 Mouillabilité du métal d'apport à l'état liquide sur l'interface solide.

Le mouillage du métal d'apport à l'état liquide sur l'interface du métal de base à l'état solide est la conséquence de l'équilibre de trois énergies d'interface (liquide / vapeur, solide / liquide, solide / vapeur). En effet, l'interface solide est en équilibre avec l'interface liquide. Mais il existe à la température de brasage, en permanence, en équilibre avec l'interface liquide et le solide, une pression de vapeur (pression de vapeur saturante issue du métal liquide). Les trois énergies d'interfaces sont considérées pour une nature d'alliage à l'état liquide, à une température, pression et concentration définies à l'interface. Les énergies d'interfaces sont définies par :

$$\frac{\partial F}{\partial A} (P, T, C) = \gamma \quad (68)$$

$\gamma$  : somme algébrique des énergies d'interfaces.

F : tension superficielle du liquide.

A : surface de contact.

D'un point de vue thermodynamique, il y aura mouillage du liquide sur le solide si  $dF < 0$  et non mouillage si  $dF > 0$ .

Le mouillage maximum pour des conditions données (composition chimique des différentes phases en présence, température et pression), est défini par l'équilibre liquide / vapeur sur la surface solide (A).

$$dA_{L/V} = dA_{S/L} = -dA_{S/V} \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{P, T} = \gamma_{L/V} + \gamma_{S/L} - \gamma_{S/V} \quad (70)$$

avec :

$\gamma_{L/V}$  : énergie superficielle liquide - vapeur.

$\gamma_{S/L}$  : énergie superficielle solide - liquide.

$\gamma_{S/V}$  : énergie superficielle solide - vapeur.

Le terme  $-\frac{\partial F}{\partial A}$  détermine le coefficient d'étalement final  $\delta_{L/S}$  (P et T = cte) sur la surface solide.

$$\delta_{L/S} = \gamma_{S/V} - (\gamma_{L/V} + \gamma_{S/L}) \quad (71)$$

L'énergie d'attraction entre les différentes phases en équilibre définit l'énergie d'adhésion.

$$W_{ad} = \gamma_{L/V} + \gamma_{S/V} - \gamma_{L/S} \quad (72)$$

Cette énergie d'adhésion à l'interface métal d'apport à l'état liquide - métal solide peut être considérée comme étant l'énergie nécessaire à la formation des surfaces par séparation des différentes phases, à laquelle on retranche l'énergie libre d'interface solide / liquide.

$$W_{ad} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{S/L} \quad (73)$$

avec :

$\gamma_S$  : énergie de surface du solide.

$\gamma_L$  : énergie de surface du liquide.

$\gamma_{S/L}$  : énergie d'interface solide / liquide.

Expérimentalement, les mécanismes de mouillage sont mis en évidence par la goutte Sessile (figure n° 9).

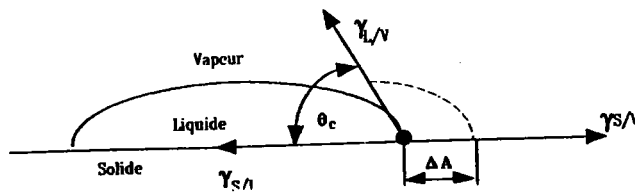
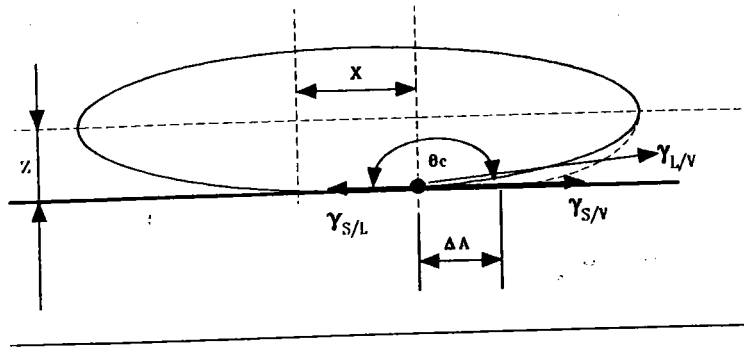


FIGURE 9

Goutte Sessile.

L'équation de YOUNG - DUPRE donne la relation entre l'angle de contact et l'équilibre des trois énergies de surface. La variation de surface ( $\Delta A$ ) de contact détermine une variation d'énergie  $\Delta F$ .

$$\Delta F = \Delta A (\gamma_{S/L} - \gamma_{S/V}) + \Delta A \gamma_{L/V} (\cos \theta - \Delta \theta) \quad (74)$$

(Le mouillage du liquide sur le solide s'accompagne d'un petit changement de surface ( $A$ ) de contact dû à l'étalement du liquide sur le solide).

L'équilibre par rapport à la surface de recouvrement s'exprime :

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} = 0 \quad (75)$$

De ce fait, on peut exprimer l'équilibre des énergies de surface par rapport à l'angle de contact formé par la goutte liquide déposée sur la surface solide.

$$\gamma_{S/L} - \gamma_{S/V} + \gamma_{L/V} \cos \theta = 0 \quad (76)$$

d'où :

$$\gamma_{S/L} = \gamma_{S/V} - \gamma_{L/V} \cos \theta \quad (77)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{S/V} - \gamma_{S/L}}{\gamma_{L/V}} \quad (78)$$

En remplaçant  $\gamma_{S/L}$  par sa valeur dans la relation (72), l'énergie d'adhésion est :

$$W_{ad} = \gamma_{L/V} (1 + \cos \theta) \quad (79)$$

D'un point de vue statique, l'équilibre d'un liquide sur un solide peut s'établir selon plusieurs régimes :

- Mouillage nul.
- Mouillage partiel.
- Mouillage total.

Si la goutte de liquide est suffisamment petite pour que la différence de pression hydrostatique entre le sommet et le bas de la goutte soit négligeable devant la pression de LAPLACE associée à la courbure de l'interface liquide / vapeur (petite dimension de la goutte par rapport à la longueur capillaire  $K^{-1} = (\gamma / \rho g)^{1/2}$ , avec  $\rho$  la masse volumique du liquide,  $g$  = accélération de la force de pesanteur), cette goutte prendra la forme d'une calotte sphérique entièrement caractérisée par l'angle  $\theta$ . Le paramètre d'étalement  $\delta = \gamma_{S/V} - (\gamma_{L/V} + \gamma_{S/L})$  définit l'angle de contact  $\theta$ . Si  $\delta > 0$ , le liquide s'étale spontanément sur le solide (diminution de l'énergie d'interface). Si  $\delta < 0$ , le liquide ne s'étalera pas spontanément,  $\delta$  est un paramètre non mesurable. Pratiquement, la géométrie de la goutte Sessile n'est jamais parfaitement sphérique. En effet, l'équilibre des énergies superficielles n'est jamais rigoureusement atteint. En posant les hypothèses sur les conditions d'équilibre de la goutte de métal d'apport liquide sur la surface solide, soit :

- Masse de la goutte négligeable.
- Attraction de la force de pesanteur s'exerçant sur la goutte faible par rapport à l'énergie superficielle  $\gamma_{L/V}$ ,  $\gamma_{S/L}$ .
- Il n'existe pas de réaction chimique ou autres entre le métal d'apport liquide et le métal de base.

Alors la géométrie de la goutte Sessile peut être représentée, dans le plan en coordonnées cartésiennes, par une ellipse. Dans ces conditions, l'énergie superficielle  $\gamma_{L/V}$  peut être calculée en considérant les paramètres géométriques de la goutte Sessile. Les auteurs ARATANI et TAMAI /47/ propose la relation :

$$\gamma_{LV} = \frac{\rho \cdot g \cdot X \cdot Z^2}{6(X-Z)} \quad (80)$$

$\gamma_{LV}$  : énergie superficielle du métal d'apport liquide à l'interface de la phase vapeur.

$\rho$  : masse volumique du métal d'apport liquide.

$g$  : accélération de la force de pesanteur.

$X$  : paramètre géométrique horizontal de la goutte Sessile (figure n° 9).

$Z$  : paramètre géométrique vertical de la goutte Sessile (figure n° 9).

L'évolution en fonction du temps de l'angle de contact ( $\theta$ ) formé par la goutte de métal d'apport liquide sur la surface des matériaux de base s'exprime par l'équation de NEWMAN /48/.

$$\cos \theta_t = \cos \theta_\infty [1 - a \exp. (-bt)] \quad (81)$$

$\theta_\infty$  : angle de contact à l'équilibre.

$\theta_t$  : angle de contact au temps t.

$$\frac{d(\cos \theta_t)}{dt} = b (\cos \theta_\infty - \cos \theta_t) \quad (82)$$

$b$  : constante spécifique à la vitesse d'étalement du métal d'apport liquide lors de la phase d'établissement des mécanismes de formation de la goutte Sessile ( $b$  : s<sup>-1</sup>).

$a$  : constante sans unité.

Les constantes  $a$  et  $b$  sont déterminées expérimentalement.

$$b = \frac{d \cos \theta_t}{dt} \left( \frac{1}{\cos \theta_\infty - \cos \theta_t} \right) \quad (83)$$

$$a = \left( 1 - \frac{\cos \theta_t}{\cos \theta_\infty} \right) \exp. \left[ \frac{d \cos \theta_t}{dt} \cdot \frac{t}{\cos \theta_\infty - \cos \theta_t} \right] \quad (84)$$

Des évaluations théoriques peuvent être effectuées, les tensions superficielles étant liées aux énergies de cohésion des différentes phases en présence (liquide, solide, vapeur). Cependant, les facteurs à considérer dans l'évaluation de  $\delta$  peuvent être très subtils. De ce fait, le calcul des énergies d'interfaces, de l'angle de contact n'est pas toujours simple. L'auteur ZISMAN /49/ a développé la notion de tension critique  $\gamma_c$ , qui permet de caractériser une surface solide en mesurant l'angle de contact d'équilibre, pour une série de liquides isomorphes déposés sur un même solide. La tension critique est déterminée par le diagramme (figure n° 10)  $\cos \theta = f\gamma$ . Celui-ci permet de définir, par extrapolation, la tension superficielle critique  $\gamma_c$  du liquide fictif qui s'étalerait sur le solide ( $\cos \theta = 1$ ). Le paramètre  $\gamma_c$  est caractéristique du solide



si le liquide n'a pas d'interaction spécifique avec le solide. Si le liquide présente un  $\gamma < \gamma_c$  ; il s'étalera spontanément sur le solide et  $\delta \simeq \gamma - \gamma_c$  . Si  $\gamma > \gamma_c$ , le mouillage sera partiel ou nul.

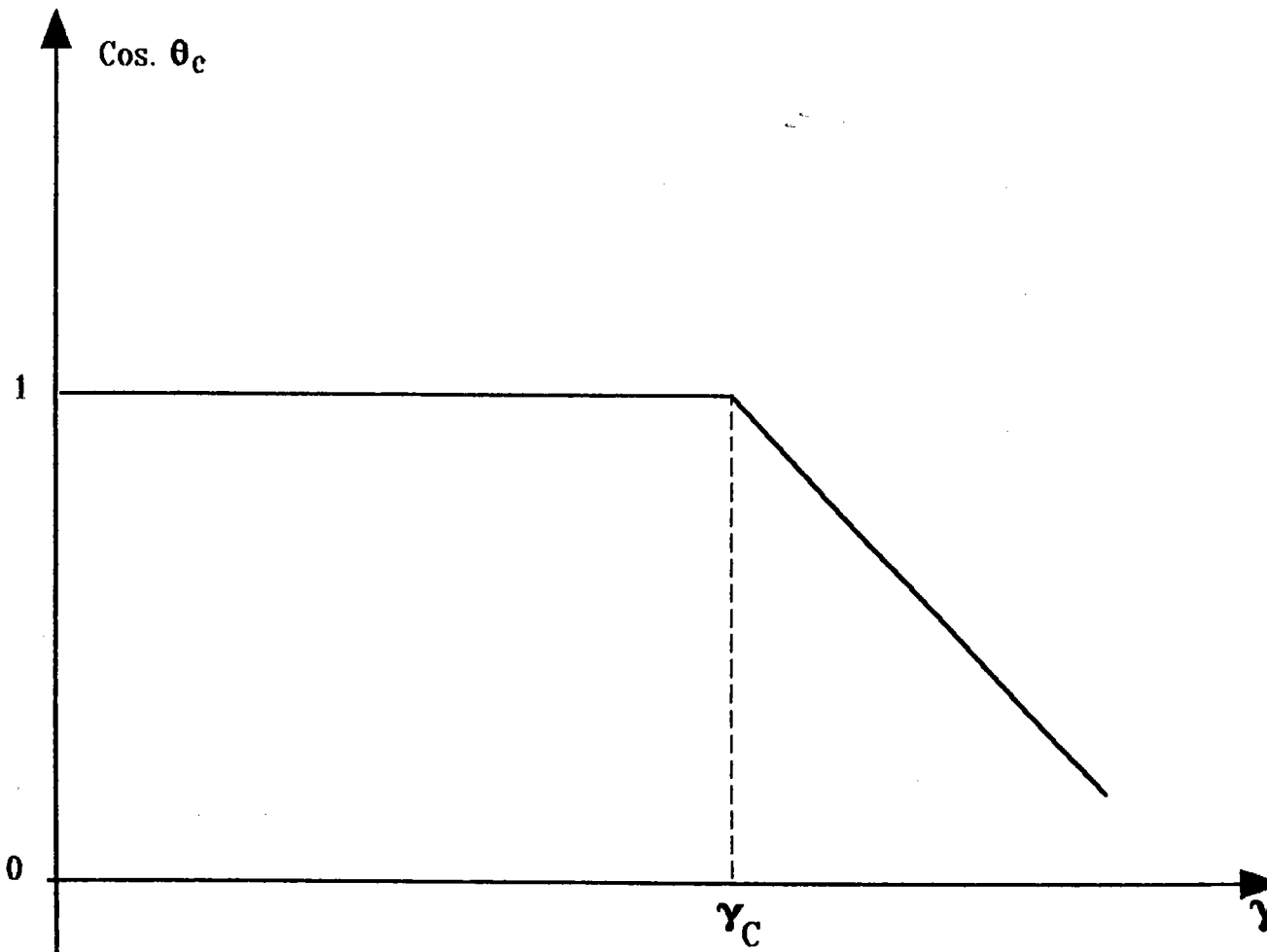


FIGURE 10

Diagramme de ZISMAN /49/.

Donc :  $0 < W_{ad} < 2\gamma_L/V$  pour  $\theta$  [  $180^\circ, 0^\circ$  ]

pour  $\theta = 0^\circ$ , le mouillage est total et  $W_{ad} = 2\gamma_L$   
(le liquide s'étale spontanément, figure n° 11).

pour  $\theta = 180^\circ$ , le mouillage est nul ;  $W_{ad} = 0$ .

pour  $\theta = 90^\circ$ , le mouillage est critique ( $\theta_c$ ,  $\cos \theta = 0$ , figure n° 11) ;  
 $W_{ad} = \gamma_L$ .

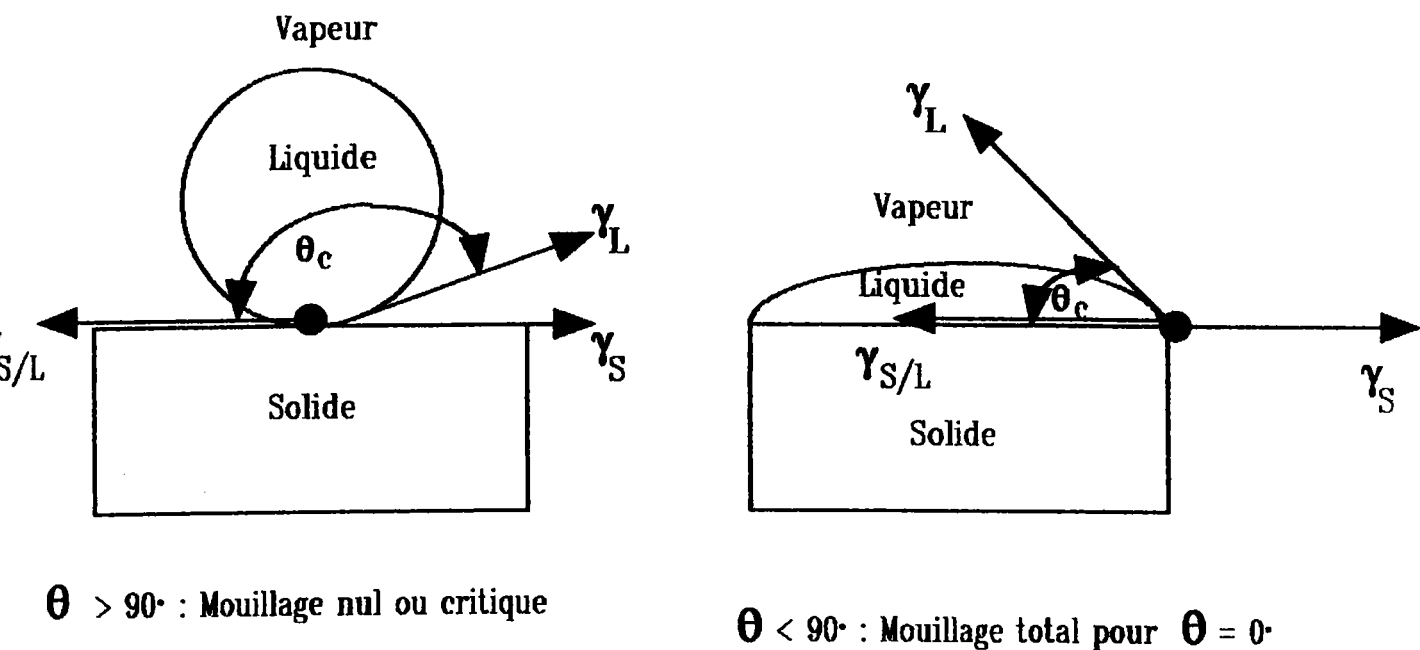


FIGURE 11

Energies de surface et angle de contact déterminés par la goutte sessile.

Lorsqu'on dépose sur un solide, un film liquide d'épaisseur supérieure à la distance d'interaction dans celui-ci, l'énergie associée à la création du film est équivalente à l'énergie de formation des deux interfaces.

La liaison métal d'apport / métal de base se réalise uniquement entre les atomes de surface sur une monocouche. L'énergie d'adhésion d'un atome en surface est liée à l'énergie d'adhésion du liquide ( $W_{ad}$ ), à l'énergie des liaisons formées à l'interface ( $q_s$ ), à la surface occupée par une monocouche ( $S_M$ ).

$$q_s = 2,39 \cdot 10^{-11} \cdot W_{ad} \cdot S_M \quad (85)$$

L'énergie totale de liaison est donnée par l'expression :

$$Q_s = 3q_s = 7,27 \cdot 10^{-11} W_{ad} q_s \quad (86)$$

La surface occupée par une monocouche atomique est donnée par la relation /46/.

$$S_M = K 10^8 \left(\frac{A}{\rho}\right)^{2/3} \quad (87)$$

A : masse atomique.

$\rho$  : masse volumique.

K : 1,1 pour le système cubique à faces centrées et

1,3 pour le système cubique centré.

L'énergie d'adhésion, donc l'angle de contact formé entre le métal liquide et la surface solide, varie en fonction de l'atmosphère utilisée lors du brasage. Ceci s'explique par la différence des tensions superficielles  $\gamma_{L/V}$ ,  $\gamma_{L/S}$  qui varient avec la nature des gaz. De par ailleurs, l'énergie de surface évolue en fonction de la réactivité des gaz avec la surface solide. Le tableau III présente à titre indicatif des valeurs d'angle de contact et d'énergie d'adhésion pour quelques métaux /50/.

Métal liquide	Température (°C)	Atmosphère	Angle de contact (deg)	$\gamma_{L/V}$	$\gamma_{L/S}$	Wad (Dynes/cm)
Al	710	vide	142	831	2520	176
Al	760	vide	132	726	2350	239
Al	710	Argon	116,7	787	2220	434
Al	760	Argon	99,9	561	1960	464
Zr5 - Be	1030	vide	79,8	625	1940	949
Zr5 - Be	1030	Argon	97	488	1780	576

TABLEAU III

Angle de contact liquide / solide  
en fonction de l'atmosphère et de la température pour quelques métaux /50/.

L'énergie d'adhésion varie lorsqu'il se forme des composés définis ou des composés intermétalliques à l'interface du métal d'apport liquide / métal de base. En général, l'angle de contact et l'énergie de surface diminuent ce qui augmente la mouillabilité (c'est le cas du cuivre et de l'étain lorsque le composé  $Cu_6Sn_5$  est formé). Ceci s'explique par la modification de la densité électronique en surface et des énergies d'adsorption chimique.

### II.1.3. Phénomènes d'étalement et de capillarité du métal d'apport à l'état liquide.

Ces phénomènes se produisent pour une géométrie d'assemblage favorable à l'établissement des mécanismes physiques régissant la capillarité. De ce fait, on considérera les effets de la capillarité pour des assemblages dit " par emboîtement " et pour lesquels les jeux d'ajustement permettront au processus de capillarité de s'établir (figure n° 12).

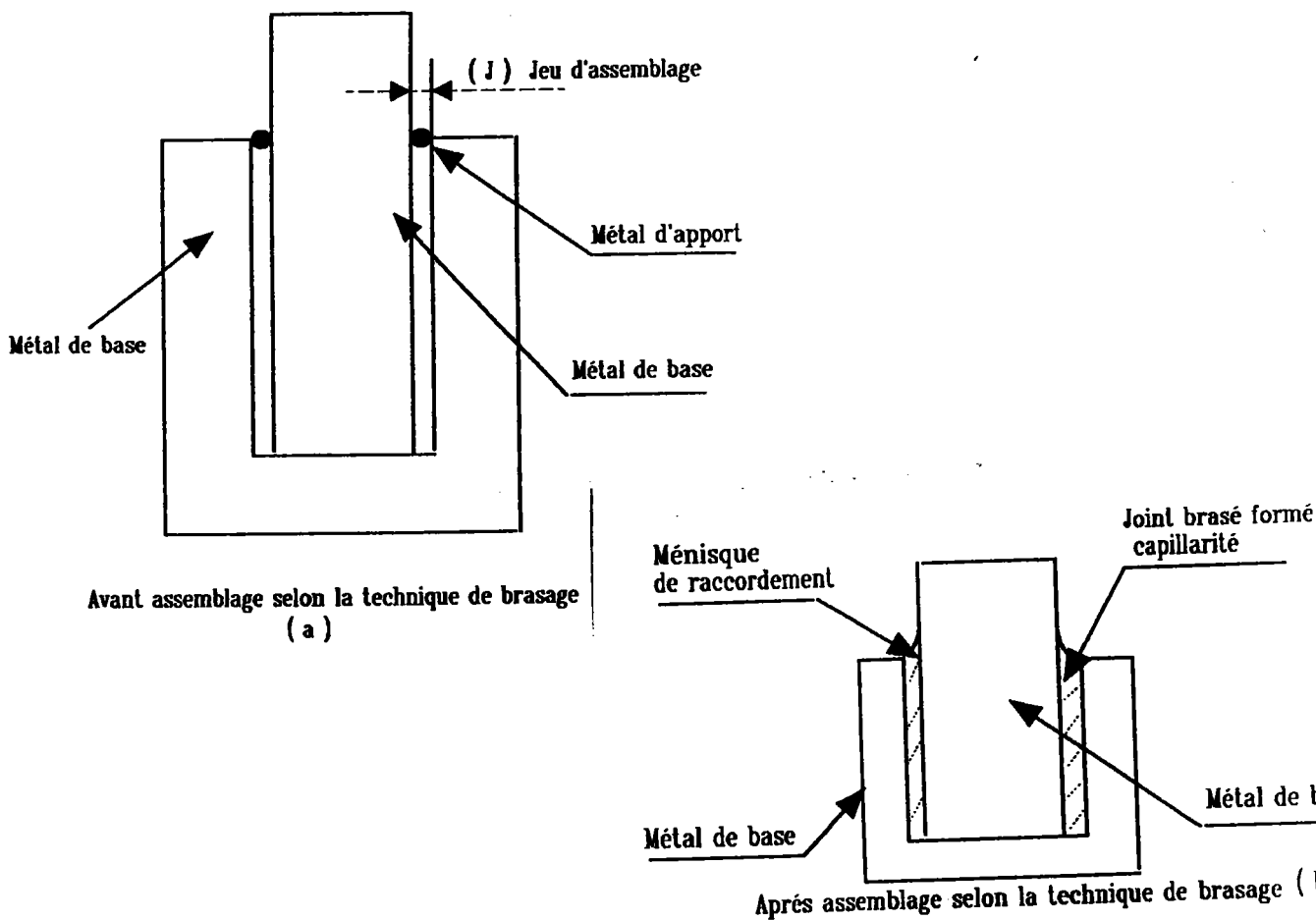


FIGURE 12

Assemblage par emboîtement.

La capillarité est définie par la loi de JURIN. Celle - ci exprime la hauteur d'ascension d'un liquide dans un tube capillaire en fonction des paramètres de mouillabilité ( $\gamma$  : énergie d'interface,  $\theta$  : angle de contact liquide / solide), la masse volumique du liquide, et la section du tube capillaire.

### Loi de JURIN.

Si on considère un tube capillaire de rayon ( $r$ ) correspondant au jeu d'ajustement ( $J$ ) d'un assemblage par emboîtement, le métal d'apport liquide va remonter sur une certaine hauteur dans ce tube (figure n° 13).

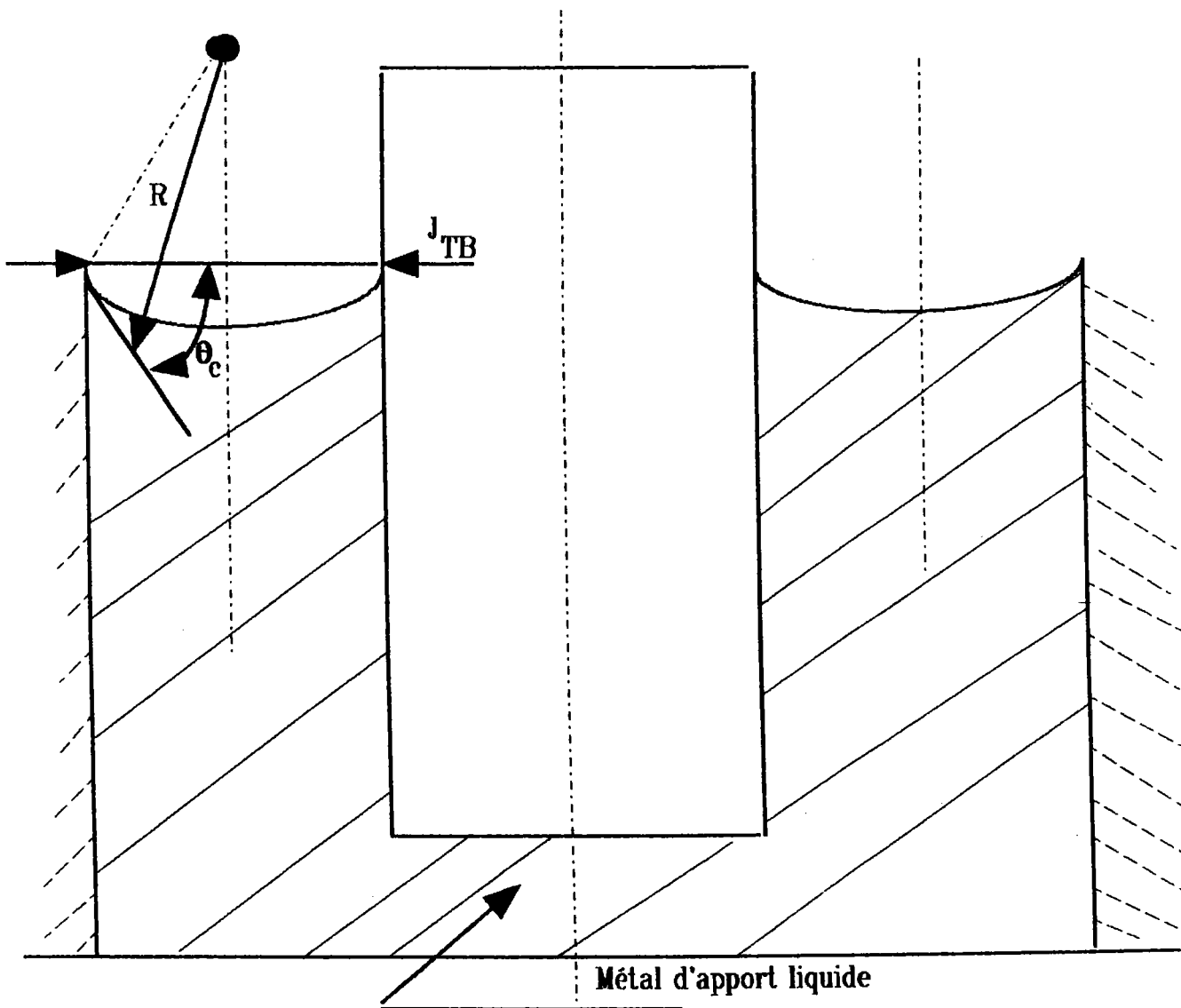


FIGURE 13

Schéma de la formation d'un joint brasé par capillarité.

L'angle de raccordement sur la paroi est  $\theta$  (angle de contact), le ménisque ayant la forme d'une calotte sphérique a un rayon  $R$ , le rayon du tube capillaire est égal au jeu ( $J$ ) d'ajustement des deux parties assemblées. A l'équilibre, on peut écrire :

$$J = R \cos \theta \quad (88)$$

Au passage du ménisque à l'atmosphère environnante, la pression diminue, il existe une perte de charge  $\Delta P$ .

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{J} \quad (89)$$

La pression étant égale en tous les points du liquide.

$$p = p - \frac{2\gamma \cos \theta}{J} + h \rho g \quad (90)$$

$$h \rho g = \frac{2\gamma \cos \theta}{J} \quad (91)$$

La hauteur de capillarité est donnée par l'expression :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{J \rho g} \quad (92)$$

$\gamma$  : énergie d'interface.

$\theta$  : angle de contact.

$J$  : jeu d'ajustement au rayon à la température de brasage.

$$J = (r_1 - r_2) + \int_{T_1}^{T_2} (\bar{\alpha}_1 r_1 - \bar{\alpha}_2 r_2) dT$$

D'un point de vue dynamique et macroscopique, la calotte sphérique est caractérisée à chaque instant par un rayon  $R \approx t \cdot 0,1$  et un angle de contact apparent  $\theta_a \approx t^{-0,3} / 51$ . Le coefficient d'étalement lors de l'écoulement capillaire du métal d'apport à l'état liquide est :

$$K_e = 2 (\gamma_s - \gamma_{s/L}) \quad (93)$$

La pression capillaire est définie en considérant la force capillaire ( $F_c = K_e$ ) par unité de longueur du front d'écoulement par rapport à la section droite du métal liquide dans le joint brasé.

$$P_c = \frac{K_e}{h} = \frac{2(\gamma_s - \gamma_{s/L})}{h} \quad (94)$$

$h$  : hauteur de remontée capillaire.

Si le mouillage est limité, la pression capillaire est exprimée en fonction de l'angle de contact.

$$P_c = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{h} \quad (95)$$

En conséquence, la remontée capillaire ( $h$ ) du métal d'apport liquide ne peut s'effectuer que si l'angle de contact entre le liquide et le solide est au maximum de  $90^\circ$ . Si  $\theta > 90^\circ$ , le métal liquide sera expulsé sous l'effet de la pression capillaire qui s'exerce en sens inverse.

Il existe une égalité entre la force d'écoulement du liquide et la force de freinage issue de la friction visqueuse (figure n° 14).

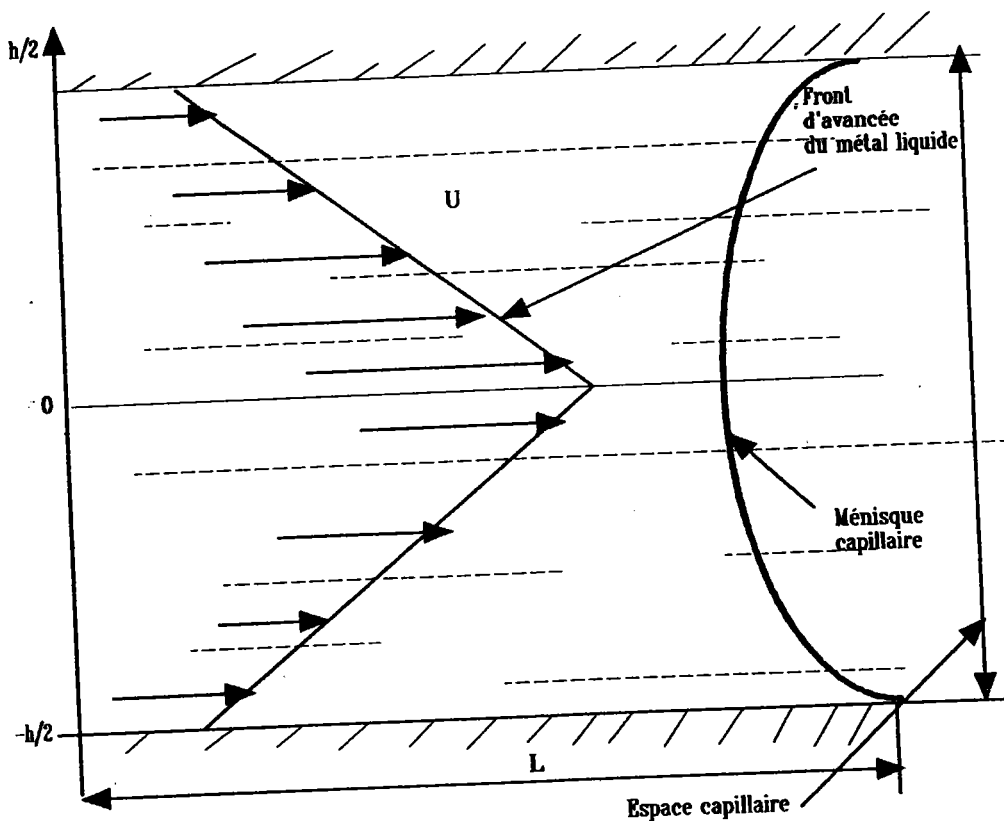


FIGURE 14

Schéma présentant la distribution des vitesses de pénétration du métal liquide dans le joint capillaire.

$$P_c 2Y = 2 \eta \frac{du}{dY} L \quad (96)$$

La distribution des vitesses est obtenue par l'intégration de l'équation (96).

$$U = \frac{P_c}{2\eta L} (C - Y^2) \quad (97)$$

C : constante d'intégration.

Si on considère la loi de POISEUILLE, le liquide est au repos au niveau des parois (pour  $y = h/2$  ;  $u = 0$ ). Ceci implique  $C = h^2/4$ .

La vitesse (U) dans le tube capillaire s'exprime :

$$U = \frac{P_c}{2 \eta L} \left( \frac{h^2}{4} - y^2 \right) \quad (98)$$

La vitesse moyenne d'écoulement capillaire est donnée par la relation :

$$\bar{U} = \frac{dL}{dt} = \frac{2}{h} \int_0^{h/2} u dy \quad (99)$$

$$\frac{dt}{dL} = \frac{h^2}{12\eta} \frac{P_c}{L} \quad (100)$$

Le temps de remplissage du joint capillaire est donné pour ( $t = 0$  ;  $L = 0$ ).

$$t = \frac{3 \eta L^2}{h \cos \theta \gamma_l} = \frac{6 \eta L^2}{h K_e} \quad (101)$$

$\eta$  : viscosité du métal d'apport à l'état liquide.

Le joint capillaire peut être réalisé en position horizontale ou verticale. Si on considère le remplissage capillaire verticale, il existe une hauteur limite d'équilibre ( $L_0$ ) de remontée du métal liquide. Il est nécessaire, dans ce cas, de considérer l'équilibre entre la pression capillaire et la pression hydrostatique de la colonne de liquide.

$$L_0 = \frac{2 \gamma_l \cos \theta}{\rho g h} = \frac{K_e}{\rho g h} \quad (102)$$

Le remplissage capillaire vertical se réalise sous l'action de la différence de pression qui existe à un instant (t) entre la pression capillaire de la colonne de liquide et la pression hydrostatique définie par la hauteur (L) du liquide :

$$\Delta P = P_c - \rho g L \quad (103)$$



En conséquence :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{h^2}{12\eta} \left( \frac{2\gamma \cos \theta}{Lh} - \rho g \right) \quad (104)$$

La durée de remplissage du joint capillaire vertical est :

$$t = \frac{12\eta}{h^2\rho g} \left[ L_0 \left( \ln \frac{L_0}{L_0 - L} - L \right) \right] \quad (105)$$

Ceci est vérifié si le régime d'écoulement du liquide est laminaire ( $Re < 2300$ ). Pour un joint capillaire, le nombre de REYNOLDS est :

$$Re = \frac{h\rho}{\eta} \frac{dL}{dt} = \frac{\gamma \cos \theta h^2 \rho}{6 \eta^2 L} \quad (106)$$

L'étalement du liquide sur une surface libre s'effectue différemment, en effet (figure n° 15) :

$$K_e = \gamma_s - \gamma_L - \gamma_s/L \quad (107)$$

$$F_c = K_e 2\pi r \quad (108)$$

$r$  : rayon d'étalement de la goutte liquide.

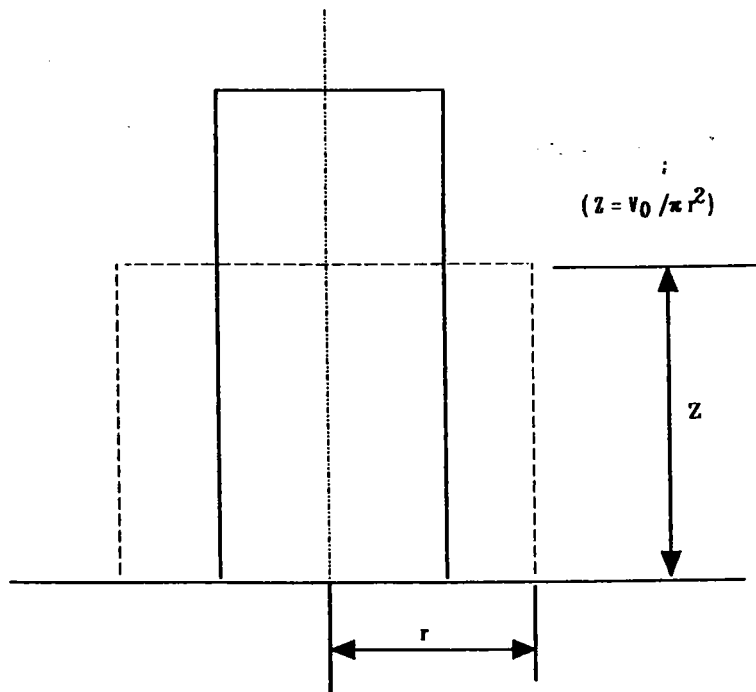


FIGURE 15

Écoulement circulaire sur une surface libre d'un volume fini  $V_0$  de liquide.

La vitesse d'écoulement circulaire est :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\Pi V_0 K_e}{\eta r^3} \quad (109)$$

$K_e$  : coefficient d'étalement.

$V_0$  : volume du liquide.

$\eta$  : viscosité du liquide.

$$t = \frac{\eta}{6 \Pi V_0 K_e} \cdot r^4 \quad (110)$$

#### II.1.4. Mécanismes réactionnels post – mouillage à l'interface métal d'apport liquide / métal de base.

Le phénomène de mouillabilité et d'étalement du métal d'apport liquide sur les surfaces à braser sont un préalable nécessaire aux réactions ultérieures qui détermineront les caractéristiques mécaniques de la liaison. Celles - ci sont de trois types :

- Dissolution du métal de base par le métal liquide et diffusion à l'interface métal d'apport / métal de base.
- Cristallisation du métal liquide.
- Diffusion en phase solide à l'interface joint / métal de base.

L'analyse du joint brasé après solidification du métal d'apport liquide montre une zone centrale de cristallisation, une zone de diffusion et de dissolution du métal de base dans le métal d'apport à l'interface de liaison.

La composition chimique du joint brasé dans la zone de cristallisation est différente par rapport à la composition initiale du métal d'apport. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette évolution de composition chimique.

- Dissolution du métal de base dans le métal d'apport.
- Appauvrissement du métal d'apport en éléments qui diffusent dans une solution solide du métal de base.
- Formation de phases intermétalliques ou de composés définis par réaction du métal d'apport avec le métal de base.
- Vaporisation d'éléments constituant le métal d'apport (ceci est fonction de la température de brasage, pression dans le four, pression de vapeur saturante des éléments d'alliages formant le métal d'apport à la température de brasage).

Une loi expérimentale déterminant la vitesse de dissolution du métal de base dans le métal d'apport liquide est donnée par SHCHUKAROV :

$$\frac{dQ}{dt} = K (C_0 L - C) S \quad (111)$$

$\frac{dQ}{dt}$  : quantité de métal de base dissoute par unité de temps.

S : surface du métal de base dissous.

$C_0 L$  : concentration de la solution saturée en élément dissous.

C : concentration réelle de la solution à un instant t.

K : constante de la vitesse de dissolution.

Si on pose  $Q = CV_L$  avec  $V_L$  le volume de métal liquide, la concentration (C) à l'instant (t) s'exprime :

$$C = C_0 L [1 - \exp. - (K \frac{S}{V_L} t)] \quad (112)$$

$K = D/\delta$ , avec D le coefficient de diffusion des atomes dissous dans le métal liquide et  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion limite.

La théorie de la diffusion par convection permet de poser l'hypothèse que le transfert dans le liquide s'effectue avec une homogénéisation rapide de la composition chimique dans tout le volume dissous. Le gradient de concentration dans cette zone est fonction du temps de réaction métal liquide / métal de base.

L'épaisseur de la zone de cristallisation peut être déterminée en fonction du jeu capillaire de brasage.

$$H = Kh \quad (113)$$

h : jeu capillaire.

K : coefficient de proportionnalité dépendant des paramètres de brasage (température, temps, composition chimique du métal d'apport).

L'évolution linéaire de l'épaisseur de la zone de cristallisation en fonction du jeu initial explique la saturation du métal liquide en éléments du métal de base, et ceci quelles que soient les valeurs de jeu et paramètres de brasage. La concentration du métal de base dissous dépend de l'épaisseur de la couche dissoute.

$$V_L C = \delta S \rho_s \quad (114)$$

$$\delta = \frac{V_L C}{S \rho_s} \quad (115)$$

Dans la zone capillaire du joint brasé  $\frac{V_L}{S} = \frac{h}{2}$

L'épaisseur de la couche dissoute est :

$$\delta = \frac{C_0 L h}{2 \rho_s} \left( 1 - \exp. - \frac{2 K T}{h} \right) \quad (116)$$

L'épaisseur maximum de la couche dissoute est donnée par la relation (pour  $t = \infty$ ).

$$\delta_{\max} = \frac{C_0 L h}{2 \rho_s} \quad (117)$$

Si dans l'expression (116) :  $\exp. - \frac{2 K t}{h} = 1 - \frac{2 K t}{h}$

$$\delta = \frac{C_0 L}{\rho_s} K T \quad (118)$$

Si :

$K t \gg h$ ,  $\exp. - \frac{2 K t}{h} \rightarrow 0$ ,  $\delta = \delta_{\max}$  et  $\delta \propto h$

La distribution des concentrations d'éléments du métal de base dissous sur une largeur ( $x$ ) du joint brasé en fonction du temps ( $t$ ) est définie par l'expression :

$$C(x,t) = C_0 L \left[ 1 - \frac{4}{\Pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left( \frac{(2n+1)\Pi}{h} \cdot x \right) \cdot \exp. \left( - \left( \frac{(2n+1)\Pi}{h} \right)^2 \cdot D t \right) \right] \quad (119)$$

Les conditions initiales pour l'équation (119) sont :

$$C(x,t) = 0 \quad \text{pour } t = 0 ; \quad 0 < x < h$$

Les conditions limites pour cette même équation sont :

$$C(x,t) = C_0 L \quad \forall t ; \quad x = 0 \text{ et } x = h$$

La concentration moyenne d'éléments du métal de base dissous dans le métal d'apport liquide est égale à la concentration moyenne observée dans la zone de dissolution du joint brasé. La concentration moyenne d'éléments du métal de base dissous en fonction du temps est donnée par la relation :

$$\bar{C}(t) = \frac{1}{h} \int_0^h C(x,t) dx = C_0 L - \frac{8 C_0 L}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp. \left( - \left[ \frac{(2n+1) \pi}{h} \right]^2 \cdot Dt \right) \quad (120)$$

A partir de cette expression, il est possible de déterminer le temps pour que la concentration moyenne d'éléments du métal de base dissous atteigne 90 % de  $C_0 L$ . Au premier ordre :

$$t = \frac{2,3 h^2}{\pi^2 D} \quad (121)$$

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) des atomes de soluté dans le métal liquide.

La limitation de la dissolution d'éléments du métal de base dans le métal d'apport liquide peut être efficace si un dépôt métallique est effectué sur la surface du métal de base. En principe, on choisit un métal déposé ayant une solubilité dans le métal d'apport liquide inférieure à celle du métal de base. De par ailleurs, si l'épaisseur du dépôt est suffisante, celui-ci peut être totalement dissous sans que le métal de base ne soit affecté.

En général, un dépôt de nickel ou de cuivre est réalisé en fonction des couples métal de base / métal d'apport.

A l'instant de la dissolution totale du revêtement, l'épaisseur de la couche liquide est :

$$H = h + 2 e \quad (122)$$

$h$  : valeur du jeu capillaire.

$e$  : épaisseur du dépôt.

La concentration du revêtement dans le métal liquide est :

$$C = \frac{2 e \rho_m}{H \rho_L} \quad (123)$$

Si le dépôt constitue le métal d'apport :

$$C = \frac{2 e \rho_m + H C_1 \rho_{ma}}{H \rho} \quad (124)$$

$\rho_m$  : densité du métal déposé.

$\rho_{ma}$  : densité du métal d'apport.

$\rho$  : densité de l'alliage liquide formé dans le joint brasé.

Si  $C_0L > C$ , la dissolution du métal déposé est totale,  $C_0L$  est alors la solubilité du métal déposé dans le métal d'apport à la température de brasage.

Les conditions de dissolution totale du revêtement sont données par la relation :

$$\frac{e}{h} < \frac{C_0L \rho - C_1 \rho_{m.a}}{2(\rho_m - \rho C_0L)} \quad (125)$$

A la température de brasage, la diffusion à l'état solide d'éléments d'addition du métal d'apport dans le métal de base peut provoquer la formation d'une phase liquide à l'interface en fonction de la concentration en atomes des espèces. Ceci est lié à l'état d'équilibre thermodynamique précisé par le diagramme d'équilibre des phases. Il existe une zone de diffusion (hétéro-diffusion) qui s'explique par le gradient de potentiel chimique créé à l'interface métal de base / métal d'apport. Celle-ci peut avoir une influence importante sur les caractéristiques mécaniques de la jonction (fragilisation de la zone de liaison si il existe des composés intermétalliques). Les phénomènes de diffusion sont régis par les lois de FICK.

Le flux atomique est déterminé par l'équation :

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} \cdot C \quad (126)$$

La loi de conservation de masse s'exprime :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (127)$$

En état transitoire, la distribution des atomes diffusants en fonction du temps est définie par l'équation différentielle :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = D \nabla^2 \cdot C = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (128)$$

Cette relation peut être exprimée selon la loi de MOTANO si on considère que (D) varie en fonction de la concentration :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (129)$$

Le coefficient de diffusion (D) est défini par la loi de ARRENIUS :

$$D = D_0 \exp. -\frac{E_A}{RT} \quad (130)$$

$D_0$  : facteur de fréquence de sauts réussis.

$E_A$  : énergie d'activation.

$R$  : constante de gaz parfaits.

$T$  : température.

La distribution de la concentration en éléments diffusants est déterminée par l'équation :

$$C = A \int_0^u \exp. (-u^2) du + B \quad (131)$$

En posant les conditions limites :

$$x = 0 ; u = 0 ; C = C_0^s ; B = C_0^s$$

$$t = 0 ; C = 0 ; u = \infty$$

$$0 = A \int_0^{\infty} \exp. (-u^2) du + C_0^s ; A = -2 \frac{C_0^s}{\sqrt{\pi}}$$

$$C_{(x,t)} = C_0^s (1 - \operatorname{erf} u) \quad (132)$$

$$U = \frac{x - h/2}{2\sqrt{Dt}} \quad (133)$$

La masse totale d'atomes ayant diffusés à travers une surface unitaire ( $1\text{cm}^2$ ) du métal de base pendant un temps (t) est :

$$Q = 2 C_0^s \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (134)$$

Si le métal de base et le métal d'apport sont miscibles en toutes proportions en phase solide, la répartition initiale des éléments du métal d'apport dans le joint brasé est définie par la relation :

$$C_{(x,t)} = \frac{C_0^L}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{h/2 + x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{h/2 - x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (135)$$

Lorsqu'il existe la formation de composés intermétalliques, la cinétique de croissance des couches de composés intermétalliques formées lors de la diffusion avec réaction est exprimée par une relation parabolique en fonction du temps :

$$e = k \sqrt{t} \quad (136)$$

$e$  : épaisseur de la couche de composés intermétalliques.  
 $k$  : constante de la vitesse de croissance.  
 $t$  : temps de diffusion.

La formation et la croissance des couches dans les zones de diffusion sont activées thermiquement. Ceci explique que le temps nécessaire à la formation des phases lors de la diffusion avec réaction dépend de la température et s'exprime selon la loi :

$$t = t_0 \exp. \left( \frac{E_A}{RT} \right) \quad (137)$$

$t$  : période d'incubation précédant la formation d'une nouvelle phase.  
 $t_0$  : constante.  
 $E_A$  : énergie d'activation.  
 $R$  : constante de gaz parfaits.  
 $T$  : température.

Les dépôts électrolytiques ou autres réalisés sur le métal de base, afin de modifier l'interface et améliorer la mouillabilité, diffusent dans le métal de base. Le calcul de l'évolution de la concentration d'atomes, provenant du dépôt et diffusant dans le métal de base, peut être effectué en utilisant l'expression :

$$C_{(x,t)} = \frac{C_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\delta - x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (138)$$

### II.1.5. Solidification du joint brasé – Influence sur la structure du joint brasé.

Pendant le refroidissement du joint brasé, du fait des mécanismes réactionnels antérieurs (dissolution, diffusion à l'interface métal d'apport liquide / métal de base) et des processus de solidification, la couche de métal d'apport existante à l'état liquide à la température de brasage ( $T_B = T_f M.A + 20^\circ C$  à  $50^\circ C$ ) donne lieu à la formation d'une zone de cristallisation dans le joint brasé. Cette zone comporte des ségrégations chimiques et ne possède plus les caractéristiques initiales du métal d'apport (composition chimique, propriétés mécaniques...). Des transformations de phases peuvent s'effectuer ensuite à l'état solide. Les caractéristiques mécaniques de la zone de cristallisation dépendent des ségrégations chimiques, physiques et de la structure qui sont spécifiques à cette zone. La structure de celle-ci peut être monophasée (solution solide, composé défini, composé intermétallique) ou biphasée (formation d'un



eutectique par réaction liquide  $\rightleftharpoons \alpha + \beta$  ou d'un péritectique liquide +  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) en fonction de la nature du diagramme d'équilibre (binaire ou ternaire) des phases selon lequel s'effectue la solidification. Dans la mesure où le gradient de concentration issu du métal de base dissous dans l'épaisseur du métal d'apport liquide est en général faible, on peut considérer que la température du liquidus du métal liquide est homogène dans tout le volume du joint brasé à l'état liquide.

Les mécanismes et la cinétique de solidification dépendent des ségrégations chimiques. A partir d'une certaine température, la phase liquide devient instable thermodynamiquement. Ceci va générer la transformation liquide  $\rightarrow$  solide de façon à ce que le système atteigne un niveau d'énergie minimale.

La solidification s'effectue par mécanisme de germination et croissance à partir de germes ayant pris naissance dans la phase liquide. Pour que la solidification commence, il est nécessaire que le métal fondu soit dans un état de surfusion par rapport à la température d'équilibre. La croissance des germes ne pourra s'effectuer que pour une valeur de rayon de ceux-ci supérieure au rayon critique de germination. Le rayon critique de germination est relié à la valeur de l'écart de la température par rapport à la température d'équilibre ( $\Delta T$  : surfusion).

$$R_c = \frac{2\gamma \cdot T_E}{\Delta T \cdot L} \quad (139)$$

$\gamma$  : énergie de surface du germe.

$T_E$  : température d'équilibre.

$L$  : chaleur latente de transformation liquide  $\rightarrow$  solide.

$\Delta T$  : écart de la température par rapport à la température d'équilibre (surfusion).

Une faible valeur de la surfusion est nécessaire dans les conditions réelles de solidification (1 à 10°C) pour permettre le développement des germes de phase solide. La cristallisation débute à partir d'impuretés solides (parois, interface, solide...). De ce fait, les nouvelles phases formées sont hétérogènes.

Si on considère l'aspect thermodynamique de la solidification de la zone de cristallisation lors du refroidissement du métal d'apport liquide, à partir d'une certaine température la phase liquide devient instable et donne naissance à une ou des phases solides (solutions solides, composés définis, composés intermétalliques, constituants eutectiques ou péritectiques). La variation d'énergie libre du système pendant la solidification dépend de l'enthalpie de dissolution des atomes de nature (B) dans la solution solide constituée d'atomes de nature (A) /52/.

Il existe une relation entre les courbes d'enthalpie des différentes phases présentes et les diagrammes d'équilibres de phases.

Trois cas peuvent exister :

A) Alliages pour lesquels la miscibilité est totale à l'état liquide et à l'état solide.

La relation entre les concentrations des phases solide et liquide formant l'alliage en cours de solidification est donnée par le coefficient de partage. Celui-ci détermine le rapport de la solubilité du constituant en phase solide de concentration  $C_S$  et en phase liquide de concentration  $C_L$  étant en équilibre avec la phase solide, soit  $C_S = K C_L$ .

Si le constituant dissous abaisse la température de fusion du solvant  $K < 1$  et si il augmente la température de fusion du solvant  $K > 1$  (figure n° 16).

$$K = \frac{C_S}{C_L} \quad (140)$$

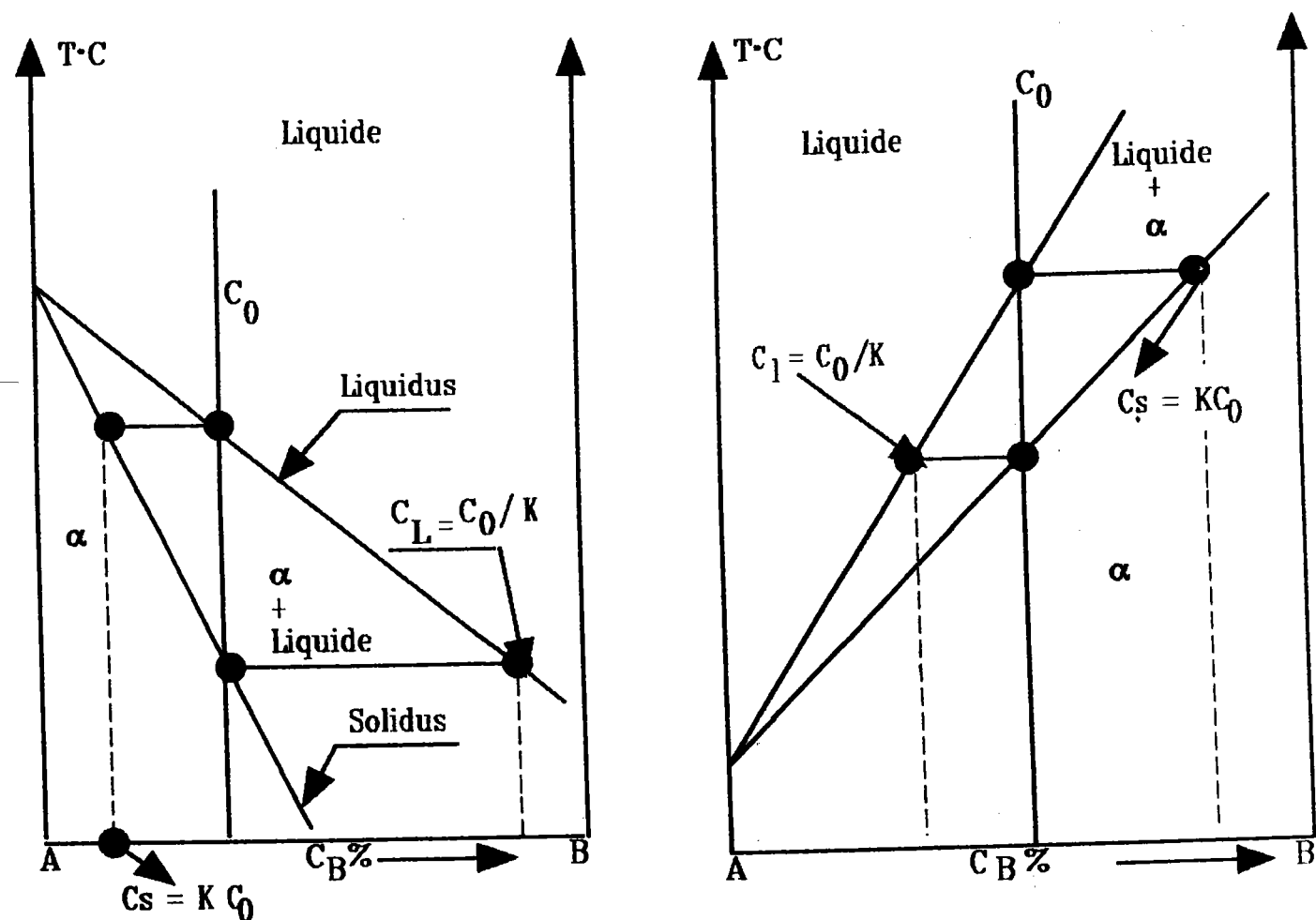


FIGURE 16

Evolution du coefficient de partage en fonction du soluté.

Les processus de redistribution des atomes sur le front de solidification (front considéré lisse) permettant un réajustement permanent de la composition chimique d'équilibre des phases solide et liquide impliquent l'interaction des phénomènes de diffusion. Celle-ci entraîne un enrichissement de la couche de métal fondu, qui est adjacente à la surface de croissance, en l'un des éléments de l'alliage ce qui crée un gradient de concentration de cet élément au sein du liquide. Il se développe dans la couche liquide des mécanismes de diffusion qui tendent à équilibrer la concentration de la couche enrichie et celle des zones du métal fondu qui sont éloignées du front de solidification.

Pendant la croissance de la zone de cristallisation, la concentration augmente en élément d'alliage dans les couches externes du mélange et dans la couche adjacente au métal fondu jusqu'à ce que le régime devienne stationnaire pour une vitesse constante de croissance. En régime stationnaire, la concentration en élément d'addition en avant du front de solidification a une répartition bien déterminée qui est liée à la vitesse de solidification. Cette concentration atteint la valeur limite  $C_0 / K$ . Elle diminue selon une loi exponentielle au fur et à mesure que l'on s'éloigne du front de solidification.

La connaissance des courbes d'enthalpie libre des différentes phases pouvant thermodynamiquement exister, permet de justifier le nombre de phases qui coexistent et la composition chimique de celles-ci dans un état d'équilibre et à une température donnée. On superpose sur un même diagramme les courbes d'enthalpie libre des différentes phases en équilibre à une température définie. La ou les tangentes communes aux courbes déterminent les domaines d'existence des différentes phases à l'équilibre (figure n° 17).

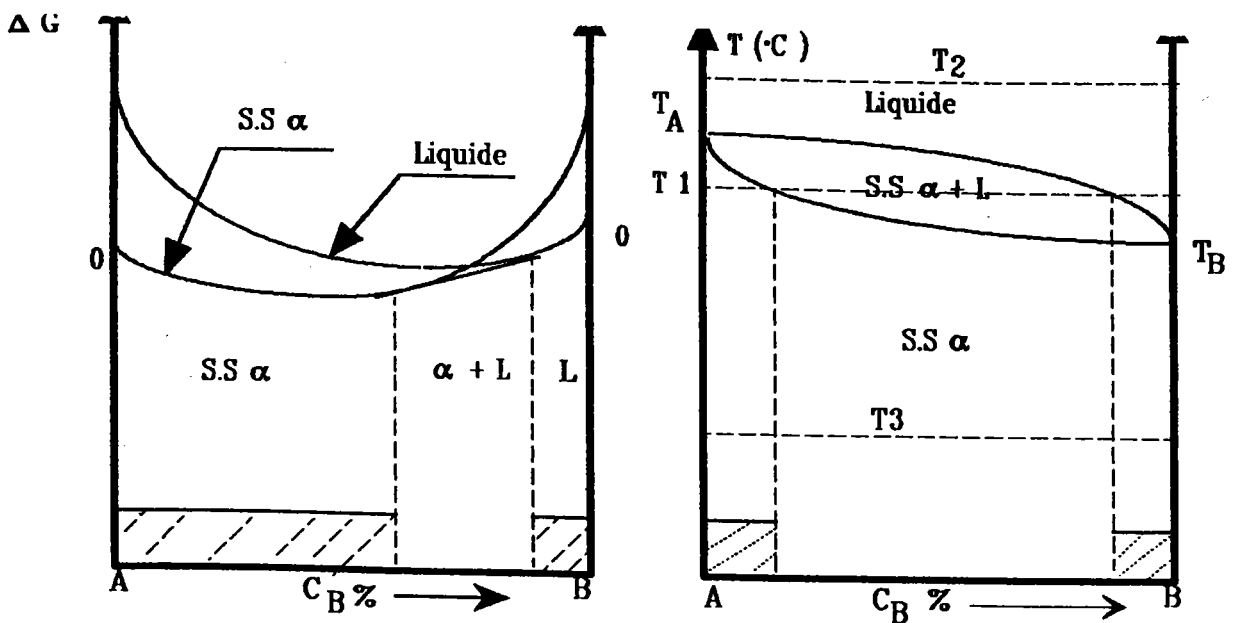


FIGURE 17

Diagramme d'équilibre de phase à un seul fuseau et courbes d'enthalpie libre de formation de phases.

Dans le cas d'un diagramme d'équilibre à un seul fuseau (figure n° 17), pour une coupe isotherme à la température  $T_1$ , il existe deux phases en équilibre solution solide  $\alpha$  et phase liquide et un domaine biphasé (solution solide  $\alpha$  + phase liquide). A une température  $T_2$  supérieure à la température de fusion de l'élément le moins fusible, la phase liquide est stable, la courbe d'enthalpie libre du liquide se situe alors en dessous de celle de la phase solide. Pour la température  $T_3$ , le solide est à l'état stable, la courbe d'enthalpie libre du solide est située en dessous de celle du liquide.

Le cas d'un diagramme d'équilibre à deux fuseaux peut être analysé de la même façon (figure n° 18).

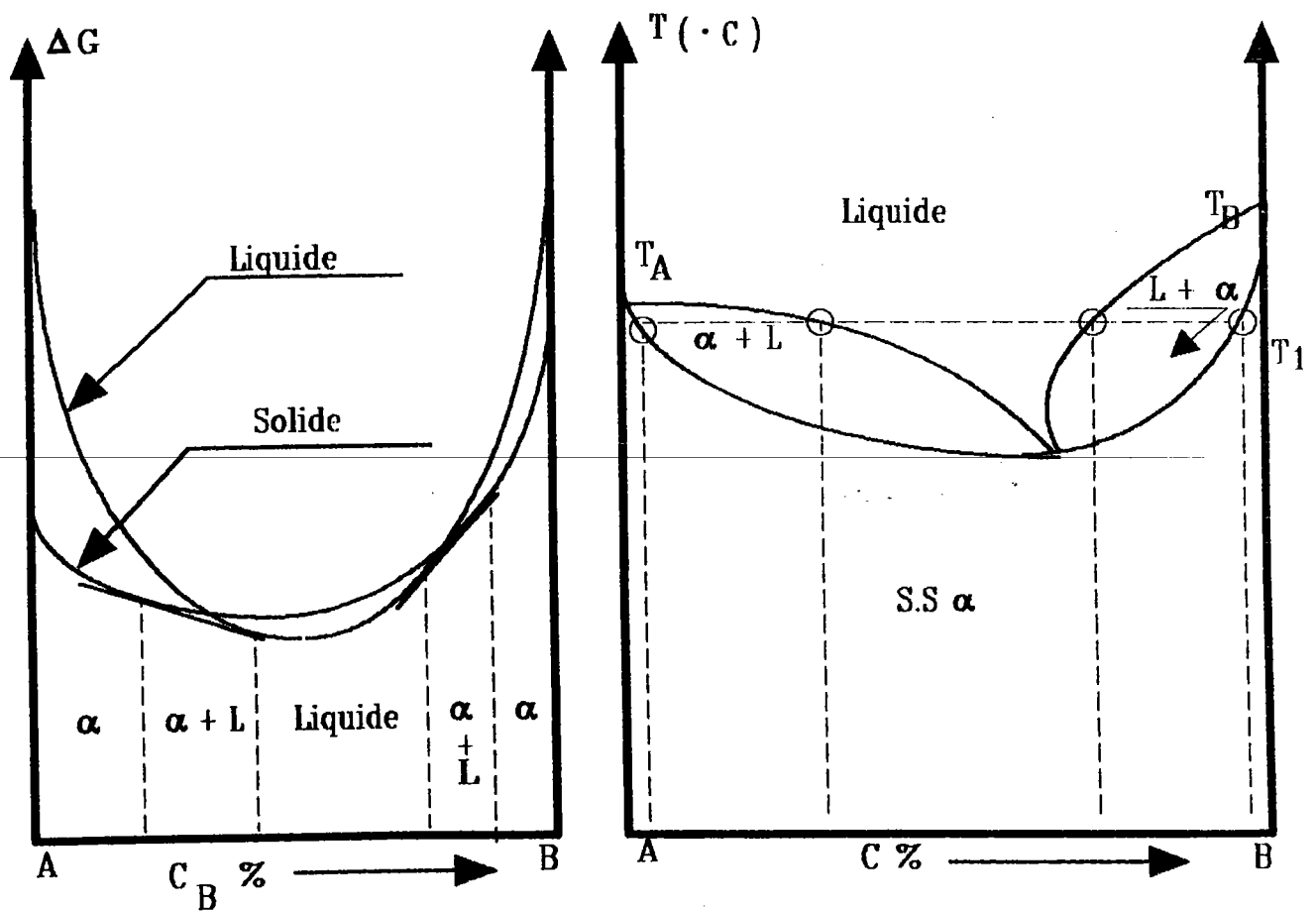


FIGURE 18

Diagramme d'équilibre à deux fuseaux et courbes d'enthalpie libre.

B) Alliages possédant une transformation eutectique ou péritectique.

Trois types de phases peuvent coexister à l'équilibre (liquide, solution solide  $\alpha$ , solution solide  $\beta$ ). A la température de transformation de la phase liquide de concentration eutectique, la réaction  $L_E \rightarrow \alpha + \beta$  s'effectue dans des conditions isothermes. Les trois courbes d'enthalpie libre (solution solide  $\alpha$ , liquide, solution solide  $\beta$ ) possèdent une tangente commune (niveau d'énergie identique figure n° 19).

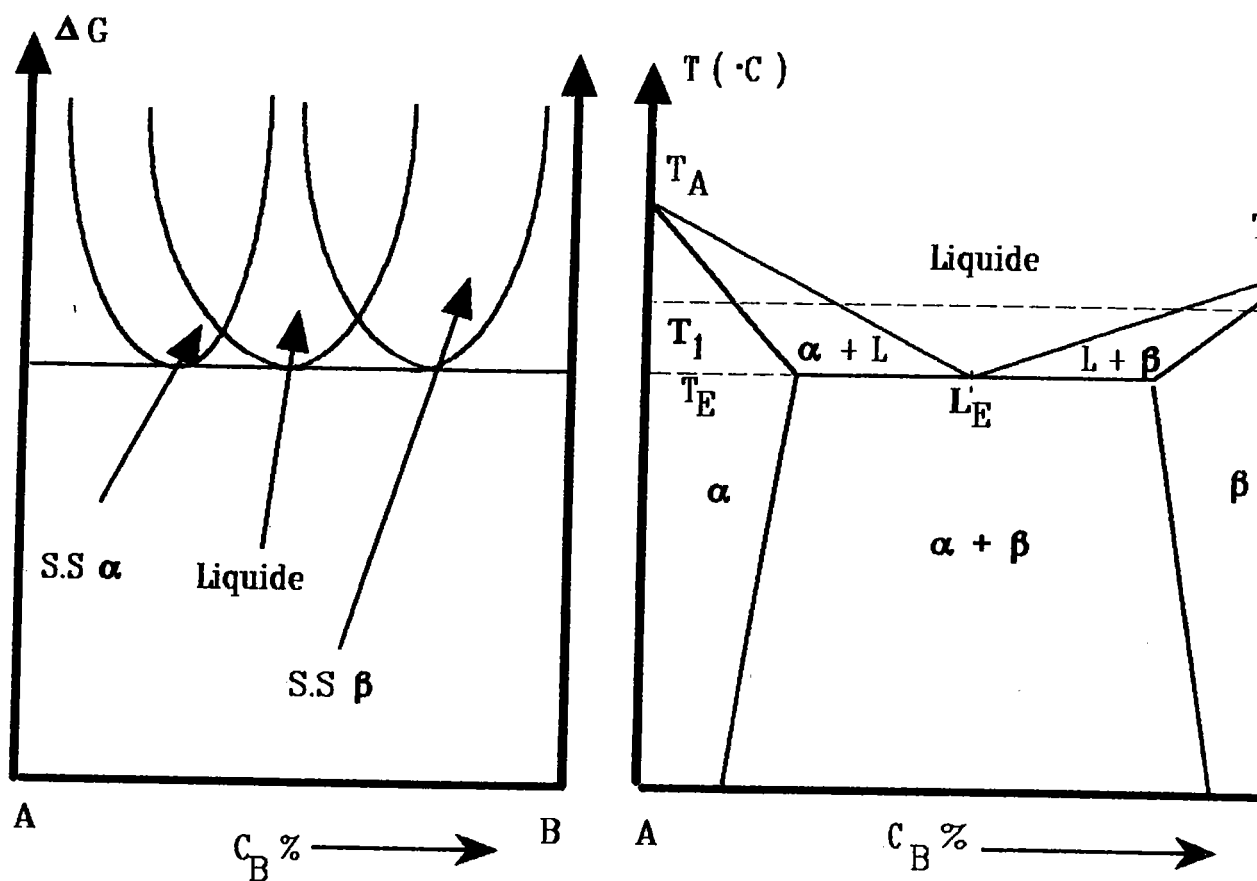


FIGURE 19

Diagramme d'équilibre de phases  
avec transformation eutectique et courbes d'enthalpie libre.

Si on considère une coupe isotherme du diagramme d'équilibre à une température  $T_1$  située au-dessus de la température de transformation eutectique, il existe deux courbes d'enthalpie libre distinctes pour la phase solide (solution solide  $\alpha$  et solution solide  $\beta$  - figure n° 20).

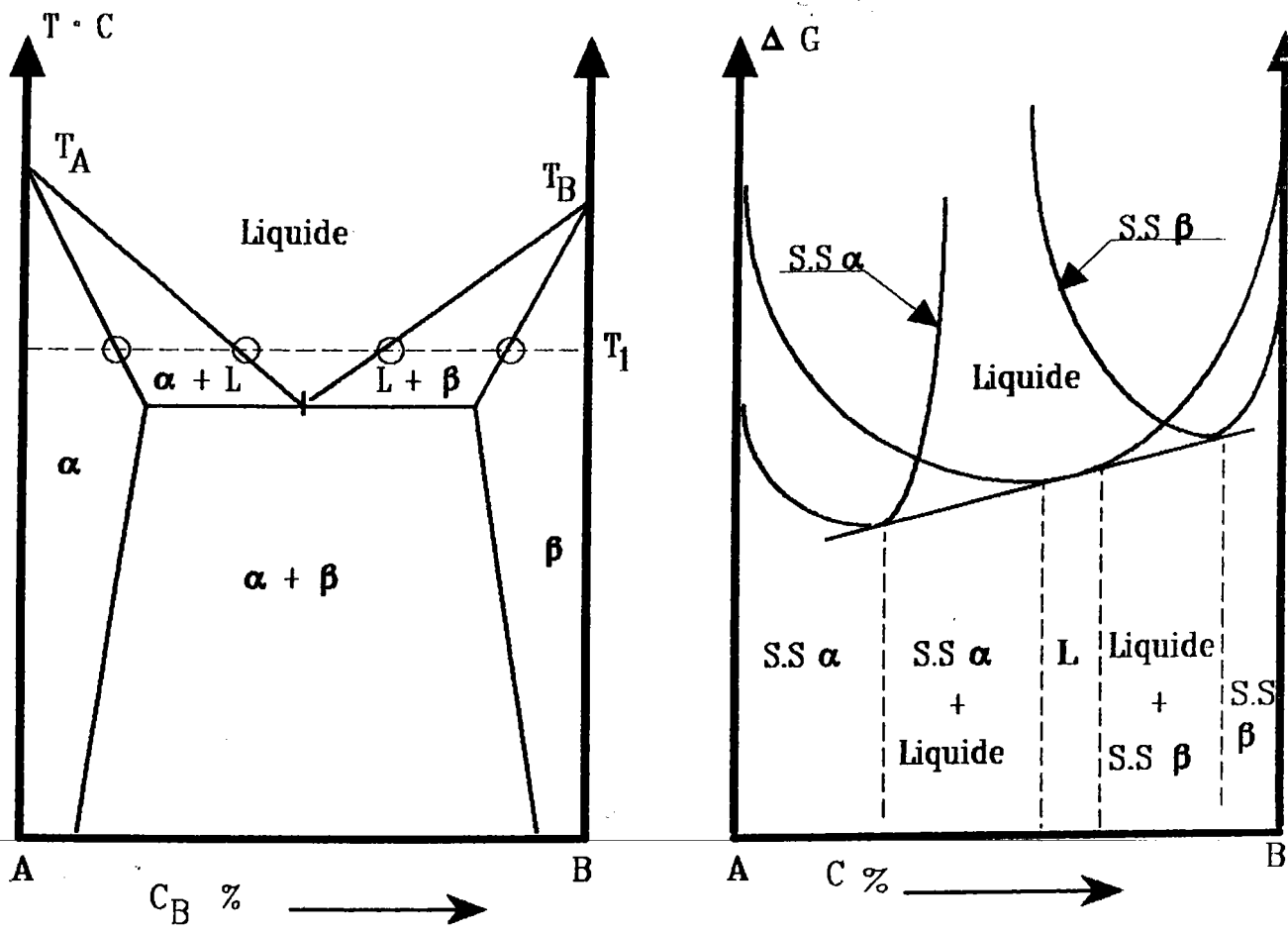


FIGURE 20

Diagramme d'équilibre de phase avec transformation eutectique et courbes d'enthalpie libre.

Dans le cas d'un diagramme d'équilibre de phases comportant une réaction péritectique  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$  (le liquide réagissant avec la solution solide  $\alpha$  pour donner naissance à la solution  $\beta$ , la cinétique de réaction et les phénomènes de diffusion ont une grande importance), les deux tangentes se confondent en une seule comme dans le cas d'une transformation eutectique. La position relative des trois courbes d'enthalpie libre est inversée par rapport à la configuration des courbes  $\Delta G = F C_B \%$  du diagramme d'équilibre présentant une transformation eutectique (figure n° 21).

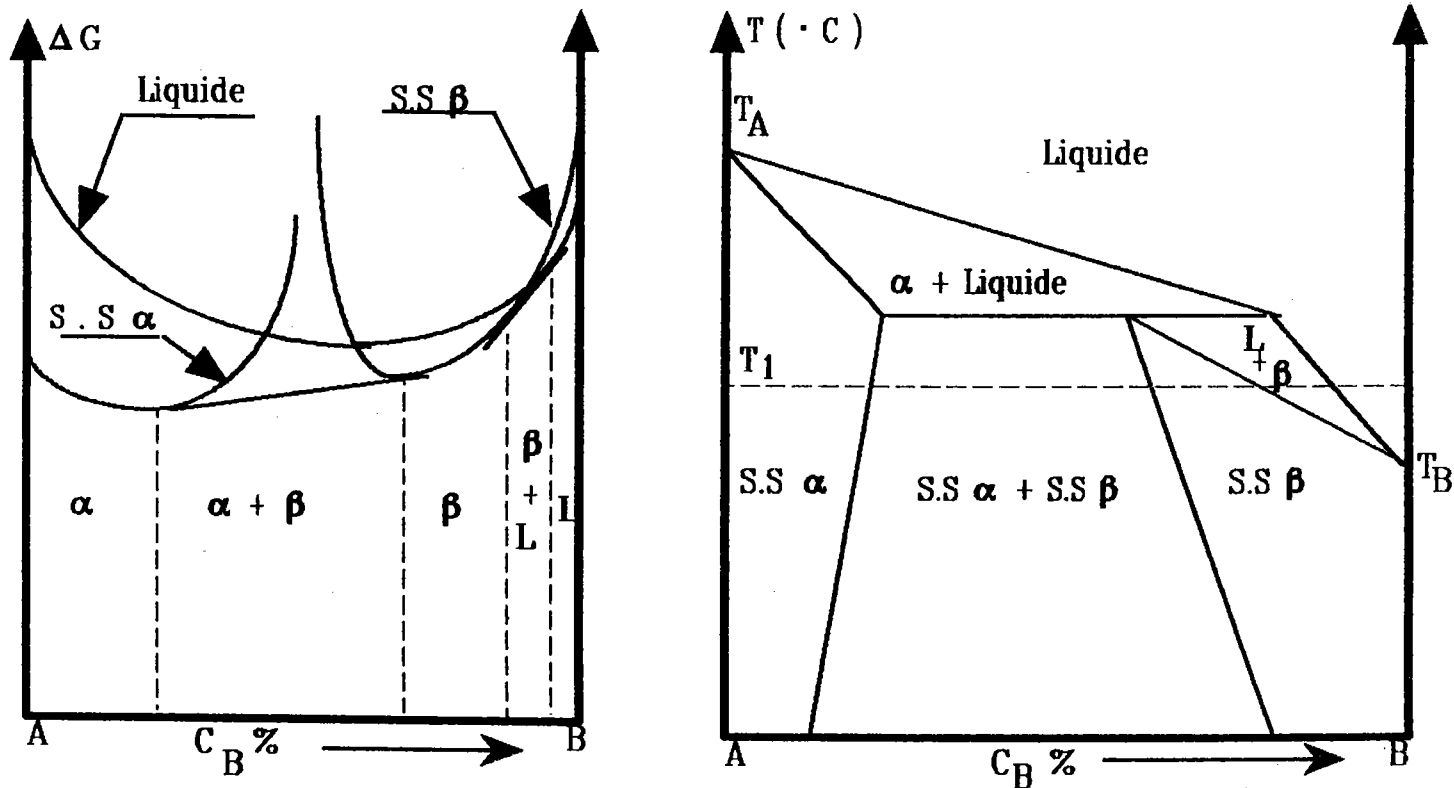


FIGURE 21

Diagramme d'équilibre avec transformation péritectique et courbe d'enthalpie libre.

**C) Alliages donnant naissance à un composé défini ou intermétallique.**

Un composé intermétallique ou un composé défini est représenté par une courbe d'enthalpie libre dont le minimum est situé dans les régions centrales du diagramme d'équilibre. Le domaine d'extension du composé intermétallique dépend de la forme de la courbe d'enthalpie libre et de la position des courbes d'enthalpie libre des phases adjacentes aux composés intermétalliques (figure n° 22).

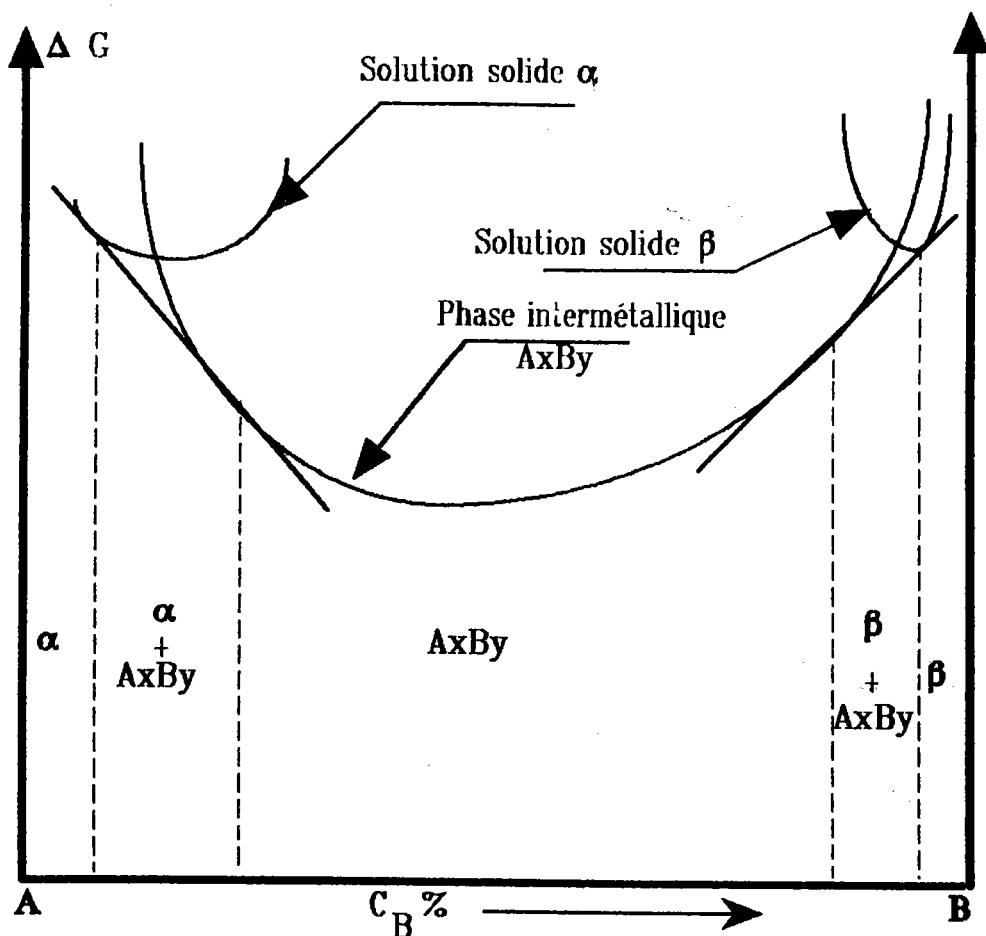


FIGURE 22

Courbes d'enthalpie libre donnant la stabilité d'un composé intermétallique.

Le composé  $AxBy$  peut avoir un domaine d'extension réduit en fonction de l'accroissement de la stabilité des solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ . L'extension du domaine d'homogénéité du composé  $AxBy$  est d'autant plus faible que le rayon de courbure du minimum de la courbe d'enthalpie libre est faible. Ceci est favorisé par une disparité importante des métaux constituant l'alliage (différence importante d'électronégativité).

Dans le cas du brasage, la chaleur latente de solidification est évacuée par la phase solide, donc dans le sens opposé à la croissance. On peut négliger le gradient thermique latéral. Les conditions de solidification correspondent à celles de la cristallisation orientée des alliages. La solidification de la zone de cristallisation du joint brasé s'effectue en l'absence d'une résistance thermique issue des parois limitant le métal fondu et dans des conditions d'évacuation de la chaleur latente de solidification dans la direction normale à l'interface formée avec le métal de base.



De ce fait, la solidification orientée de la zone de cristallisation est favorisée. Les vitesses réelles de refroidissement du joint brasé (10 à 100 °C min<sup>-1</sup>) perturbent les mécanismes de diffusion dans la phase liquide et phases solides. Ceci engendre souvent que la solidification de la zone de cristallisation du joint brasé s'effectue dans des conditions hors d'équilibre thermodynamique. Il en résulte l'apparition de ségrégations chimiques, de constituants hors d'équilibre, de défauts (soufflures, retassures) dans la zone de cristallisation du joint brasé.

### II.1.6. Résistance mécanique des joints brasés.

Elle est liée à la nature et aux caractéristiques mécaniques du métal de base et du métal d'apport. La nature des réactions qui se produisent à l'interface du métal de base pendant le brasage et la géométrie d'assemblage vont aussi avoir une influence sur la contrainte de rupture du joint brasé /53/.

Deux types d'éprouvettes sont utilisés pour déterminer la contrainte de rupture pour une sollicitation en traction (Mode I) ou pour une sollicitation en traction / cisaillement (éprouvettes définies par la norme NFA - 89420). La configuration du joint brasé est soit capillaire soit par recouvrement. La valeur du jeu d'assemblage ou la longueur de recouvrement est un paramètre important sur la résistance mécanique du joint brasé. Pour un assemblage par recouvrement sollicité par une contrainte en traction uniaxiale, la répartition des contraintes tangentielles dans le sens d'application des efforts n'est pas uniforme le long du joint. Le coefficient de concentration des contraintes s'exprime (figure n° 23).

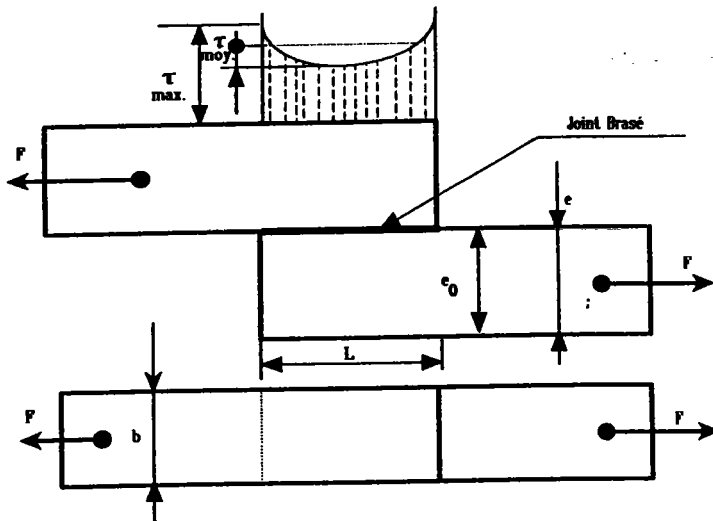


FIGURE 23

Répartition des contraintes tangentielles pour une configuration de joint brasé par recouvrement /47/.

$$\beta = \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\text{moy}}} = \frac{\alpha L}{2} \left[ \frac{1 + \text{ch}(\alpha L)}{\text{sh}(\alpha L)} \right] \quad (141)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2 G e}{E e_0}} \quad \text{ou} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2 G e}{2 G_1 (1 + \mu) e_0}} \quad (142)$$

avec  $E = 2 G_1 (1 + \mu)$

$G$  : module de cisaillement du métal d'apport.

$E$  : module de YOUNG du métal de base.

$e$  : épaisseur du métal de base.

$e_0$  : épaisseur du joint brasé.

$G_1$  : module de cisaillement du métal de base.

$\mu$  : coefficient de POISSON du métal de base.

La figure n° 24 représente la relation entre le coefficient  $\beta$  et les caractéristiques élastiques du métal de base et du métal d'apport.

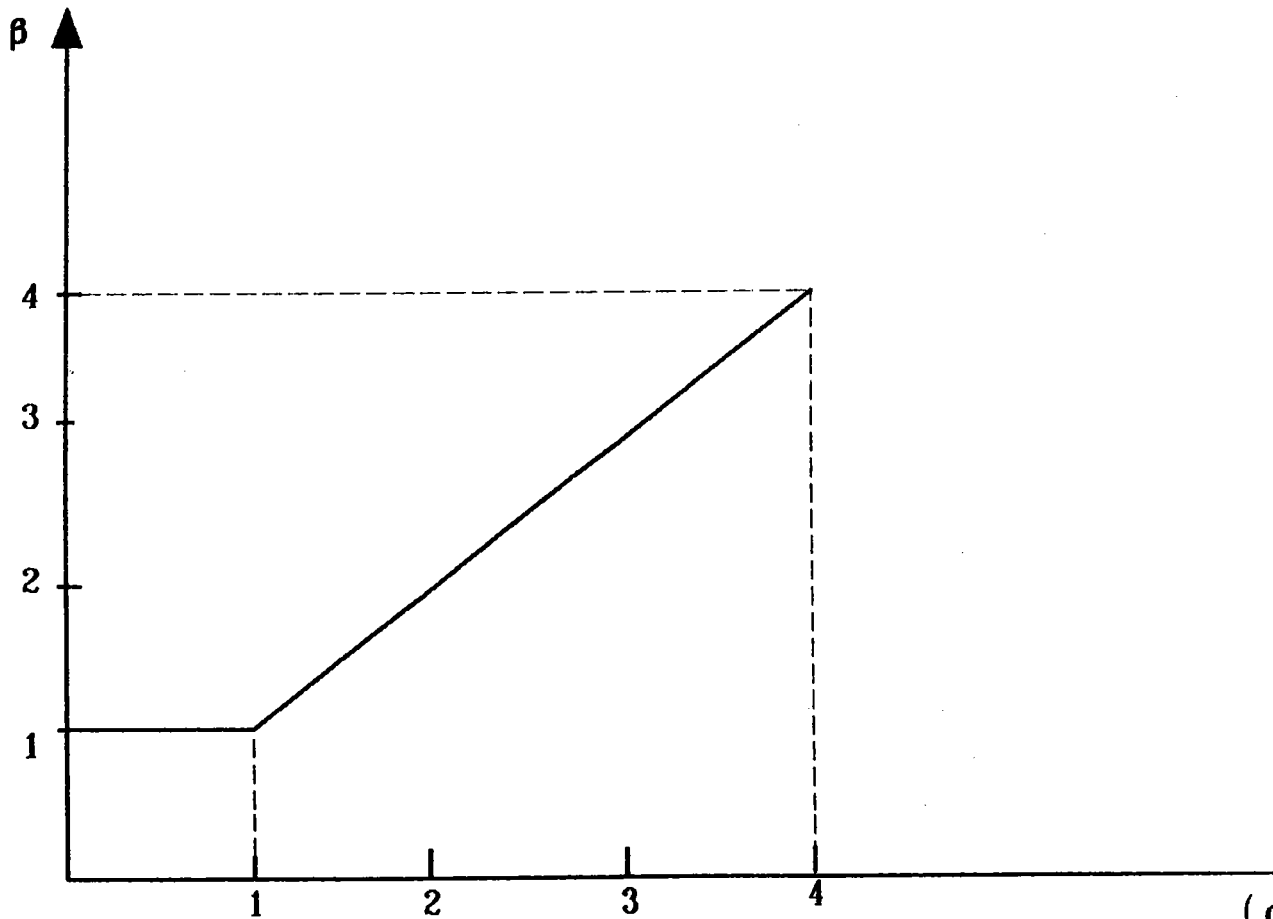


FIGURE 24

Courbe  $\beta = f(\alpha)$  pour une longueur de recouvrement du joint brasé  $L = 2e / 47/$ .

L'hétérogénéité de l'état de contrainte dans le joint brasé entraîne que la contrainte moyenne de rupture, qui est considérée comme la contrainte maximum de rupture, diminue lorsque la longueur de recouvrement augmente. On observe une évolution de la contrainte de rupture en fonction du jeu d'emboîtement. La diminution de ( $\sigma_{max}$ ) ou ( $\tau_{max}$ ) pour des jeux supérieurs ou inférieurs à la valeur optimale s'explique par l'augmentation de la probabilité d'apparition de défauts (manque de mouillabilité, soufflures, retassures...) (figures n° 25 - n° 26). La probabilité d'apparition de défauts augmente avec la longueur de joint brasé. Lorsque le jeu d'assemblage augmente au - delà d'une valeur optimale, il se produit une fissuration dans la zone de cristallisation du fait de la rupture de l'équilibre des énergies superficielles.

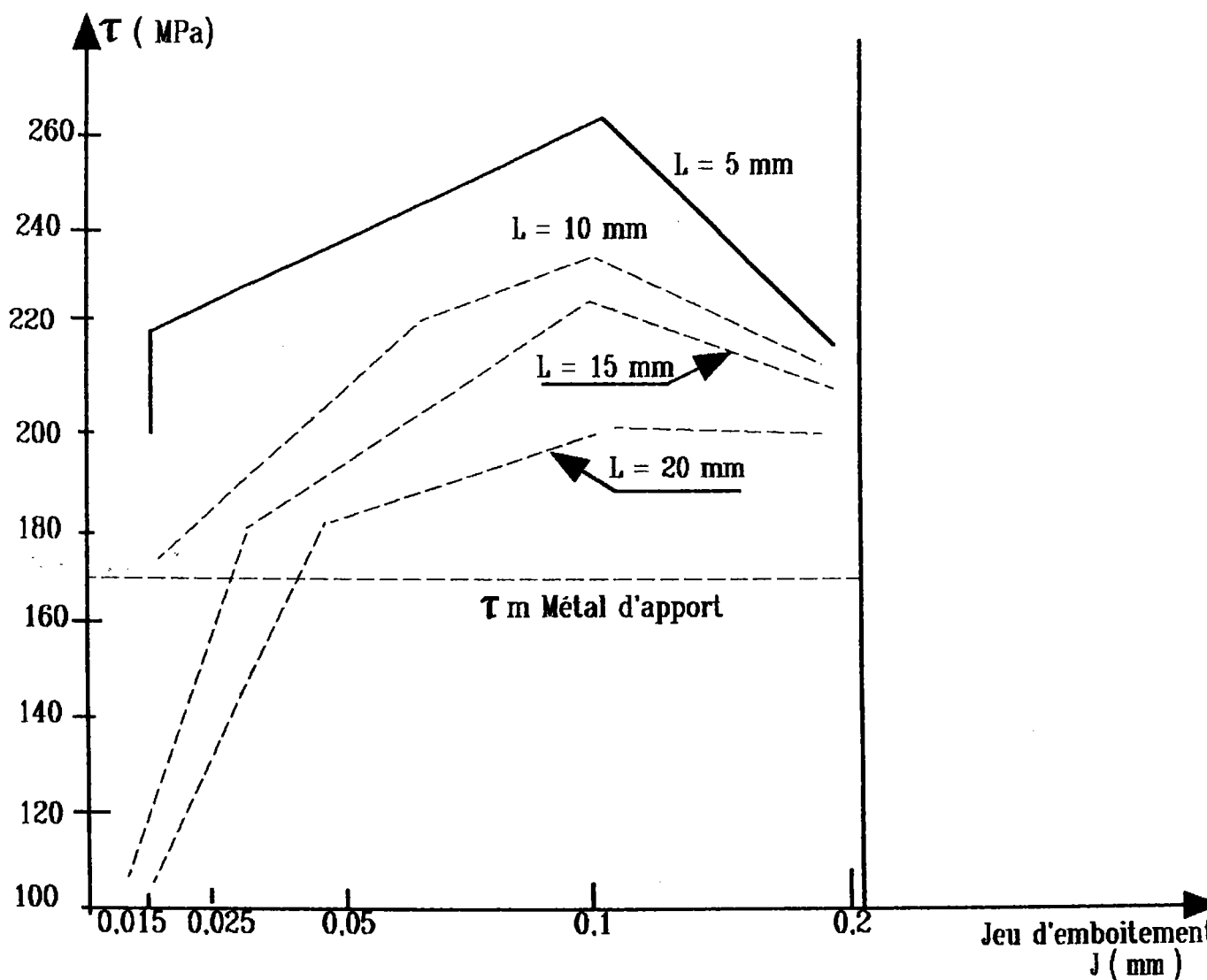


FIGURE 25

Evolution de la contrainte de rupture pour une sollicitation en cisaillement en fonction du jeu d'assemblage ( $J$ ) pour différentes longueurs de recouvrement ( $L$ ) /47/.

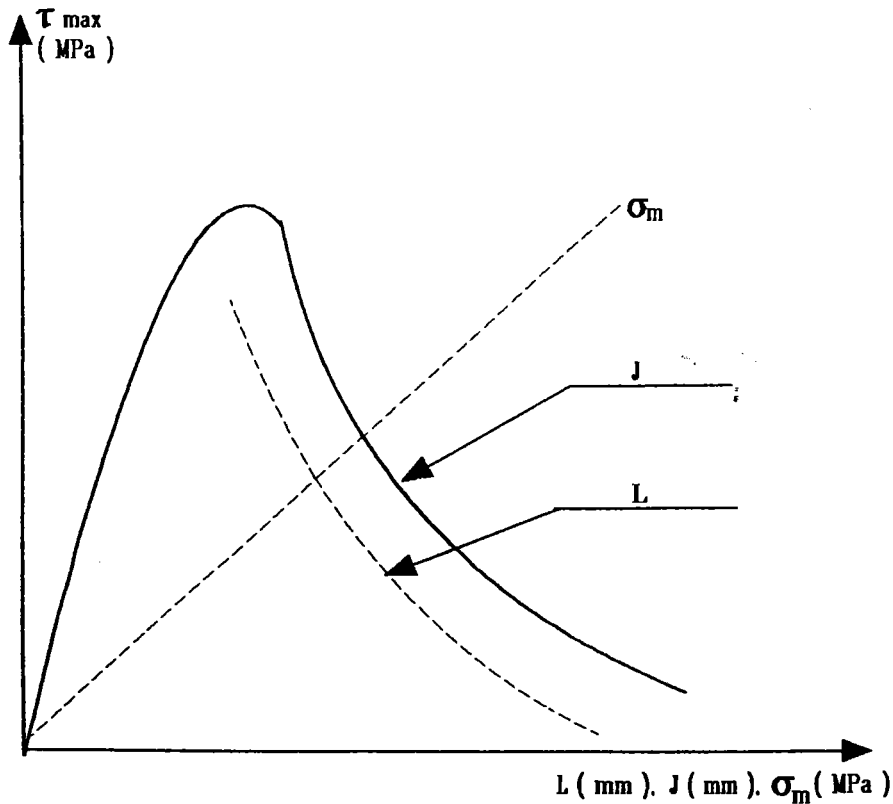


FIGURE 26

Diagramme général montrant la relation entre la contrainte de rupture pour une sollicitation en cisaillement ( $\tau_{\max}$ ) du joint brasé et le jeu d'emboîtement  $J$ , la longueur de recouvrement ( $L$ ), la contrainte de rupture du métal de base ( $\sigma_{\max}$ ) /47/.

## II. 2. Brasage diffusion.

Cette technique d'assemblage est définie comme étant une opération de brasage, de deux alliages dissemblables, régie par les mécanismes de diffusion à l'état solide et à l'état liquide. Ce phénomène se caractérise par le fait qu'il se forme lors du chauffage, à l'interface du couple hétérogène, une phase liquide pour une température inférieure à la température de fusion de l'alliage ayant le plus bas point de fusion. La phase liquide formée peut jouer le rôle du métal d'apport utilisé pour l'opération de brasage.

Ce phénomène peut aussi se produire en présence de métal d'apport pour une température inférieure au liquidus du métal d'apport. Ce procédé est utilisé pour effectuer l'assemblage d'alliages de titane /54/, des couples alliages d'aluminium / cuivre /55/, et d'autres couples hétérogènes d'alliages métalliques ou hybrides (brasage eutectique direct entre céramiques et alliages métalliques /56/).

### II.2.1. Mécanismes de fusion de l'interface.

Ceux - ci se produisent pour des couples d'alliages métalliques formant entre eux des phases (solutions solides ou des constituants eutectique) pour lesquels le point de fusion est inférieur à celui des matériaux de base.

Le processus de fusion à l'interface s'effectue en deux étapes. Si on considère un couple de deux métaux pouvant former des alliages définis par un diagramme binaire d'équilibre de phases présentant un eutectique (figure n° 27)

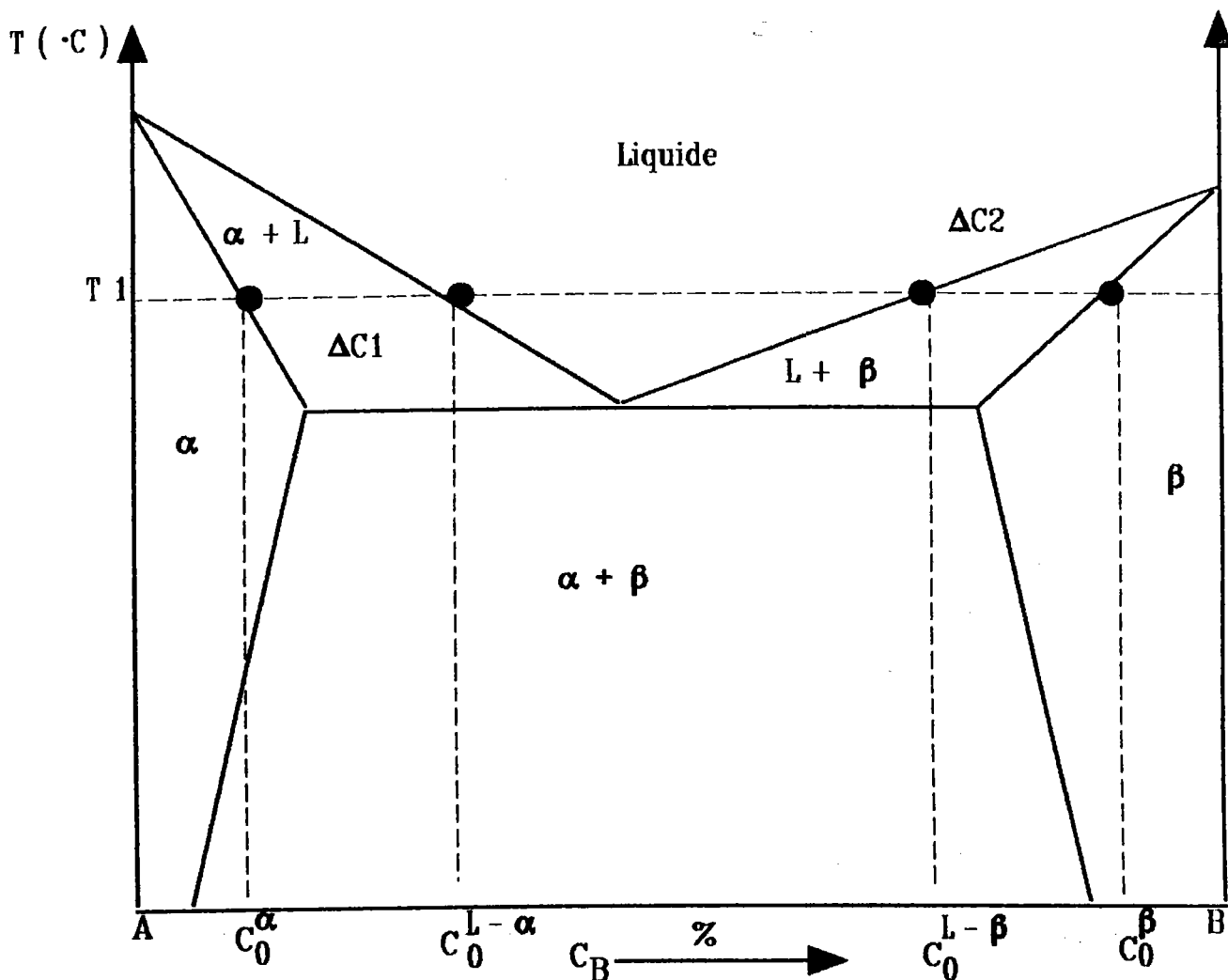


FIGURE 27

Diagramme binaire d'équilibre de phase eutectique.

Il se forme dans une première phase, du fait de la diffusion des atomes A dans B et B dans A à l'interface, des solutions solides dont le point de fusion est faible par rapport à celui des métaux de base. Dans une seconde étape, il y a apparition et développement de la phase liquide (dissolution). L'interaction de la diffusion à l'interface des deux surfaces en contact provoque la formation de couches minces (10 Å environ de la solution solide ayant des compositions chimiques proches de  $C_0^{L-\beta}$  et  $C_0^{L-\alpha}$  (figure n° 28)). Elles forment simultanément un film liquide sur toute la surface de contact.

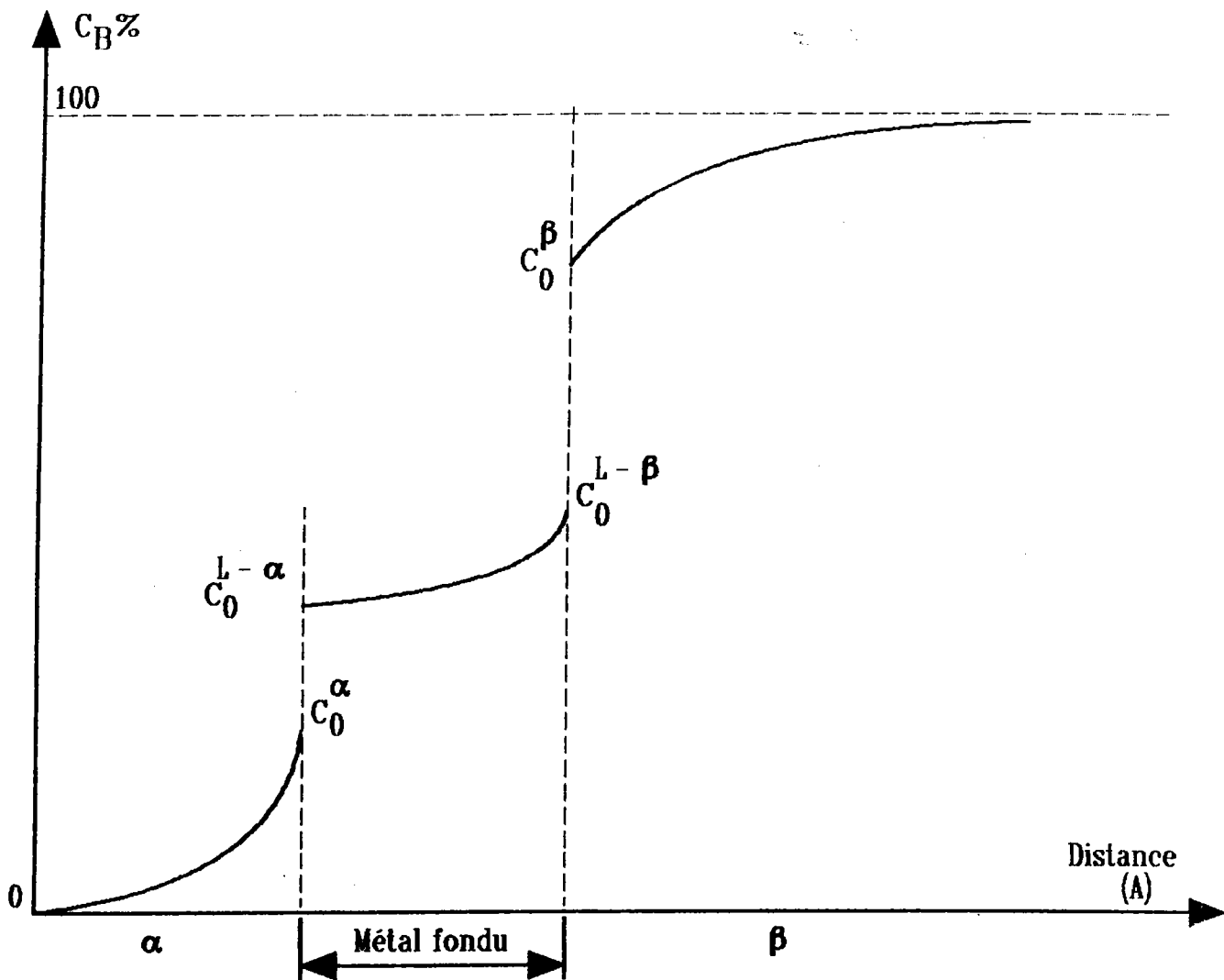


FIGURE 28

Profil de concentration des phases liquides et solides lors de la fusion à l'interface.

En considérant la théorie de transformation des phases contrôlée par les mécanismes de diffusion, si la liaison s'effectue à la température  $T_1$  (figure n° 26), la fusion sera amorcée dès que les solutions solides atteignent la concentration  $C_0^\alpha$  et  $C_0^\beta$ . La fusion de celles-ci se produit par formation de germes de phase liquide et croissance de ceux-ci à la surface de contact jusqu'à ce que la couche de liquide soit continue sur cette surface.

Une méthode analytique est proposée par H. MIRKIN /47/ pour déterminer la cinétique de transformation de phases en volume lors de la fusion. L'expression donne la relation entre le temps de contact, la surface totale de liaison ( $S_t$ ) des alliages participant à la fusion :

$$\frac{S_t}{S_0} = 1 - \exp. \left( -\frac{nIv^2t^3}{3} \right) \quad (143)$$

$S_0$  : surface initiale de contact.

$v$  : vitesse linéaire de fusion à l'interface au niveau du plan de contact.

$n$  : vitesse de formation des germes de phase liquide.

$t$  : temps de contact.

En général, on considère  $S_t / S_0 = 0,9$  en première approximation, en négligeant les paramètres d'interface qui influencent les processus de propagation de la fusion sur toute la surface (rugosité des surfaces, cinétique de réaction, contrainte appliquée...). La vitesse de croissance de la phase liquide dans une direction normale à la surface de contact, si on considère que le processus est régi par les phénomènes de diffusion en phase liquide, peut être reliée à l'épaisseur de la couche liquide formée en fonction du temps. On considère que les concentrations des phases liquide et solide sont en équilibre à la température donnée ( $T_1$  : température de brasage diffusion).

$$h^2 = 2Dt \frac{(C_0L^{-\beta} - C_0L^{-\alpha})(\Delta C_1 + \Delta C_2)}{\Delta C_1 \Delta C_2} \quad (144)$$

$C_0L^{-\beta}$  ;  $C_0L^{-\alpha}$  : compositions d'équilibre de la phase liquide à l'interface avec les phases solides.

$\Delta C_1, \Delta C_2$  : différence entre les concentrations limites donnée par la limite de solubilité de la phase solide et liquide.

$D$  : coefficient de diffusion à l'état liquide.

Lors de l'évolution de la couche du métal liquide, l'interface liquide / solide se déplace vers la phase solide (dissolution du métal de base par le métal d'apport liquide). Le déplacement de cette interface s'effectue avec une vitesse ( $v$ ) dont la solution est donnée par la seconde équation de FICK :

$$C_{(x,t)} = \frac{C_0^s}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right] + \exp. \left[ -\frac{Vx}{D} \right] 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} \quad (145)$$

Des études sur la cinétique de fusion à l'interface des substrats /47/ pour le système titane - nickel montrent que les points expérimentaux vérifient la loi parabolique déterminant l'épaisseur de la couche liquide formée en fonction du temps et du coefficient de diffusion (figure n° 29).

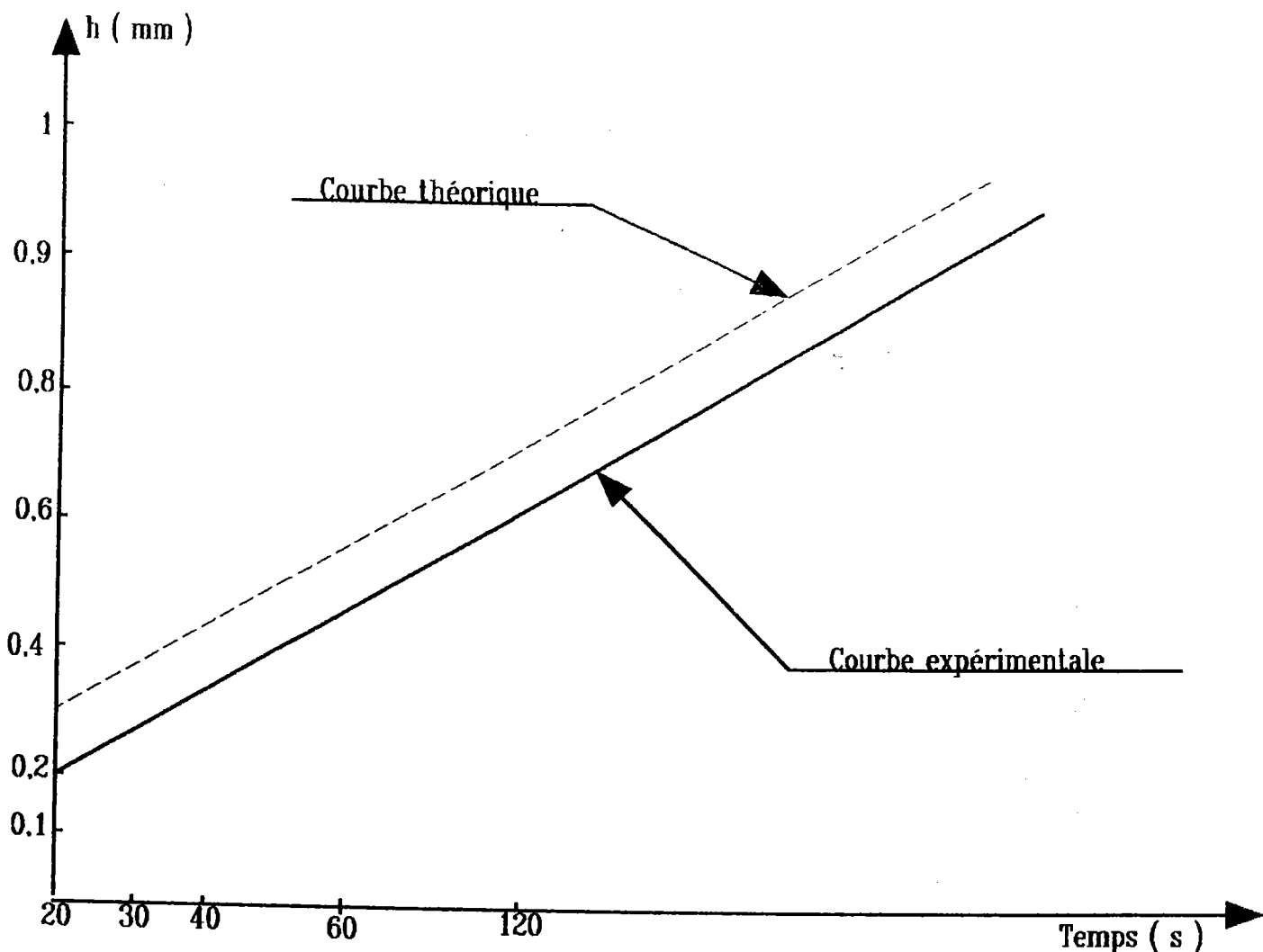


FIGURE 29

Courbe de la vitesse de croissance de l'épaisseur (h) de la phase liquide lors de la fusion à l'interface titane - nickel /47/.

### II.2.2. Solidification de l'interface liquide à la température de brasage diffusion.

La solidification de la couche liquide située à l'interface des deux métaux de base s'effectue de façon isotherme. C'est une caractéristique du brasage diffusion. Le procédé de brasage diffusion se distingue des autres méthodes de brasage par le fait qu'il est exécuté dans des conditions qui assurent la solidification de la couche liquide d'interface à la température de brasage.

La solidification intervient à la suite des processus et des transformations de phase qui se développent dans le système constitué par le métal de base et la couche liquide d'interface du métal d'apport. Ces phénomènes aboutissent à une composition chimique des phases telle que le système possède un terme d'énergie libre minimum.

On pose l'hypothèse que le brasage diffusion s'effectue entre deux métaux de base rigoureusement purs à l'état initial, et qu'ils sont susceptibles de former une solution solide illimitée selon le diagramme d'équilibre de phase figure n°



27. On suppose que la répartition des masses dans la zone d'interface et d'interaction liquide / solide (épaisseur du métal de base et de la couche formant le métal d'apport) correspond à celle de l'alliage de concentration  $C$  en métal B. L'énergie libre  $\Delta G$  du système est déterminée par le point situé sur la droite qui relie les deux énergies initiales  $\Delta G_1^L$  et  $\Delta G_1^S$  sur les courbes donnant la variation d'énergie libre du système en fonction de la concentration en atomes de B. La valeur d'énergie  $\Delta G_1^C$  est supérieure à celle de la solution solide  $\Delta G_k^S$  formée pour une même concentration ( $C$ ), (figure n° 30). Ceci détermine le passage du domaine biphasé solide / liquide à l'état d'une solution solide monophasée pour le système. La phase liquide de concentration  $C_0^L$  et la phase solide de concentration  $C_0^S$  ne peuvent se trouver en équilibre stable que si l'alliage initial possède une concentration en atome B se situant dans l'intervalle  $C_0^L - C_0^S$  (domaine biphasé) et à condition que le système possède une énergie libre minimale pour cette concentration (points se situant sur la tangente commune aux courbes de variation d'énergie libre des phases solides et liquides en fonction de la concentration en atomes B pour une température donnée). L'analyse des interactions métal de base / métal d'apport liquide, dans le contexte du brasage diffusion, impose de poser plusieurs principes régissant les mécanismes mis en jeu (les transformations de phases et la cinétique des transformations sont déterminées par la diffusion).

- A l'interface des phases (solide / liquide), il y a conservation de composition chimique des phases en équilibre (liquidus / solidus du diagramme d'équilibre des phases pour le système métal de base / métal d'apport).

- La transformation d'une phase en une autre s'effectue à l'interface.

- Les couches sous-jacentes ne participent pas à la transformation (elles peuvent influencer la cinétique et l'orientation du fait des relations épitaxiales). Ces couches perturbent les compositions d'équilibre des phases à l'interface dans la mesure où elles sont le siège de processus de diffusion. Le système réagit par un déplacement de l'interface entre phases, du côté de celle dans laquelle l'importance du mécanisme de transfert de masse (variation de volume) est le plus faible. La cinétique de diffusion, donc de transfert, étant plus importante dans les métaux liquides que dans les solides, c'est la dissolution du métal de base dans le métal d'apport qui dominera ce stade initial du brasage diffusion. La dissolution s'arrête lorsque la composition de l'alliage formé à l'interface dans tout son volume est égale à la composition d'équilibre  $C_0^L$ . Lorsque la concentration moyenne de la phase liquide reste constante, c'est la diffusion du métal d'apport dans le métal de base qui est prédominante. De ce fait, la concentration de la solution solide à l'interface entre les phases doit être inférieure à la concentration  $C_0^S$ . Le rétablissement des concentrations d'équilibre à l'interface amène la dissolution dans la couche superficielle du métal de base d'une masse supplémentaire de métal d'apport. Ceci explique que la couche limite du liquide soit saturée par rapport au métal de base et se solidifie en donnant naissance à une solution solide de concentration  $C_0^S$ . Ce mécanisme de solidifications successives du liquide aboutit, en fonction du temps de maintien à la température ( $T_B$ ) à la disparition totale de celui-ci.

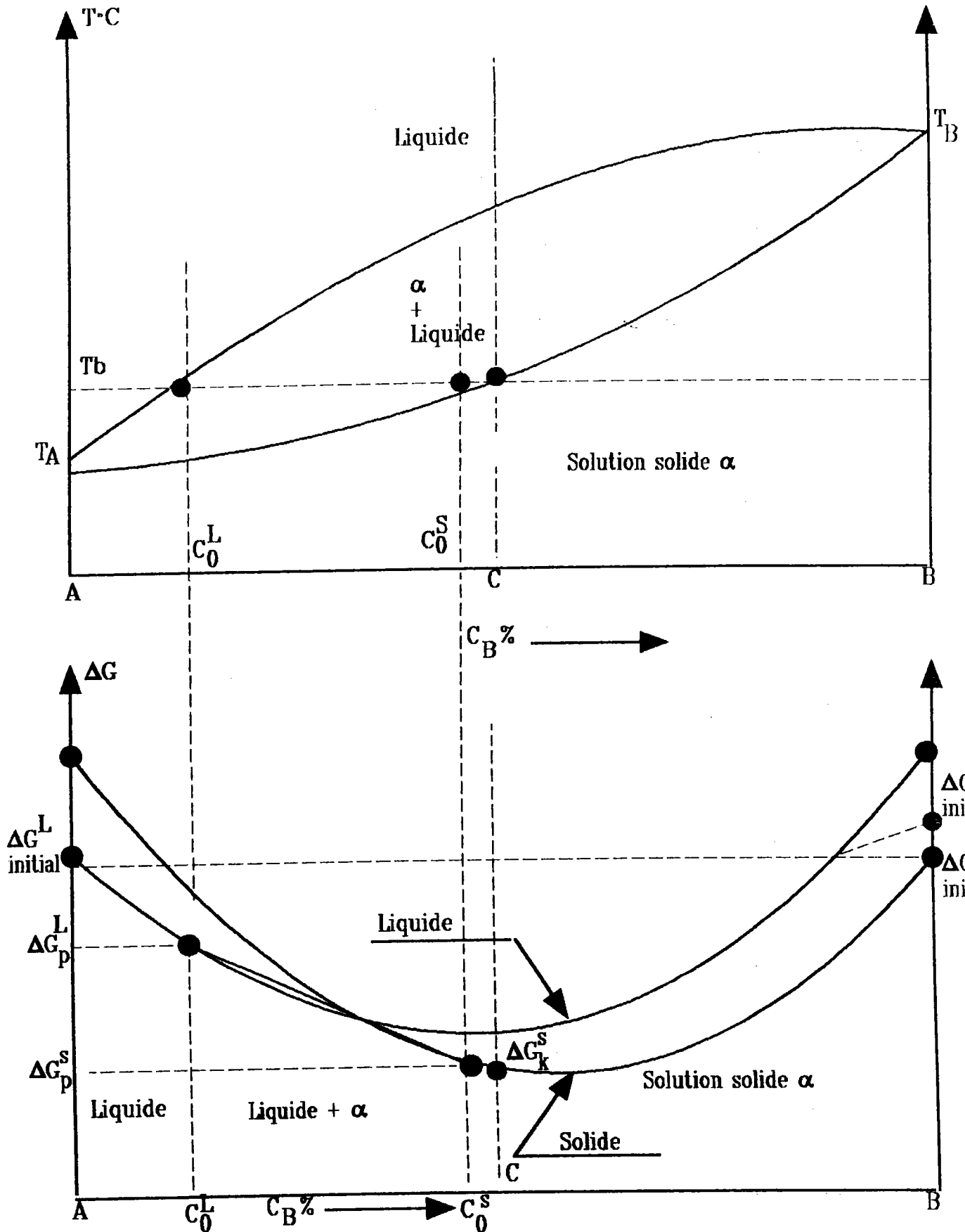


FIGURE 30

Schémas relatifs aux diagrammes d'équilibre des phases et d'enthalpie lors de l'interaction liquide / solide pendant le brasage diffusion.

La répartition de la concentration d'atomes du métal d'apport est présentée (figure n° 31) /47/.

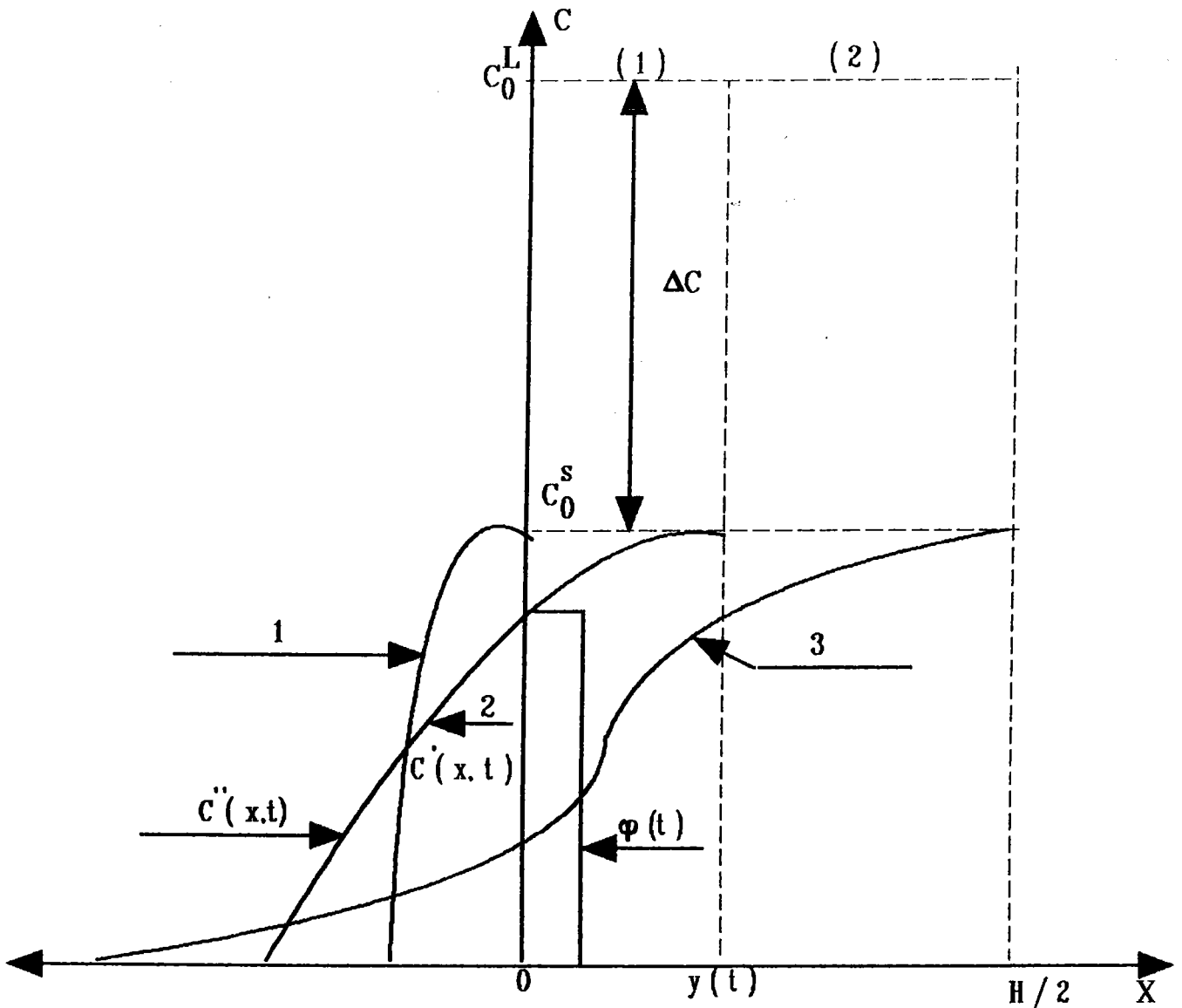


FIGURE 31

**Courbes types**  
représentant le profil de concentration des atomes du métal d'apport dans la largeur de la zone d'interaction pendant le brasage diffusion /47/.

- La courbe 1 est spécifique à la situation qui se présente au moment où la dissolution du métal de base dans le métal d'apport s'arrête.
- La courbe 2 est relative au processus de brasage par diffusion.
- La courbe 3 est représentative du profil de concentration dans la zone de liaison au moment où le brasage diffusion s'achève.

Le processus de solidification, de la couche liquide située à l'interface du métal de base, est régi par les mécanismes de diffusion des atomes du métal d'apport dans le métal de base. Si on considère un système à deux constituants métal de base (métal pur) et métal d'apport pur, ceux-ci ne forment pas de composés définis ou intermétalliques à la température de brasage et que l'on pose les conditions (le paramètre température de brasage étant constant) suivantes :

- Le coefficient de diffusion ne varie pas avec la concentration.
- La diffusion s'effectue en volume.
- Le front de solidification est plan.
- La masse volumique des phases solides et liquides est identique (il n'existe pas de phénomène de liquation).

La variation de concentration des atomes du métal d'apport dans l'épaisseur de la zone de cristallisation formée ( $0 < x < y(t)$ ) peut s'exprimer par le système de deux équations différentielles.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (146)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = \frac{D}{\Delta C} \left[ \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=y(t)} \quad (147)$$

Ce système admet pour conditions initiales et conditions limites :

$$x = 0, \quad t = 0$$

La concentration des atomes de métal d'apport diffusant étant :

$$C(0,0) = C_0^s.$$

A l'interface mobile solide / liquide, la concentration d'atomes du métal d'apport se situant dans la phase solide est à tout instant :

$$C[(y,t), t] = C_0^s$$

$C_0^s$  : solubilité en masse % du métal d'apport dans le métal de base à la température de brasage.

$y(t)$  : position de l'interface à l'instant (t).

La résolution du système d'équations différentielles /47/ fait apparaître un coefficient sans dimension (analogie au champ thermique lors de la solidification d'une pièce moulée).

$$y(t) = \beta \sqrt{Dt}$$

$$\beta = \beta_0 - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{D^{2k} \beta^{2k+2}}{2^{k+1}} \left( \frac{\beta}{(2K+2)!!} + \frac{2}{\sqrt{\pi} (2K+1)!!} \right) \quad (148)$$

$$\beta_0 = \frac{2 C_0^S}{\sqrt{\pi} \Delta C} \quad (149)$$

$\Delta C$  : intervalle de concentration en masse % entre le liquidus et le solidus du diagramme d'équilibre métal de base / métal d'apport à la température de brasage.

En prenant en compte, par approximation uniquement, le premier terme de l'expression permettant de déterminer le coefficient  $\beta$ , ce coefficient peut être calculé par la relation :

$$\beta = \beta_0 - \frac{\beta^3}{4} \frac{\beta^2}{\sqrt{\pi}} \quad (150)$$

La figure n° 32 représente le diagramme permettant de calculer  $\beta$  /47/ en fonction du rapport  $C_0^S / \Delta C$  donné par le diagramme d'équilibre à la température de brasage.

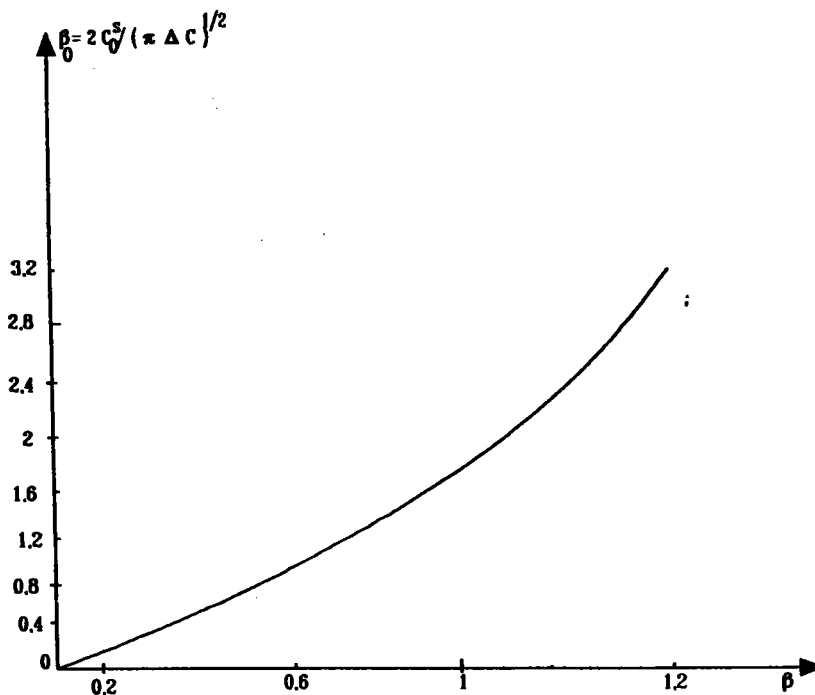


FIGURE 32

Diagramme  $\beta_0 = f(\beta)$  /47/.

Le temps nécessaire pour atteindre la fin des mécanismes de brasage diffusion, pour une température donnée, en fonction de l'épaisseur (h) de la couche liquide située à l'interface du métal de base peut se déterminer en fonction du coefficient de diffusion (D) des atomes de métal d'apport dans le métal de base, de la température de brasage, de la concentration  $C_0^S$  et de  $\Delta C$ , ou en utilisant le coefficient  $\beta$ .

$$t = \frac{h^2}{4 \beta^2 D} \quad (151)$$

La durée du brasage diffusion dépend des paramètres :

- Rapport  $C_0^S / \Delta C$  à la température de brasage, défini par le diagramme d'équilibre de phases métal de base / métal d'apport.
- Coefficient de diffusion des éléments dissous dans le métal de base.
- Largeur de la zone liquide dans le joint.

Le temps de diffusion peut être diminué, en réduisant l'épaisseur de la couche liquide (h) par l'application d'une pression statique pendant l'opération de brasage diffusion (diminution de la valeur de h).

### II.3. Le soudage diffusion.

Ce procédé d'assemblage consiste à former un joint soudé entre deux matériaux (alliages métalliques homogènes, alliages métalliques hétérogènes, couples hybrides du type céramique / alliage métallique) en appliquant une contrainte au niveau du plan de liaison, à une température comprise entre 0,5 - 0,9  $T_f$  ( $T_f$  est la température de fusion du matériau possédant le plus faible point de fusion pour le couple formé). La contrainte appliquée peut être uniaxiale ou isostatique. L'effet de la température (agitation thermique des atomes, fluage de l'interface, migration des lacunes, rupture du film d'oxyde superficiel généré par la dilatation du substrat ...) peut être assisté par l'effet vibratoire issu d'ondes ultrasoniques /58/.

Les mécanismes fondamentaux du soudage diffusion ne mettent pas en jeu la fusion locale de l'interface de jonction. La liaison s'effectue à l'état solide. Ceci implique l'existence de la formation de solutions solides, composés définis ou intermétalliques au niveau du diagramme d'équilibre des phases des matériaux constituant un couple hétérogène ou hybride. L'absence de transformation liquide -> solide à l'interface de liaison est bénéfique à la qualité métallurgique du joint (absence de retassures, soufflures).

Il existe plusieurs technologies d'assemblage à l'état solide :

- Soudage par déformation.
  - Colaminage.
  - Extrusion.
  - Friction.
  - Explosion.
- Soudage par diffusion.
  - Pressage uniaxial.
  - Compaction isostatique.
- Thermocompression.

Ces méthodes possèdent un point commun entre elles dans la mesure où les mécanismes de diffusion sont mis en jeu. Mais elles se distinguent l'une par rapport à l'autre de par les paramètres contrainte - température - temps utilisés lors de l'opération d'assemblage en fonction de la méthode utilisée.

A titre de comparaison, le tableau IV présente des paramètres pour les différents procédés d'assemblage à l'état solide cités /59/.

Procédé / Paramètre	Temps			Température		Pression de déformation
	< sec	min	h	0,5 T <sub>f</sub>	T <sub>f</sub>	
<u>Soudage par déformation</u> colaminage extrusion friction explosion						> $\sigma_e$  > $\sigma_e$ du niveau du joint
<u>Soudage par diffusion</u> pressage uniaxial						< 20 MPa  200 MPa
<u>Thermocompression</u> (pressage uniaxial)						20 à 150 MPa

TABLEAU IV

Paramètres de différents procédés d'assemblage à l'état solide /59/.

### 11.3.1. Mécanismes physiques du soudage diffusion.

Le processus essentiel du soudage est le transport d'un flux d'atomes, la création et migration d'un flux de lacunes à l'interface de liaison (diffusion par mécanisme lacunaire). Toutefois, avant que les régimes transitoire et permanent de la diffusion s'établissent, les phénomènes d'adhésion des solides à haute température (contact physique, fluage des défauts de surface, formation d'une liaison métallique) génèrent une liaison primaire des matériaux et créent l'interface de diffusion. Celle-ci se déplace ultérieurement du fait des mécanismes de diffusion lors de la formation du joint soudé. Le soudage diffusion, pour des couples d'alliages métalliques homogènes ou hétérogènes, peut être caractérisé par la relation :

$$dm = \frac{-D (c / x)}{A dt} \quad (152)$$

$dm$  : masse de métal transporté dans la section plane perpendiculaire à la direction de diffusion.

$c / x$  : le gradient de concentration dans cette section.

$D$  : le coefficient de diffusion de l'alliage considéré.

$A$  : la surface de contact.

Les différentes étapes de la formation du joint soudé peuvent se représenter selon la courbe  $\sigma = f(t)$  (figure n° 33) ( $\sigma$ ) étant la contrainte de rupture du joint et ( $t$ ) le temps de soudage.

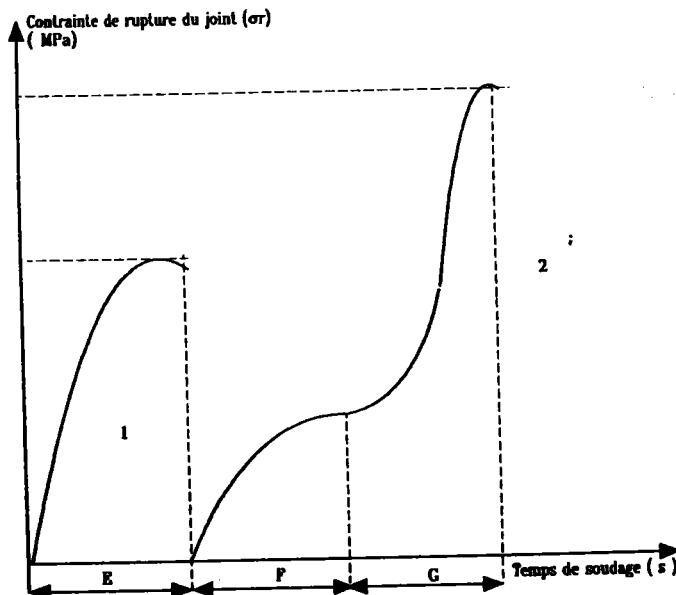


FIGURE 33

Représentation schématique de l'évolution de la résistance mécanique du joint soudé formé à l'état solide en fonction du temps de soudage /60/.



La courbe 1 correspond à la période du contact physique des interfaces et au début de la formation de la liaison métallique. La courbe 2 est caractéristique de la formation du joint soudé par la consolidation de la liaison métallique (période E), de la diffusion à l'interface des solides (période F) et aux phénomènes de relaxation des contraintes internes et de recristallisation (période G). Le contact physique se réalise plus ou moins rapidement en fonction de la capacité de déformation des alliages métalliques en présence. La déformation de l'interface peut être élastique, plastique en fonction de la température, de la contrainte appliquée et de la loi de comportement mécanique des matériaux. La déformation de l'interface s'effectue par fluage. La vitesse de fluage est fonction de la température et de la contrainte appliquée. Ce fluage étant microscopique, il s'effectue à une vitesse plus importante par rapport au fluage du métal de base. La déformation des substrats pendant la réalisation du soudage en fonction du temps est représentée par la courbe  $\epsilon = f(t)$  /61/ figure n° 34.

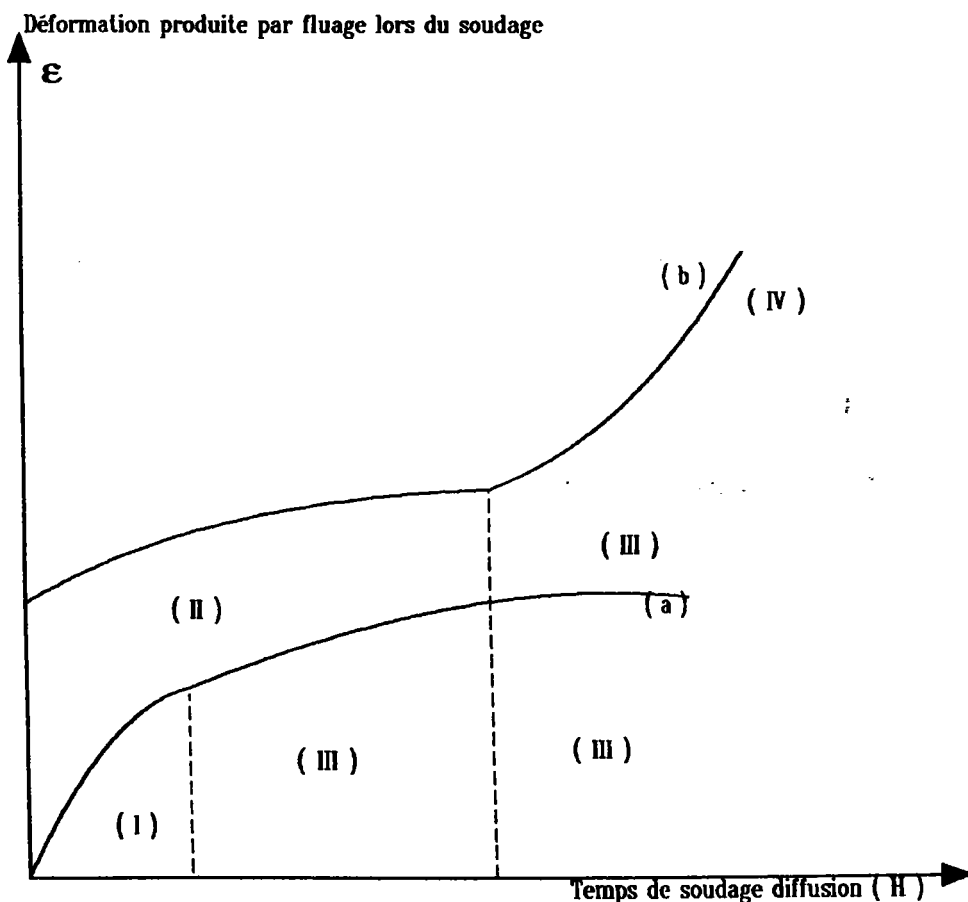


FIGURE 34

Schéma de l'évolution de la déformation à l'interface en fonction du temps lors du soudage diffusion /61/.

La rugosité des surfaces de contact influence la vitesse à laquelle peut se réaliser le contact physique sous l'effet d'une contrainte et d'une température définies. Le contact physique est considéré comme étant achevé lorsque sous l'effet d'une contrainte appliquée ( $\sigma$ ) une température ( $T$ ) les aspérités de surface disparaissent. Ces aspérités définissent la rugosité des surfaces ( $R_a$ ,  $R_m$ ,  $R_p$ ) qui est obtenue lors de l'usinage ou de la préparation de la surface. La rugosité varie en fonction de la nature du matériau et des conditions d'usinage ou de préparation. Il existe des méthodes de mesure de la rugosité de surface (palpeur électronique ou laser) /62 à 68/ permettant d'analyser la profondeur et l'amplitude des défauts géométriques de surface). On considère la déformation d'un pic caractérisant un défaut géométrique de surface selon le schéma (figure n° 35).

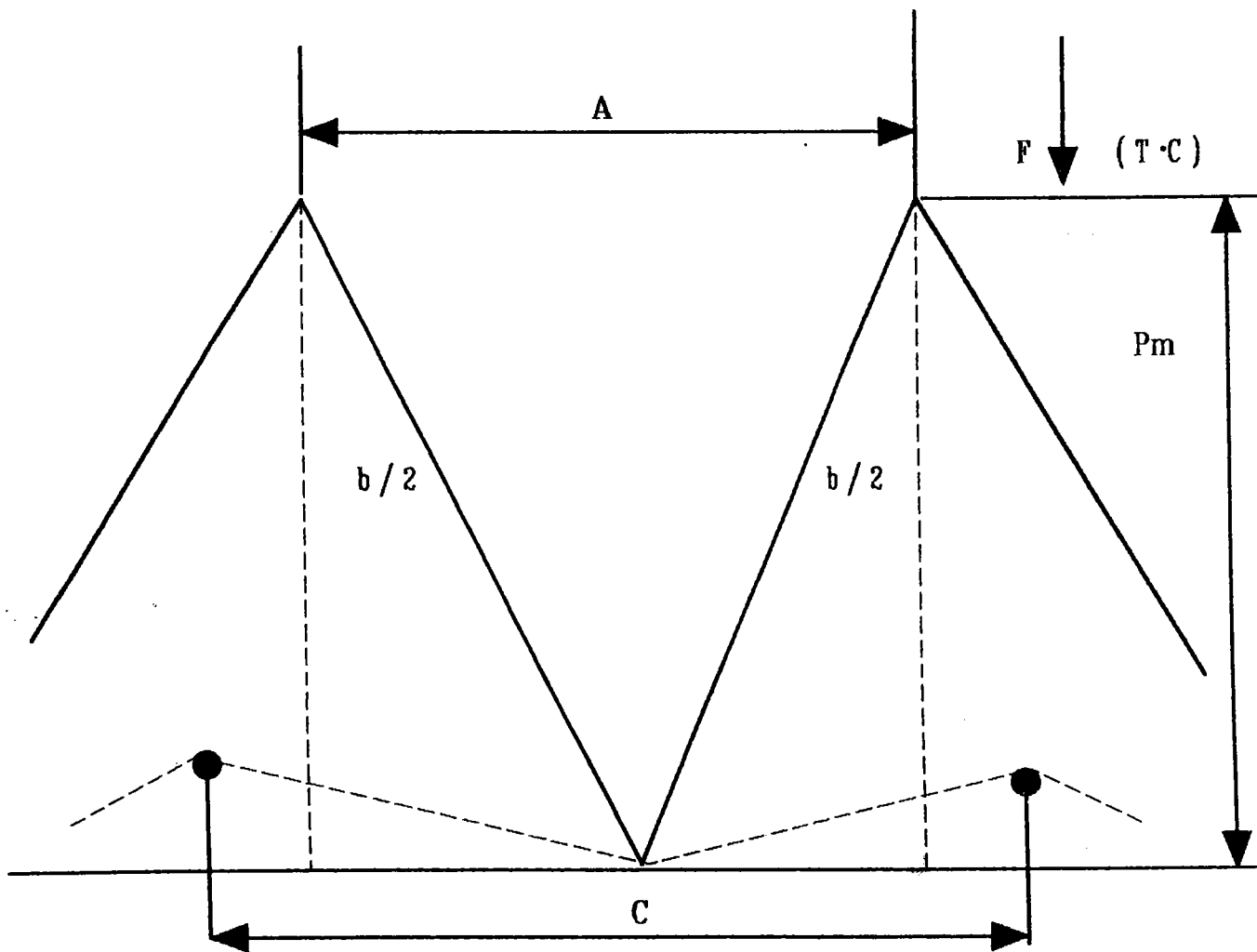


FIGURE 35

Schéma représentant un défaut géométrique de surface.

- (A) : longueur de la base du pic triangulaire.
- $b/2$  : longueur des côtés du triangle considéré.
- $P_m$  : profondeur maximum du défaut déterminant la rugosité maximum.
- $c$  : distance entre deux pics après déformation.

Pour des températures supérieures à la température ( $T_R$ ) de recristallisation primaire, la vitesse de fluage  $d\varepsilon / dt$  s'exprime :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K D f(\sigma) \quad \text{avec } D = D_0 \exp. - \frac{E_A}{RT} \quad (153)$$

Si la contrainte appliquée n'est pas trop importante :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k \sigma^n \quad (n = 5 \text{ en général}) \quad (154)$$

La vitesse de fluage à  $T > T_R$  pour une contrainte moyenne appliquée est donnée par la relation :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \sigma^n D_0 \exp. - \frac{E_A}{RT} \quad (155)$$

$\sigma$  : contrainte appliquée.

$D_0$  : facteur de fréquence de saut réussi lors de la diffusion.

$E_A$  : énergie d'activation du processus de diffusion.

$T$  : température à laquelle se produit le fluage.

$R$  : constante des gaz parfaits.

Pour une contrainte constante, la vitesse de fluage ne dépend uniquement que de la température, elle s'exprime selon une loi analogue à la loi d'ARRHENIUS.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k \exp. - \frac{Q_c}{RT} \quad (156)$$

$Q_c$  : énergie d'activation de fluage, elle est propre au mécanisme de fluage mis en jeu.

$k$  : constante pour une valeur de contrainte ( $\sigma$ ) et un allongement ( $\varepsilon$ ) donnés.

Si on considère la vitesse de fluage d'un pic triangulaire représentant un défaut de surface.

$$V = \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad \text{avec } \varepsilon = \frac{C - A}{A}; \quad V = \frac{C - A}{At} \quad (157)$$

$t$  : temps de fluage du pic.

Le déplacement du pic lors de la déformation par fluage s'exprime :

$$\left(\frac{C}{2}\right)^2 = \frac{P_m^2}{4} + \left(\frac{A}{2}\right)^2 \quad (158)$$

Si on définit le coefficient caractéristique de la surface  $\alpha = A / P_m$  :

$$\left(\frac{C}{2}\right)^2 = \frac{P_m^2}{4} (\alpha^2 + 1) \quad (159)$$

$$C = P_m (\alpha^2 + 1)^{1/2} \quad (160)$$

La déformation du pic est définie par la relation :

$$\varepsilon = \frac{C - A}{A} = \frac{(\alpha^2 + 1)^{1/2}}{\alpha} - 1 \quad (161)$$

$$\text{Si } \alpha \gg 1 ; \quad \frac{(\alpha^2 + 1)^{1/2}}{\alpha} \sim 1 + \frac{1}{2\alpha^2}$$

D'où :

$$\frac{C - A}{A} = \frac{1}{2\alpha^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{P_m}{A}\right)^2 = \Delta$$

Le temps nécessaire à la réalisation du contact physique est lié à la rugosité de la surface en considérant les équations (155) et (157).

$$t = \frac{1}{2} \left(\frac{P_m}{A}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sigma^n D_0} \exp. - \frac{E_A}{RT} \quad (162)$$

La durée nécessaire à la réalisation du contact physique peut être de quelques minutes en fonction du couple soudé, de la rugosité des surfaces /61/.

Après cette étape, les phénomènes de diffusion peuvent s'établir efficacement. Sous l'influence de la contrainte et de la température, les phénomènes de déplacement des dislocations et des lacunes sont activés, ce qui catalyse la diffusion à l'interface du plan de joint. Si la diffusion est contrôlée par mécanisme lacunaire, l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température peut s'écrire :

$$D = D_0 \exp. - \left(\frac{E_F + E_m}{RT}\right) \quad (163)$$

$E_F$  : énergie d'activation de formation des lacunes.

$E_m$  : énergie d'activation de migration des lacunes.

La recristallisation peut intervenir dans le processus de la formation du joint soudé. L'augmentation de la densité de dislocations favorise les phénomènes de diffusion et de recristallisation (croissance de la densité de germes potentiels pouvant donner naissance à des cristallites).

En considérant les mécanismes de la formation du joint soudé par la technique de soudage diffusion, les caractéristiques des alliages métalliques à prendre en compte et le choix de la configuration du couple d'assemblage permettant l'optimisation des paramètres sont :

1) Le diagramme d'équilibre de phases pour le couple considéré. Si un dépôt métallique est interposé entre les deux surfaces formant le plan de joint (catalyseur de diffusion), il faut analyser les diagrammes d'équilibre de phase pour chacune des interfaces formées entre les métaux de base et le dépôt.

2) Les propriétés physico - chimiques de matériaux à souder :

2-a) Les températures de transformation de phases. En effet, certains métaux ou alliages comme le molybdène, le tungstène, le zirconium et alliages, le titane et alliages, peuvent recristalliser très facilement dans le domaine de la recristallisation secondaire (grossissement du grain) du fait d'un séjour prolongé à une température élevée ou d'une transformation de phase /69/. Ceci fragilise l'interface de liaison et les matériaux de base (augmentation de la densité de dislocations empilées aux joints de grains et de la ségrégation intergranulaire des impuretés ce qui diminue l'énergie de cohésion aux joints de grain).

2-b) Les coefficients d'autodiffusion ou d'hétérodiffusion des matériaux.

2-c) La solubilité des gaz dans les métaux de base ou des métalloïdes pouvant former des composés fragiles (oxydes, hydrures, nitrures...) et la stabilité des oxydes en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène (diagramme ELLINGHAM - RICHARDSON).

2-d) Coefficients de dilatation linéaires en fonction de la température.

2e) Module d'élasticité, module de cisaillement, limite élastique en fonction de la température pour chacun des métaux de base.

2-f) Résistance au fluage (loi de comportement mécanique en fonction de la contrainte appliquée et de la température).

2-g) La morphologie et orientations de la structure cristalline à l'interface de liaison.

### II.3.2. Paramètres et influence sur les caractéristiques des joints soudés.

Les variables intervenant dans le soudage diffusion sont :

a) La température et le temps.

Ces paramètres contrôlent les mécanismes, la cinétique de diffusion et les transformations de phases qui sont prévues d'un point de vue thermodynamique.

Le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant augmente lorsque la température croît. Le gradient de concentration en soluté à l'interface de diffusion est défini par la loi de FICK. Si on considère la diffusion unidirectionnelle :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (164)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (165)$$

La concentration du soluté à l'interface de diffusion est déterminée par la solution aux équations différentielles de FICK en considérant le coefficient de diffusion (D) constant en fonction de la concentration.

$$C = \frac{C_0}{2} \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2} \sqrt{Dt} e^{-u} \right] \quad (166)$$

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2} \sqrt{Dt} e^{-u} du = \operatorname{erf} u \quad \text{d'où : } c = \frac{C_0}{2} [1 - \operatorname{erf} u] \quad (167)$$

(C) est la concentration en soluté à la distance (x) de l'interface après un temps de diffusion (t) à la température (T).

Ces phénomènes étant thermoactivés, il est possible d'établir une relation d'équivalence entre le temps et la température de diffusion (relation de LARSON - MILLER  $P = T(c + \log t)$  ; T : température, t : temps). Si on considère les mécanismes de diffusion mis en jeu, le paramètre d'équivalence s'exprime :

$$P = T_1 = \left( \frac{1}{T} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{1}{t_1} \right)^{-1} \quad (168)$$

T : température de diffusion.

t : durée de diffusion.

t<sub>1</sub> : durée de diffusion de référence considérée égale à l'unité soit 1 heure.

R : constante des gaz parfaits.

E<sub>A</sub> : énergie d'activation qui est fonction de la nature du mécanisme de diffusion mis en jeu.

La dimension des grains de la structure micrographique dans la région de l'interface de diffusion influence la cinétique de diffusion, l'énergie d'interface et de déformation, l'énergie du système associé aux transformations allotropiques.

La largeur (S) de la zone de diffusion située à l'interface du couple est fonction du temps pour une température et une contrainte appliquées constantes.

$$S = k \sqrt{Dt}$$

S : largeur de la zone de diffusion.

D : coefficient de diffusion à la température de soudage.

t : temps de diffusion à la température de soudage.

k : constante.

Le déplacement de l'interface de diffusion est proportionnel à  $t^{1/2}$ .

#### b) La contrainte appliquée sur le plan de joint.

Celle - ci a pour but d'assurer un contact intime entre les deux surfaces à assembler en provoquant la déformation plastique des défauts géométriques caractérisés par la rugosité des surfaces. Si la contrainte appliquée est insuffisante, des petits espaces vides peuvent subsister, ce qui aura pour conséquence une diminution de la résistance mécanique du joint soudé. Une contrainte excessive provoque une déformation inacceptable par fluage des métaux de base. En général, la valeur de la contrainte appliquée n'excède pas 20 MPa. Elle est souvent comprise entre 1 MPa et 6 MPa. Par analogie entre le soudage diffusion et la densification par frittage sous contrainte, on peut établir une relation d'équivalence entre la contrainte et la température déterminant le degré d'établissement du contact atomique.

$$\frac{d \% \text{ contact}}{dt} = f (\% \text{ contact}, Ra, \sigma, \frac{\gamma}{RT}, \text{diffusion}).$$

#### c) Etat de surface.

La qualité physico - chimique des surfaces a une très grande importance (propreté, pollution par une couche d'oxyde, rugosité) /70/. Les paramètres mécaniques comme la planéité doivent être pris en compte.

#### d) La planéité.

Le positionnement des pièces doit être précis. Les contraintes appliquées étant faibles, les défauts de parallélisme ne pourront pas être corrigés.

#### e) La rugosité.

La microgéométrie des surfaces intervient dans le processus de contact physique des métaux de base. Il est parfois intéressant d'utiliser un matériau intermédiaire (lame intercalaire) positionné entre les deux surfaces à assembler. Cette lame possède alors des caractéristiques de déformation plastique plus importantes que les métaux de base. Ceci peut permettre l'obtention d'un meilleur contact physique et de parallélisme après soudage.

## **f) Les facteurs métallurgiques.**

Les caractéristiques mécaniques et la qualité du joint soudé vont aussi être reliées aux paramètres métallurgiques, comme la solubilité des alliages l'un dans l'autre en fonction de la température (lacune de miscibilité), la formation de composés intermétalliques et de composés définis [71].

Une différence importante des coefficients d'hétéro - diffusion entre les deux alliages à assembler peut provoquer des défauts à l'interface de diffusion par effet KIRKENDALL (formation de porosités). Ceci s'explique par le fait que le coefficient de diffusion des atomes du métal A dans le métal B est très supérieur au coefficient de diffusion des atomes du métal B dans le métal A. Les atomes A se déplaçant plus vite dans B que les atomes B dans A, il se crée un flux de lacunes dans le métal A qui reste en place, ce qui est matérialisé par des petites porosités à l'interface de jonction.

## **II.4. Résultats expérimentaux.**

Les différentes expérimentations réalisées ont pour but d'analyser le comportement des interfaces de liaisons hétérogènes effectuées entre des alliages métalliques selon les techniques de brasage sous vide, brasage diffusion et soudage diffusion. Ceci permettra d'évaluer les réactions pouvant se produire au niveau de l'interface métallique lors des assemblages entre des céramiques et des alliages métalliques effectués par brasage sous vide ou soudage diffusion.

### **II.4.1. Brasage sous vide d'alliages métalliques.**

Nous avons choisi de considérer deux natures d'alliage pour effectuer le brasage capillaire, les aciers, et un alliage d'aluminium (alliage 6061). Les aciers sont le plus souvent utilisés dans l'industrie mécanique, automobile et l'alliage d'aluminium 6061 dans l'industrie des échangeurs thermiques et électronique. Ils sont parfois assemblés avec une céramique par la technique de brasage sous vide.

#### **II.4.1.1. Brasage capillaire hétérogène entre aciers.**

Les métaux de base utilisés sont :

- Acier inoxydable martensitique de nuance Z30C13.
- Acier allié de nuance 35NCD16.

La composition chimique, les caractéristiques physiques et mécaniques des métaux de base sont présentés dans le tableau V.



Nuance	Composition chimique %								$\bar{\alpha}$ $10^{-6} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$	$R_e$ (MPa)	$R_m$ (Mpa)	A %
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mn				
Z30C13 +	0,3						13		(20 à 500 °C) 12	850	1000	14
35NCD16 *	0,3 0 à 0,3 7	0,3 0 à 0,6 0	0,10 à 0,40	≤ 0,030	≤ 0,025	3,7 à 4,2	1,6 à 2	0,3 à 0,5	(20 à 700°C) 13,6	850	1000	19

TABLEAU V

Composition et caractéristiques des métaux de base.

+ :  $R_e$ ,  $R_m$ , A % pour un état trempé à l'huile à 950°C - 1000°C et revenu à 600°C -  $Ac_1 = 810^\circ\text{C}$ ,  $Ac_3 = 880^\circ\text{C}$   
(origine : fournisseur AUBERT et DUVAL).

\* :  $R_e$ ,  $R_m$ , A % pour un état trempé à l'huile à 875°C et revenu à 650°C -  $Ac_1 = 670^\circ\text{C}$  -  $Ac_3 = 795^\circ\text{C}$   
(origine : fournisseur AUBERT et DUVAL).

Les métaux d'apport pouvant être utilisés pour effectuer le brasage sous vide capillaire de ces aciers sont des alliages base nickel BNi - 1a, BiNi - 2, BNi - 5, BNi - 7 [72]. Ils se présentent sous la forme de poudre possédant une granulométrie contrôlée [73], ou sont élaborés sous la forme d'alliages métalliques amorphes ce qui peut permettre pour certaines configurations de diminuer la contrainte appliquée pendant le cycle thermique de brasage [74].

Nous avons utilisé le métal d'apport BNi - 2 (selon la norme AWS). Il se présente sous la forme d'une poudre dont les particules ont une dimension de 150  $\mu\text{m}$ . Elle est mélangée à un liquide support (cément Nicrobraz) à base de polyglycol dont la viscosité est de l'ordre de 1200 à 1600 centipoises. La viscosité de mélange (cément + poudre) doit permettre de déposer le métal d'apport sur le plan de joint avec une bonne homogénéité et une densité de particules de métal d'apport suffisante. Le cément s'élimine lors du cycle thermique de brasage à une température comprise entre 260 à 315°C. La poudre coalescée par le cément reste en place au niveau du plan de joint. Il n'y a pas de

pollution des interfaces et de l'atmosphère dans le four de brasage du fait de cette volatilisation. La composition chimique du métal d'apport et les températures de transformation (solidus - liquidus) sont consignées dans le Tableau VI.

Composition chimique %						Intervalles de solidification		Intervalle de la température de brasage (°C) T <sub>B</sub>
C	Fe	Ni	Cr	B	Si	Solidus (°C)	Liquidus (°C)	
≤ 0,06	3	B	7	2,9	4,5	970	1000	1010 - 1175 T <sub>B</sub> moyenne 1040

**TABLEAU VI**

Composition chimique et intervalle de solidification du métal d'apport BNi - 2 (fournisseur WALL COLMONOY - Référence Microbraz L.M.).

#### II.4.1.1.1. Conditions expérimentales.

##### a) Matériel utilisé.

Le matériel mis en oeuvre est un four sous vide à parois froides dont les caractéristiques sont :

- Résistor en graphite.
- Température maximale d'utilisation : 1300°C.
- Pression limite dans le four à 1300°C : P = 10<sup>-5</sup> mb.
- Refroidissement sous vide, ou sous gaz neutre statique à la pression atmosphérique, ou sous gaz neutre avec convection forcée sous une pression maximale de 4 bars absolus.
- Possibilité d'injection et de régulation d'une pression partielle de gaz neutre jusqu'à une pression de 1 mbar, pendant le cycle thermique de brasage.

- Régularisation thermique pilotée par des thermocouples Pt / Pt - Rh 10 positionnés au niveau du résistor.

- Mesure de la température lors du cycle thermique avec des thermocouples (k) chromel - alumel jusqu'à une température de 1100°C et des thermocouples Ni / Ni - Mo de 1100°C à 1300°C. Ceux - ci sont mis en place dans les pièces près du plan de liaison ou dans des éprouvettes auxiliaires de mesure, réalisées dans un même matériau que les éprouvettes fonctionnelles et ayant la même masse thermique (masse, conductibilité thermique, capacité calorifique, rugosité, état physico - chimique de la surface des éprouvettes).

- L'homogénéité thermique dans le volume utile de la chambre du four est de + ou - 10°C.

#### b) Configuration des éprouvettes.

Elles sont constituées d'un cylindre en acier de nuance Z30C13 comportant un lamage dont le diamètre est de 20 mm et la profondeur de 10 mm. Un cylindre en acier de nuance 35NCD16, de diamètre 20 mm environ, s'emboîte dans le lamage. Le jeu d'ajustement au rayon est de 0,05 mm. La hauteur totale de l'éprouvette est de 60 mm. Le métal d'apport est mis en place au niveau du raccordement plan - cylindre de l'échantillon.

#### c) Cycle thermique de brasage.

Le fait d'utiliser un métal d'apport constitué d'un alliage à base de nickel impose d'effectuer le brasage à une température supérieure aux températures de transformation de phase (points AC<sub>1</sub> et AC<sub>3</sub>) des aciers constituant l'éprouvette. Ceci implique que les métaux de base subissent une transformation de phase pendant le cycle thermique de brasage et que les éléments d'additions sont mis en solution. En conséquence, la vitesse de refroidissement à partir de la température de brasage doit être adaptée à la cinétique de transformation des phases afin d'obtenir une structure micrographique comportant les phases et les constituants conférant, aux aciers utilisés, les caractéristiques mécaniques initiales ou souhaitées.

Les courbes de cinétique de transformation anisotherme de l'acier 35NCD16 montrent que la vitesse critique de refroidissement nécessaire pour obtenir la transformation martensitique (trempe) est suffisamment faible pour que cette transformation de structure cristalline se produise en effectuant le refroidissement à l'air (acier auto - trempant) ou sous une pression de 4 bars absolus d'azote ou autres gaz neutres circulant avec une convection forcée. L'acier Z30C13 peut aussi subir une transformation martensitique en réalisant le refroidissement sous une pression de 4 bars absolus d'azote en imposant une circulation du gaz avec une convection forcée.

Dans le but d'obtenir une transformation martensitique des métaux de base, après le brasage capillaire du couple Z30C13 / 35NCD16, nous avons effectué le refroidissement sous une pression de 4 bars absolus d'azote U avec un régime

d'écoulement du gaz par convection forcée. Celui - ci est refroidi en circulant dans un échangeur thermique inclus au niveau de l'installation de brasage.

Les paramètres du cycle thermique de brasage sont :

Vitesse moyenne de chauffage	: (20 - 800°C) 10°C min <sup>-1</sup> .
Palier thermique	: 800°C - 20 minutes.
Vitesse moyenne de chauffage	: (800°C - 1000°C) 6,5°C min <sup>-1</sup> .
Palier thermique	: 1000°C - 7 minutes.
Vitesse moyenne de chauffage	: (1000°C - 1050°C) 2,5°C min <sup>-1</sup> .
Température de brasage (T <sub>B</sub> ) (°C)	: 1050°C.
Palier thermique à T <sub>B</sub> (°C)	: 6 minutes.
Vitesse moyenne de refroidissement	: (1050°C - 200°C) 180°C.min <sup>-1</sup> .

#### d) Investigations - Résultats.

Les examens macrographiques montrent une liaison correcte au niveau de la surface de brasage. Il existe un ménisque de raccordement homogène entre la partie cylindrique de l'éprouvette et le plan tangentiel de celle - ci (planche 1 - macrophotographie n°1). Les examens micrographiques ne révèlent pas de défauts de mouillabilité ou autres aux interfaces du joint brasé / acier, au niveau de la zone de diffusion (planche 1 - microphotographie n° 2). Il n'existe pas de défauts dans la zone de cristallisation. On observe une structure dendritique très fine au centre de la zone de cristallisation (planche 1 - microphotographie n° 3). Des composés tels que les siliciures de nickel, phosphore de chrome, siliciure de chrome, phosphore de nickel, borure de nickel se forment lors de la solidification de la zone de cristallisation [75]. L'analyse de la coupe isotherme de la nappe liquidus du diagramme ternaire Ni - Si - B (expérimental et théorique) montre que les composés définis Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B peuvent se former lors du cycle thermique de brasage.

La zone de dissolution aux interfaces joint brasé / acier 35NCD16 et joint brasé / acier Z30C13 a une épaisseur de 10 μm environ (planche 2 - microphotographie n° 4). Le refroidissement de l'éprouvette de brasage capillaire ayant été effectué sous une pression de 4 bars absolus d'azote avec une circulation de gaz par convection forcée, la vitesse de refroidissement obtenue correspond à une loi de refroidissement, pour le diamètre de l'échantillon utilisé, permettant d'obtenir la transformation martensitique des deux métaux de base (planche 2 - micrographies n° 5, n° 6). La dureté Hv49N est de 6440 - 6660 MPa pour l'acier 35NCD16 et de 7000 - 7230 MPa pour l'acier Z30C13.

#### II.4.1.2. Brasage sous vide homogène d'un alliage d'aluminium.

Le métal de base est l'alliage 6061 (selon la norme A02 - 104 fournisseur SERVIMETAL). La composition chimique, certaines caractéristiques physiques et mécaniques de celui - ci sont présentées tableau VII.

Composition chimique % en poids								Intervalle de solidification		$\bar{\alpha}$ $10^{-6}k^{-1}$	$\sigma_R$ (MPa)
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Solidus (°C)	Liquidus (°C)		
0,40		0,15		0,8	0,04						150
0,80	0,7	0,40	0,15	1,2	0,35	0,25	0,15	580	650	23,6	160

\* contrainte de rupture à l'état recuit ( $T_0$ ).

## TABLEAU VII

### Composition et caractéristiques du métal de base.

Les métaux d'apport sont constitués de :

- Un alliage binaire de base argent qui se présente sous la forme d'une feuille laminée. La mise en oeuvre de cet alliage est réalisée par fonderie sous vide.

- Un alliage ternaire base aluminium, élaboré dans les mêmes conditions technologiques que l'alliage binaire (fonderie sous vide). Cet alliage ayant la composition de l'eutectique ternaire Al - Ag - Cu, il est très fragile. Ceci exclut toute opération de corroyage du lingot. Des copeaux seront prélevés dans celui-ci afin de déposer facilement le métal d'apport au niveau de la surface de brasage. La composition chimique et l'intervalle de solidification de ces alliages sont consignés tableau VIII.

Nature de l'alliage	Composition chimique % en poids			Intervalle de solidification		Contrainte de rupture $\sigma_R$ (MPa)
	Ag	Al	Cu	Solidus (°C)	Liquidus (°C)	
Binaire	50	50		566	600	317
Eutectique ternaire	35	45	20		509 (520 théorique)	

**TABLEAU VIII**

**Composition des métaux d'apport (origine COMPTOIR - LYON - ALEMAND).  
Analyse thermique différentielle des métaux d'apport  
effectuée par le fournisseur.**

Les diagrammes d'équilibre de phases sont présentés **planche 4** (diagramme binaire Ag - Al et coupes isothermes de la nappe liquidus du diagramme Ag - Al - Cu). D'autres métaux d'apport peuvent être utilisés pour réaliser le brasage des alliages d'aluminium. Ce sont les alliages Al - Mg - Si (4004, 4104, 4045, 4343) /76/. Ils se présentent sous la forme de feuillard, où ils sont colaminés sur le métal de base. Ils sont parfois préparés en poudre avec un liant /77/. Des alliages métalliques amorphes (Ag - Al, Ag - Al - Cu) pourraient être réalisés. Ils présentent un intérêt de par leur ductilité plus importante par rapport aux alliages élaborés selon les méthodes de fonderie traditionnelles. Ceci facilite la réalisation de préforme du métal d'apport.

#### **II.4.1.2.1 Conditions expérimentales.**

##### **a) Matériel utilisé.**

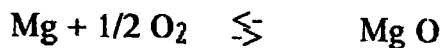
Il s'agit d'un four sous vide à parois froides pour lequel les caractéristiques sont :

- Résistor métallique : alliage Ni - Cr 80 - 20.

- Ecrans thermiques : deux couches en acier inoxydable réfractaire de nuance Z15CN25 - 20, trois couches en acier inoxydable de nuance Z2CN18 - 10.

- Un piège à magnésium. Celui-ci est nécessaire dans la mesure où les métaux de base et métaux d'apport contiennent souvent du magnésium, en fonction des alliages utilisés. Le magnésium se vaporise pendant le cycle thermique de brasage (pression de vapeur saturante du magnésium élevée). Le magnésium contenu dans le métal de base et dans le métal d'apport (M.A - 4004, 4104, 4045, 4343) participe à la formation du joint brasé en jouant le rôle de getter vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau résiduelle contenue dans l'enceinte du four.

Il se produit les réactions :



Certains constructeurs de four facilitent cette réaction en provoquant la vaporisation de magnésium en excès présent dans le four, et en régulant celle-ci en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la vapeur d'eau lors du cycle thermique [78 - 79].

- Température maximale d'utilisation : 700°C.

- Régulation thermique pilotée par un thermocouple (k) chromel - alumel situé au niveau du résistor.

- Mesure de la température au niveau des pièces avec trois thermocouples (k) chromel - alumel.

- Homogénéité thermique dans le volume utile du four : + ou - 3°C.

- Pression limite dans le four à la température de 700°C :  $10^{-6}$  mbar .  $10^{-5}$  mbar.

#### b) Configuration des éprouvettes.

La géométrie de l'assemblage est définie par les éprouvettes de traction et de traction - cisaillement (selon la norme NF A 89-420). La configuration de la surface de brasage est soit par recouvrement, soit par emboîtement. Le jeu d'assemblage au rayon de l'éprouvette de traction - cisaillement est de 0,026 mm + ou - 0,005 mm.

Cette valeur d'ajustement correspond à la borne inférieure de l'intervalle de jeu permettant l'obtention d'un effet de capillarité des métaux d'apport utilisés avec le métal de base 6061. L'intervalle de jeu déterminé à l'aide de l'éprouvette

à jeu variable est compris entre 0,03 - 0,05 mm et 0,2 mm environ pour une hauteur de remonté capillaire de 20 mm environ au maximum.

Le volume de métal d'apport mis en place au niveau de la surface de brasage est de 500 mm<sup>3</sup> pour l'éprouvette de traction et de 250 mm<sup>3</sup> environ pour l'éprouvette de traction - cisaillement.

c) Cycle thermique de brasage.

c-1) Métal d'apport Ag - Al 50 - 50.

Vitesse de chauffage	: (20 - 500°C) 2,5°C . min <sup>-1</sup> .
Palier thermique	: 500°C - 2 h.
Vitesse de chauffage	: (500 - 600°C) 1, 5°C . min <sup>-1</sup> .
Température de brasage T <sub>B</sub> °C	: 600°C.
Palier thermique à T <sub>B</sub> °C	: 7 minutes.
Vitesse de refroidissement	: (600°C - 60 °C) 0,5°C . min <sup>-1</sup> .
La pression dans le four varie de	: 1,5 . 10 <sup>-6</sup> mbar à 10 <sup>-7</sup> mbar.

La contrainte appliquée sur l'éprouvette de traction (configuration de la surface de brasage par recouvrement) est de 5 . 10<sup>-2</sup> MPa.

Le cycle thermique de brasage provoque une recristallisation du métal de base et une mise en solution des éléments d'addition dans la matrice de celui - ci. Ceci engendre une diminution des caractéristiques mécaniques du métal de base. Nous avons analysé l'influence d'un traitement thermique de mise en solution, suivi d'une trempe à l'eau et d'un revenu de durcissement structural, effectués après brasage, sur les caractéristiques du joint brasé et du métal de base. Les conditions de traitement sont :

- Température de mise en solution : 540°C + ou - 5°C.
- Palier thermique à 540°C : 30 minutes.
- Trempe à l'eau.
- Température de revenu : 180°C + ou - 15°C.
- Palier thermique à 180°C : 5 h 40.
- Pression dans le four : 8 . 10<sup>-6</sup> mb - 10<sup>-4</sup> mb.

c-2) Métal d'apport Al 45 % - Ag 35 % - Cu 20 %.

Deux types d'éprouvettes ont été utilisées pour analyser l'aptitude de ce métal d'apport à former un joint brasé. L'éprouvette de traction (configuration d'assemblage par recouvrement) et l'éprouvette de traction cisaillement (configuration par emboîtement permettant la formation du joint brasé par capillarité). Le jeu d'ajustement est de 0,03 mm au rayon au niveau de la zone utile de l'éprouvette de traction - cisaillement.



Le matériel utilisé est identique à celui décrit précédemment (§ II4.1.2.1.a).

Les conditions du cycle thermique de brasage sont :

Vitesse de chauffage	: (20 - 450°C) 2,4°C . min <sup>-1</sup> .
Palier thermique	: 450°C - 15 mn.
Température de brasage T <sub>B</sub> °C	: 520°C.
Palier thermique à T <sub>B</sub> °C	: 6 minutes.
Vitesse moyenne de refroidissement	: 1,3°C . min <sup>-1</sup> .

La pression dans le four varie entre 10<sup>-6</sup> mbar et 10<sup>-5</sup> mbar pendant ce cycle.

Une contrainte de 3 . 10<sup>-3</sup> MPa est appliquée sur la surface de brasage de l'éprouvette présentant une configuration d'assemblage par recouvrement (cette éprouvette est usinée après brasage afin de réaliser la zone utile de l'éprouvette de traction et de concentrer l'effort appliqué au niveau de la section comportant le joint brasé).

#### d) Investigation - Résultats.

##### d-1) Brasage de l'alliage 6061 avec le métal d'apport Ag - Al 50 - 50.

L'analyse métallographique de l'alliage constituant le métal d'apport, après recuit d'homogénéisation (310°C - 55 minutes), montre une structure micrographique hypereutectique homogène. Celle-ci est constituée de la phase  $\gamma$  riche en argent et de la phase  $\epsilon$  riche en aluminium (planche 3 - micrographie n° 7). Le diagramme d'équilibre Ag - Al (planche 4) montre que les caractéristiques mécaniques (Re, Rm, dureté) doivent pouvoir être améliorées par un traitement thermique de mise en solution, trempe et revenu de durcissement structural, dans la mesure où la solubilité de l'aluminium dans l'argent varie de façon importante en fonction de la température. La solubilité maximale de Al dans Ag est de 44,4 % en poids à la température de 566°C.

Les examens micrographiques effectués sur les éprouvettes de cisaillement montrent une dissolution importante du métal de base dans le métal d'apport (planche 3 - micrographies n° 8, n° 9). La zone de diffusion et de dissolution présente une largeur de l'ordre de 0,2 mm de part et d'autre de la zone de cristallisation. Celle - ci a été évaluée par une filiation de microdureté  $\Delta HV$  9,8 N = f(dmm) par rapport à chacune des interfaces zone de cristallisation / zone de réaction (courbe  $\Delta HV = fd$  - planche 5). La structure micrographique de la zone de cristallisation est hétérogène. Elle comporte des ségrégations d'une phase riche en argent qui se présente sous la forme d'îlots ou d'aiguilles (planche 6 - micrographies n° 10, n° 11). Ceci s'explique par les mécanismes de la formation du joint brasé et par le fait qu'il existe une solubilité importante de l'aluminium dans l'argent. On observe parfois quelques petits défauts du type relassures dans la zone de cristallisation (planche 6 - microphotographie n° 12). Des microanalyses semi - quantitatives réalisées à la microsonde à dispersion d'énergie montrent qu'il existe une phase riche en argent (plages

blanches) dans la zone de cristallisation (planche 7 - micrographies n° 13, n° 14) et confirment une réaction importante de dissolution du métal de base dans le métal d'apport. Ceci se manifeste par un gradient de concentration en argent à partir du joint brasé vers le métal de base.

Nous avons déterminé la contrainte de rupture du joint brasé pour une sollicitation en cisaillement et en traction avant traitements thermiques de mise en solution, trempe et revenu de durcissement structural. L'influence du traitement de durcissement structural n'a été analysée que pour une sollicitation en cisaillement.

La contrainte de rupture du métal de base à l'état de livraison (T6) pour une sollicitation en traction est de 404 MPa. Elle est de 160 MPa après un recuit effectué dans les mêmes conditions thermiques que celles utilisées lors du brasage.

La contrainte de rupture du joint brasé avant traitement de durcissement structural est de :

pour une sollicitation en traction : 164 MPa  $\sigma = +$  ou  $-$  5.

pour une sollicitation en cisaillement : 94 MPa  $\sigma = +$  ou  $-$  8.

La contrainte de rupture pour une charge appliquée en cisaillement après traitement thermique de durcissement structural est de 163 + ou - 47 13 MPa. L'augmentation de la charge de rupture du joint brasé après traitement thermique ( $\Delta\sigma = + 69$  MPa) peut s'expliquer par un effet de consolidation du joint brasé (durcissement structural). La contrainte de rupture du joint brasé est très proche de celle du métal de base après recuit. Des examens fractographiques par microscopie électronique à balayage ont été effectués après rupture des éprouvettes de traction brasées.

La rupture se produit dans le joint brasé (planche 8 - microfractographies n° 15, n° 16). Le faciès de rupture est hétérogène sur une même éprouvette. On observe des zones de rupture ductile avec des cupules de dimension assez homogène, des zones de rupture fragile, des zones de rupture mixte (ductile - fragile) et des zones de collage (planche 8 - microfractographie n° 17, planche 9 - microfractographies n° 18, n° 19). La répartition des différents faciès de rupture varie d'une éprouvette à l'autre. Ceci s'explique par les ségrégations chimiques qui existent dans le joint brasé et qui sont générées par les mécanismes de formation de celui-ci (planche 9 - microfractographie n° 20, planche 10 - microfractographie n° 21).

Des microanalyses ont été réalisées par microsonde à dispersion d'énergie pour les différents faciès de rupture. Au niveau des zones de collage, on observe une concentration très élevée en aluminium pour certaines phases (phases sombres planche 11 - spectre qualitatif n° 1) et une concentration élevée en argent pour d'autres (phases claires planche 11 - spectre qualitatif n° 2). Ceci peut être dû à la présence d'alumine sur la surface de brasage. Cette couche

d'oxyde se brise lors du chauffage (effet de la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et la couche d'oxyde). Il existe une certaine distribution d'oxyde  $Al_2O_3$  sur la surface de liaison qui gêne les réactions de diffusion et de dissolution en fonction de l'épaisseur de cette couche. L'adhésion est très faible dans ces zones. Le faciès de rupture ductile présente une concentration très faible en argent (planche 12 - spectre qualitatif n° 3), alors que le faciès de rupture fragile comporte une concentration en aluminium moins élevée par rapport au faciès de rupture ductile (planche 12 - spectre qualitatif n° 4).

La formation des différentes zones présentant un faciès de rupture ductile, fragile ou mixte s'explique du fait qu'il existe une ségrégation chimique importante dans la zone de cristallisation du joint brasé et dans la zone de dissolution. Ceci génère la formation de phases plus ou moins ductiles lors de la solidification et formation du joint brasé.

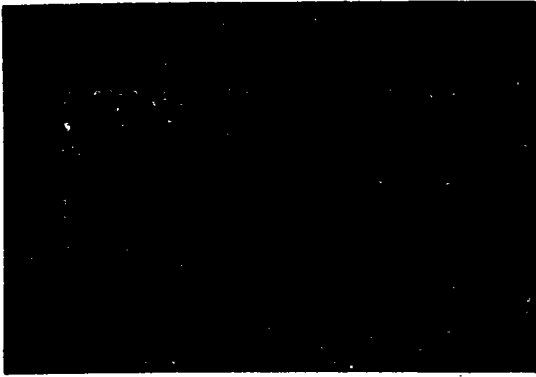
d-2) Brasage de l'alliage 6061 avec le métal d'apport Al 45 % - Ag 35 % - Cu 20 %.

La structure micrographique de l'alliage constituant le métal d'apport est homogène. Elle présente une structure eutectique fine et quelques plages dendritiques (planche 10 - microphotographie n° 22).

Les examens micrographiques effectués sur l'éprouvette de traction - cisaillement montrent une bonne mouillabilité du métal d'apport sur la surface de brasage et une hauteur de remontée capillaire de celui-ci correspondant à toute la hauteur utile de l'éprouvette (planche 10 - microphotographie n° 23). Le joint brasé est homogène. On observe une dissolution du métal de base dans le métal d'apport équivalente à celle déterminée antérieurement (planche 13 - microphotographies n° 24 - n° 25) pour le brasage 6061 / Ag - Al 50 -50. Il existe une ségrégation d'une phase riche en argent au centre de la zone de cristallisation. Le joint brasé réalisé sur l'éprouvette de traction (configuration de l'assemblage par recouvrement) est homogène. Il présente la même structure que celle observée sur le joint brasé de l'éprouvette de traction - cisaillement (planche 13 - microphotographie n° 26).

N° 1

G = 4,5



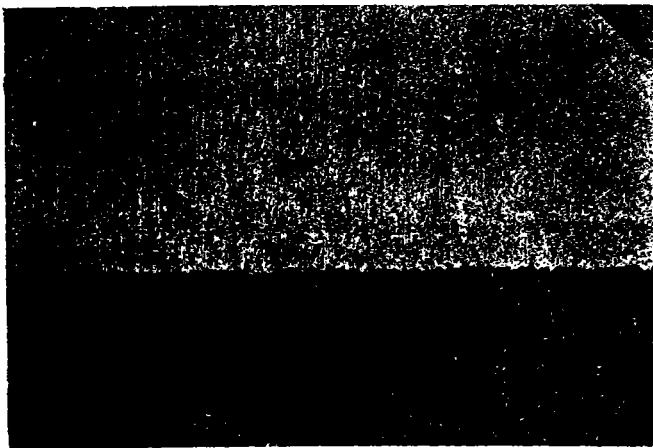
ACIER 35 NCD16

ACIER Z30C13

Réactif d'attaque :  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$

N° 2

G = 200



ACIER 35 NCD16

joint brasé

ACIER Z30C13

Réactif d'attaque : (35NCD16)  
Nital 3 %

N° 3

G = 200



ACIER 35NCD16

sans attaque

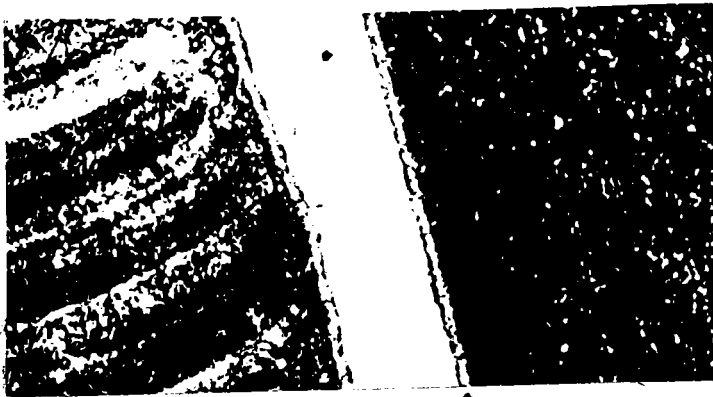
Acier Z30C13 joint brasé (zone de cristallisation).

## PLANCHE 1

Macrophotographies des joints brasés pour le couple 35NCD16 / Z. 30C13.

N° 4

G = 200



←ACIER 35NCD16

Réactif d'attaque : Nital 3%.

Zone de dissolution

zone de dissolution  
zone de cristallisation

N° 5

G = 200



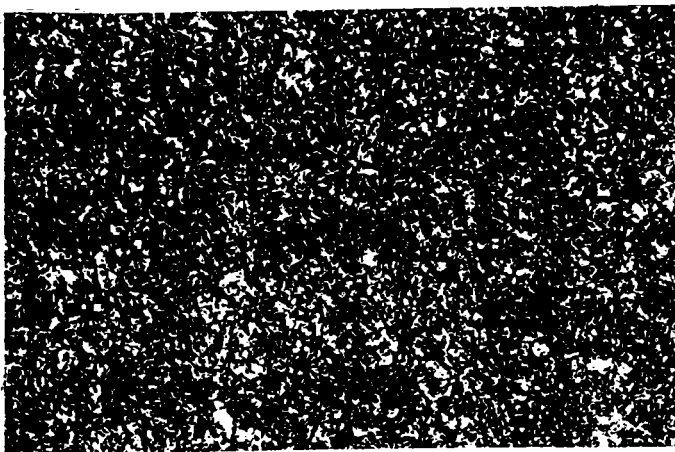
ACIER 35NCD16

Structure martensitique

Réactif d'attaque : Nital 3 %.

N° 6

G = 100



ACIER Z30C13

Structure martensitique

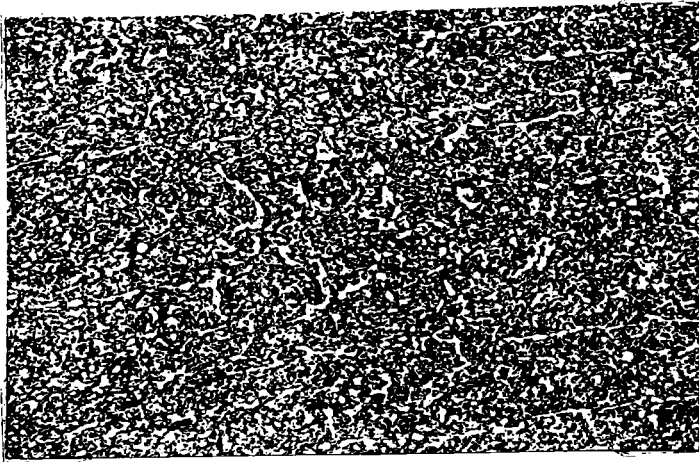
Réactif d'attaque : Marble.

PLANCHE 2

Microphotographies du joint brasé 35NCD16 / Z30C13.

N° 7

G = 200

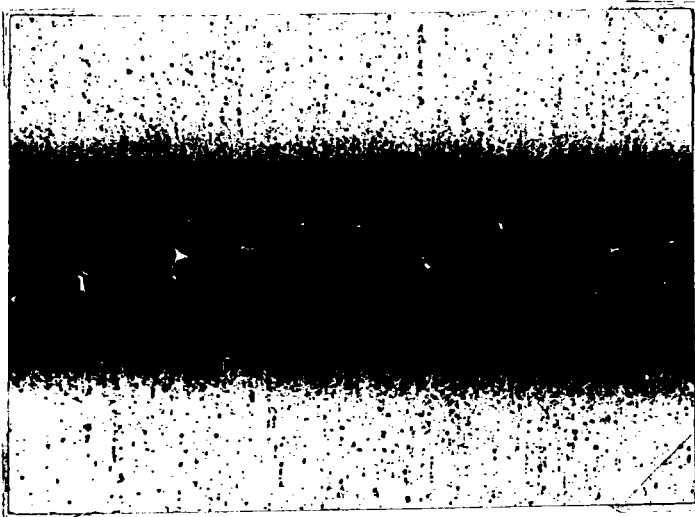


Métal d'apport initial recuit  
à 310°C pendant 55 minutes  
phase  $\gamma$  + phase  $\epsilon$

Réactif d'attaque de KELLER :  
HCl 1 % + HNO<sub>3</sub> 1 %  
+ 0,5 % NaF dans l'eau.

N° 8

G = 50



← Métal de base  
← Zone de dissolution et de diffusion  
← Zone de cristallisation  
← Zone de dissolution et de diffusion  
← Métal de base

N° 9

G = 100

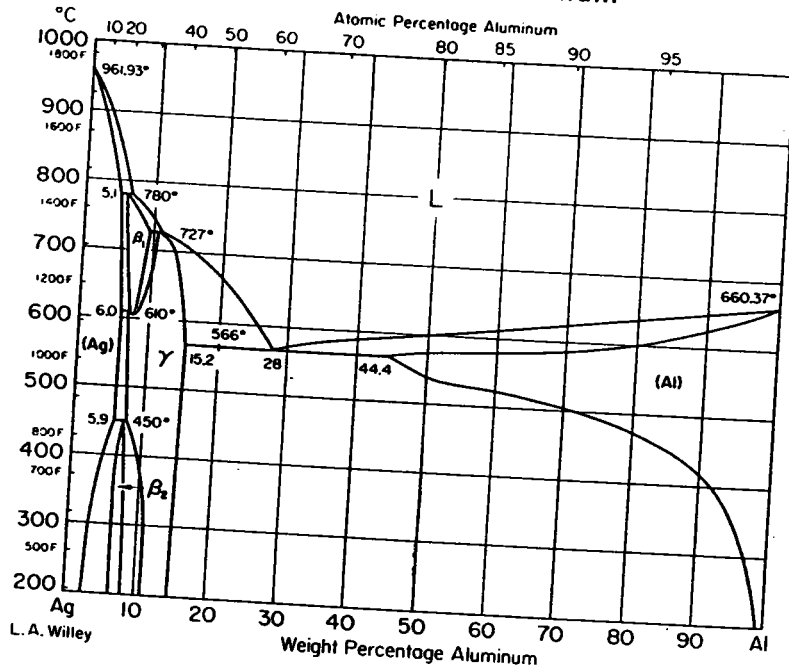


← Métal de base  
← Zone de dissolution et de diffusion  
← Zone de cristallisation

### PLANCHE 3

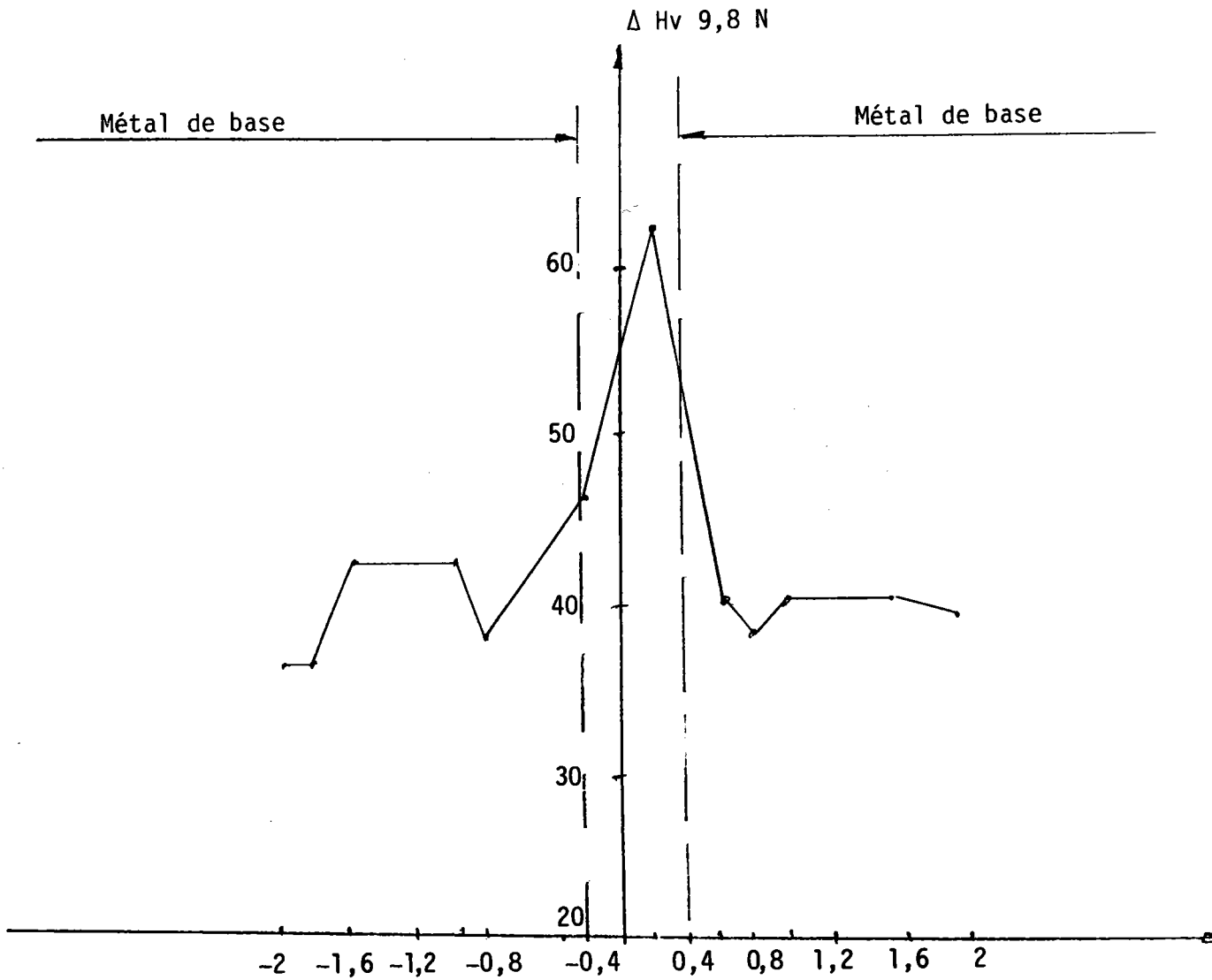
Macrophotographies et microphotographies  
du joint brasé 6061 / Ag - Al 50 - 50.

### Ag-Al Silver-Aluminum



### PLANCHE 4

Diagramme d'équilibre Ag - Al.  
Coupes isothermes liquidus Ag - Al - Cu.



**PLANCHE 5**

**Filiation de dureté aux interfaces du joint brasé alliage 6061 / Ag - Al 50 - 50.**





N° 10

G = 37,5



← Métal de base.

← Joint brasé (ségrégation centrale dans la zone de cristallisation).

← Métal de base.

N° 11

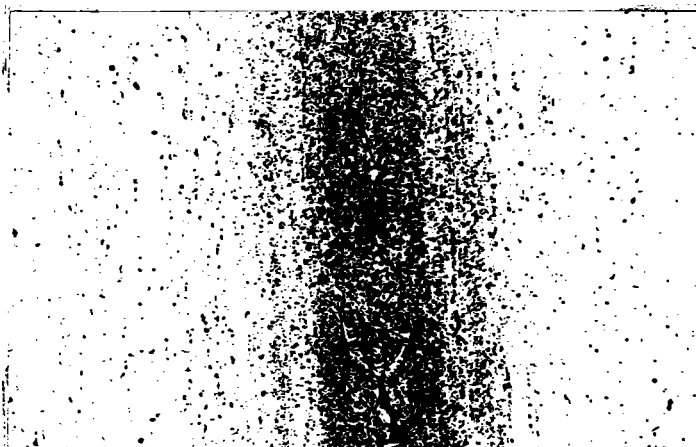
G = 500



Zone de cristallisation du joint brasé (ségrégation en îlots et en aiguilles d'une phase riche en argent).

N° 12

G = 100



Présence de microretassures dans la zone de cristallisation du joint brasé.

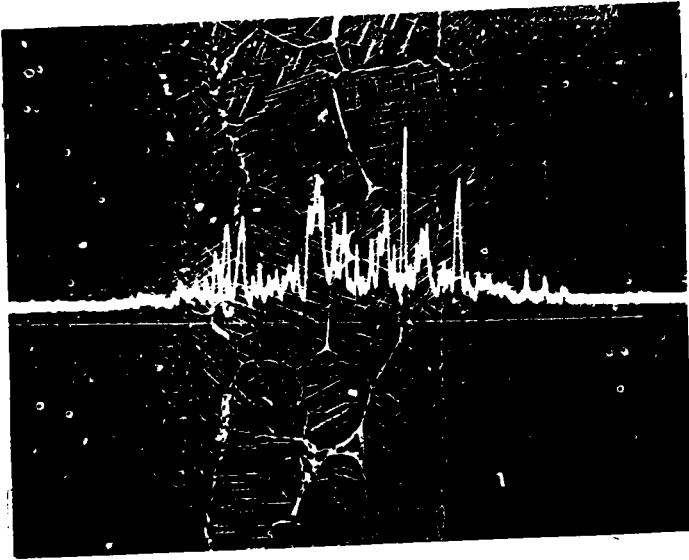
Réactif d'attaque de KELLER :  
HCl 1% + HNO<sub>3</sub> 1% + 0,5%  
NaF dans l'eau.

## PLANCHE 6

Microphotographies du joint brasé 6061 / Ag - Al 50 - 50.

N° 13

G = 100



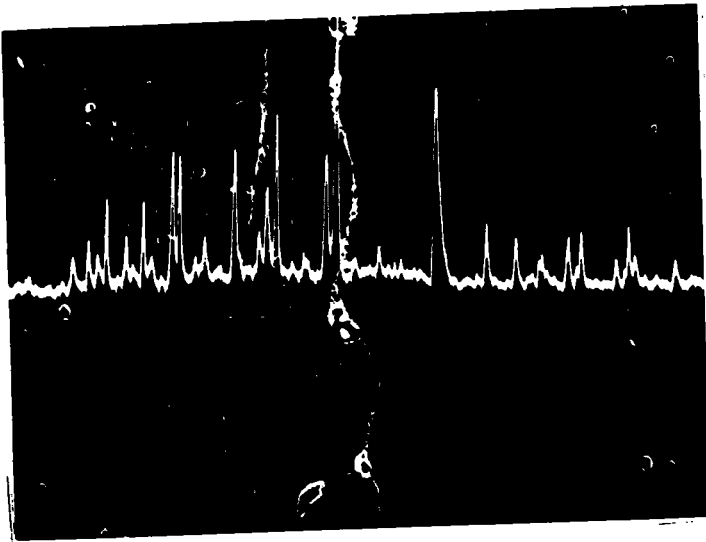
Joint brasé  
Ag - Al 50 - 50 / 6061.

Profil de concentration en  
argent.

Raie L  $\alpha$ .

N° 14

G = 200



Joint brasé Ag - Al 50 - 50.

Profil de concentration en  
argent.

Raie L $\alpha$ .

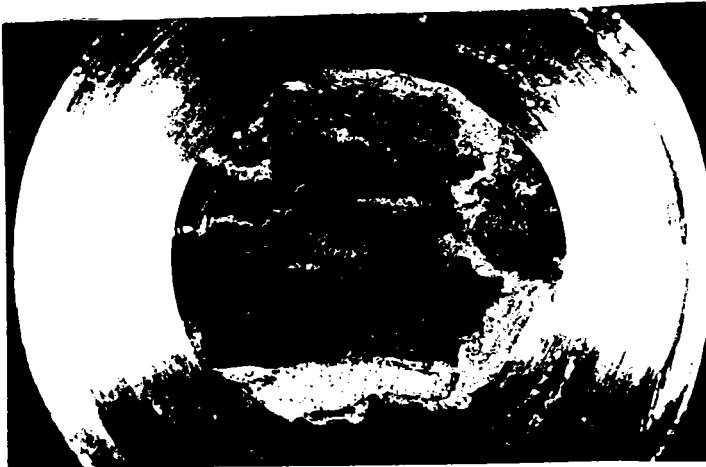
Zone de ségrégation centrale,  
dans la zone de cristallisation,  
d'une phase riche en argent.

## PLANCHE 7

Microphotographies électroniques et profil de concentration en Ag, raie (L $\alpha$ ).

N° 15

G=5



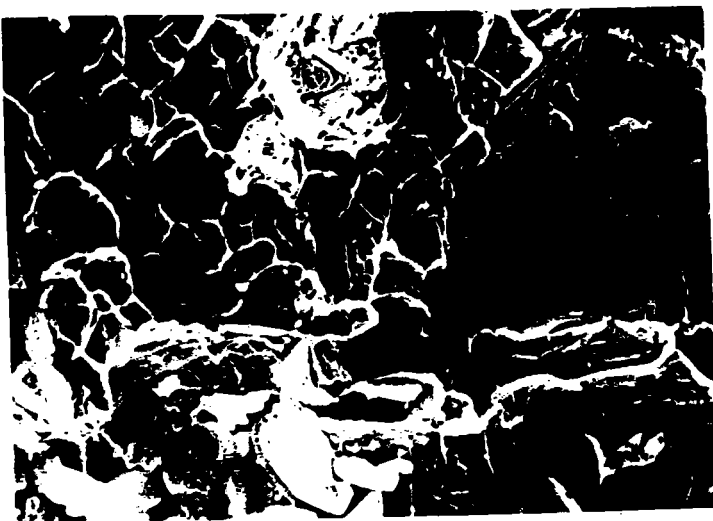
N° 16

G=5



N° 17

G = 400



Zone de rupture ductile.

Zone de rupture fragile.

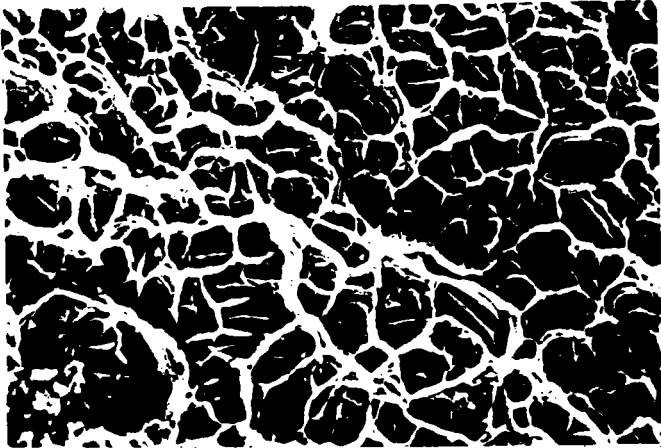
Zone de collage.

### PLANCHE 8

Microfractographies des éprouvettes de traction 6061 / Ag - Al 50 - 50.

N° 18

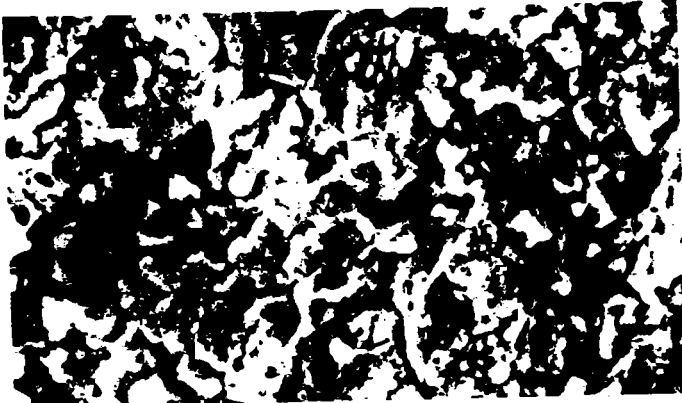
G = 400



Faciès de rupture ductile.

N° 19

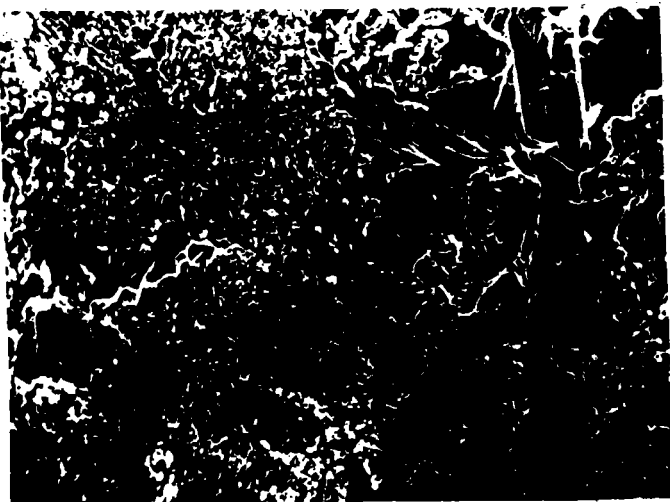
G = 2 000



Zone de collage.

N° 20

G = 400



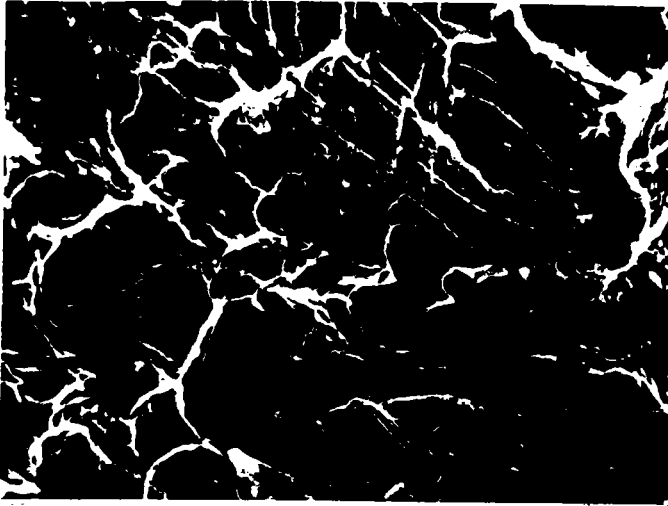
Faciès de rupture ductile avec fins cupules.

## PLANCHE 9

Microfractographies des éprouvettes de traction.

N° 21

G = 800



Faciès de rupture mixte  
(ductile - fragile)

Eprouvette 6061  
brasée avec le métal d'apport  
Ag - Al 50 - 50

N° 22

G = 150

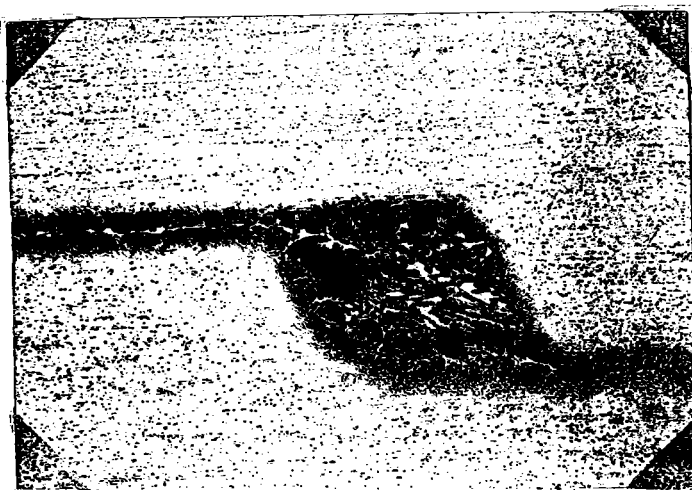


Eutectique ternaire + plages  
dendritiques.

Réactif d'attaque :  
NH<sub>4</sub>OH 30 ml  
H<sub>2</sub>O 70 ml  
quelques gouttes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

N° 23

G = 37,5



Eprouvette de traction -  
cisaillement.

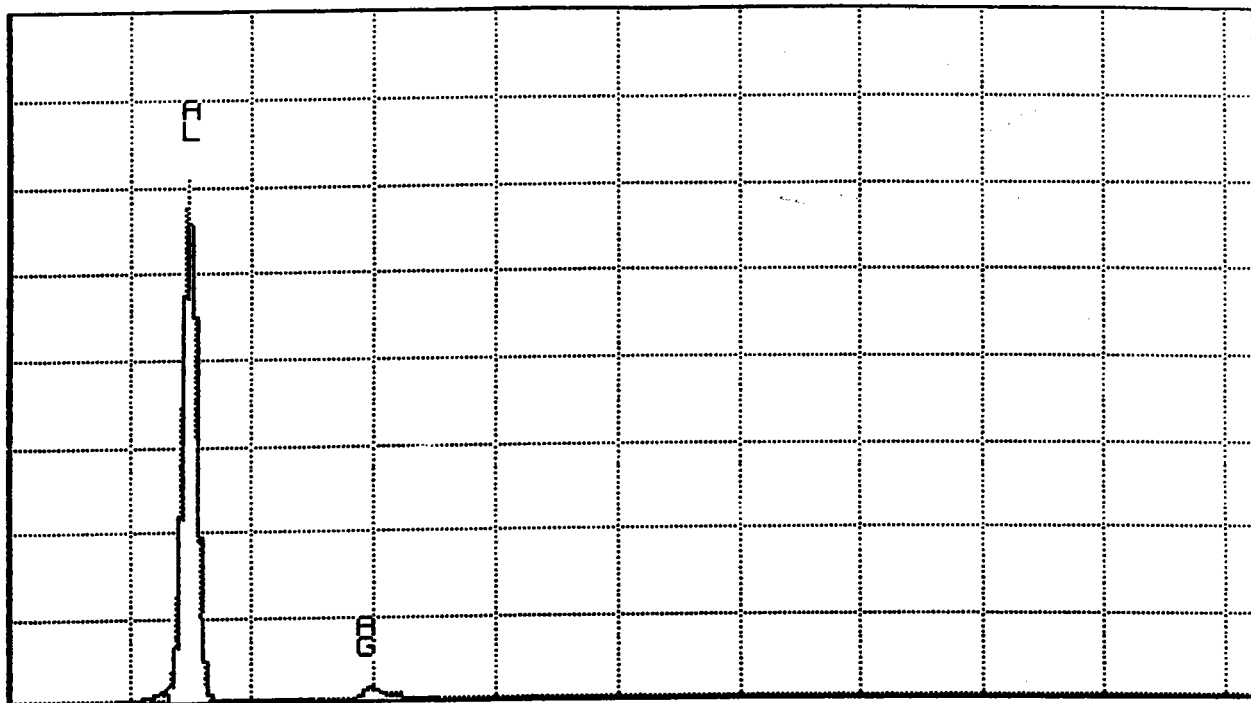
Joint brasé sans attaque  
micrographique.

## PLANCHE 10

Microfractographie et microphotographies des joints brasés.

Spectre n° 1

Phase sombre.



Spectre n° 2

Phase claire

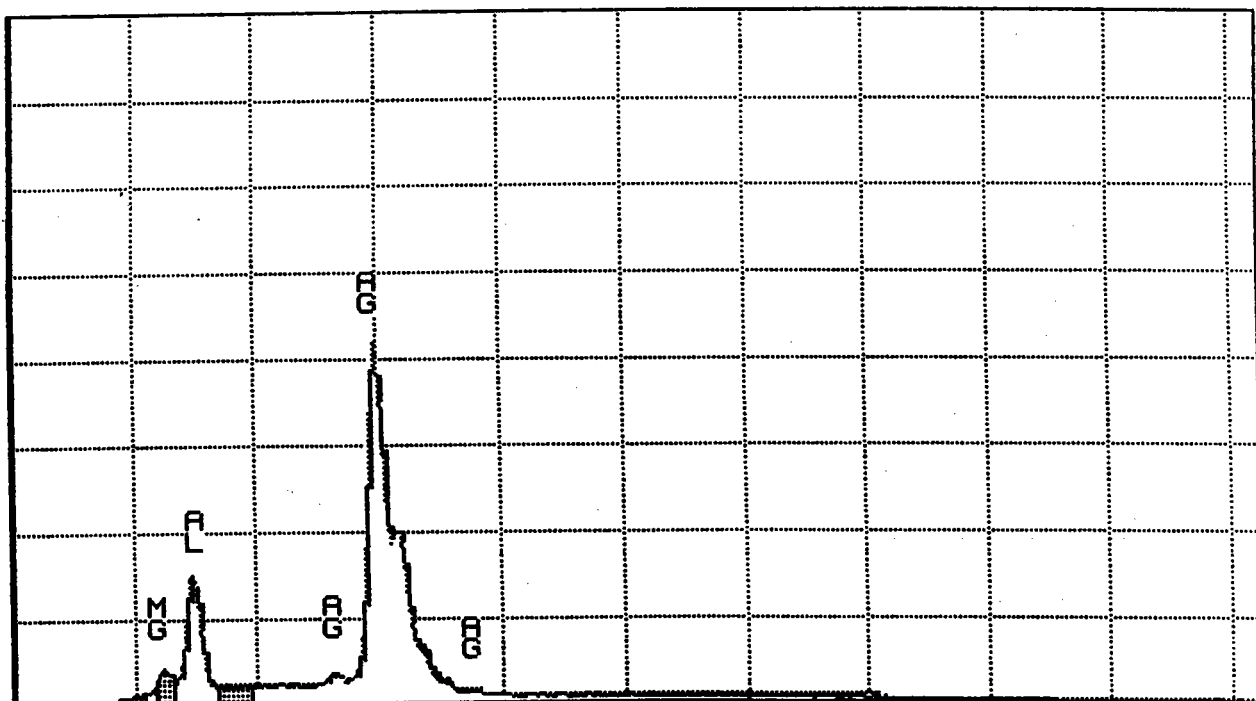
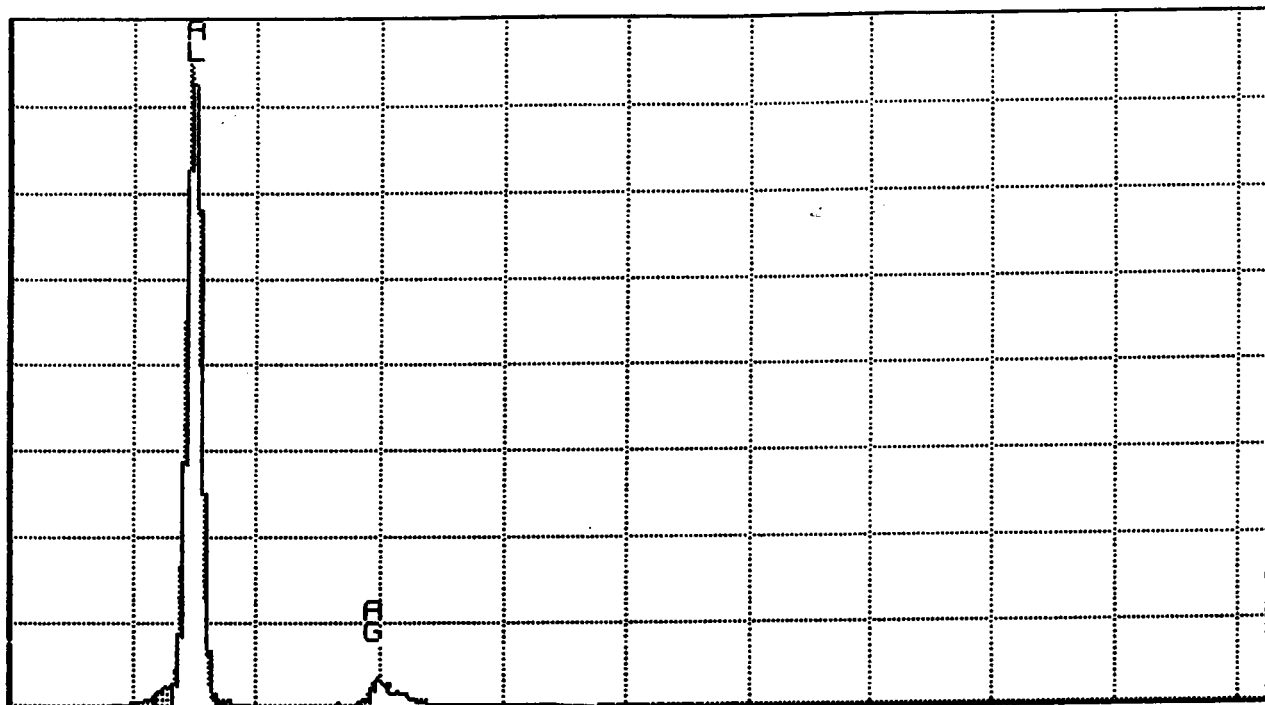


PLANCHE 11

Spectres de microanalyses effectués sur les faciès de rupture.

Spectre n° 3

Faciès de rupture ductile.



Spectre n° 4

Faciès de rupture fragile.

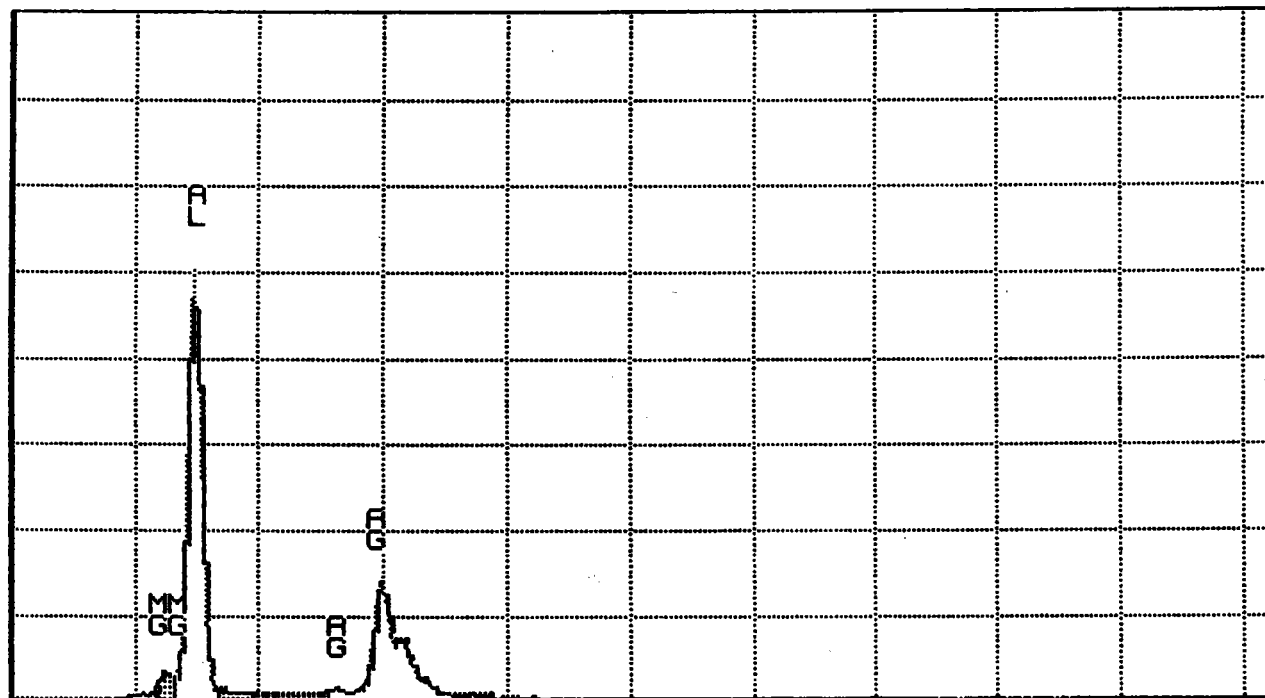
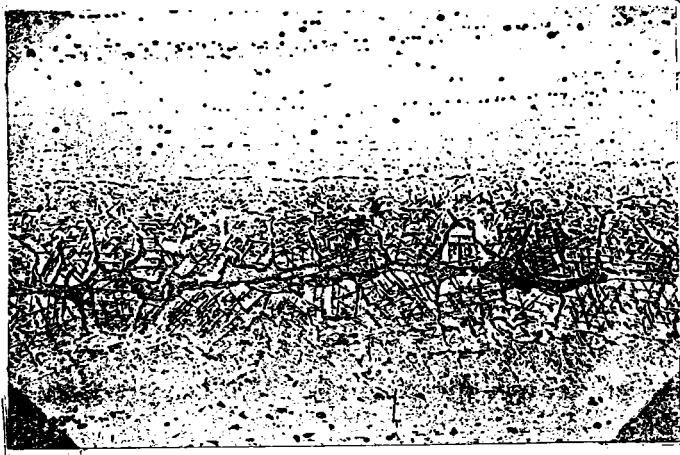


PLANCHE 12

Spectres de microanalyses effectués sur les faciès de rupture.

N° 24

G = 150



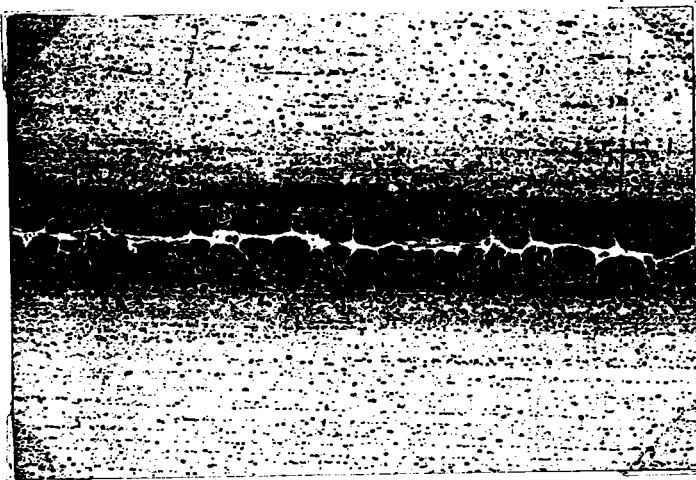
Joint brasé 6061 / Al - Ag - Cu

Zone de cristallisation sans  
attaque.

Métal de base.

N° 25

G = 150



Métal de base.

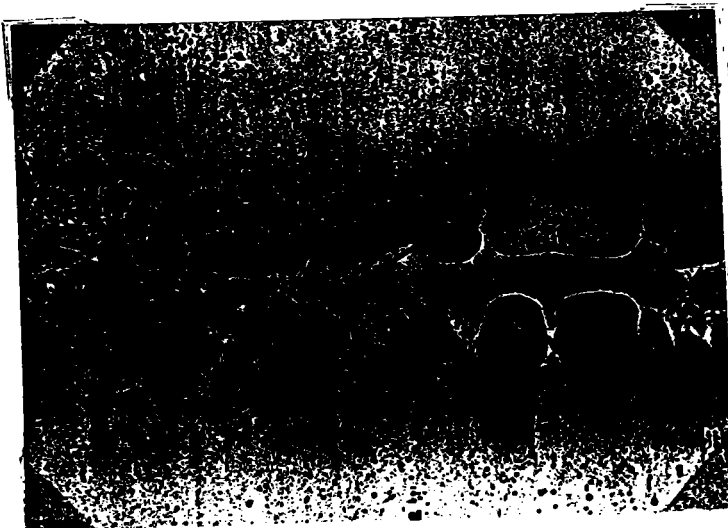
Joint brasé ségrégation centrale  
d'une phase riche en argent.

Métal de base.

Réactif d'attaque de KELLER.

N° 26

G = 150



Métal de base.

Joint brasé ségrégation centrale  
d'une phase riche en argent.

Métal de base.

Réactif d'attaque de KELLER.

PLANCHE 13

Microphotographies du joint brasé 6061 / Al - Ag - Cu.



## II.4.2. Brasage diffusion.

Les métaux de base utilisés sont l'alliage d'aluminium 6061 et le cuivre (qualité C1).

Les métaux d'apport mis en oeuvre sont l'alliage d'aluminium AS10G (référence 4004, Si 10 % - Cu 0,25 % - Mg 1,5 %) et l'alliage d'argent Ag - Al 50 - 50.

### II.4.2.1. Configuration des assemblages.

Les éprouvettes sont constituées par une plaque en cuivre de dimension : 40 mm x 40 mm x 10 mm environ, et d'un cylindre en alliage d'aluminium de nuance 6061, de dimensions : diamètre 20 mm ; épaisseur 10 mm environ. La géométrie de la liaison est du type par recouvrement. Le métal d'apport est interposé entre les deux surfaces à assembler. Celui - ci est découpé, sous la forme d'une pastille de diamètre 20 mm, dans du feuillard de métal d'apport d'épaisseur 0,4 mm pour l'alliage de nuance 4004 (volume 126 mm<sup>3</sup> environ) et d'épaisseur 1,7 mm pour l'alliage Ag - Al 50 - 50 (volume 530 mm<sup>3</sup> environ).

### II.4.2.2. Mode opératoire de brasage diffusion.

Il est identique pour les couples Cu / 4004 / 6061 et Cu / Ag - Al 50 -50 / 6061, ceci dans la mesure où l'intervalle de solidification des deux métaux d'apport utilisés est très proche (alliage Ag - Al 50 - 50 : solidus 566°C - liquidus 600°C, alliage d'aluminium de nuance 4004 : solidus 559°C - liquidus 593°C).

Une contrainte de  $5 \cdot 10^{-3}$  MPa est appliquée sur la surface de brasage afin d'assurer un contact correct entre les surfaces à assembler.

Vitesse de chauffage	: (20°C - 450°C) 7°C min <sup>-1</sup>
Palier thermique	: 450°C - 30 minutes
Vitesse de chauffage	: (450°C - 520°C) 1°C min <sup>-1</sup>
Température de brasage diffusion	: 520°C
Palier de brasage diffusion	: 1 heure
Vitesse moyenne de refroidissement	: 2°C min <sup>-1</sup>

Pendant le cycle thermique, la pression dans le four varie de :  $10^{-6}$  mbar < P <  $1,5 \times 10^{-4}$  mbar.

### II.4.2.3. Investigations - Résultats.

Les examens visuels des éprouvettes montrent une bonne mouillabilité du joint formé sur le cuivre et l'alliage d'aluminium 6061 (formation du ménisque de raccordement à l'interface de liaison planche 14 - microphotographie n° 27).

Les examens micrographiques effectués sur le couple Cu / 4004 / 6061 montrent une dissolution importante du cuivre dans le métal d'apport et la diffusion du silicium dans le métal de base de nuance 6061 (planche 14 - microphotographies n° 28, n° 29). Il existe quelques petits défauts du type retassures à l'interface de liaison (planche 15 - microphotographie n° 30). Le profil de la concentration en aluminium à l'interface Cu / métal d'apport, déterminé par microanalyse à la microsonde à dispersion d'énergie, montre un gradient de concentration en aluminium dans le cuivre sur une profondeur de 45  $\mu\text{m}$  environ (planche 15 - microphotographie n° 31).

L'analyse métallographique du couple 6061 / Ag - Al / Cu montre :

- Une dissolution importante du cuivre dans le métal d'apport. Ceci s'explique par le fait qu'il existe un eutectique ternaire Al 45 % - Ag 35 % - Cu 20 % pour lequel le point de fusion est de 520°C (planche 15 - microphotographie n° 32).

- Une dissolution importante du métal de base de nuance 6061 (planche 16 - microphotographie n° 33) dans le métal d'apport.

- La présence d'un constituant eutectique, et de solutions solides dans la zone de dissolution, selon la structure micrographique de celle - ci.

Le profil de concentration des éléments Ag - Al (planche 16 - microphotographie n° 34), Cu et Mg, ont été déterminé par microanalyse semi - quantitative à la microsonde à dispersion d'énergie. On observe un gradient de concentration en aluminium et en argent dans la zone de dissolution. Une microanalyse ponctuelle a été effectuée afin d'essayer d'évaluer les constituants et phases formés, et de déterminer le profil de concentration pour chaque élément. Les différents points de microanalyse sont présentés (planche 16 - microphotographie n° 35).

La répartition des différents éléments en fonction des zones analysées est :

- Dans le métal de base (repère 7), près de la zone de diffusion, il existe une concentration très faible d'aluminium et quelques traces de magnésium.

- Dans la zone de diffusion à l'interface Cu / joint (repères 1 et 2), on observe une concentration élevée en aluminium. Celle - ci reste faible en magnésium.

- Dans la zone de dissolution, la concentration des différents éléments est fonction de la nature des phases ou du constituant formé. Il existe une phase (repère 3) pour laquelle la concentration en aluminium et en cuivre est de l'ordre de 50 %. On trouve des traces de magnésium. La phase (repère 6) comporte une proportion d'aluminium très élevée par rapport à la concentration en argent et en cuivre (quelques %). Les phases (repères 4 et 5) contiennent de l'aluminium, de l'argent et du cuivre. La phase (repère 5) est plus riche en aluminium.

Dans la mesure où l'analyse effectuée est semi - quantitative (sans correction de Z.A.F.), l'erreur réalisée sur la mesure de la concentration des différents éléments peut être importante. Dans ces conditions, il est impossible de déterminer exactement la nature des phases formées. Cette analyse permet de déterminer la distribution des différents éléments contenus dans les phases en présence (les spectres précisant le profil de concentration des différents éléments, pour les points prospectés, sont présentés planches 17, 18, 19, 20).

Les investigations de microanalyses montrent une hétérogénéité et une ségrégation chimique importante de l'aluminium, de l'argent issus du métal d'apport et du cuivre provenant du métal de base, au niveau de la zone de dissolution et de diffusion aux interfaces de liaison. Ceci s'explique par les mécanismes de la formation du joint brasé (formation d'un eutectique ternaire Al - Ag - Cu à une température de 520°C inférieure à la température de fusion du métal d'apport et de phases ayant un point de fusion compris entre 520°C et 600°C).

### II.4.3. Soudage diffusion.

#### II.4.3.1. Couple argent - acier inoxydable.

Les métaux de base sont :

- Acier inoxydable Z8CND 17 - 04.
- Argent pur (Ag 1000).

#### Paramètres de soudage diffusion.

Température de diffusion : 680°C.  
( $T/T_f = 0,7$ , avec  $T_f$  température de fusion de l'argent).  
Palier thermique de diffusion : 5 heures.  
Contrainte appliquée : 1,2 MPa.  
Vitesse de refroidissement : 1°C . min<sup>-1</sup>.  
Pression dans le four lors du cycle thermique de diffusion : 2 . 10<sup>-6</sup> mb à 10<sup>-5</sup> mb.

Les examens micrographiques montrent une bonne cohésion à l'interface de la liaison (planche 21 - microphotographie n° 36). On observe une recristallisation du métal de base argent, l'indice de grain est  $I_g = 6$  (planche 21 - microphotographie n° 3) et une structure sorbitique au niveau du substrat en acier. Ceci est dû au fait que la température de soudage diffusion ( $0,7 T_f$  de l'argent) permet un réarrangement des défauts (dislocations, lacunes, évolution des joints de grains) contenus dans l'argent provoquant ainsi la recristallisation de celui - ci. De par ailleurs, l'acier possédant à l'origine une structure martensitique, il se produit une décomposition de ce constituant à la température de soudage diffusion (décomposition de la martensite, coalescence et globulisation du carbure de fer Fe<sub>3</sub>C).

#### II.4.3.2. Couples zirconium / titane et zircaloy / titane.

Le titane et le zirconium sont isomorphes. Ils cristallisent dans le système hexagonal compact à la température ambiante (phase  $\alpha$  du titane  $c/a = 1,586$ , phase  $\alpha$  du zirconium  $c/a = 1,593$ ). Ces métaux sont polymorphes. La phase ( $\alpha$ ) hexagonale se transforme en phase ( $\beta$ ) qui cristallise dans le système cubique centré à une température de  $882,5^{\circ}\text{C}$  pour le titane et à une température de  $863^{\circ}\text{C}$  pour le zirconium /80 - 81/. De ce fait, ils forment une solution solide illimitée dans le domaine de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  (diagramme d'équilibre planche 22). Ces métaux ou alliages sont anisotropes, les propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation, le module de YOUNG et les caractéristiques mécaniques (limite élastique, contrainte de rupture) vont être liées aux paramètres cristallographiques (axes cristallographiques de la maille élémentaire, texture). Ceci présente des conséquences importantes sur la formation des contraintes résiduelles générées par la contraction différentielle des matériaux après soudage (l'influence de l'anisotropie du coefficient de dilatation linéaire, du module de YOUNG sur la distribution des contraintes résiduelles générées, lors de l'assemblage entre céramiques et alliages métalliques, est amplifiée).

Il est nécessaire de réaliser le soudage sous vide. Le titane et le zirconium possèdent une grande affinité chimique avec l'oxygène (formation d'oxyde  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ). Des oxydes, formés sur la surface de liaison, génèrent les mécanismes de diffusion.

Les substrats utilisés sont des tôles de 1 mm d'épaisseur présentant une texture (pôle central, pôle transversal). Un recuit de recristallisation sous vide (pression dans le four  $10^{-6}$  mb à  $6 \cdot 10^{-5}$  mb) à une température de  $700^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes a été effectué sur les métaux de base. L'évolution de la structure micrographique et de la dureté des matériaux en fonction de l'état métallurgique est présentée (planche 21 - microphotographie n° 38, planche 23 - microphotographies n° 39, 40, 41, planche 24 - microphotographies n° 42, 43, 44, planche 25 - microphotographie n° 45).

Les couples réalisés sont :

- Titane pôle central / zircaloy pôle transversal.
- Titane pôle transversal / zircaloy pôle central.
- Titane pôle central / zirconium pôle central.
- Titane pôle central / zircaloy pôle central.

Les paramètres de soudage sont :

Contrainte statique appliquée	: $1,5 \cdot 10^{-2}$ MPa.
Pression dans le four	: $10^{-5}$ mb à $2 \cdot 10^{-4}$ mb.
Vitesse de chauffage	: (20 - 800°C) $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .
Palier thermique de dégazage	: 800°C - 20 min.
Vitesse de chauffage	: (800°C - 950°C) $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .
Température de soudage ( $T_s$ )	: 950°C.
Palier thermique à ( $T_s$ °C)	: 60 minutes.
Vitesse moyenne de refroidissement	: $3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .
( $T_s = 0,6 T_f$ , $T_f$ : température de fusion du titane).	

L'analyse micrographique des joints soudés montre :

- Un joint homogène sur tout le plan d'assemblage pour tous les couples réalisés (planche 25 - microphotographie n° 46, planche 26 - microphotographie n° 49, planche 27 - microphotographie n° 52, planche 28 - microphotographie n° 55).

- Une augmentation de la dimension du grain des substrats en titane, en zirconium et en zircaloy (planche 25 - microphotographie n° 47, planche 26 - microphotographie n° 50, planche 27 - microphotographie n° 53, planche 28 - microphotographie n° 55). Ceci s'explique par le fait que la température de soudage diffusion soit supérieure à la température de transformation cristalline solution  $\alpha$   $\rightleftharpoons$  solution solide  $\beta$  du titane, du zirconium et de l'alliage zircaloy. La phase  $\beta$  cristallise dans le système cubique centré. Le déplacement des dislocations et les mécanismes de diffusion s'établissent plus facilement pour cette phase par rapport à la phase  $\alpha$  (système cristallin H.C), (augmentation de l'agitation thermique, du coefficient de diffusion) ce qui favorise le grossissement du grain.

- La présence de macle, d'une structure orientée à l'interface substrat titane / joint soudé (planche 26 - microphotographie n° 48, planche 27 - microphotographie n° 51, planche 28 - microphotographie n° 54). La morphologie de la structure micrographique montre des relations entre l'orientation de l'interface de diffusion et des joints de grains ou des macles. Ceci peut s'expliquer par le fait que le joint soudé se forme par épitaxie à l'interface de diffusion entre les substrats (relations cristallographiques entre plans et directions des systèmes cristallins des substrats). L'analyse de la texture et la détermination de la fonction de distribution d'orientation pour les couples soudés peuvent permettre de déterminer les relations d'épitaxie et de cohérence ou de semi cohérence d'interface de liaison.

## II.5. Conclusions.

Les techniques d'assemblages d'alliages métalliques par brasage, brasage diffusion, soudage diffusion permettent de réaliser des liaisons entre matériaux homogènes (nature de liaison chimique assurant la cohésion du solide et

composition chimique identique des métaux de base), matériaux hétérogènes (nature de liaison chimique assurant la cohésion du cristal identique et composition chimique différente des métaux de base).

Les réactions qui se produisent aux interfaces de la jonction sont liées à la nature des matériaux et dépendent des mécanismes d'adsorption physique, chimique, réactivité chimique, différence d'électronégativité entre les matériaux, miscibilité des métaux ou alliages en présence. Les mécanismes physiques prépondérants sont :

- La mouillabilité d'un métal liquide à l'interface d'un métal solide, ou à l'interface de jonction solide / solide.

- La diffusion des différentes espèces chimiques situées à l'interface de liaison.

- La formation de composés définis ou intermétalliques.

- La formation de solutions solides du fait de la miscibilité des matériaux en présence.

Les résultats expérimentaux présentent des couples homogènes ou hétérogènes obtenus soit par brasage, brasage diffusion ou soudage diffusion. Les réactions analysées aux interfaces mettent en évidence les mécanismes de mouillabilité d'un métal d'apport sur l'interface d'un métal de base, la dissolution d'un métal de base dans le métal d'apport et la diffusion des alliages métalliques aux interfaces de jonction.

Dans le contexte de liaisons entre alliages métalliques et céramiques réalisées par les techniques de brasage, soudage diffusion ou à l'état solide (thermocpression), il est indispensable de considérer deux natures d'interfaces, l'interface métal de base / métal d'apport et l'interface métal d'apport / céramique (techniques de brasage et de liaison à l'état solide). Pour la technique de soudage diffusion, il existe uniquement l'interface céramique / métal.

La nature des mécanismes physiques mise en jeu et assurant la cohésion des interfaces (adsorption physique, mouillabilité, réactions chimiques) sont semblables à l'interface de la céramique / alliages métalliques par rapport à ceux qui se produisent à l'interface métal / métal. Toutefois, les liaisons chimiques permettant la cohésion des céramiques sont différentes de la liaison métallique, ce qui explique la complexité des réactions assurant l'adhésion entre céramiques et alliages métalliques.

Les phénomènes de dissolution et de diffusion qui se produisent aux interfaces métal / métal provoquent une ségrégation chimique importante à l'interface de jonction. Ceci peut avoir une interaction importante sur la réactivité de l'interface céramique / métal. Dans ces conditions, il est indispensable de considérer toutes les interfaces (métal / métal et céramique / métal) pour analyser

les réactions et mécanismes physiques expliquant l'adhésion entre un alliage métallique et une céramique. Il est impossible de considérer les assemblages céramique / métal d'une manière générale. Le plus souvent, il sera nécessaire d'aborder les problèmes de liaison céramo - métallique en considérant :

- La famille de l'alliage métallique, le groupe de céramique (oxyde, non oxyde), constituant le couple céramique / métal.

- La technique d'assemblage utilisée.

Il faut connaître les réactions à l'interface métal / métal, et à l'interface céramique / métal et l'interaction de l'une sur l'autre en fonction du couple considéré. D'autres paramètres peuvent présenter une grande importance (géométrie des substrats, caractéristiques élastiques et physiques des matériaux, critères de la mécanique de la rupture).

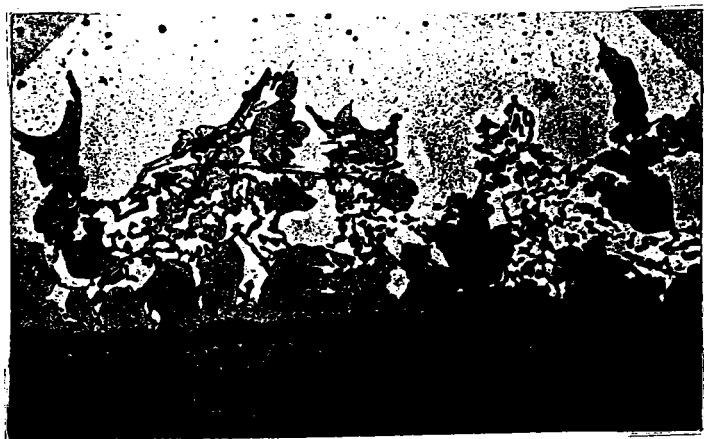
N° 27

Cu / Ag - Al 50 - 50 / 6061    Cu / 4004 / 6061



N° 28

G = 200



Métal de base 6061  
← présence de silicium  
à l'interface de liaison.

Zone de diffusion à l'interface  
← joint / Cu.

N° 29

alliage 6061

G = 375



Zone de réaction.

← Métal de base 6061 / joint 4004.

← Front de dissolution et de  
diffusion.

Réactif d'attaque de KELLER.

Métal d'apport 4004

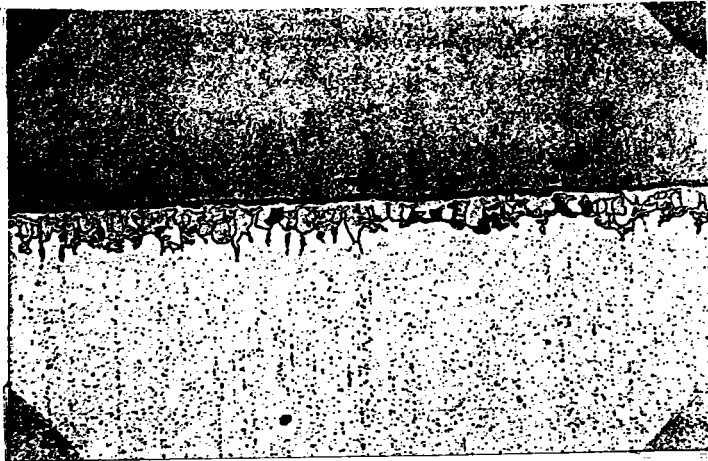
## PLANCHE 14

Macrophotographies et microphotographies des joints  
obtenus par brasage diffusion.



N° 30

G = 50



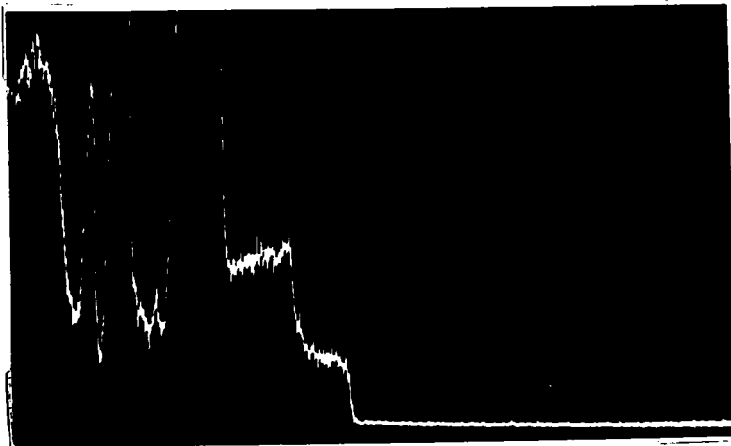
← Cuivre.

← Joint.

← Alliage 6061.

N° 31

G = 400



Profil de l'aluminium dans le cuivre à l'interface.

AS10G / Cu.

Métal d'apport  
% Al en poids

Cu

N° 32

G = 100



Réactif d'attaque de KELLER.

Alliage 6061.

Zone de dissolution.

Cuivre.

PLANCHE 15

Microphotographies des joints obtenus par brasage diffusion.

N° 33

G = 200

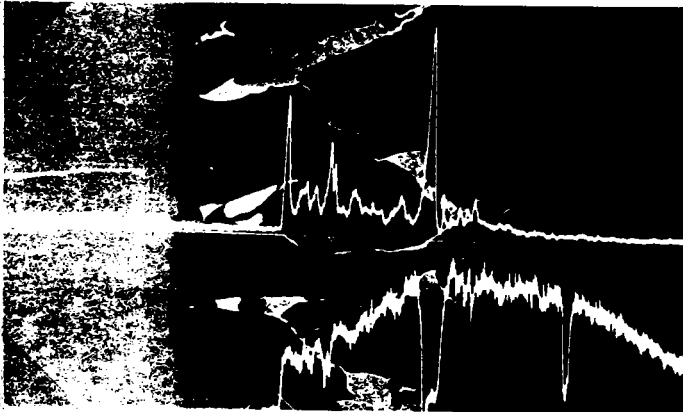


Réactif d'attaque de KELLER.  
6061

← Zone de dissolution à l'interface  
6061 / métal d'apport.

N° 34

G = 200



Raie Ag L $\alpha$

Raie Al K $\alpha$

Cu

Joint

N° 35

G = 400



Zones de microanalyse  
semi - quantitative.

Cu

Zone de dissolution.

## PLANCHE 16

Microphotographies des joints obtenus par brasage diffusion.

WEIGHT% DATA FOR POINTS 1 TO 7

POINT	AL-K	AG-L	CU-K	MG-K	TOTAL
1	39.45	0.09	58.84	1.63	100.01
2	49.78	0.01	48.64	1.57	100.00
3	67.51	0.00	30.84	1.65	100.00
4	37.93	48.57	3.48	10.02	100.00
5	92.97	3.46	2.31	1.26	100.00
6	96.24	1.29	1.18	1.28	99.99
7	3.01	0.00	96.21	0.78	100.00

POINT	AL-K	AG-L	CU-K	MG-K	TOTAL
1	21.83	0.19	77.18	0.80	100.00
2	29.90	0.02	69.24	0.84	100.00
3	47.52	0.00	51.46	1.03	100.01
4	15.21	77.91	3.31	3.57	100.00
5	81.99	12.19	4.83	0.99	100.00
6	91.34	4.91	2.66	1.08	99.99
7	1.30	0.00	98.40	0.30	100.00

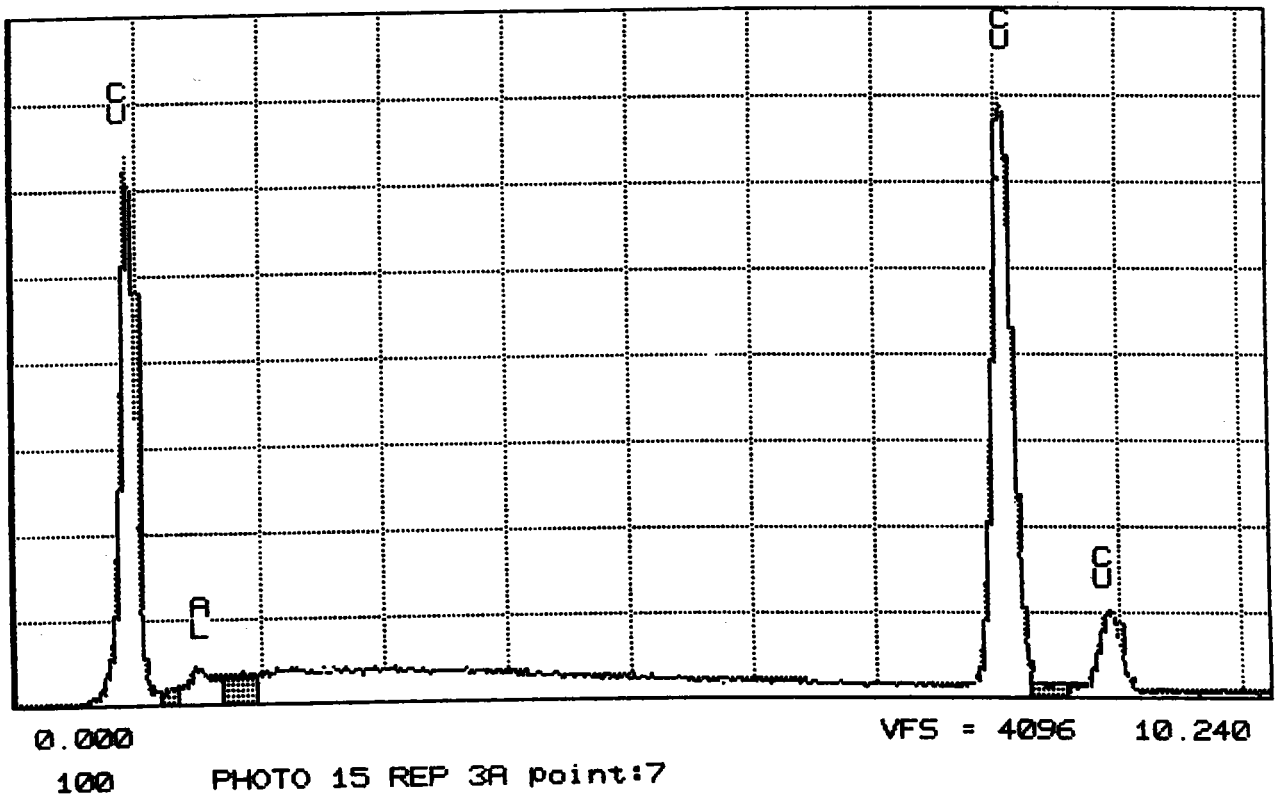
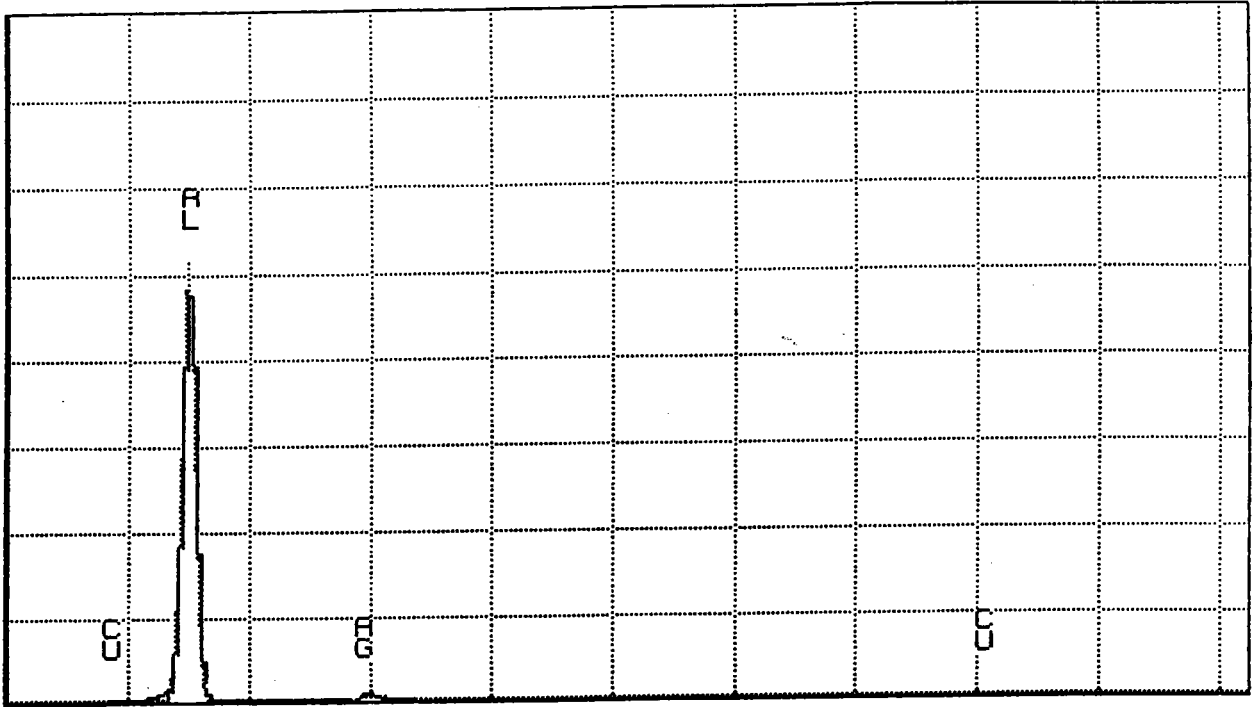


PLANCHE 17

Microanalyse ponctuelle dans la zone de dissolution et de diffusion.

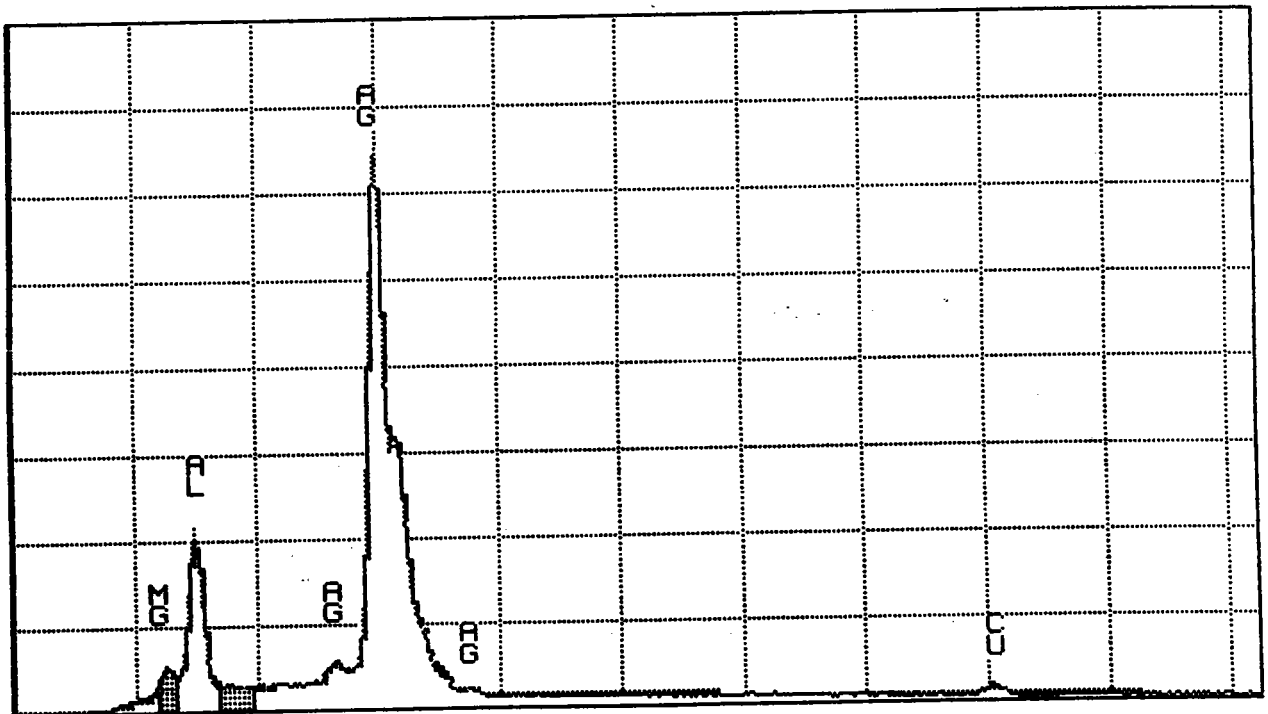


0.000

VFS = 32768 10.240

100

PHOTO 15 REP 3A point:6



0.000

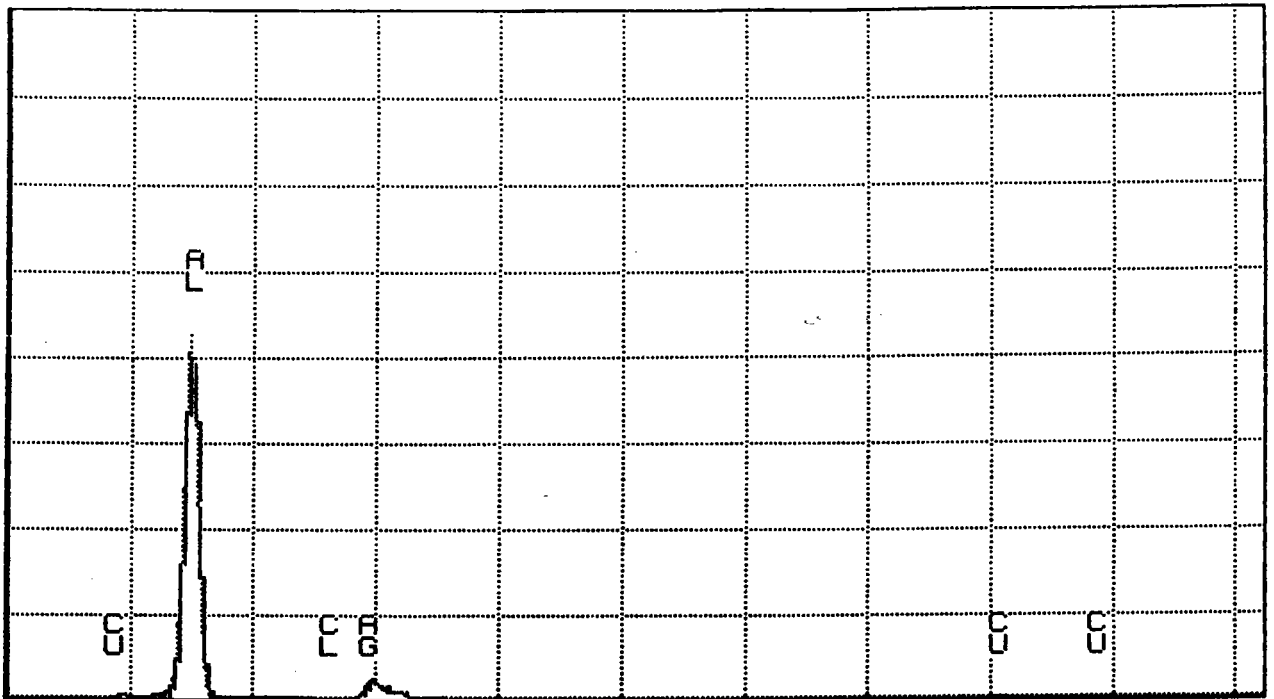
VFS = 8192 10.240

100

PHOTO 15 REP 3A point:4

### PLANCHE 18

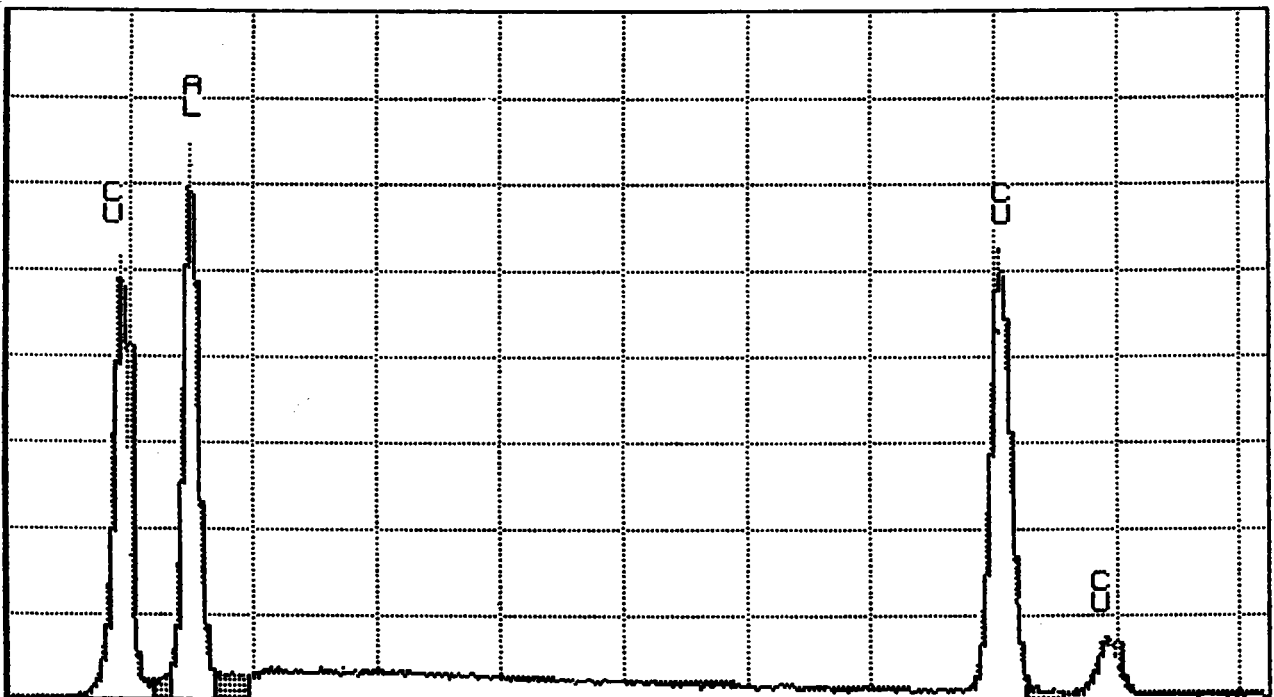
Spectre de microanalyse ponctuelle dans la zone de dissolution et de diffusion.



0.000

VFS = 32768 10.240

100 PHOTO 15 REP 3A point:5



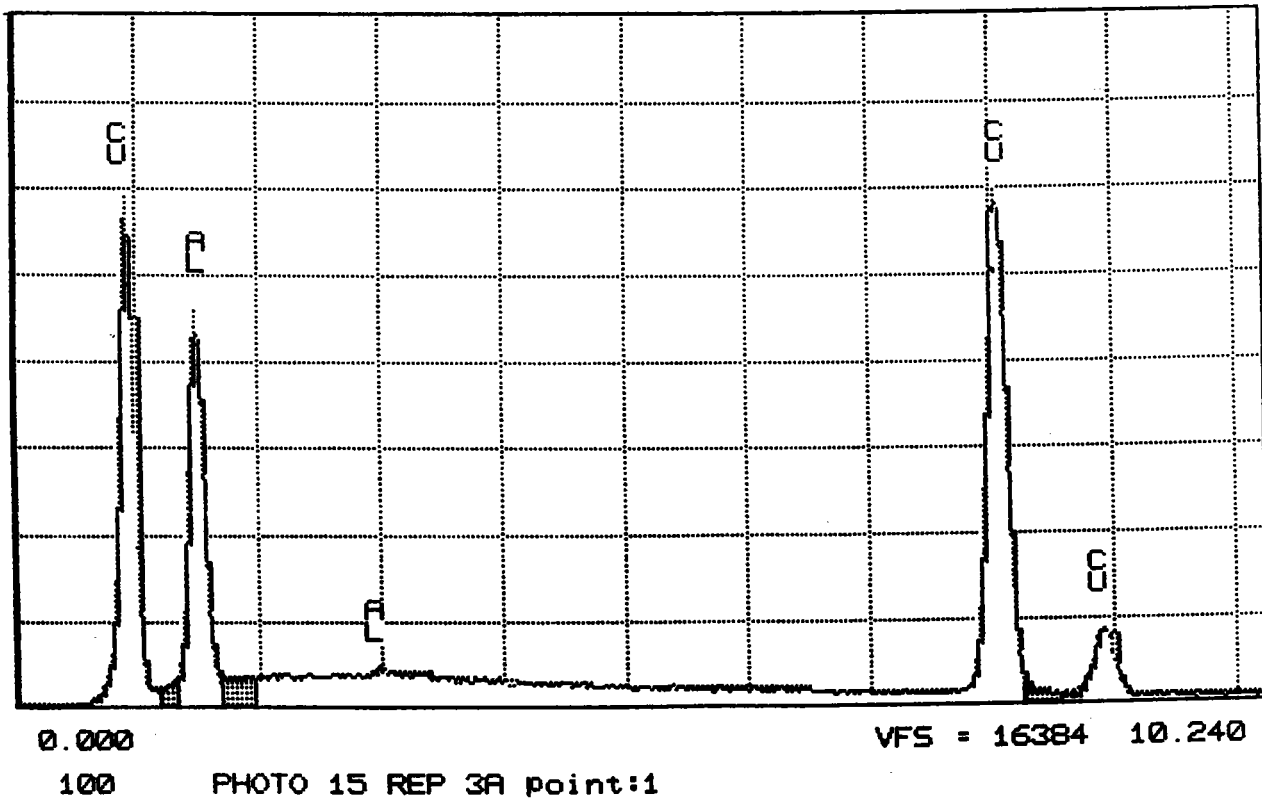
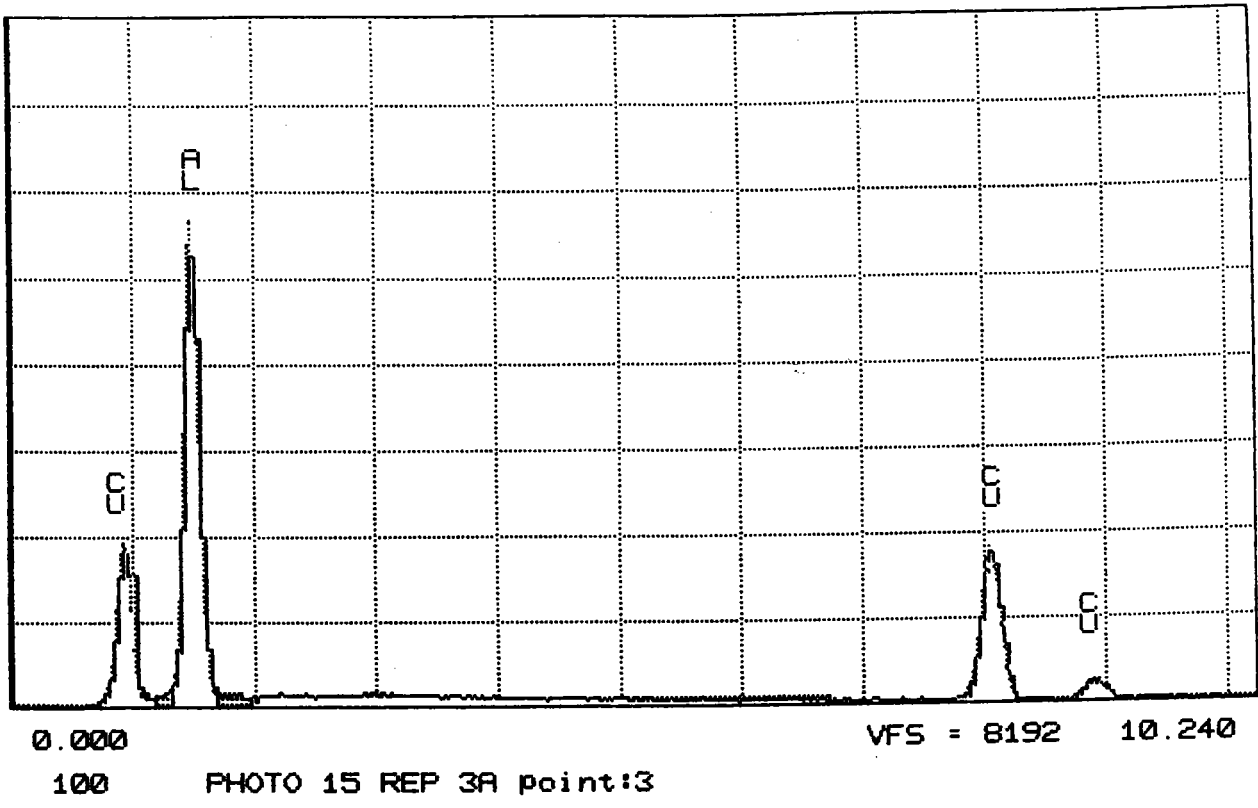
0.000

VFS = 4096 10.240

100 PHOTO 15 REP 3A point:2

### PLANCHE 19

Spectre de microanalyse ponctuelle dans la zone de dissolution et de diffusion.

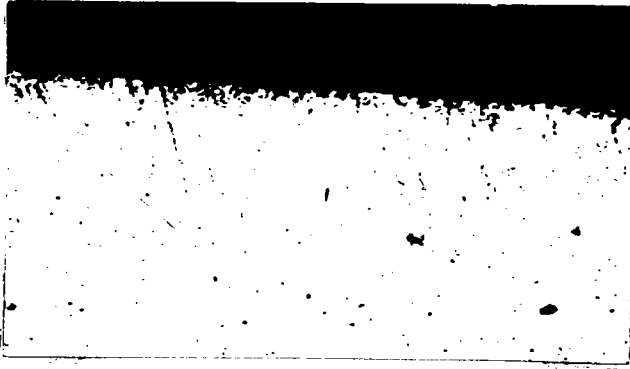


## PLANCHE 20

Spectre de microanalyse ponctuelle dans la zone de dissolution et de diffusion.

N° 36

G = 200



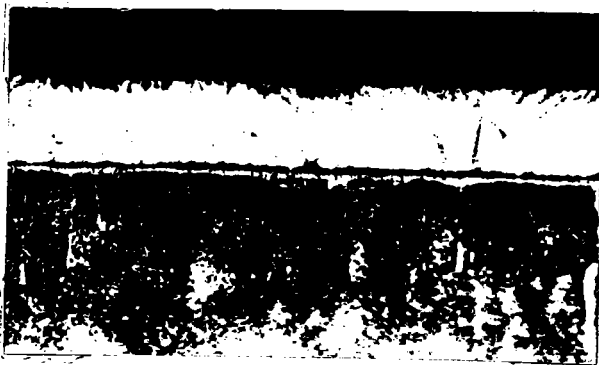
Sans attaque métallographique.

← Substrat en argent.

← Substrat en acier inoxydable.

N° 37

G = 200



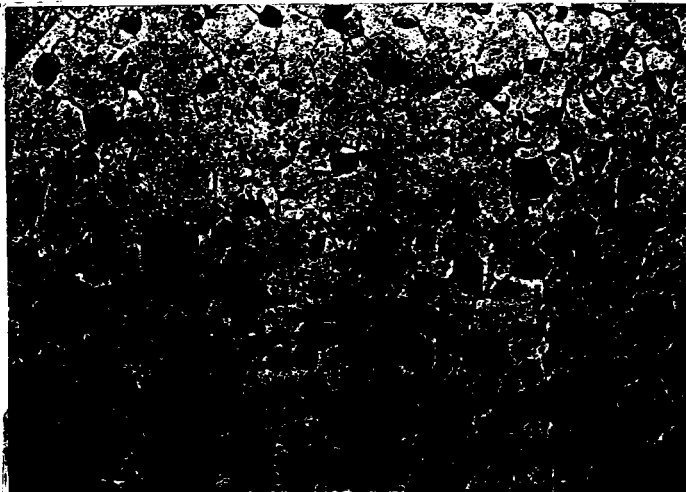
Réactif d'attaque Ag.  
 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$

← Substrat en argent.  
 $i_g = 6$

← Substrat en acier inoxydable  
structure sorbitique.

N° 38

G = 200



Zirconium pôle central après  
recuit de recristallisation.

$i_g = 6 - 7$

Dureté  $H_v 19,6 N = 180 +4$   
-6

Etat initial.  
Laminage croisé  
Taux d'écroutissage 50%

Réactif d'attaque.

HF : 10 ml

$\text{HNO}_3$  : 40 ml

$\text{H}_2\text{O}$  : 50 ml

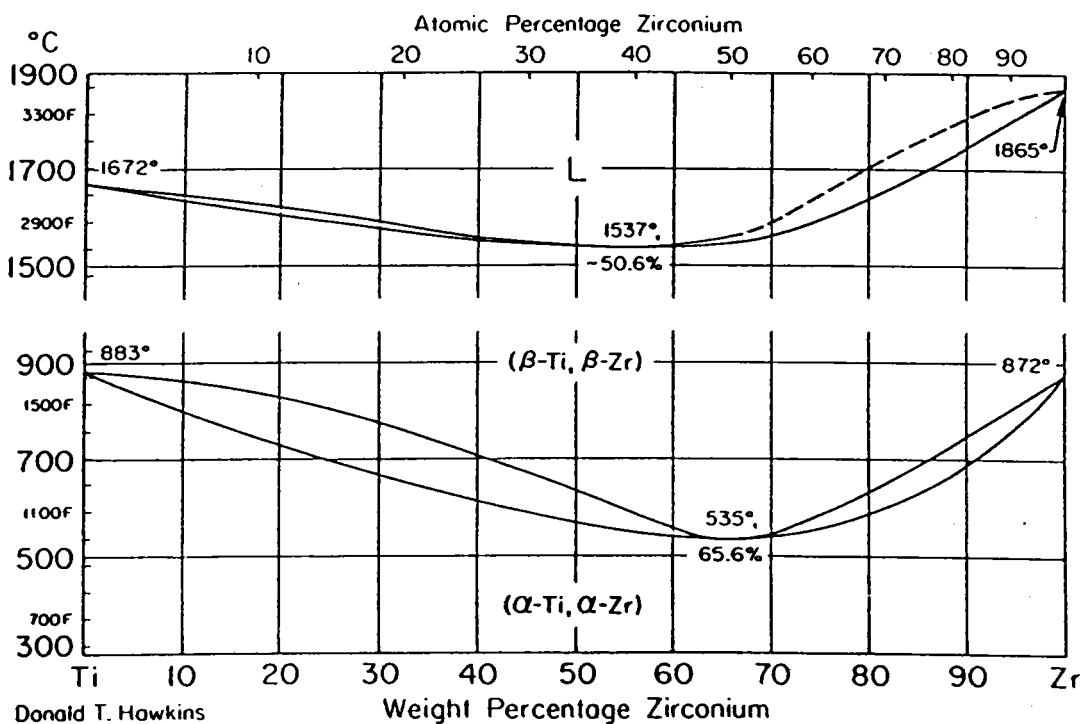
Dureté avant recuit.

+5  
 $236-2 H_v 19,6 N$

### PLANCHE 21

Microphotographies des joints soudés par diffusion.

# Ti-Zr Titanium-Zirconium



## PLANCHE 22

Diagramme d'équilibre titane - zirconium.



N° 39

G = 200



Zirconium pôle T.

Etat écroui.

Réactif d'attaque.

HF : 10 ml

HNO<sub>3</sub> : 40 ml

H<sub>2</sub>O : 50 ml

Dureté Hv 19,6 N = 233-7<sup>+4</sup>

N° 40

G = 200



Zirconium pôle T  
après recuit de recristallisation.

Dureté Hv 19,6 N = 166-6<sup>+8</sup>

N° 41

G = 200



Titane pôle T.

Ig = 5 - 6

Réactif d'attaque.

HF : 1 ml

HNO<sub>3</sub> : 3 ml

H<sub>2</sub>O : 96 ml

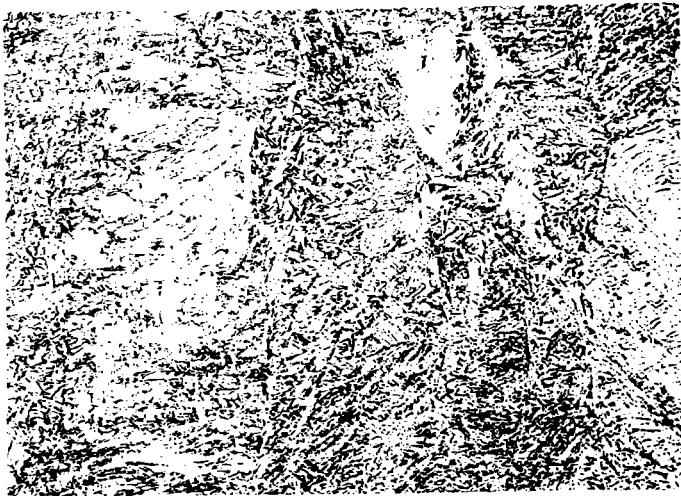
Dureté Hv 19,6 N = 126

## PLANCHE 23

Microphotographies des substrats zirconium et titane après recristallisation.

N° 42

G = 200



Titane pôle central état écroui.

+10

Dureté Hv 19,6 N = 243-9

Réactif d'attaque.

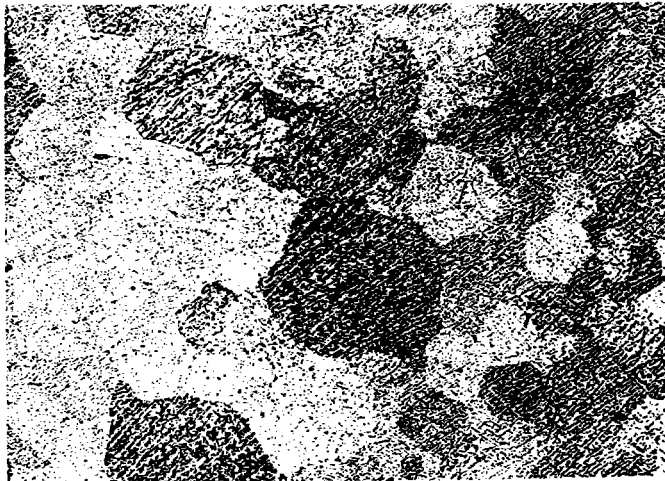
HF : 1 ml

HNO<sub>3</sub> : 3 ml

H<sub>2</sub>O : 96 ml

N° 43

G = 200



Titane pôle central après recuit  
de recristallisation.

Ig = 4 - 5

+10

Dureté Hv 19,6 N = 125-5

Réactif d'attaque.

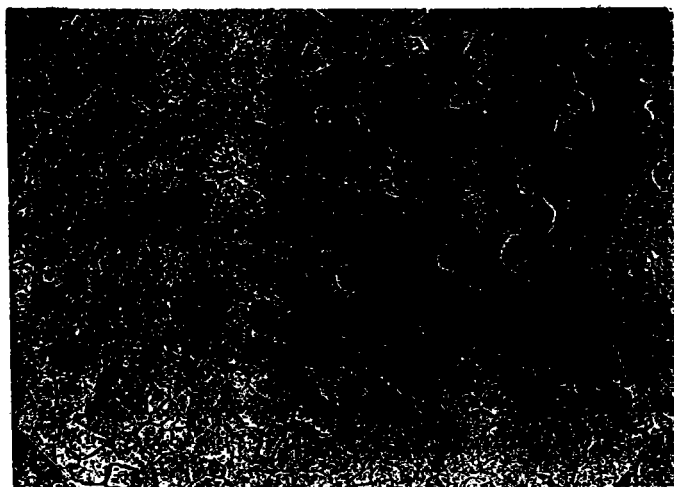
HF : 1 ml

HNO<sub>3</sub> : 3 ml

H<sub>2</sub>O : 96 ml

N° 44

G = 200



Zircaloy pôle central après  
recuit de recristallisation.

+13

Dureté Hv 19,6 N = 210-6

Ig = 7 - 8

Réactif d'attaque.

HF : 10 ml

HNO<sub>3</sub> : 40 ml

H<sub>2</sub>O : 50 ml

## PLANCHE 24

Microphotographies zirconium et titane après recuit de recristallisation.

N° 45

G = 200

Zircaloy pôle transversal après  
recuit de recristallisation.

Ig = 7 - 8

Dureté Hv 19,6 N à l'état écroui

+11

260-15

Dureté Hv 19,6 N à l'état recuit

+6

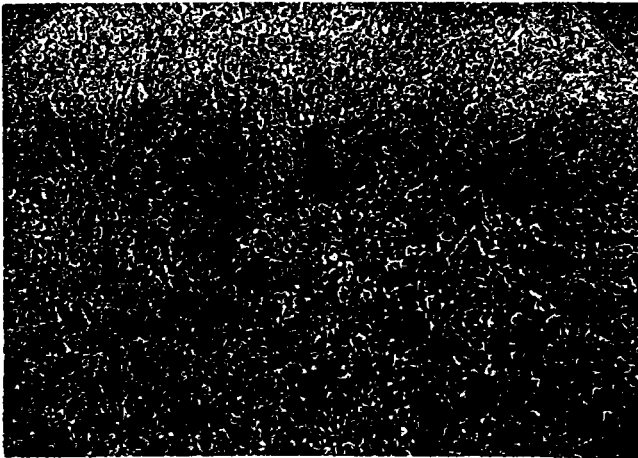
198-3

Réactif d'attaque.

HF : 10 ml

HNO<sub>3</sub> : 40 ml

H<sub>2</sub>O : 50 ml



N° 46

G = 100

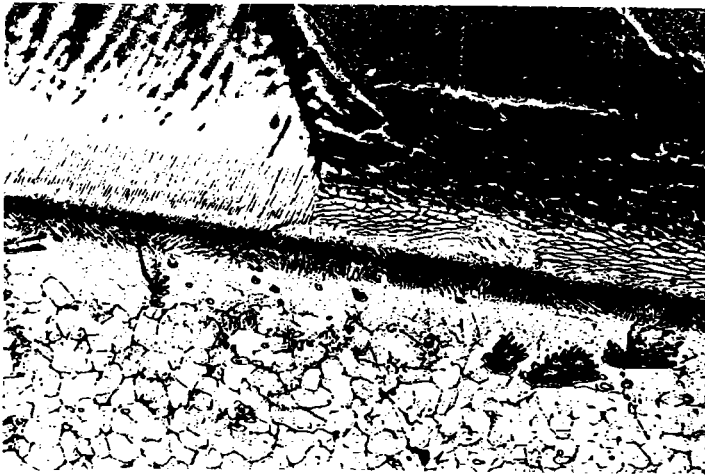
Couple zircaloy  
pôle central / titane  
pôle transversal.

Réactif d'attaque.

HF : 3 ml

HNO<sub>3</sub> : 7 ml

H<sub>2</sub>O : 90 ml



N° 47

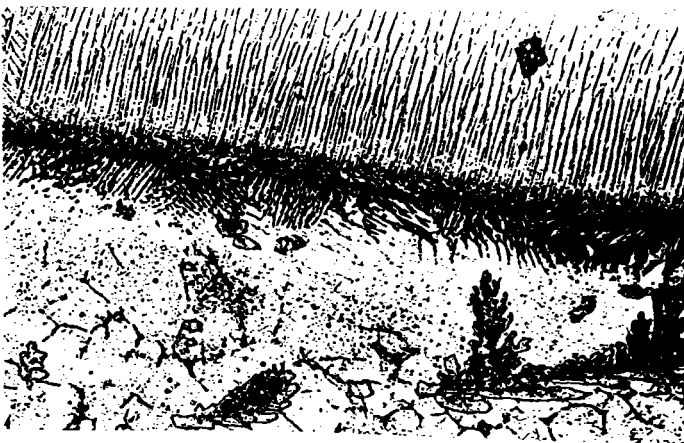
G = 200

Couple zircaloy  
pôle central / titane pôle  
transversal.

(titane)

(joint soudé)

(zircaloy)

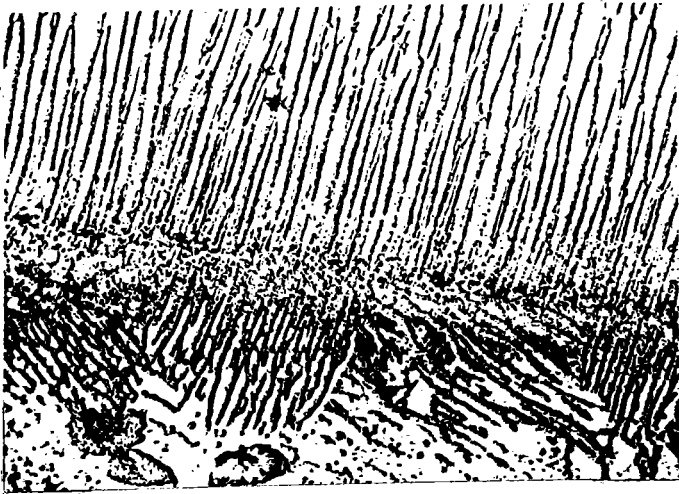


### PLANCHE 25

Microphotographies des joints soudés.

N° 48

G = 500



Couple zircaloy pôle central /  
titane pôle transversal.

(titane)

(zircaloy)

N° 49

G = 100



Couple zirconium pôle central /  
titane pôle central.

Réactif d'attaque.

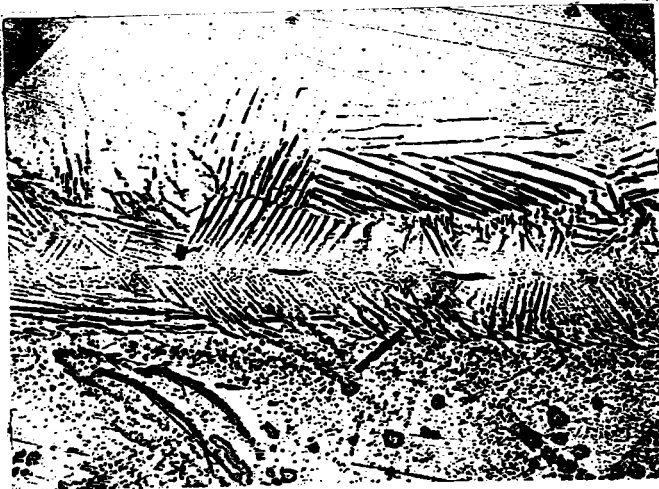
HF : 3 ml

HNO<sub>3</sub> : 7 ml

H<sub>2</sub>O : 90 ml

N° 50

G = 200



Couple zirconium pôle central /  
titane pôle central.

(titane)

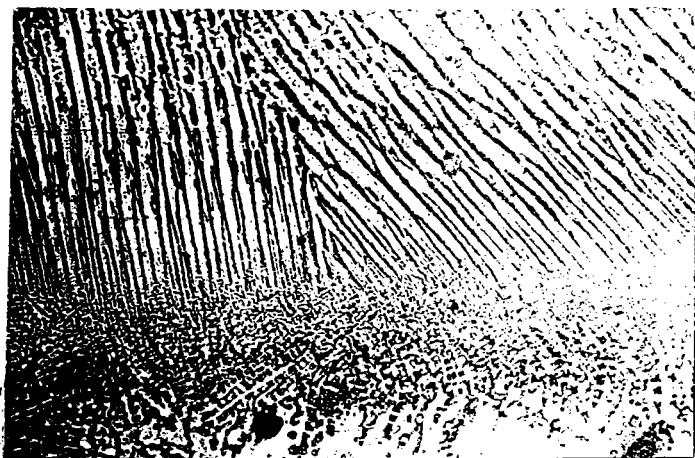
(zirconium)

## PLANCHE 26

Microphotographies des joints soudés.

N° 51

G = 500



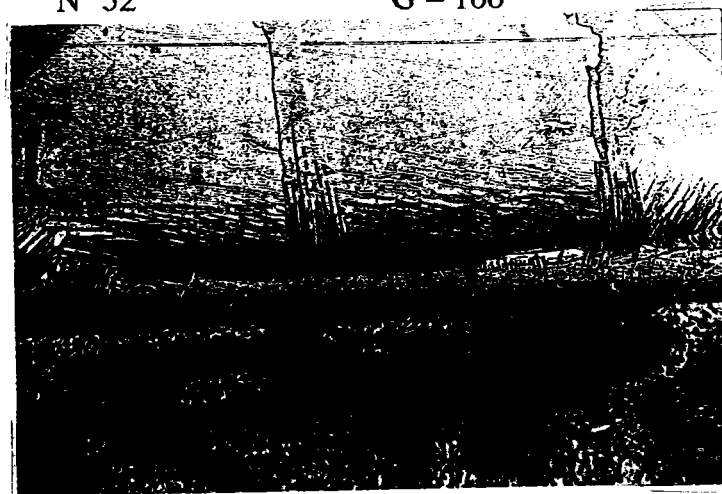
Couple zirconium pôle central /  
titane pôle central.

(titane)

(zirconium)

N° 52

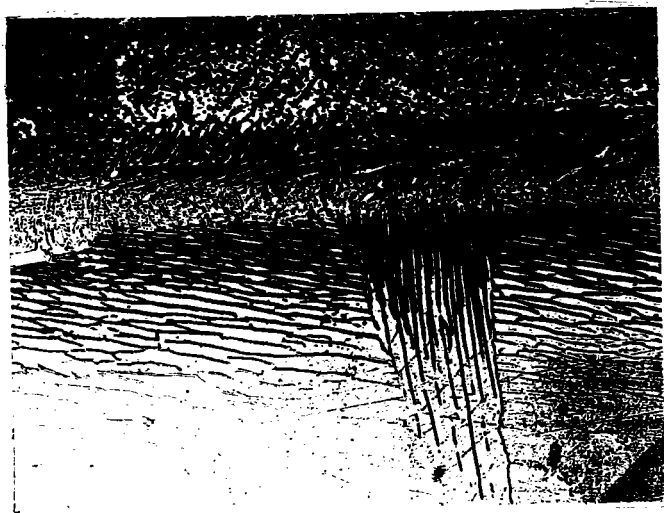
G = 100



Couple zircaloy pôle central /  
titane pôle central.

N° 53

G = 200



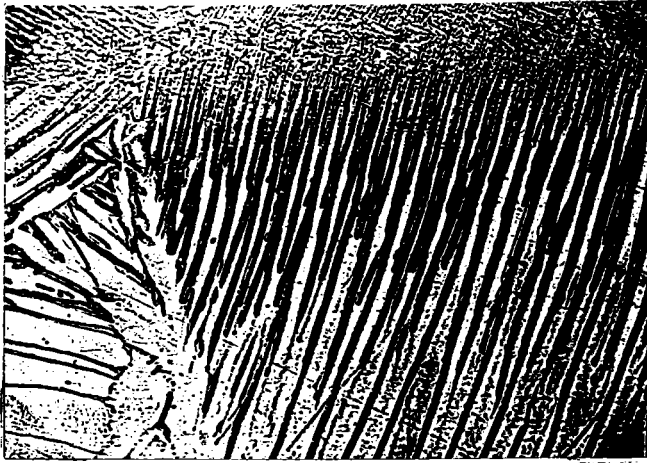
Couple zircaloy pôle central /  
titane pôle central.

## PLANCHE 27

Microphotographies des joints soudés.

N° 54

G = 500



Couple zircaloy pôle central /  
titane pôle central.

(zircaloy)

(titane)

N° 55

G = 200



Couple zircaloy pôle transversal /  
titane pôle central.

(titane)

(zircaloy)

## PLANCHE 28

Microphotographies des joints soudés.

## CHAPITRE III

### LIAISONS CERAMO – METALLIQUES MECANISMES DE FORMATION.

### III - LIAISONS CERAMO - METALLIQUES. MECANISMES DE FORMATION.

#### III.1. Introduction.

Les céramiques sont des matériaux non métalliques inorganiques, se formant par des liaisons chimiques fortes à caractère covalent, ionique, le plus souvent iono - covalent.

Les propriétés physiques, mécaniques, chimiques sont liées à la nature des liaisons chimiques assurant la cohésion des cristaux et polycristaux constituant les céramiques. Celles - ci possèdent des propriétés d'isolants ou de semi - conducteurs. Certaines céramiques présentent des propriétés de conduction électrique. Elle s'effectue par déplacement ionique ou des lacunes contenues dans le réseau cristallin. On distingue deux groupes de céramiques :

- Les céramiques oxydes.
- Les céramiques non oxydes.

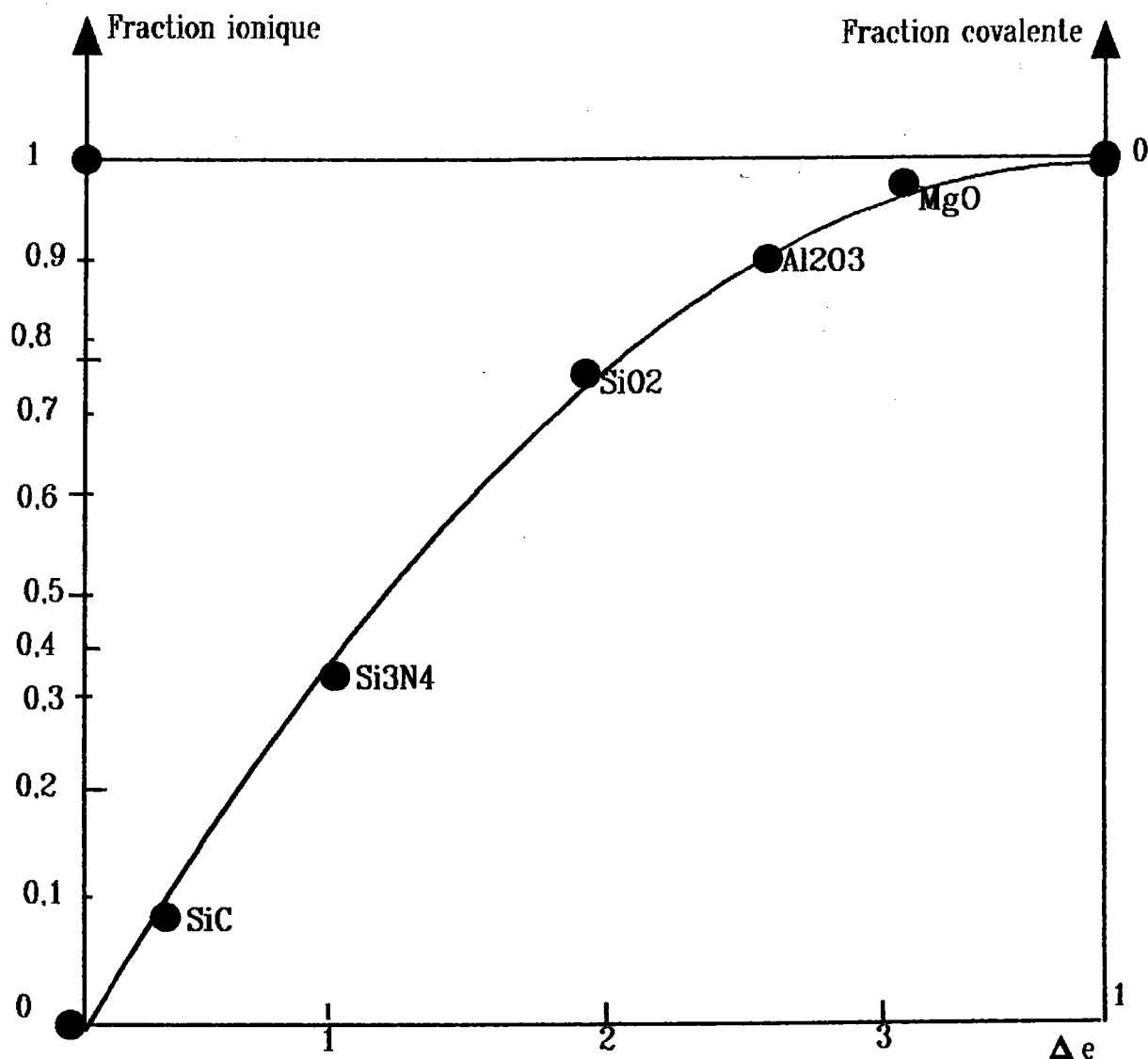
Céramiques oxydes	Céramiques non oxydes
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, ZrO <sub>2</sub> , MgO ThO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , UO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - AlON	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Sialon → Si (6 - Z) Al <sub>Z</sub> N(8 - Z) O <sub>Z</sub> , SiYON → Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - SiO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiMON, SiC, TaC, TiC, B <sub>4</sub> C, AlN, TiN, TaN, BN, MoSi <sub>2</sub> , WC, TiB <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> .....

La structure d'une céramique dépend de la nature, de la structure électronique, de la taille des atomes formant ce matériau. Le nombre de coordinence et la géométrie de polyèdre de coordinence dépendent du rapport  $r_c / r_a$  ( $r_c$  : rayon cationique,  $r_a$  : rayon anionique). En fonction du nombre de coordination, la structure cristalline de la maille élémentaire d'une céramique pourra être représentée par la géométrie du polyèdre de coordinence qui sera soit linéaire, triangulaire, tétraédrique, octaédrique, cubique centrée, cubique à faces centrées ou hexagonal compact selon  $r_c / r_a$ . Il peut exister plusieurs polytypes de la structure cristalline pour une nature de céramique (3 C - SiC phase  $\beta$  SiC, 4 H - SiC phase  $\alpha$ , 15 R - SiC phase  $\alpha$ , 6 H - SiC phase  $\alpha$ ) selon l'empilement séquentiel non aléatoire des plans cristallographiques de la maille élémentaire.

Ceci impose un ordre cristallographique à très longue distance qui s'explique par la présence de marche en spirale générées par les dislocations présentes dans le germe de croissance /82/. La cohésion d'une céramique est souvent assurée pour une fraction de liaison ionique et de liaison covalente en



fonction de la différence d'électronégativité ( $\Delta e$ ) qui existe entre les atomes.



La différence de nature de liaison, qui existe entre les métaux, les alliages métalliques (liaison métallique formée par un nuage électronique et caractérisée par la présence d'électrons libres) et les céramiques, est matérialisée par une différence de puits de potentiel sur la courbe d'énergie de cohésion. Ceci implique une différence de réactivité de la surface des céramiques vis - à - vis des gaz, des métaux liquides par rapport à une surface métallique (énergie de surface élevée, énergie d'adhésion métal / céramique faible). Au niveau des assemblages céramo - métalliques réalisés par la technique de brasage sous vide, les paramètres et phénomènes physiques qui régissent la formation du joint brasé seront proches de ceux présentés dans le contexte des liaisons brasées métal - métal. Toutefois, il sera parfois nécessaire de modifier la nature de la surface de la céramique, selon la technique de brasage ou d'assemblage à l'état solide utilisée, afin d'augmenter l'énergie d'adhésion de l'interface céramique / métal. Dans ce cas, des traitements de surface (métallisation, oxydation...) sont effectués afin de modifier l'activité de la surface de la céramique d'un point de vue thermodynamique vis - à - vis de la surface métallique.

### III.2. Analyse des mécanismes physico - chimiques liés à la formation de la liaison céramo - métallique.

L'adhésion entre les céramiques et un métal ou un alliage métallique est complexe du fait de la différence, par rapport aux métaux, des propriétés électriques, thermiques, mécaniques et de la stabilité thermodynamique de celles - ci. Ceci se concrétise par une courbe d'énergie de cohésion présentant une énergie réticulaire et un puits de potentiel très différents pour les céramiques (composés ioniques, covalents ou iono - covalents).

La cohésion d'un solide, si elle est assurée par un champ du type Coulombien, s'exprime par la somme de deux énergies, l'énergie de répulsion et l'énergie d'attraction. Selon la loi de BORN ( $F = nx/r^{n+1}$ ) /83/, elles sont données par les relations :

$$\text{Energie attractive } E_a = - \frac{X}{R^n} \quad (169)$$

$$\text{Energie répulsive } E_r = \frac{Y}{R^m} \quad (170)$$

L'énergie potentielle du système est donnée par :

$$E_p = E_a + E_r = \frac{Y}{R^m} - \frac{X}{R^n} \quad (171)$$

$E_p$  : énergie potentielle du système.

$E_a$  : énergie d'attraction.

$E_r$  : énergie de répulsion.

$R$  : distance d'équilibre entre deux atomes.

$X$  et  $Y$  : constantes caractéristiques à chaque structure cristalline formant le solide.

$m$  et  $n$  : exposants liés à la structure électronique des atomes constituant chaque : réseau cristallin du système.

Les forces interatomiques dérivent de l'énergie potentielle.

$$F = -V \cdot E_p = - \frac{\partial \cdot E_p}{\partial R} = \frac{nX}{R^{n+1}} - \frac{mY}{R^{m+1}} \quad (172)$$

A l'équilibre, l'énergie potentielle est minimale, la force  $F$  est nulle. La distance interatomique moyenne, dans ces conditions, est :

$$R = R_0 = \left( \frac{mY}{nX} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (173)$$

Cette distance correspond au minimum de la courbe d'énergie de cohésion. La valeur du puits de potentiel est définie par l'énergie potentielle minimum de la courbe  $E_p = f(R)$ .

$$E_p = \frac{X(n/m - 1)}{R_0^n} \quad (174)$$

Si on considère un cristal ionique, l'énergie potentielle est définie par la somme de l'énergie de COULOMB et de l'énergie de répulsion.

$$E_p = E_R + E_c \quad (175)$$

$$E_R = \sum_{ij} \left[ \frac{-X}{n (R_{ij})^n} \right] \quad (176)$$

$$E_c = \sum_{ij} \left[ \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} \right] \quad (177)$$

$Z_i, Z_j$  est la charge de l'ion situé au point  $\vec{R}_i$  et  $R_{ij}$  la distance entre les ions  $i$  et  $j$ . La sommation sur  $ij$  s'étend à tous les ions du cristal.

En limitant la sommation aux premiers voisins :

$$E_c = \frac{N}{2} \sum_{sj} \frac{Z_s Z_j e^2}{R_{sj}} \quad (178)$$

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).

L'interaction électrostatique entre les ions  $i$  et  $j$  est définie par l'énergie de MADELUNG. En considérant le coefficient de MADELUNG ( $\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{R_{ij}}$ ), l'énergie totale devient :

$$E_p = - \frac{N \alpha e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{Y}{R_0} \right) \quad (179)$$

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right] \quad (180)$$

par analogie au développement limité de la fonction  $\frac{1}{1+x}$  ( $1+x$ ), le coefficient  $\alpha = 2L_n^2$ .

La constante ( $\alpha$ ) de MADELUNG est caractéristique de la structure du cristal ionique considéré /83/. Le terme  $-N \alpha e^2 / R_0$  correspond à l'énergie de MADELUNG et le coefficient  $Y$  est égal à  $(0,1 R_0)$ . La valeur faible de  $Y / R_0$  montre que la répulsion s'effectue à courte distance.

Les forces d'attraction interioniques sont très fortes entre les ions de signe opposé dans le réseau cristallin des céramiques. Ceci engendre une attraction à courte distance beaucoup plus forte comparativement à celle qui se produit pour la liaison métallique dans le contexte du modèle de la structure cation / gaz électronique. Les coefficients  $n$  et  $m$  ne sont pas très différents entre les deux matériaux,  $n > 3$  pour les céramiques, mais  $R_0$  donc  $R_0^n$  est beaucoup plus petit pour les céramiques. Il en résulte que le puits de potentiel est plus important pour les céramiques (schéma de la courbe d'énergie potentielle CONDON -MORSE pour les métaux figure n° 36, pour les céramiques figure n° 37). Le module élastique ( $Y$ ) est déterminé par la tangente à l'origine à la courbe force

d'attraction interatomique =  $f$  (distance interatomique), ( $Y = \frac{dF}{dR}$  ou  $Y = \frac{d^2E_p}{dR^2}$

pour  $R = R_0$  figure n° 38). Cette constante élastique dépend uniquement de la composition chimique, elle évolue avec la température (variation de l'amplitude vibratoire des atomes avec la température), et de la texture des matériaux (orientations préférentielles). De ce fait, pour un matériau donné, le module élastique diminue lorsque la température croît, en fonction de l'augmentation de l'amplitude de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.

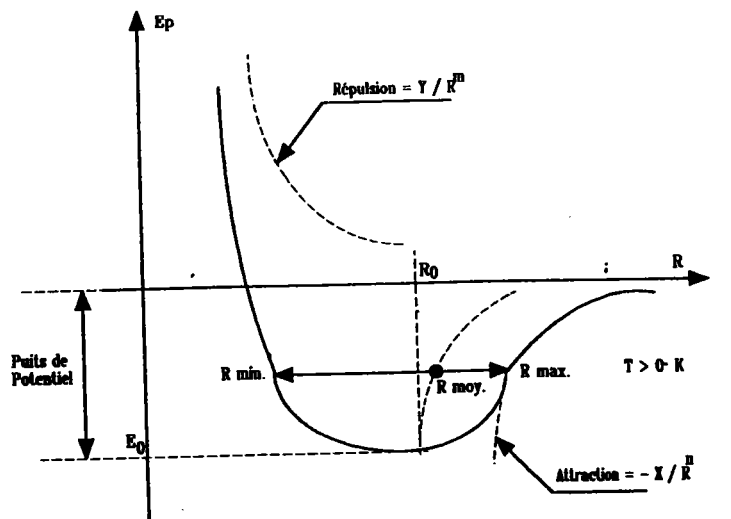


FIGURE 36

Schéma de la courbe d'énergie potentielle  
CONDON - MORSE pour les métaux /84/.

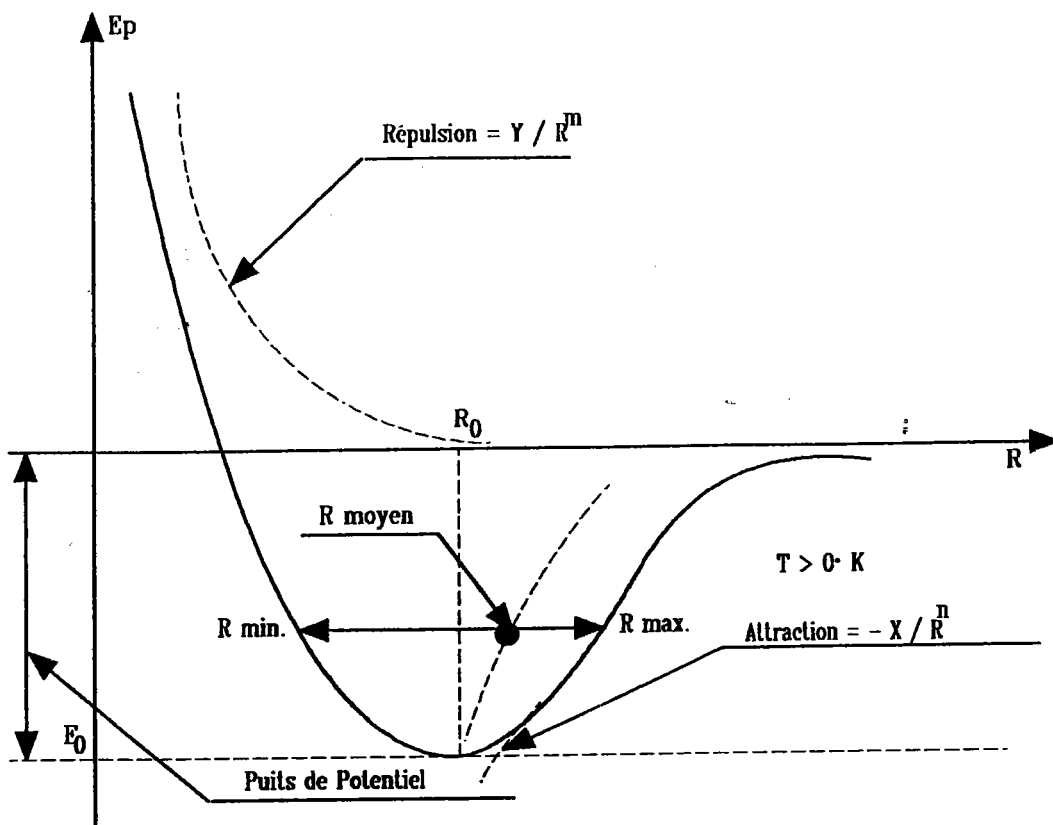


FIGURE 37

Schéma de la courbe d'énergie potentielle  
CONDON - MORSE pour les céramiques /84/.

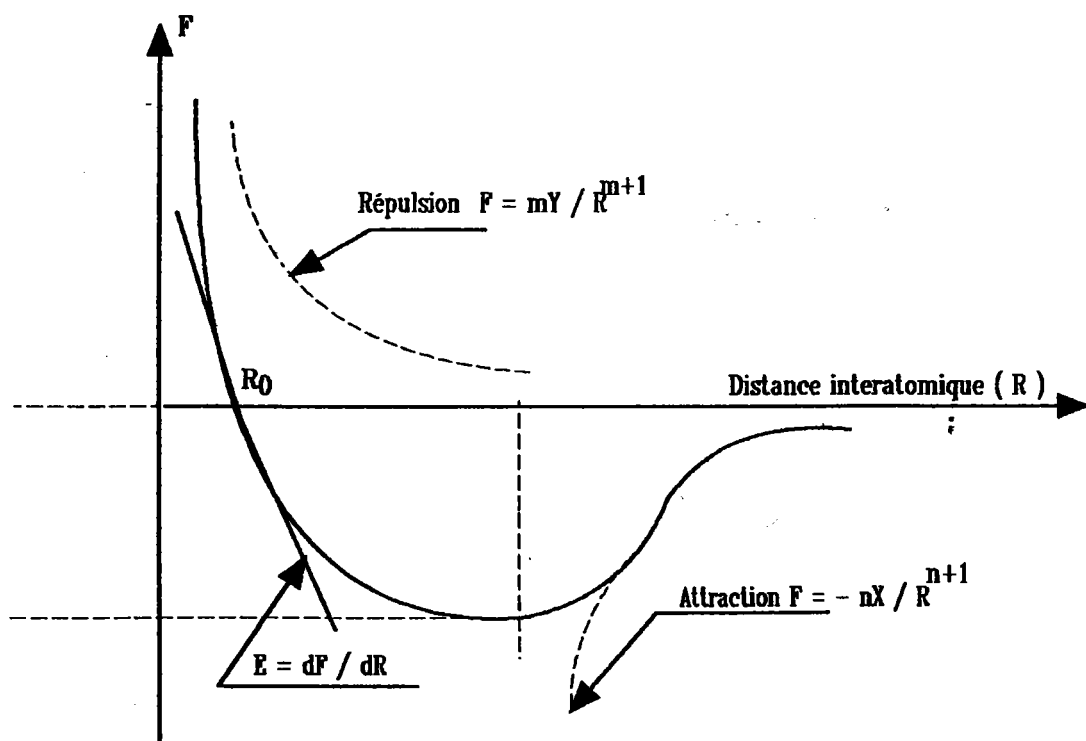


FIGURE 38

Courbe force d'attraction interatomique position moyenne.

Le module d'élasticité (module de YOUNG) peut être défini comme étant l'énergie nécessaire pour déplacer deux atomes de leur position moyenne d'équilibre. Le coefficient de dilatation est lié à la symétrie de l'onde de la courbe d'énergie de cohésion de CONDON - MORSE. Pour les céramiques, l'amplitude moyenne de vibration  $R^m$  augmente très lentement en fonction de la température (profondeur du puits de potentiel plus importante par rapport aux métaux). Ceci explique que le coefficient de dilatation linéaire moyen soit faible pour ces matériaux comparativement à celui des alliages métalliques. La profondeur du puits de potentiel de la courbe d'énergie de cohésion des céramiques est responsable de l'immobilité relative des atomes, de la présence d'un réseau de dislocations assez statique (coefficient de self - diffusion très faible). Ces caractéristiques physiques sont à l'origine des contraintes résiduelles engendrées à l'interface céramo-métallique et aux difficultés rencontrées pour relaxer celles-ci ( $E_c \cdot \alpha_c \neq E_m \cdot \alpha_m$ ).

### III.2.1. Influence des propriétés physico - chimiques des surfaces et de l'interface céramo - métallique.

La surface métallique comporte des électrons libres, alors que la surface de la céramique, qui est constituée essentiellement d'ions oxydes, présente des charges négatives issues de plans cristallographiques denses à empilement compact (indices de MILLER faibles) /85/. Il existe une répulsion des charges négatives par le nuage électronique présent à la surface du métal. Ceci explique que la mouillabilité du métal liquide soit faible sur la surface d'une céramique et que l'angle de contact entre le métal liquide et la céramique soit élevé (énergie d'adhésion faible) à condition qu'il n'existe pas de réactions pouvant modifier la distribution des charges électriques à la surface ou l'énergie superficielle de la céramique. L'auteur WEYL /86/ propose un modèle selon lequel il existe un réarrangement de la structure électronique de la surface. Une polarisation des ions de la surface s'effectue dans les cristaux ioniques. Il se produit un changement de structure électronique de la surface. La distribution des champs anioniques et cationiques est modifiée sous l'effet de la polarisation. Une diminution du champ positif se produit après relaxation. La surface est donc formée par un film de dipôles orientés pour lesquels la charge négative va être dirigée vers l'extérieur du cristal ionique. Les liaisons non saturées vont permettre des réactions à l'interface formée par les surfaces de la céramique et du métal.

La structure de la surface de la céramique a des conséquences sur l'adhésion entre la céramique et le métal. La distribution des charges surfaciques est considérée dans un plan de l'oxyde (les ions étant assimilés à des sphères dures), l'énergie d'adhésion peut s'exprimer selon une relation de la forme /87/ :

$$W = A \exp. - \left( \frac{Z-C}{d} \right) \quad (181)$$

Z : charge de l'ion.

C : énergie de contact entre les ions.

d : distance entre les ions.

Les interactions à l'interface céramo - métallique sont fonction de la distribution des charges de surface. Les charges positives situées près de la surface de la céramique vont subir une force d'attraction électrostatique par les charges négatives présentes sur la surface métallique (figure n° 39). Ce contact adhésif qui se produit à l'interface va s'effectuer selon des plans cristallographiques denses (plans de faibles indices de MILLER) /87/. Il peut exister des relations d'épitaxie entre les plans cristallographiques de la surface de la céramique et du substrat métallique.

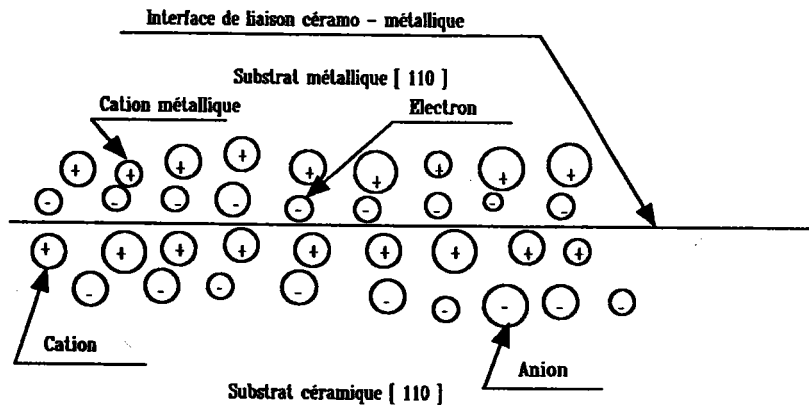


FIGURE 39

Interaction électrostatique à l'interface céramique - métal.

Cette phase d'interaction électrostatique constitue la première étape d'adhésion entre la céramique et le métal. Le mouillage du métal liquide sur la surface de la céramique intervient ensuite.

L'adhésion céramique - métal s'explique selon trois concepts du fait de la complexité des mécanismes physiques mis en jeu soit :

- Le concept mécanique et thermodynamique.
- La théorie de la diffusion qui modélise l'aspect de l'adhésion réactionnel à l'interface céramique - métal.
- Modèle électrique.

L'interaction électrostatique justifiant de l'adhésion primaire entre les deux matériaux peut être assimilée à un condensateur plan pour lequel les plaques sont constituées par une double couche électronique présente au contact céramique - métal. L'énergie d'adhésion entre les deux matériaux de nature différente est équivalente à l'énergie nécessaire pour écarter les deux plaques du condensateur soit :

$$W = \frac{2 \Pi \sigma^2 e}{\epsilon} \tag{182}$$

- $\sigma$  : densité de charges surfaciques.
- $e$  : distance de séparation des charges.
- $\epsilon$  : permittivité du milieu.

La distance de séparation des charges peut être reliée par approximation à la différence de potentiel qui existe entre les plaques du condensateur par la loi de PASCHEN. En effet, dans un tube à décharge, la différence de potentiel nécessaire pour amorcer la décharge est fonction de la pression du milieu gazeux dans lequel se produit la décharge. En effet, la densité de charges surfaciques ( $\sigma$ ) est liée à la distance qui existe entre les deux surfaces d'interaction. De par ailleurs, il existe une relation entre l'énergie des électrons émis et l'adhésion du système. Des électrons sont émis par la surface métallique, de ce fait, celle-ci possède une charge négative. Ceci explique la formation d'une double couche électronique qui résulte du transfert d'électrons vers la céramique. L'importance du transfert électronique, donc de l'énergie d'adhésion, dépend directement de la hauteur de barrière de potentiel à l'interface qui peut être représentée par le diagramme d'énergie de l'interface métal - céramique (figure n° 40).

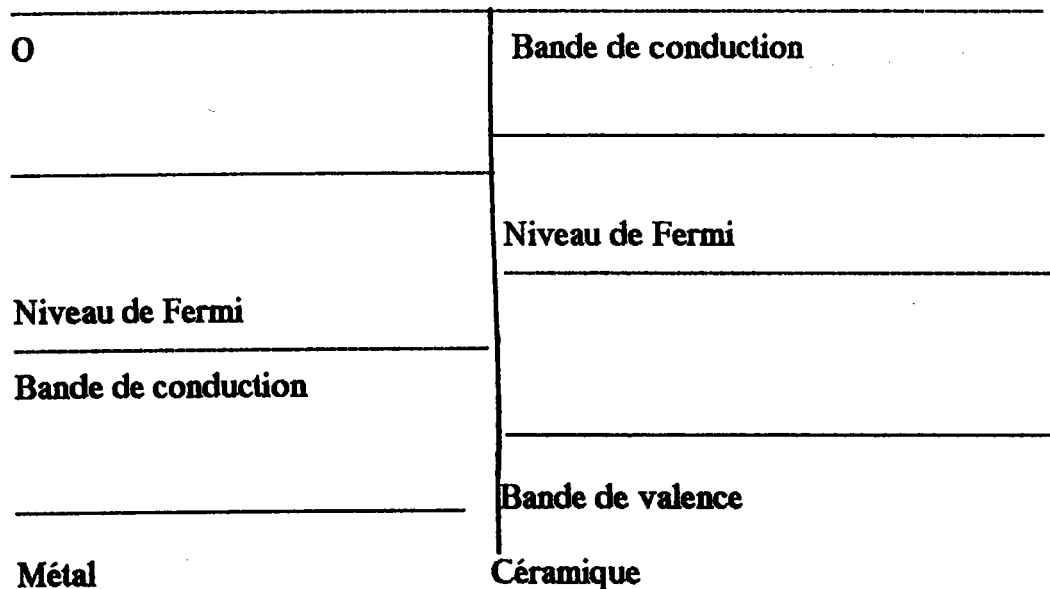


FIGURE 40

Diagramme d'énergie de l'interface métal - céramique.



L'auteur STONEHAM /88/ montre que le mouillage d'un métal liquide sur un matériau isolant, comme une céramique, s'effectue lorsque la fréquence plasmon ( $W_M$ ) du métal liquide est inférieure à une fréquence plasmon critique ( $W_C$ ) qui dépend de la fréquence plasmon de la céramique ( $W_i$ ) et de la largeur de la bande interdite  $\Delta$  (figure n° 41) :

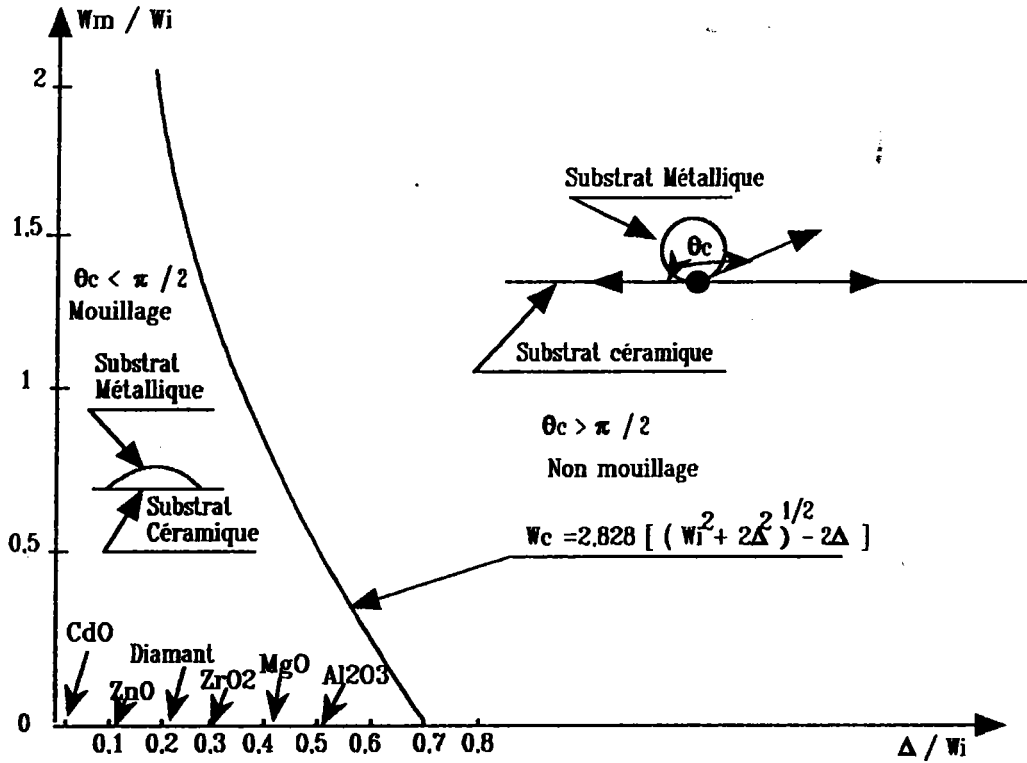


FIGURE 41

Diagramme théorique entre le mouillage et le non mouillage /88/ d'un métal liquide sur une céramique.

### III.2.2. Mouillabilité métal liquide – céramique.

La liaison entre une céramique et un alliage métallique peut être définie empiriquement par la force de liaison. Fondamentalement, elle est définie par l'énergie d'interface. Il est donc nécessaire de déterminer la relation qui existe entre les énergies de surface du métal liquide, de la céramique et l'énergie interfaciale solide - solide.

En l'absence de toute réaction chimique, l'énergie totale du système est donnée par l'équation de GIBBS.

$$\Delta G = \Delta G_1 V_1 + \Delta G_2 V_2 + \gamma_{12} A_{12} \quad (183)$$

$V_1, V_2$  sont les volumes respectifs des deux phases en contact.

$\gamma_{12}$  est l'énergie d'interface formée entre la céramique et le métal.

$A_{12}$  est la surface totale de contact.

HONDROS /89/ définit l'énergie d'adhésion entre le métal liquide et la céramique comme étant l'énergie nécessaire pour provoquer la séparation des deux phases (phases condensées) en contact. Ceci s'exprime par la relation :

$$W_{ad} = \gamma_c + \gamma_m - \gamma_i \quad (184)$$

La condition pour qu'une interface (i) puisse se former s'exprime :

$$\gamma_i < \gamma_c + \gamma_m \quad (185)$$

De ce fait, il sera nécessaire de diminuer l'énergie d'interface ( $\gamma_i$ ) au maximum pour obtenir une énergie d'adhésion la plus grande possible. La corrélation entre l'énergie d'adhésion et l'énergie d'interface est présentée pour différents couples céramique / métal figure n° 42.

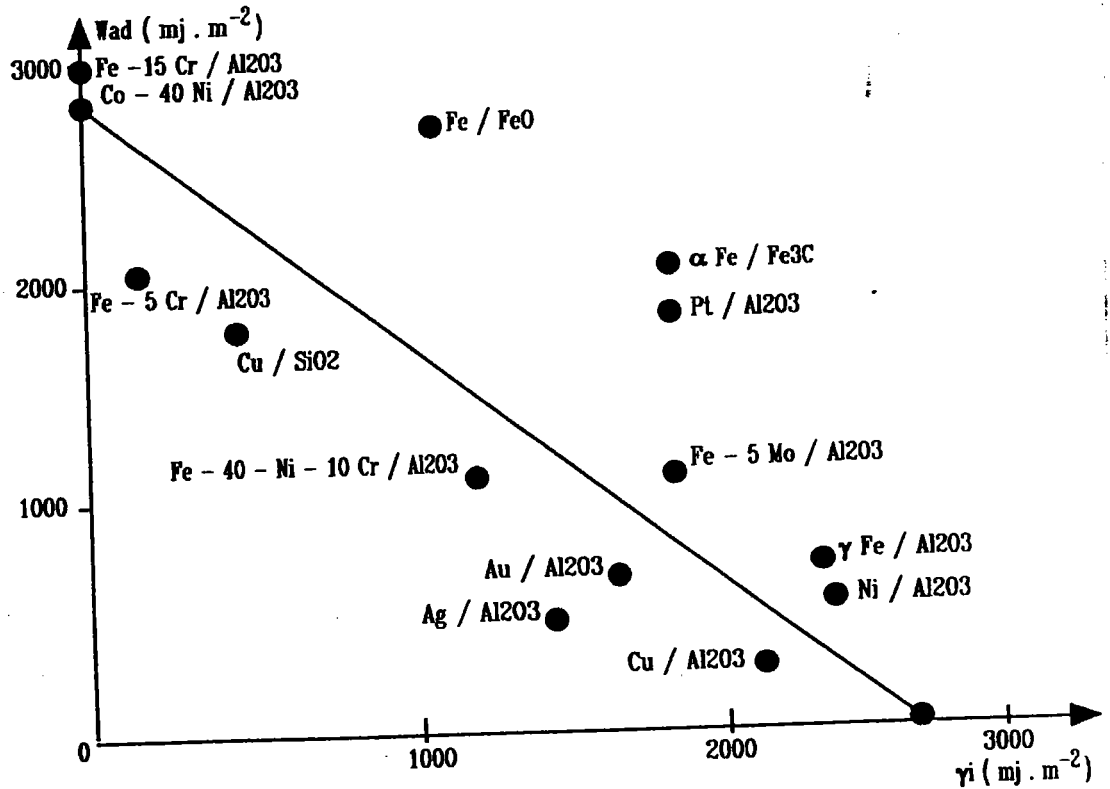


FIGURE 42

Diagramme  $W_{ad} = f \gamma_i$  pour différents couples céramique / métal /89/.

Les énergies de surface et d'interface sont très difficiles à déterminer. Elles sont reliées à l'angle de contact que forme le métal liquide sur la céramique. Celui-ci est déterminé expérimentalement, comme dans le cas du brasage des alliages métalliques, par la goutte Sessile (figure n° 43).

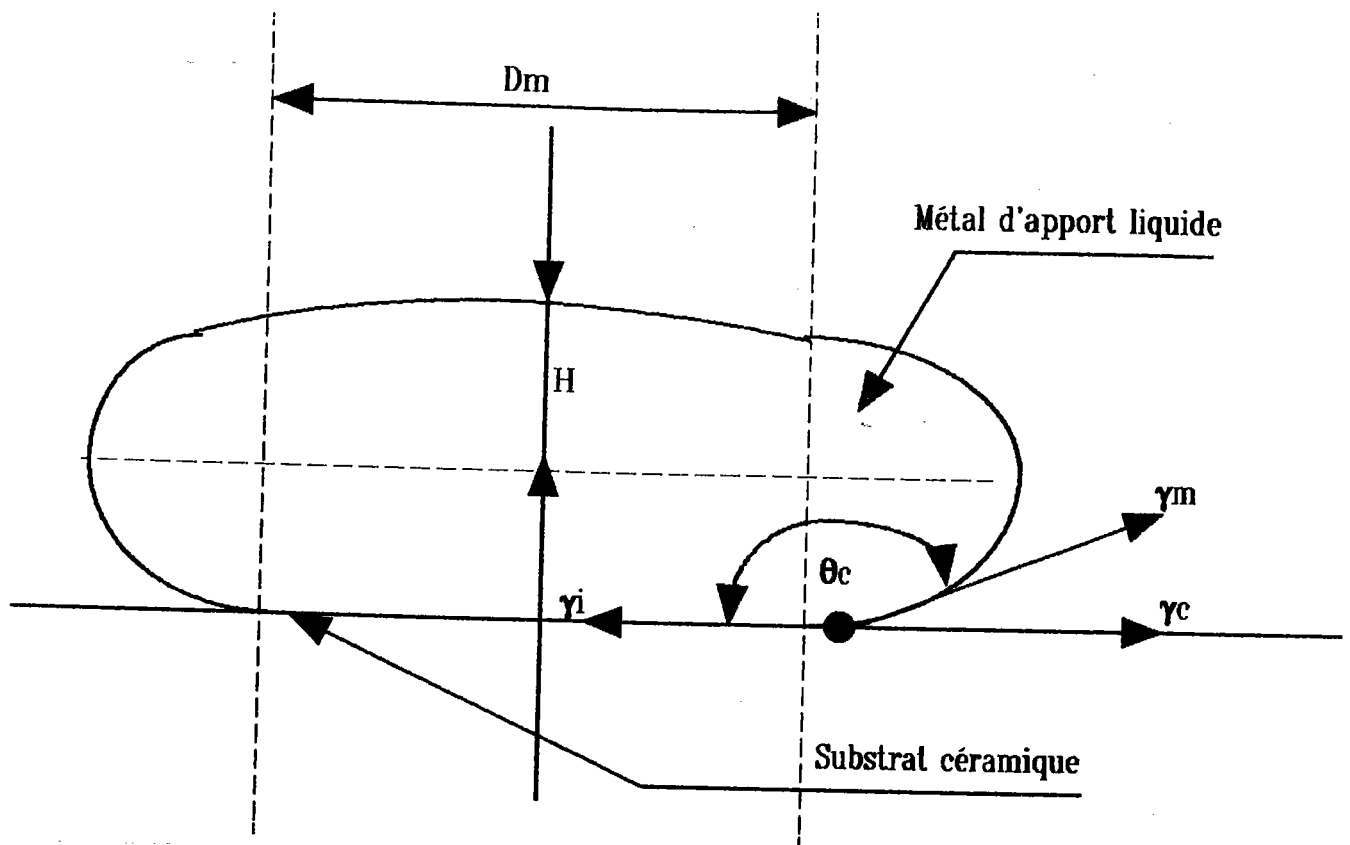


FIGURE 43

Goutte Sessile formée sur la surface d'une céramique.

L'équilibre des forces qui s'exercent sur la goutte Sessile en équilibre sur la surface de la céramique est défini par la loi de YOUNG :

$$\gamma_c - \gamma_i = \gamma_m \cos \theta \quad (186)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_c - \gamma_i}{\gamma_m} \quad (187)$$

L'énergie d'adhésion s'exprime :

$$W_{ad} = \gamma_m (1 + \cos \theta) \quad (188)$$

Les angles de contact sont mesurés par technique métallographique pour différentes conditions expérimentales, nature des substrats, atmosphère, métal d'apport, état de surface /90/. Pour un angle de contact de  $90^\circ$ , on définit l'angle critique de mouillage. Les variations d'énergie libre associées aux évolutions de surface ou d'interface s'expriment :

$$\Delta G = \Delta \int_i (\gamma_c - \gamma_i) dA_i + \Delta \int_m \gamma_m dA_m \quad (189)$$

Ceci est traduit par la courbe figure n° 44 représentant l'évolution de l'angle de contact en fonction des caractéristiques géométriques de la goutte sessile formée par le métal liquide en contact sur la surface de la céramique.

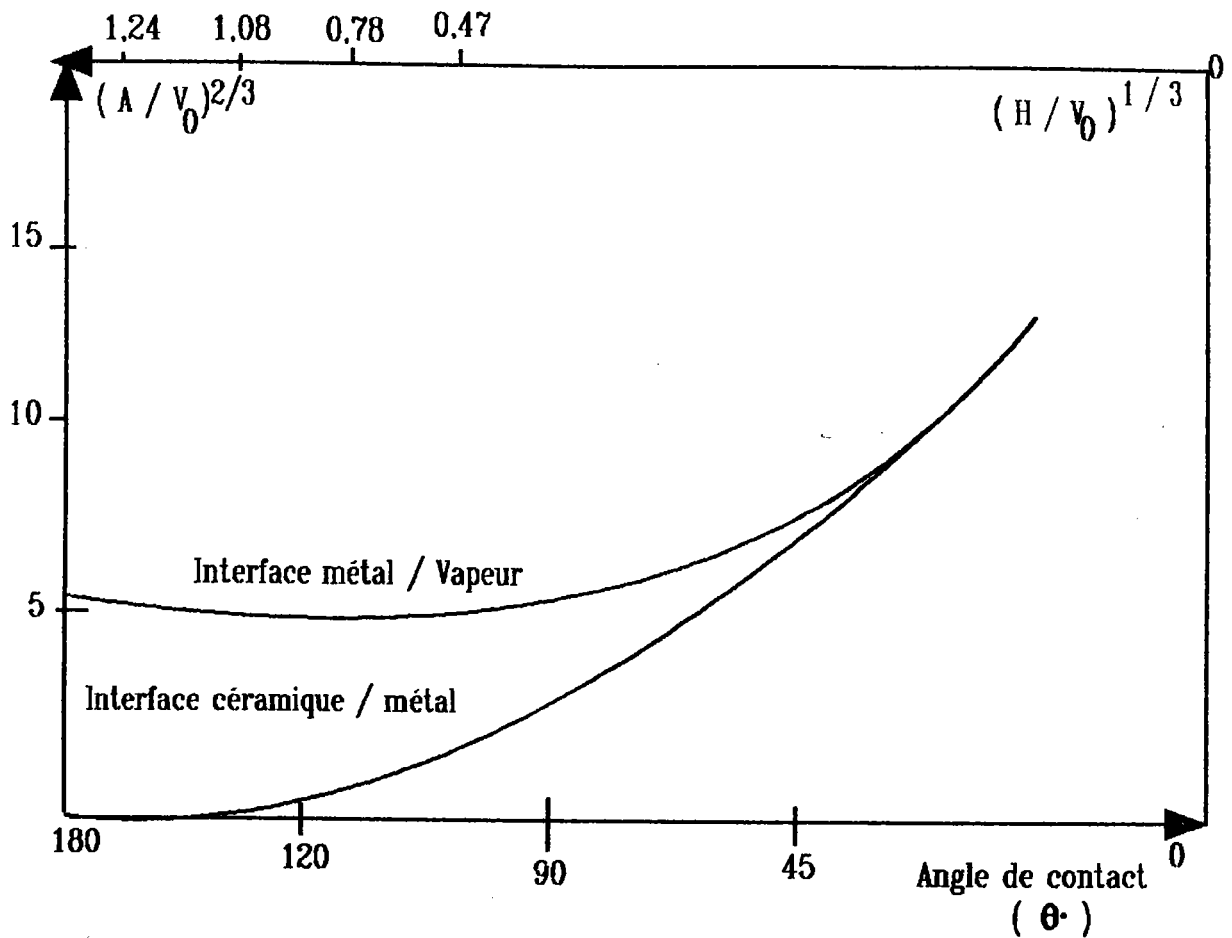


FIGURE 44

Variation de l'angle de contact en fonction de la géométrie de la goutte sessile /91/.

L'énergie de surface du métal liquide étant supérieure à l'énergie de surface de la céramique, l'angle de contact est souvent supérieur ou égal à  $90^\circ$  (inversement, un oxyde à l'état liquide présente une meilleure mouillabilité sur la surface d'un métal solide, l'énergie de surface de l'oxyde liquide étant inférieure à celle du métal solide).

L'énergie de surface du métal liquide ( $\gamma_m$ ) correspond à la somme des énergies de surface ( $\gamma'_m$ ) qui existent au niveau du contact du métal liquide avec chaque joint de grain qui se situe à la surface de la céramique. Il est donc nécessaire de déterminer à l'équilibre les angles de contact entre les joints de grains et l'atmosphère ambiante, puis ceux qui existent entre les joints de grains et le métal liquide (figure n° 45).

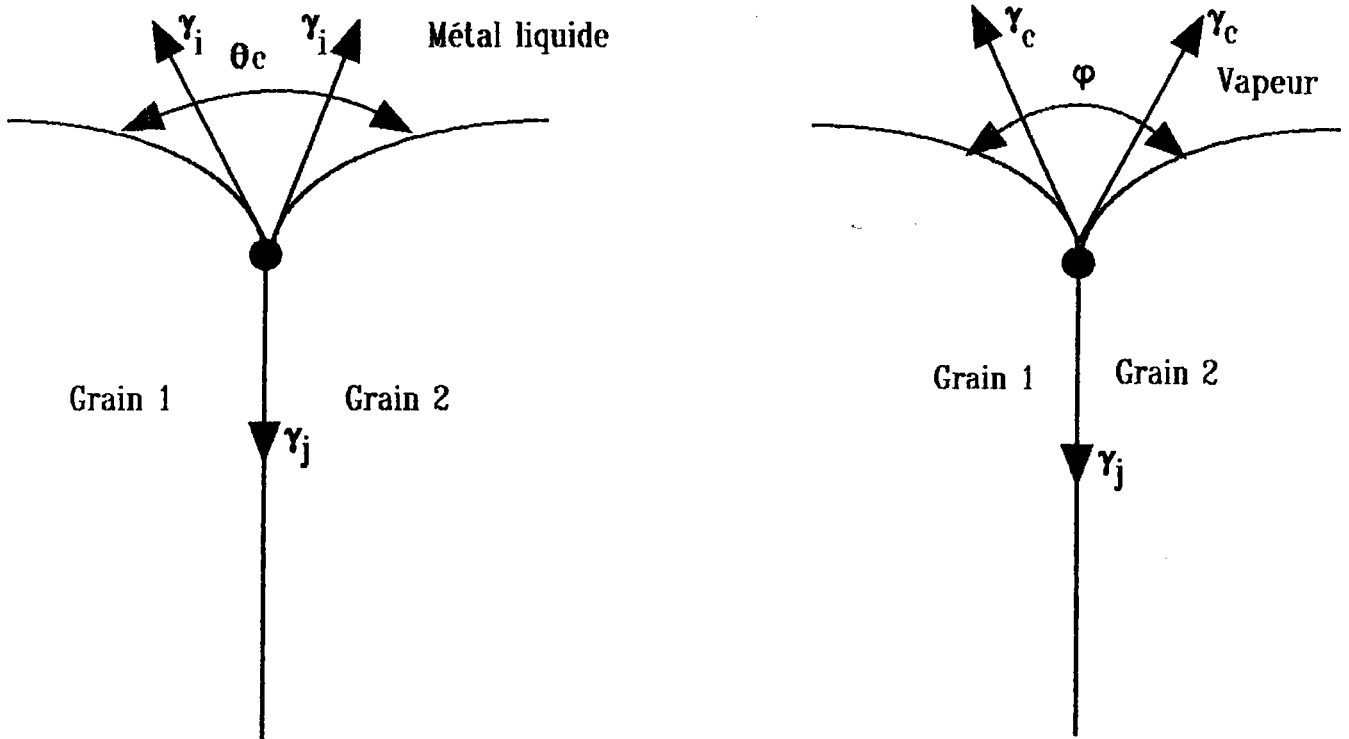


FIGURE 45

Schéma de l'équilibre des énergies de surface entre le métal liquide, l'atmosphère environnante et les joints de grains à la surface de la céramique.

A l'équilibre et si il n'existe pas de réactions chimiques à l'interface ou une structure électronique qui se développe  $\gamma_c < \gamma_i < \gamma_{mL}$ , l'énergie d'interface ( $\gamma_i$ ) tend vers l'énergie de surface la plus faible. Une interaction dipôle - dipôle (liaison par forces de VAN DER WAALS) fait tendre l'énergie  $\gamma_i$  vers l'énergie de surface la plus forte. Cette interaction est en relation avec les propriétés diélectriques de la céramique.

L'énergie d'interface  $\gamma_i$  est déterminée par les relations :

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_c} = \frac{\cos \psi/2}{\cos \phi/2} \quad (190)$$

$$\gamma_i = \gamma_c \frac{\cos \psi/2}{\cos \phi/2} \quad (191)$$

Le tableau IX consigne les valeurs d'angle de contact et d'énergie d'adhésion du métal liquide sur la surface de la céramique pour différents couples céramique / métal /92/.

Couple	Température (°C)	Atmosphère	Angle de contact (θ°)	Energie d'adhésion (m J . m <sup>-2</sup> )
Ni/MgO	1500	vide	132,1	530
Fe/MgO	1550	He	130	462
Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	He	100	580
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	He	140,7	340
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550	He	128,7	540
Ni/BcO	1500	He	146	233
Fe/BcO	1550	H <sub>2</sub>	147,4	190
Ni/ZrO <sub>2</sub>	1500	H <sub>2</sub>	130,7	540
Fe/ZrO <sub>2</sub>	1550	H <sub>2</sub>	111	890
Fe/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550	Ar	118	915
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550	Ar	121	685
Cu/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550	Ar	128	450
PtBcO	1800	He	110	800
Pt/ZrO <sub>2</sub> stabilisée avec Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800	He	85	1950

**TABLEAU IX**

**Angle de contact et énergie d'adhésion du métal liquide pour différents couples céramique / métal /92/.**

Si on considère l'angle de mouillage entre les deux matériaux (métal, céramique) à l'état solide, les techniques d'analyse de la mouillabilité pour le couple métal liquide / céramique ne peuvent pas être considérées. Une expression reliant l'angle de contact formé par une goutte de métal liquide solidifiée sur la surface de la céramique, la force tangentielle nécessaire pour arracher cette goutte, le diamètre de celle-ci et la contrainte normale de rupture de la liaison est

proposée /93/.

$$\sigma_N = \frac{4 F \tan(\theta - 90^\circ)}{\pi (dm/2)^2} \quad (192)$$

$F$  : force tangentielle d'arrachement de la goutte de métal solidifiée.

$\theta^\circ$  : angle de contact métal solidifié.

$dm$  : diamètre de la goutte de métal solidifié.

$\sigma_N$  : contrainte normale de rupture.

Deux régimes de rupture sont observés.

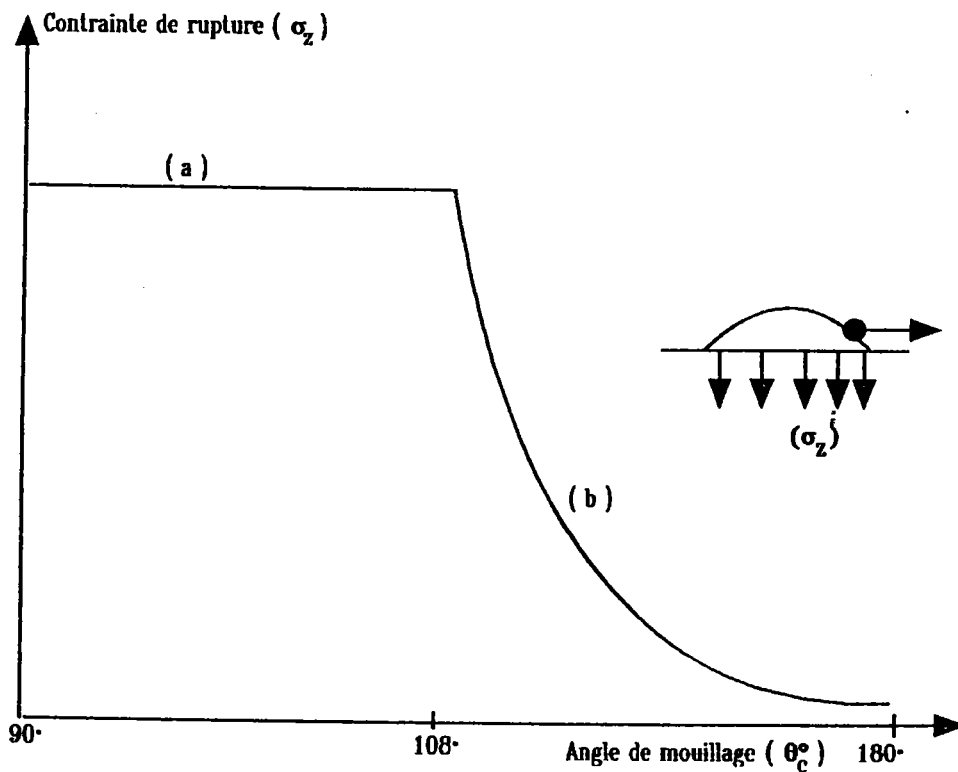


FIGURE 46

Diagramme représentant la contrainte de rupture en fonction de l'angle de mouillage /93/.

Dans la zone (a), la contrainte de rupture est indépendante de l'angle de mouillage, la rupture ayant lieu par cisaillement de l'interface. Dans la zone (b), la rupture se produit avec une sollicitation en mode I. La contrainte de rupture ( $\sigma_N$ ) est assez importante même pour des angles de contact proche de 180° ( $\sigma_N = 20$  MPa avec  $\theta = 150^\circ$  et 110 MPa pour  $\theta = 108^\circ$ ). Ceci peut être lié au fait que la contrainte de rupture des liaisons céramique / métal soit diminuée dans la mesure où il est difficile de créer une grande surface de contact, la mouillabilité du métal liquide sur la céramique étant hétérogène. L'angle de contact pour différents couples métal solide / céramique est présenté tableau X.

Couple	Température (°C)	Angle de contact (θ°)	Energie d'adhésion (m J . m <sup>-2</sup> )
Au/Si	1050	120	700
Acier 304L/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	104	1440
Ni/ThO <sub>2</sub>	1200	120	1100
Ni - Cr 80-20/ThO <sub>2</sub>	1200	131	700

**TABLEAU X**

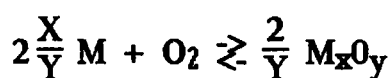
**Angle de contact métal solide - céramique pour différents couples /93/.**

### **III.2.3. Influence de la pression partielle d'oxygène et des impuretés sur la mouillabilité du métal liquide sur la surface de la céramique.**

Les phénomènes d'adsorption et de ségrégation modifient la réactivité de la surface des matériaux métalliques et céramiques en provoquant un gradient de potentiel chimique. Les impuretés jouent un rôle important en modifiant le coefficient de diffusion superficiel des atomes métalliques du métal d'apport liquide. Les gaz adsorbés sur la surface sont piégés par les défauts (craus, lacunes, marches...) /94 - 95/ et peuvent réagir avec les atomes situés en surface pour former des composés chimiques stables thermodynamiquement.

Des modèles ont été développés /96 - 97/ permettant de prédire l'évolution de l'angle de contact des métaux liquides sur la surface des céramique en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'interface de liaison et de la concentration d'atomes d'oxygène adsorbés sur la surface de la céramique (des cas particuliers ont été étudiés pour les céramiques Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN).

La variation d'enthalpie libre (à température et pression constantes) d'une réaction d'oxydation s'exprime en fonction de l'enthalpie libre standard ( $\Delta G_{T^0}$ ), des activités ( $a_j$ ) des corps en présence et de la pression d'oxygène.



$$\Delta G = \Delta G_{T^0} + RT \ln \frac{a_j \text{ oxyde}}{a_j \text{ métal} \cdot p(O_2)} = \Delta G_{T^0} + RT \ln \frac{1}{P(O_2)}$$

(193)



A l'équilibre  $\Delta G = 0$

$$\Delta G_{T^0} = -RT L_n K_p \quad (194)$$

$$K_p = L_n \frac{1}{P_{O_2}}$$

( $a_i$  oxyde et  $a_i$  métal = 1 si l'oxyde ne présente pas d'écart de composition chimique vis - à - vis de la composition stoechiométrique et à condition que le métal soit à l'état standard).

$$\Delta G_{T^0} = \Delta H_{T^0} - T\Delta S_{T^0} = -RT L_n \frac{1}{P(O_2)} = RT L_n P(O_2) \quad (195)$$

L'oxygène présent à la surface de liaison est dissous dans le métal liquide qui a une réactivité avec la surface de la céramique. La variation d'énergie superficielle ( $\gamma_m$ ) du métal liquide en fonction de la concentration et de la pression d'oxygène est donnée par la relation :

$$\gamma_m^0 - \gamma_m = RT \beta_i^0 L_n (1 + K_{ai}) \quad (196)$$

$\gamma_m^0$  : énergie superficielle initiale du métal liquide.

$\gamma_m$  : énergie superficielle du métal liquide en présence d'oxygène.

$\beta_i^0$  : coefficient d'adsorption des atomes d'oxygène à la surface de la céramique.

$a_i$  : activité de l'oxygène.

$K$  : constante de recouvrement de la surface indépendante de l'adsorption d'oxygène à la surface de la céramique.

Pour des conditions isothermes :

$$K_{ai} = \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \quad (197)$$

$\theta_i$  : % d'atomes recouvrant la surface de la céramique.

$$\beta_i^0 = - \frac{c_i \partial \gamma_m}{RT \partial c_i} = - \frac{\partial \gamma_m}{RT L_n \partial c_i} \quad (198)$$

Pour une faible concentration en atomes d'oxygène contenue dans le métal d'apport liquide.

$$\beta_i^0 = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma_m}{\partial L_n [O_2]} = \frac{m}{RT} \quad (199)$$

$$-m = \frac{\partial \gamma_m}{\partial L_n [O_2]} \quad (200)$$

La concentration critique en atomes d'oxygène correspondant à une valeur d'énergie superficielle  $(\gamma_m)_c$  du métal liquide est donnée par la relation :

$$\int_{(\gamma_m)_c}^{\gamma_m} \partial \gamma_m = -m \int_{L_n [O_2]_c}^{L_n [O_2]} \partial L_n [O_2] \quad (201)$$

soit :

$$\gamma_m = (\gamma_m)_c - m [L_n [O_2] - L_n [O_2]_c] \quad (202)$$

Si on considère l'expression de YOUNG définissant l'angle de contact du métal liquide sur la surface de la céramique, l'énergie superficielle du métal liquide en présence d'oxygène est donnée par la relation :

$$\gamma_i = \gamma_c - [0,95 \gamma_m^0 - \frac{RT}{SN} (L_n [O_2] - L_n [O_2]_c)] \cos \theta \quad (203)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_c - \gamma_i}{[0,95 \gamma_m^0 - \frac{RT}{SN} (L_n [O_2] - L_n [O_2]_c)]} \quad (204)$$

$$S = \frac{1}{\beta_i^0 N} \quad (N : \text{nombre d'AVOGADRO})$$

$$\gamma_m = 0,95 \gamma_m^0 / 98/.$$

Lorsqu'il se forme un composé à l'interface (oxyde ou phase spinelle) entre la céramique et le métal liquide, en présence d'une pression partielle d'oxygène, l'angle de contact, l'énergie libre du système varie en fonction de la concentration en oxygène. Il est possible de déterminer l'énergie d'interface  $\gamma_i$  et l'angle de contact en fonction de la variation d'énergie libre à la température de réaction et de la concentration en oxygène. Les courbes angle  $\theta = f[L_n [O_2]]$  (figure

n° 47) et  $\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\partial \theta}{\partial L_n [O_2]}$  (figure n° 48) permettent de déterminer les coefficients  $b_2, b_1, m_2, m_1$  utilisés dans les relations exprimant la valeur de  $\gamma_i$  et l'angle de contact. Les diagrammes présentés concernent les couples Cu / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

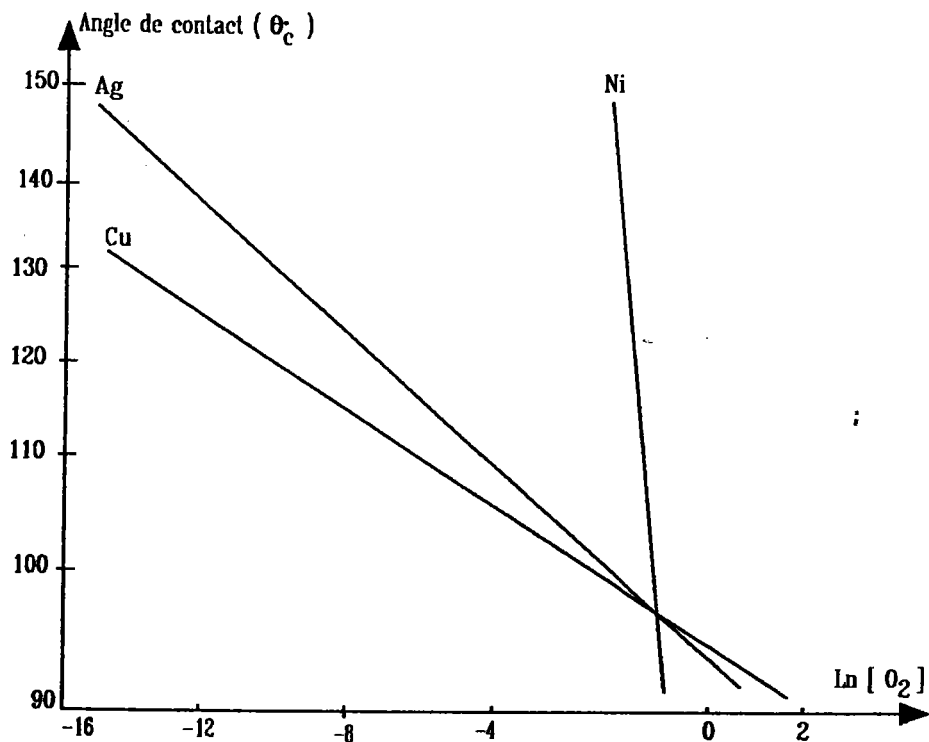


FIGURE 47

Valeur de l'angle de contact en fonction de la concentration en oxygène pour les substrats métalliques.

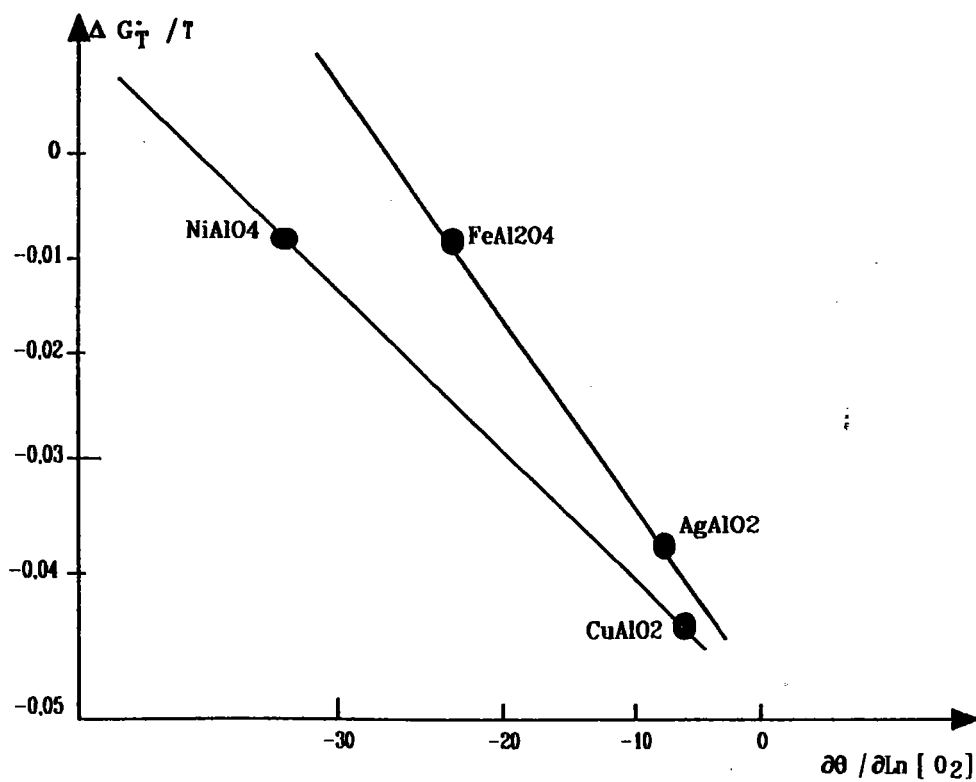


FIGURE 48

Variation d'énergie de réaction en fonction de  $\frac{\partial \theta}{\partial \text{Ln} [\text{O}_2]}$

L'angle de contact à l'interface de liaison avant formation de l'oxyde est défini pour les différents métaux purs par la relation :

$$\theta = m_1 L_n [O_2] + b_1 \quad (205)$$

$$m_1 = \frac{\partial \theta}{\partial L_n [O_2]}$$

$b_1$  est donné par le point d'intersection des droites représentées sur le diagramme  $\theta = f L_n [O_2]$ .

De par ailleurs :

$$\frac{\Delta G_T^O}{T} = m_2 m_1 + b_2 \quad (206)$$

$b_2$  est déterminé par l'intersection des droites représentées sur le diagramme  $\frac{\Delta G_T^O}{T} = f \left( \frac{\partial \theta}{\partial L_n [O_2]} \right)$ .

L'angle de contact s'exprime :

$$\theta = \left( \frac{\Delta G_T^O - b_2}{m_2} \right) L_n [O_2] + b_1 \quad (207)$$

$$\gamma_i = \gamma_c - \left[ \gamma_m^0 - \frac{RT}{SN} (L_n [O_2] - L_n [O_2]_c) \right] \cos \theta .$$

$$\left[ \frac{(\Delta G_T^O / T - b_2)}{m_2} L_n [O_2] + b_1 \right] \quad (208)$$

$$\gamma_m = \gamma_m^0 - \frac{RT}{SN} L_n [O_2] - L_n [O_2]_c \quad (209)$$

$$\gamma_i = \gamma_c - \gamma_m \cos \left[ \frac{(\Delta G_T^O / T - b_2)}{m_2} L_n [O_2] + b_1 \right] \quad (210)$$

L'influence de la pression partielle d'oxygène et des composés formés par réaction chimique à l'interface de la liaison peut être prévue par calcul. Des résultats obtenus par expérimentation pour des systèmes Si / SiC, Si / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si / AlN en fonction de la pression partielle d'oxygène et du temps de maintien en présence d'oxygène /97/ montrent l'incidence d'un gaz réactif sur l'angle de contact, les énergies superficielles et d'interface pour les couples considérés (Tableau XI).

Couple	Pression (O <sub>2</sub> ) - Ln P O <sub>2</sub> (atm)	Temps (min)	cos θ	γ <sub>c</sub> (erg.cm <sup>-2</sup> )	γ <sub>i</sub> (erg.cm <sup>-2</sup> )	γ <sub>c</sub> - γ <sub>i</sub> (erg.cm <sup>-2</sup> )
Si/SiC	46,1	0	0,788	1844	1215	629
	46,1	360	0,888	1844	1133	711
	43,4	0	0,656	1736	1211	525
	43,4	360	0,751	1736	1136	600
Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	46,6	0	0,607	1154	668	486
	46,6	20	0,639	931	512	419
	46,6	60	0,666	670	136	534
	43,7	0	0,523	1082	668	414
	43,7	20	0,567	873	420	453
	43,7	60	0,611	626	139	487
Si/AlN	46,55	0	0,465	2383	1995	388
	46,55	20	0,552	2570	2132	438
	46,55	60	0,600	2420	1938	482
	46,55	240	0,637	1936	1426	510
	46,55	360	0,666	1527	993	534
	43,3	0	0,276	2212	1995	217
	43,3	20	0,332	2390	2124	266
	43,3	60	0,390	2250	1937	313
	43,3	240	0,488	1800	1410	390
	43,3	360	0,544	1420	984	436

TABLEAU XI

Angle de contact en fonction de PO<sub>2</sub> à 1430°C /97/.

### III.3. Réactions chimiques à l'interface de liaison.

Différentes réactions peuvent se superposer à la mouillabilité du métal d'apport liquide sur la céramique et expliquer l'adhésion, l'énergie d'adhésion et la résistance mécanique de la liaison céramo - métallique. La nature des réactions est fonction de la composition chimique des matériaux en présence, des techniques d'assemblage mises en oeuvre, des ségrégations chimiques à la surface de la céramique, des défauts de structure de surface et dans la céramique, de la stabilité thermodynamique des mécanismes réactionnels qui s'établissent dans les conditions expérimentales de température et de pression.

Les réactions pouvant se produire en fonction des conditions thermodynamiques (P, T°C) sont :

- Formation de composés chimiques définis ou de phases nouvelles à l'interface.

- Corrosion de la céramique polycristalline en surface, ou sur une certaine profondeur. En effet, un polycristal contient des joints de grains. Il existe une densité de défauts (lacunes, bilacunes, dislocations empilées aux joints de grains, ...) très importante au niveau des joints de grains. Ceci explique que les joints de grains soient la zone présentant une grande perturbation, donc un niveau d'énergie maximum dans le polycristal. Il existe des points triples pouvant présenter une structure et composition particulière (phase amorphe, présence de phase spinelle ...).

De ce fait, le métal d'apport peut corroder les céramiques au niveau des joints de grain (corrosion intergranulaire). Le métal d'apport liquide situé sur la surface de la céramique peut réagir avec les éléments ou phases ségrégeant aux joints de grains ou constituant les points triples. Le métal d'apport s'infiltré par capillarité dans les joints de grains sur une certaine profondeur. La réaction du métal d'apport liquide avec les composés situés aux joints de grains provoque la formation de spinelle ou anti - spinelle ou d'autres phases, ce qui génère une variation de volume (en général une augmentation de volume). Ceci modifie localement l'état de contrainte, augmente l'énergie d'interface, diminue l'énergie de cohésion. Il se crée un dommage de la céramique pouvant aboutir très rapidement sous l'effet de contraintes résiduelles à la fissuration sous contrainte de la céramique. Cette réaction est fonction de l'activité des éléments l'un par rapport à l'autre /99 - 100/ et donne toujours lieu à la formation de phase spinelle, solutions solides, oxyde mixte, génération de défauts chargés ....

Des assemblages réalisés avec des céramiques monocristallines permettraient de confirmer l'influence des joints de grains sur l'altération des céramiques polycristallines par les métaux d'apport liquide.

- Phénomènes d'évaporation - condensation avec pénétration des atomes métalliques aux joints de grains de la céramique. Ce mécanisme est issu de la différence des pressions de vapeur qui existe à l'interface à cause de la différence de rayon de courbure des cavités et des défauts de surface présents sur la céramique, des variations de potentiel chimique des matériaux à la température de liaison /101/.

- Réaction d'oxydo - réduction.

- Réaction mettant en jeu les mécanismes de diffusion.

- Réactions avec les défauts de structure de la surface (marches, lacunes, terrasses).

- Réactions avec des chaînes pendantes (pontage) ou avec des défauts de structure cristalline de la céramique (lacunes, défauts chargés ...).

Si il n'existe pas de réaction à l'interface, l'adhésion est purement mécanique ou générée par des interactions électrostatiques (forces VAN DER WAALS).

Lorsque la réaction se produit, avant d'avoir atteint l'état d'équilibre chimique à l'interface, l'évolution de l'angle de contact est déterminée par l'enthalpie de réaction ( $\Delta G_R$ ).

$$\gamma_c - \left( \frac{\gamma_i + \Delta G_R}{\gamma_m} \right) = \cos(\theta + \Delta\theta) \quad (211)$$

Les mécanismes réactionnels à l'interface sont souvent compliqués du fait du caractère d'affinité chimique qui peut exister entre les matériaux ou entre le métal et les gaz présents, aussi par la présence d'un film d'oxyde sur la surface du métal de base qui gêne la réaction entre le métal d'apport et la céramique. On constate une évolution de l'angle de contact en fonction de la concentration en éléments d'addition contenus dans le métal d'apport et réagissant avec la céramique (Ti, Cr, Zr, Ni). En effet, la présence d'éléments réactifs comme le titane, le zirconium, le nickel, le chrome ont une très grande influence sur l'énergie interfaciale à cause de leur affinité importante pour l'oxygène. La pellicule d'oxyde formée sur la surface du métal de base modifie l'énergie d'adhésion à l'interface de liaison. Une relation entre l'enthalpie de formation de l'oxyde métallique et l'énergie d'adhésion du métal sur la céramique est donnée /102 - 103/.

$$W_{ad} = E_0 + \alpha (-\Delta G_{OX}) \quad (212)$$

Les éléments réactifs (Ti, Zr, Ni...) en formant un oxyde ou un composé chimique défini (TiN, SiTi, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Ni...) diminuent l'énergie de surface du métal, de la céramique et l'énergie d'interface. En conséquence, l'angle de contact formé entre le métal liquide et la céramique diminue et la mouillabilité du métal d'apport augmente.

### III.4. Nature des réactions chimiques.

On distingue deux familles de réaction :

- Les réactions d'addition.
- Les réactions d'échange.

Les réactions d'addition donnent naissance à des solutions solides qui provoquent un changement de nature des ions sans modifier la structure cristalline. Elles sont régies par les lois de diffusion (lois de DARKEN).

$$\bar{D} = D_1^T C_2 + D_2^T C_1 \left( 1 + \frac{d(L_{nai1})}{d(L_n C_1)} \right) \quad (213)$$

$a_{i1}$  : coefficient d'activité du composé.

$C_1$  et  $C_2$  : fractions molaires respectives des composés 1 et 2.

$D_1^T, D_2^T$  : coefficient de diffusion déterminé avec des radiotraceurs.

Si on considère une solution idéale :

$$\bar{D} = D_1^T C_2 + D_2^T C_1 \quad (214)$$

Cette relation n'est pas exacte car il existe toujours dans les céramiques un effet KIRKENDALL dans la mesure où une espèce chargée diffuse plus vite que l'autre dans le milieu électrochimique. Ceci donne naissance à des lacunes et à l'association lacune - cation. Le cation ayant une plus grande mobilité que l'anion, il diffusera plus vite.

La solubilité des oxydes étant très faible, la diffusion conduit à la formation d'un nombre très important d'oxydes mixtes. Le caractère hétéropolaire de la liaison ionique explique que la force de liaison soit fonction de la densité de charge des ions et de la distance entre ceux-ci.

La théorie des champs cationiques montre qu'il existe une relation entre la force de liaison chimique et la réactivité des solides. Ceci s'exprime par la loi de DIETZEL.

$$F = \frac{Zme^- \cdot Z \text{ oxy } e^-}{d^2} \quad (215)$$

$e$  : charge de l'électron.

$Z$  : valence du cation ou de l'anion.

$d$  : distance anion - cation.

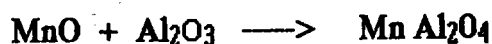
Ces réactions sont du type :



Elles donnent naissance aux phases spinelles qui se forment par réaction entre deux oxydes  $AO$  et  $B_2O_3$  par transport de l'oxygène à l'interface ou à travers l'interface de liaison.



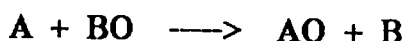
Ce type de réaction se produit lors de la métallisation de l'alumine par frittage d'une couche  $Mo - Mn$ .





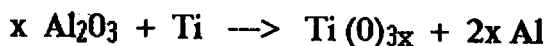
Si la réaction s'effectue à travers l'interface, celle - ci est régie par la diffusion mutuelle de deux cations, l'un issu du matériau A et l'autre du substrat B. La croissance de la couche formée par la phase spinelle est donnée par une loi parabolique :  $x = K (t)^{1/2}$ .

Les réactions d'échange génèrent deux composés issus des matériaux d'origine.

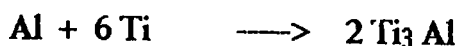
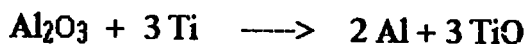


Deux mécanismes sont décrits par JOST et WAGNER. JOST propose un modèle selon lequel les réactifs sont séparés par les produits formés, la couche (AO) croît et recouvre le substrat A. Le composé B se forme de la même façon sur (BO). Ceci implique qu'il existe une solubilité de A dans AO et de B dans BO. WAGNER considère que la mobilité et la solubilité de A dans AO et de B dans BO sont très faibles, que les strates de composés se forment lentement, que d'autres mécanismes réactionnels peuvent être prédominant après la nucléation des composés.

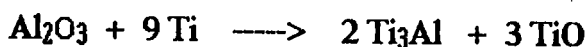
Ce type de réaction d'échange existe lorsque des métaux d'apport contenant des éléments réactifs sont en contact à l'état liquide ou solide avec des céramiques dite " oxydes " ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ). Si on considère l'enthalpie libre de la formation de  $TiO_2$ , celle - ci est supérieure à l'enthalpie libre de formation de l'alumine ( $Al_2O_3$ ). De ce fait la réduction de  $Al_2O_3$  par Ti est thermodynamiquement impossible. Le titane et d'autres métaux réactifs possèdent un domaine de solubilité important avec l'oxygène et forment des oxydes stables. De ce fait, il ne se trouve que très rarement à l'état standard et aux conditions stoechiométriques :



Les calculs thermodynamiques et l'expérimentation montrent que deux natures de réaction peuvent se superposer /104 - 105/. Dans le cas du brasage de l'alumine avec un alliage réactif du type Ag - Cu - Ti, il est observé les réactions :



Ces deux réactions se produisent simultanément. La réaction globale est :



Plusieurs réactions possibles peuvent être en compétition. C'est la stabilité thermodynamique qui déterminera la nature de la réaction ou des réactions aux interfaces.

La condition thermodynamique pour qu'une réaction se produise est :

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} < 0.$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_T \quad (216)$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\ln K_T \quad (K_T = \exp. - \frac{\Delta G_T^0}{RT}) \quad (217)$$

La valeur de  $K_T$  (constante d'équilibre de réaction) ne dépend que de la température.

A l'équilibre :

$$\ln K_T = \frac{\Delta G_T^0}{RT} > 0 \quad (218)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta Q_T$$

$$\Delta Q_T = \sum \mu'_i G'_{iT} - \sum \mu_i G_{iT} \quad (219)$$

$$G_{iT} = H_{iT} - TS_{iT} \quad (220)$$

$$H_{iT} = H_{oiT_0} + \int_{T_0}^{T_p} C_{pi1T} dT + \int_{T_p}^T C_{pi2T} dT + \Delta H_{Tp} \quad (221)$$

$$S_{iT} = S_{oiT_0} + \int_{T_0}^{T_p} C_{pi1T} \frac{dT}{T} + \int_{T_p}^T C_{pi2T} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{Tp}}{T_p} \quad (222)$$

$\Delta Q_T$  : variation d'enthalpie libre de GIBBS lors de la réaction.

$\Delta H_{Tp}$  : chaleur latente de transformation de phase.

$C_p$  : capacité calorifique du composant formé.

La capacité calorifique s'exprime selon une forme polynomiale .

$$C_{piT} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-3} \quad (223)$$

L'accommodation des surfaces à l'état solide (céramique, métallique), nécessaire pour que le contact d'interface s'effectue et que les réactions se réalisent, dépend de la différence de certaines propriétés physiques qui existent entre les deux matériaux, et plus particulièrement, le coefficient moyen de dilatation linéaire. En effet, le coefficient de diffusion des ions ou des atomes

dans la structure cristalline est fonction de la concentration en défauts (lacunes, dislocations...) mais aussi de la distance atomes - défauts, de la dimension des atomes, de l'amplitude de vibration des atomes. De ce fait, la vitesse de réaction à l'interface dépend du coefficient de diffusion des atomes dans la céramique et des ions dans le substrat métallique. L'auteur WROSINSKI a établi une relation définissant le taux de réaction  $\beta$  en fonction de l'enthalpie libre de GIBBS définissant l'équilibre du système en contact (somme des trois énergies superficielles), le coefficient de diffusion des atomes dans la céramique, du coefficient de diffusion des ions dans le substrat métallique, du temps, et du rapport des coefficients moyens de dilatation linéaire  $\Delta\alpha$ .

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha m}{\alpha c} \quad (224)$$

$$\beta = \frac{-\Delta G + (K_1 \sqrt{D_A} + K_2 \sqrt{D_B}) \sqrt{t}}{\Delta\alpha} \quad (225)$$

$D_A$  : coefficient de diffusion des atomes métalliques dans la céramique.

$D_B$  : coefficient de diffusion des atomes ou des ions, issus de la céramique, dans le substrat métallique

$t$  : le temps de réaction.

$K_1, K_2$  : constantes liées aux conditions expérimentales (pression, rugosité des surfaces...).

L'effet des contraintes résiduelles générées par l'écart des coefficients de dilatation qui existe entre les matériaux est défavorable. Parfois une transformation de phase à l'interface dans la zone de réaction peut permettre la relaxation des contraintes résiduelles. Il a été établi /105/ que la qualité de la liaison est fonction du coefficient  $\beta$  :

$\beta > 50$  : adhésion et liaison satisfaisante.

$25 < \beta < 50$  : adhésion et liaison moyenne.

$0 < \beta < 25$  : adhésion et liaison mauvaise.

### III.5. Conclusions.

Les mécanismes de formation de la liaison entre une céramique et un alliage métallique sont liés à la nature des liaisons chimiques assurant la cohésion des matériaux en présence. L'adhésion peut être purement mécanique (adhésion solide - solide) ou réactive.

Il existe une interaction électrostatique à l'interface entre les ions situés sur la surface de la céramique et les électrons de la surface du substrat métallique.

Les réactions pouvant se produire en fonction de la stabilité thermodynamique et de l'affinité chimique qui existent pour un couple céramo-métallique sont :

- Réactions d'oxydo - réduction.
- Réactions d'addition.
- Réactions d'échange.
- Réactions mettant en jeu des mécanismes de diffusion, d'évaporation - condensation.
- Interactions avec les défauts de structure de la céramique (défauts de surface, lacunes, chaînes pendantes...).

La mouillabilité joue un rôle très important sur l'adhésion céramo-métallique. L'ampleur de la surface de liaison conditionne la force de liaison qui existe entre les interfaces.

La présence de gaz ( $O_2$ ,  $N_2$  ...) et d'impuretés sur la surface, les ségrégations chimiques, jouent un rôle important sur la mouillabilité du métal sur la céramique.

La différence de coefficient de dilatation qui existe entre les matériaux pose un problème au niveau du taux de réaction et de recouvrement de l'interface. Celui - ci est déterminé à partir de l'enthalpie d'équilibre, des tensions superficielles, des coefficients de diffusion, des différentes espèces chimiques et du temps de réaction.

L'un des paramètres important est l'accommodation des surfaces des matériaux qui est rendue difficile du fait de la différence des propriétés physiques et élastiques qui existe entre les métaux et les céramiques ( $\alpha_c \neq \alpha_m$ ,  $E_c \neq E_m$ ). Ceci impose de considérer le rapport :

$$\frac{\alpha_c E_c}{\alpha_m E_m} = 1$$

afin d'évaluer les possibilités d'accommodation de l'interface de liaison. Toutefois, ce problème devient très complexe lorsqu'il se forme des produits de réactions susceptibles de fragiliser l'interface (oxydes mixtes ou phases spinelles, composés définis...).

L'analyse du problème posé par l'adhésion céramo - métallique montre que celui-ci peut être abordé selon trois concepts :

- Aspect mécanique.
- Aspect réactionnel (réaction chimique, diffusion).
- Aspect électrique.

## CHAPITRE IV

# TECHNIQUES D'ASSEMBLAGES CERAMO – METALLIQUE.

## IV – TECHNIQUES D'ASSEMBLAGES CERAMO – METALLIQUE.

### IV.1. Introduction.

Il existe deux familles de technologies d'assemblage céramo - métallique.

A) Les méthodes de liaison mécanique (elles sont utilisées pour certains couples céramique / métal dans l'industrie mécanique et automobile).

- Insertion à la coulée /106/ ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  / alliage d'aluminium).
- Fretage /107/.

C'est la différence de coefficient moyen de dilatation linéaire entre les matériaux qui permet la mise en oeuvre de la technique de fretage. Dans le cas de l'insertion à la coulée, il faut en plus considérer la mouillabilité du métal liquide sur la céramique et l'aspect réactionnel céramique / métal.

B) Les techniques d'assemblage qui mettent en jeu les phénomènes de mouillabilité, les réactions chimiques et les mécanismes de diffusion à l'état liquide ou solide. L'adhésion ou accrochage mécanique peuvent exister pour permettre soit une première étape d'adhésion, soit la liaison d'une couche intermédiaire.

Nous distinguons :

- Les méthodes de brasage.
- Les liaisons à l'état solide : le soudage diffusion, la thermocompression.

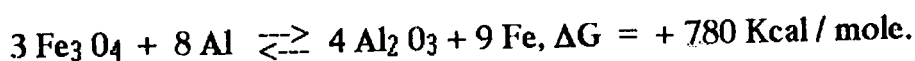
Parmi les méthodes de brasage, il existe celles mettant en jeu une ou des réactions entre la céramique et le métal ou matériaux d'apport, constituants ou phases d'interface et les techniques nécessitant la modification de la nature physico - chimique de la surface de la céramique par la réalisation d'un dépôt métallique.

Nous énumérons quelques procédés utilisés :

- Le brasage par métallisation directe (frittage d'une couche métallique sur la surface de la céramique).
- Le brasage avec métallisation de la céramique, ou dépôt d'une céramique, permettant d'améliorer la réactivité, la mouillabilité et l'énergie d'adhésion à l'interface. Ceux - ci sont effectués par les techniques de dépôt sous vide (C.V.D., P.V.D. assisté ou non par laser, dépôt de céramique par projection au plasma ou canon à détonation ...).
- Le brasage actif.
- Le brasage réactif.

- Le brasage eutectique direct.

Une technique mettant en jeu une réaction d'oxydo - réduction exothermique est proposée par les auteurs ODAWARA et IKEUCHI /108/, c'est l'aluminothermie.



La quantité de chaleur dégagée par cette réaction peut permettre d'atteindre une température de l'ordre de 3000°C instantanément.

Cette méthode est connue dans le contexte du soudage des rails de chemin de fer. Elle est développée pour une application particulière d'assemblage d'un couple céramique - composite / métal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - fibre / acier).

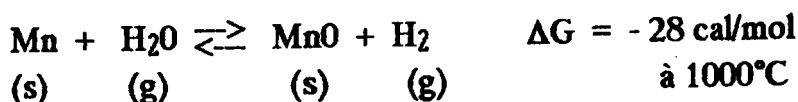
#### IV.2. Brasage par métallisation directe.

C'est l'une des premières techniques d'assemblage céramo - métallique utilisée dans l'industrie électronique /109/ pour les céramiques oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ...).

Cette méthode consiste à fritter une couche métallique constituée d'un mélange de poudre Mo - Mn ou Mo - Mn - Ti ou Mo - oxydes ou tungstène - oxydes ou d'un mélange d'oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{MnO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{CaO}$ ). Le mélange Mo - Mn (80% Mo - 20% Mn) est le plus utilisé. La poudre est mélangée à un solvant nitrocellulosique, puis déposée au pinceau ou par les techniques de sérigraphie. L'épaisseur de la couche de poudre devant être déposée dépend de la dimension des grains et des porosités ouvertes en surface de l'alumine, de la taille des particules constituant la poudre. Le mélange poudre / solvant doit avoir une viscosité permettant de déposer celui - ci avec une densité de particules homogène et suffisante pour recouvrir la surface de la céramique.

Le frittage s'effectue à une température pouvant varier de 1300°C à 1550°C sous une atmosphère d'hydrogène humide (point de rosée + 25°C) en fonction de la composition chimique de la poudre (cette composition est fonction de la constitution et de la concentration de la phase vitreuse intergranulaire contenue dans l'alumine). Les auteurs TWENTYMAN et HANCOCK /110/ montrent que l'adhésion de la couche métallique frittée Mo - Mn est de nature mécanique pour le couple  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Mo - Mn 80 - 20 (la poudre possède des particules de Mo de 4  $\mu\text{m}$  et de Mn de 10  $\mu\text{m}$ ).

Le manganèse s'oxyde à partir de 800°C en présence de la vapeur d'eau issue de l'atmosphère d'hydrogène humide selon la réaction :



$$\Delta G^{\circ}_T = - RT \ln \frac{P(HI_2)}{P(H_2O)}$$

L'oxyde de manganèse réagit avec l'alumine à partir de 900°C pour former une phase spinelle (galaxite).



Cette phase ségrége préférentiellement aux joints de grains de l'alumine. Le coefficient de dilatation de la phase vitreuse intergranulaire étant différent de celui de l'alumine, la phase spinelle diffuse dans la phase vitreuse (elle est constituée par les éléments d'addition  $SiO_2 - MgO - CaO$ ), puis sera complètement dissoute dans celle-ci à partir de 1450°C. A la température de 1500°C, la viscosité de la phase vitreuse est suffisamment faible pour qu'elle puisse migrer par capillarité dans les pores de la couche métallique frittée (figure n° 49) /111/. La mouillabilité du molybdène sur la céramique doit être suffisante, sinon la couche vitreuse se développe uniquement à la surface de la céramique, ce qui fragilise la liaison. La mouillabilité du molybdène est favorisée par la formation d'un eutectique formé entre  $SiO_2$  et  $MnO$  à partir de 1208°C.

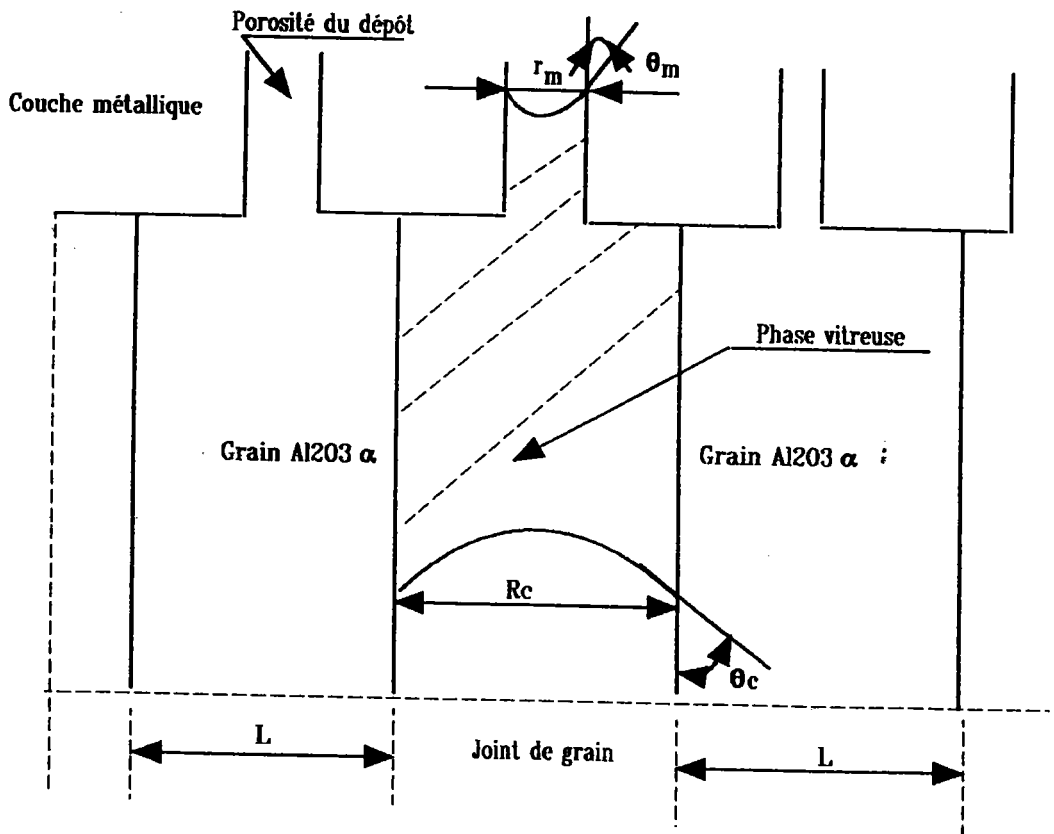


FIGURE 49

Schéma de la remontée capillaire de la phase vitreuse intergranulaire de l'alumine dans les pores de la couche métallique frittée /111/.



La pression dans les capillaires de la couche métallique frittée est donnée par la relation :

$$P_m = \frac{4 \gamma_{pv} \cos \theta_m}{r_m} \quad (226)$$

La pression dans les capillaires de la céramique est donnée par l'expression:

$$P_c = \frac{4 \gamma_{pv} \cos \theta_c}{R_c} \quad (227)$$

$\gamma_{pv}$  : énergie superficielle de la phase vitreuse.

$\theta_m$  : angle de contact métal / phase vitreuse.

$\theta_c$  : angle de contact céramique / phase vitreuse.

$r_m$  : diamètre de la goutte de phase vitreuse formée dans la couche

$R_c$  : diamètre de la goutte de phase vitreuse présente aux joints de grains de la céramique.

Pour que la phase vitreuse puisse migrer par capillarité dans les pores de la couche métallique frittée à 1500°C - 1600°C, il faut que  $P_m < P_c$ , en présence d'atmosphère réductrice  $P_{atm} + P_m < P_c$ . Le taux de remontée capillaire de la phase vitreuse dans les pores de la couche métallique est donné par la relation de WASHBURN /112/.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{r_m \gamma_{pv} \cos \theta_m}{\eta 4 l} \quad (228)$$

$l$  : longueur du capillaire de la couche métallique.

$\eta$  : viscosité de la phase vitreuse.

Si on considère, une alumine présentant des grains de longueur  $L$ , que l'étalement de la phase vitreuse est homogène dans la couche métallique frittée, que la dimension des pores ( $r_m$ ) du film métallique est du même ordre de grandeur que celui des particules contenues dans la poudre, alors l'épaisseur du joint de grain de l'alumine est donnée par une relation prenant en compte la dimension moyenne des grains d'alumine et le pourcentage d'alumine dense (F%).

$$F\% = \frac{L^3}{(L + R_c)^3} \cdot 100 \quad (229)$$

La phase vitreuse pénètre dans la couche métallique frittée pour laquelle la taille des porosités est  $r_m$ . Si  $P_m < P_c$ , la valeur de l'angle de contact de la phase vitreuse sur la céramique étant proche de celle observée pour l'interface phase vitreuse / couche métallique frittée ( $\theta_m \approx \theta_c$ ), ceci impose  $r_m < R_c$ . La remontée

capillaire de la phase vitreuse sera homogène dans toute l'épaisseur de la couche métallique frittée si l'épaisseur critique de migration de la phase vitreuse est  $e_c = L/2$ . Pour un taux de frittage ( $\Delta$ ) de la couche métallique, la dimension optimale des particules de la poudre initiale est donnée par l'expression :

$$r_m = r_p = \frac{R_c}{(1 - \Delta)} \quad (230)$$

Dans ces conditions, l'épaisseur initiale du film à appliquer sur la céramique est liée au taux de frittage de la couche métallique et à l'épaisseur finale critique permettant d'obtenir un tube capillaire.

$$e_0 = \frac{e_c}{2(1 - \Delta)} = \frac{L/2}{2(1 - \Delta)} \quad (231)$$

$e_0$  : épaisseur initiale du film métallique.

$e_c$  : épaisseur critique de la couche métallique frittée permettant d'obtenir un tube capillaire.

$\Delta$  : taux de frittage de la couche métallique.

$L$  : dimension du grain d'alumine.

L'alumine utilisée pour effectuer les assemblages céramo - métallique contient en moyenne 95% à 96% d'alumine et présente une dimension de grains de l'ordre de  $25 \mu\text{m}$  en moyenne. De ce fait l'épaisseur de la couche (Mo - Mn) déposée initialement est de  $20 \mu\text{m}$  environ. La contrainte de rupture de la couche métallique frittée est liée à la température de frittage et à l'épaisseur du film fritté, pour une dimension initiale donnée des particules métalliques (figure n° 50 /111/).

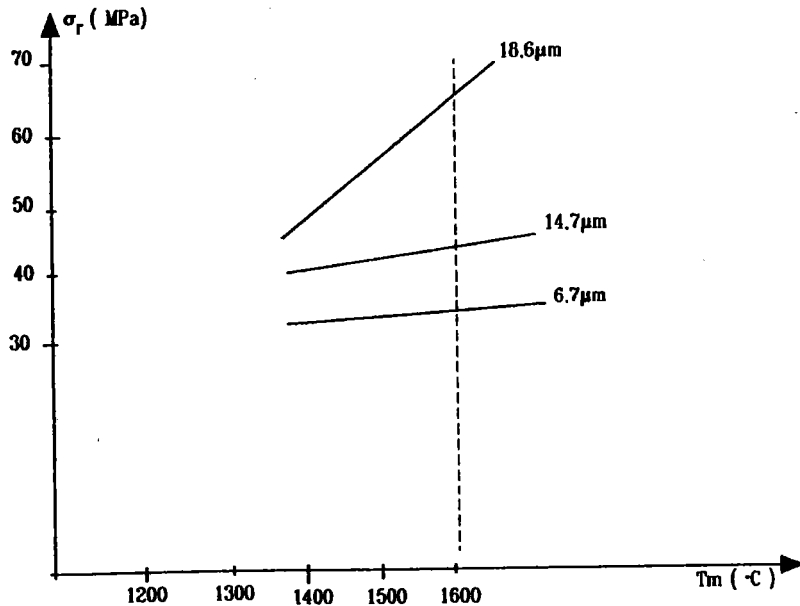


FIGURE 50

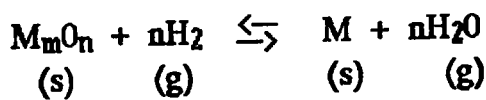
Contrainte de rupture en fonction de la température de frittage /111/,  
(taille des particules initiales  $19,5 \mu\text{m}$ ).

La contrainte théorique de rupture du film est fonction de l'énergie d'adhésion /113/.

$$\sigma_R = \frac{1,03 W_{ad}}{d} \quad (232)$$

$\sigma_R$  : contrainte de rupture de la couche métallique frittée.  
 $W_{ad}$  : énergie d'adhésion du film métallique.  
 $d$  : distance entre l'interface métallique et la céramique.

L'énergie d'adhésion est fonction de l'angle de contact (celui - ci diminue lorsque la température augmente) et des énergies superficielles. Ceci impose de déterminer le point de rosée ou le potentiel d'hydrogène nécessaire pour que la réaction d'oxydation du manganèse soit optimale en fonction de la température, afin d'obtenir l'énergie d'adhésion maximum. Une méthode de calcul du point de rosée est proposée /114/. En effet la réaction entre l'hydrogène et un oxyde métallique est représentée par l'équation.



La constante d'équilibre du système est :

$$K_p = \frac{P(H_2O)^n}{P(H_2)^n} \quad (233)$$

L'énergie à l'équilibre s'exprime :

$$\Delta G^{\circ}_T = - RT \ln \frac{P(H_2O)^n}{P(H_2)^n} \quad (234)$$

La pression totale du système est :

$$P_{H_2O} + P_{H_2} = 1 \text{ atmosphère} \quad (235)$$

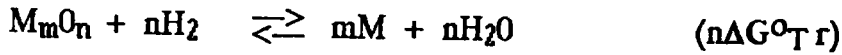
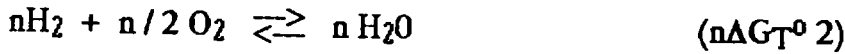
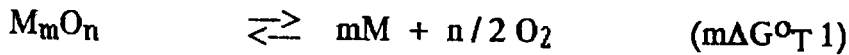
$$P_{H_2} = 1 - P_{H_2O} \quad (236)$$

En remplaçant la valeur des pressions dans l'expression (234) :

$$P_{H_2O} \text{ (atm)} = \frac{10^{-Q}}{1 + 10^{-Q}} \quad (237)$$

$$Q = \frac{\Delta G^{\circ}_T}{4,576 n T} \quad (238)$$

Si on considère les réactions de formation d'oxyde et de vapeur d'eau à la température de frittage :



$$\Delta G^{\circ}_T (r) = n \Delta G^{\circ}_T 2 - m \Delta G^{\circ}_T 1 \quad (239)$$

$$\Delta G = \Delta H_0 + 2,303 aT \log T + 10^{-3} bT^2 + 10^5 T^{-1} + T \quad (240)$$

$\Delta H_0$  est l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde. A l'équilibre la valeur du point de rosée est :

$$T^{\circ}C = \frac{A}{2,303 \log_{10} P(H_2O) + B} - 273 \quad (241)$$

$$A = -2387,718$$

$$B = -6401$$

(Les coefficients A et B sont déterminés à partir de la relation 240).

Le traitement de métallisation déstabilise la phase vitreuse présente aux joints de grains de la céramique, ce qui fragilise l'alumine (on observe une diminution de la contrainte de rupture d'un facteur 2 après métallisation). L'interface couche métallique frittée / céramique est fragile du fait de la présence de la phase vitreuse et de la phase spinelle dans les pores du film métallique fritté.

Après la réalisation de la métallisation (Mo - Mn), un dépôt de nickel mat est effectué par électrolyse (bain de watt ou au sulfamate de nickel). L'épaisseur de ce dépôt est de l'ordre de 10 à 15  $\mu m$ . Le dépôt de nickel peut être réalisé par frittage réducteur d'oxyde de nickel /115/. Un traitement thermique sous vide de diffusion est ensuite effectué à 700°C - 800°C pendant 10 à 15 minutes (pression dans le four 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-6</sup> mb). Le brasage céramo - métallique peut ensuite être mis en oeuvre en utilisant un métal d'apport compatible avec le métal de base et l'interface métallique de la céramique. Toutefois la formation du joint brasé ne doit pas s'effectuer à une température trop élevée dans la mesure où les contraintes résiduelles générées dans la céramique et à l'interface de liaison peuvent provoquer la fissuration de l'interface couche métallique frittée / céramique. Les contraintes résiduelles ont pour origine la différence de coefficient de dilatation, de module d'élasticité qui existe entre les matériaux et l'écart de température ( $\Delta T$ ) intervenant lors du refroidissement. Par approximation le niveau maximum des contraintes résiduelles engendrées dans la céramique est déterminé par une relation classique considérant  $\Delta T$  et les

caractéristiques physiques et élastiques du substrat métallique. On considère que les contraintes sont dues uniquement à la loi de comportement thermique du substrat métallique, soit la relation de KINGERY :

$$\sigma = \frac{E \alpha \Delta T}{1 - \mu} f(\beta) \quad (242)$$

- $E$  : module d'élasticité du substrat métallique.  
 $\alpha$  : coefficient de dilatation du substrat métallique.  
 $\Delta T$  : ( $T_B - T_R$ ),  
 $T_B$  = température de brasage,  
 $T_R$  = température de référence.  
 $\mu$  : coefficient de poisson du substrat métallique.  
 $\beta$  : nombre de BIOT.

En général le brasage céramo - métallique est effectué en utilisant un métal d'apport Ag - Cu de composition eutectique (71,9 % Ag - 28,1 Cu) à la température de 820°C - 850°C sous vide ou sous atmosphère contrôlée (la température de fusion du métal d'apport est 779,4°C).

D'autres procédés peuvent être utilisés pour métalliser la céramique en substituant le manganèse par des oxydes ou du tungstène, en procédant à la réduction d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> sous hydrogène sec. Les techniques de cofrittage de poudres métalliques avec la céramique formée en cru donnent des résultats intéressants.

Des dépôts de chrome, nickel, cobalt, molybdène, TiSi, peuvent être réalisés par les techniques de C.V.D. ou P.V.D. sur certaines céramiques (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /116/) pour améliorer la mouillabilité du métal d'apport (alliage de nickel, ou alliage de métaux précieux) sur l'interface de liaison céramique - métal.

Un dépôt de chrome effectué sous vide à une température de 1000 - 1250°C sur le carbure de silicium décompose la céramique selon la réaction /117/.



$$\Delta G_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

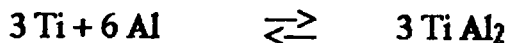
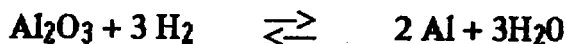
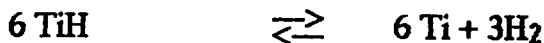
Le brasage entre le substrat métallique et la céramique métallisée peut être réalisé sous vide en utilisant un métal d'apport du type Ag - Cu eutectique ou autres alliages. Des assemblages brasés sont effectués avec des alliages Au - In, Ag - Sn, Ag - Sn - Pb /118 - 119 - 120/ après avoir déposé une couche de Ni - Cr, Ni et Au par P.V.D. sur la surface de la céramique et une couche d'or sur le substrat métallique par électrolyse.

### IV.3. Brasage actif.

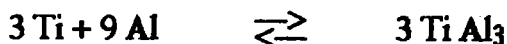
Cette méthode est mise en oeuvre depuis longtemps pour réaliser l'assemblage céramique - métal avec des céramiques du type oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ...).

Elle consiste à déposer sur la surface de la céramique des matériaux ayant une réactivité chimique importante avec l'oxygène. Les métaux pouvant être utilisés sont : le titane, le zirconium, le tantale, le niobium, l'aluminium... La technique la plus utilisée est celle de BRADLEY qui consiste à déposer par pulvérisation un film d'hydrure de titane ( $\text{TiH}$ ) ou de zirconium d'une épaisseur de 10 à 20  $\mu\text{m}$  sur l'interface céramique. La métallisation s'effectue conjointement à l'opération de brasage. Les métaux d'apport utilisés sont souvent des alliages Ag - Cu, mais d'autres métaux ou alliages peuvent être employés (Ag - Cu - Zr ou Ag - Cu - Ti).

L'adhésion du métal d'apport sur la surface de la céramique s'explique par la réaction chimique qui se produit entre le titane et la surface de la céramique. La dissociation de l'hydrure de titane à la température de brasage libère de l'hydrogène ce qui génère une réaction d'oxydo - réduction à l'interface de la céramique du type oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'aluminium naissant à l'interface alumine - titane diffuse dans le titane et donne les composés définis du type  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$ .



ou

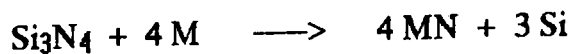
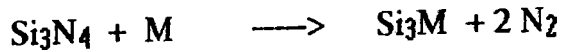
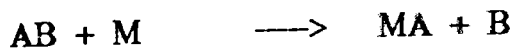


L'action du titane peut être amplifiée en mélangeant l'hydrure de titane à l'alumine lors de la formation du " cru " au niveau de la surface de liaison. Il se forme le composé  $\text{Al}_2 \text{ Ti}$  à l'interface /121/.

### IV.4. Brasage réactif direct.

Les métaux d'apport contiennent des éléments d'alliages possédant une réactivité chimique avec la céramique (Ti, Zr, Al...). Ils permettent d'effectuer l'opération d'assemblage céramo - métallique par brasage sans réaliser un dépôt sur la surface de liaison de la céramique comme cela a été décrit précédemment (métallisation directe, brasage actif). L'élément ou les éléments réactifs sont inclus dans le métal d'apport lors de l'élaboration de celui - ci. Le brasage peut s'effectuer avec un métal d'apport constitué d'un métal pur réactif /122/.

Les réactions qui se produisent à l'interface dépendent de la nature de la céramique. Elles sont de la forme :



La formation d'un composé peut être prépondérante par rapport à un autre en fonction de la stabilité thermodynamique du composé formé dans les conditions (T°C, P) expérimentales. C'est le composé présentant l'énergie la plus faible et l'activité chimique la plus importante qui se formera.

Les céramiques de type oxydes et non oxydes peuvent être assemblées par la technique de brasage réactif à des alliages ferreux, alliages de nickel, molybdène.... On distingue les métaux réactifs contenant du titane (alliage à base d'argent) et d'autres alliages pouvant réagir avec la céramique par réaction d'échange ou d'addition /123 - 124 - 125 - 126/. Ces métaux d'apport sont élaborés par la technique de fonderie sous vide, dans des conditions de propreté très importantes, afin d'éviter les pollutions pouvant modifier la mouillabilité du métal d'apport sur la céramique et le métal de base. La nature de l'alliage est choisie en fonction de sa réactivité avec la céramique mais aussi de sa compatibilité avec le métal de base /127/. Les alliages à base d'argent possèdent une mouillabilité médiocre sur le molybdène, ceci impose d'effectuer un dépôt de nickel par électrolyse sur ce métal de base et un traitement thermique de diffusion afin d'augmenter la mouillabilité du métal d'apport, de favoriser la diffusion à l'interface métal de base/métal d'apport. Ce type de traitement pourra être réalisé sur d'autres substrats métalliques si cela est nécessaire. Les principaux alliages à base d'argent pouvant être utilisés sont présentés tableau XII, l'angle de contact formé entre des métaux réactifs et certaines céramiques tableau XIII. Celui - ci diminue lorsque la concentration en poids en titane augmente jusqu'à une valeur qui varie entre 5 et 10 % en fonction de la nature de la céramique puis devient constant au delà de cet intervalle de concentration /128/.

Nature de l'alliage	Composition chimique (% en poids)	Solidus (°C)	Liquidus (°C)	Température de brasage (°C)
Ag - Cu - In - Ti	72,5 - 19,5 - 5 - 3	730	760	850 - 950
Ag - Ti	96 - 4	970		1000 - 1050
Ag - Cu - Ti	70,5 - 26,5 - 3	780	805	850 - 950
Ag - Cu - Ti	64 - 34,5 - 1,5	770	810	850 - 950
Sn - Ag - Ti	86 - 10 - 4	221	300	850 - 950
Pb - In - Ti	92 - 4 - 4	320	325	850 - 950

TABLEAU XII

Alliages d'argent réactif.

Eléments	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BcO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiN	SiC	WC	C	BN	TiB <sub>2</sub>
Ag	114	137	136	139			128		136	140	
Al	118			140		53	34		157		67
Au	138						138				145
Co	114				109			0	40	35	
Cr	65	100	160								
Cu	138	140	123	148		155		30	140	137	142
Fe	141	127	116			132		0	37		
In	124		155				130		141		
Ni	128	128	152	125	104		65	0	45	75	

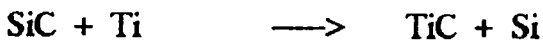
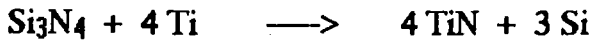
TABLEAU XIII

Angle de contact formé entre des métaux réactifs et certaines céramiques /128/.

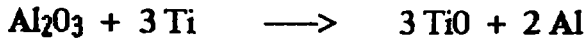


Au - delà de la température de brasage de 1000°C, si celui - ci est réalisé sous vide, la pression dans le four devra être adaptée afin de limiter la vaporisation de l'argent. En effet à partir de 1000°C, la pression de vapeur saturante de l'argent est importante.

Actuellement cette technique est souvent utilisée pour effectuer l'assemblage entre du nitrure de silicium ou du carbure de silicium et un alliage métallique /130/. Les réactions qui se produisent sont :



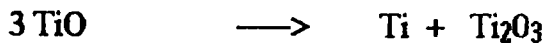
Avec une céramique de type oxyde :



L'enthalpie de réaction est liée à l'activité du titane sur l'alumine.

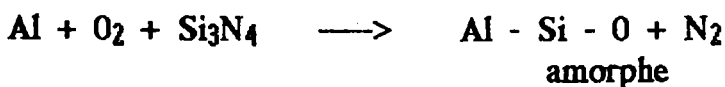
$$\Delta G^{\circ}_R = 3\Delta G^{\circ}_{\text{TiO}} - \Delta G^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta G^{\circ}_R = RTL_n \left[ \frac{[a \text{Al}]^2 [a \text{TiO}]^3}{(a \text{Al}_2\text{O}_3) (a \text{Ti})^3} \right] = RTL_n \frac{(a \text{Al})^2}{(a \text{Ti})^3} \quad (243)$$

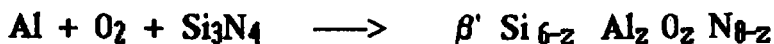


Le cuivre contenu dans le métal d'apport peut se combiner avec le silicium libre pour former du siliciure de cuivre.

Les composés formés à l'interface de liaison peuvent donner lieu à une autre nature de céramique. C'est le cas lors de la réaction entre le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et le métal d'apport constitué d'aluminium pur /131/.



ou :



La contrainte de rupture de l'interface est liée à la fragilité des composés formés lors des réactions entre la céramique et le métal d'apport, le métal d'apport et le métal de base, aux contraintes résiduelles générées à l'interface et dans la céramique et aux changements de structure de la céramique dans la zone de liaison /132/. En effet certaines céramiques (zircone, par exemple) subissent une transformation martensitique dans un domaine de température proche de la température de brasage appliquée pour les métaux d'apport constitués d'alliage d'argent. Les contraintes résiduelles engendrées par la variation de volume issue

de la formation des composés de réactions et par la contraction différentielle des matériaux peuvent provoquer la transformation martensitique lors du refroidissement (libération de l'énergie élastique stockée à l'interface de liaison). Ceci peut être observé pour la zircone (transformation martensitique entre 1150°C et 1000°C) lors du brasage avec un alliage Ag - Cu - Ti. La contrainte appliquée pendant le brasage influence la contrainte de rupture de la liaison [133]. Ceci s'explique par l'influence de la surface de contact, du taux de recouvrement du joint brasé sur la contrainte de rupture de la jonction.

#### IV.5. Brasage eutectique direct.

Cette méthode consiste à former à la surface du substrat métallique un eutectique dans le système métal - gaz (métal - oxyde, métal - sulfure, métal - phosphore). En général le système métal - oxyde est le plus souvent utilisé, sa stabilité thermodynamique étant plus importante. Différents couples peuvent être formés (Tableau XIV).

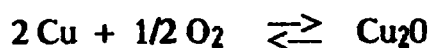
Nature de l'eutectique	Pourcentage en masse de gaz (%)	Température du point eutectique (°C)	Température de fusion du substrat métallique (°C)
Cuivre - oxygène	0,39	1065	1083
Fer - oxygène	0,16	1523	1535
Nickel - oxygène	0,24	1438	1452
Cobalt - oxygène	0,23	1451	1480
Cuivre - sulfure	0,77	1067	1083
Argent - sulfure	1,8	906	960
Argent - phosphore	1	878	960
Cuivre - phosphore	8,4	714	1083
Aluminium - silicium	11,7	577	660

**TABLEAU XIV**

**Systèmes eutectiques métal - gaz pouvant être utilisés pour le brasage eutectique direct.**

Le couple  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$  est particulièrement utilisé dans l'industrie électronique.

Le cuivre est oxydé soit à basse température ( $150^\circ\text{C}$ ) soit à température élevée selon la réaction.



Deux difficultés se présentent :

- L'obtention d'une couche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'épaisseur homogène et adhérente.
- Le maintien de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  à l'interface  $\text{Cu} / \text{Al}_2\text{O}_3$  pendant tout le cycle thermique de brasage et l'obtention d'une liaison continue exempte de défauts de mouillabilité, de soufflures.

La cinétique d'oxydation thermique du cuivre obéit à plusieurs lois /134 - 135/ en fonction de la température d'oxydation.

La vitesse d'oxydation pour les films formés jusqu'à une température de  $185^\circ\text{C}$  peut être régie par différentes lois, selon la théorie de WAGNER, en fonction des conditions expérimentales. On distingue :

- Loi logarithmique  $V = K \log \left( \frac{t}{\tau} + 1 \right)$

- Loi antilogarithmique  $\frac{1}{V} = K \log \left( \frac{t}{\tau} + 1 \right)$

- Loi linéaire  $V = kt$

- Loi cubique  $V^3 = kt$

Au - dessus de  $185^\circ\text{C}$ , la cinétique d'oxydation est parabolique  $v = kv/t$ .

L'oxydation peut s'effectuer à l'air. Le diagramme (figure n° 51) présente les différents domaines d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène et de la température.

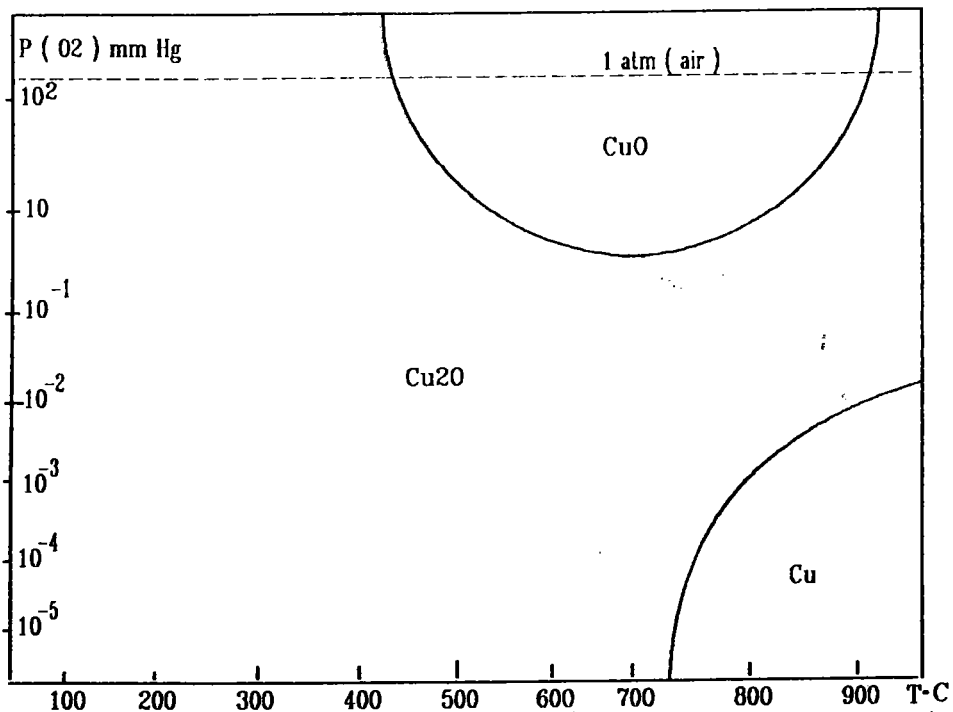
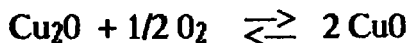


FIGURE 51

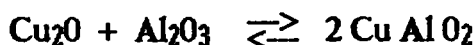
Domaine de formation des oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$   
en fonction de la température et de la pression d'air ou d'oxygène /134/.

L'oxyde se forme par épitaxie sur le substrat en cuivre selon les plans de grande densité atomique [110]. Une direction [110] de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est parallèle à une direction [110] du cuivre. L'oxyde  $\text{CuO}$  se forme à partir de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il ne possède donc pas d'orientation préférentielle par rapport au cuivre.



L'oxyde  $\text{CuO}$  est fragile. De ce fait son adhésion sur le substrat est mauvaise.

Le cuivre oxydé est positionné sur l'alumine. L'ensemble est porté à une température supérieure au point de transformation solide - liquide de l'eutectique. Le potentiel d'oxygène pendant le cycle thermique de brasage doit être déterminé en fonction de l'équilibre thermodynamique (diagramme figure n° 52) déterminant la stabilité de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  à l'interface  $\text{Cu} / \text{Al}_2\text{O}_3$ . La réaction qui se produit est /91/ :



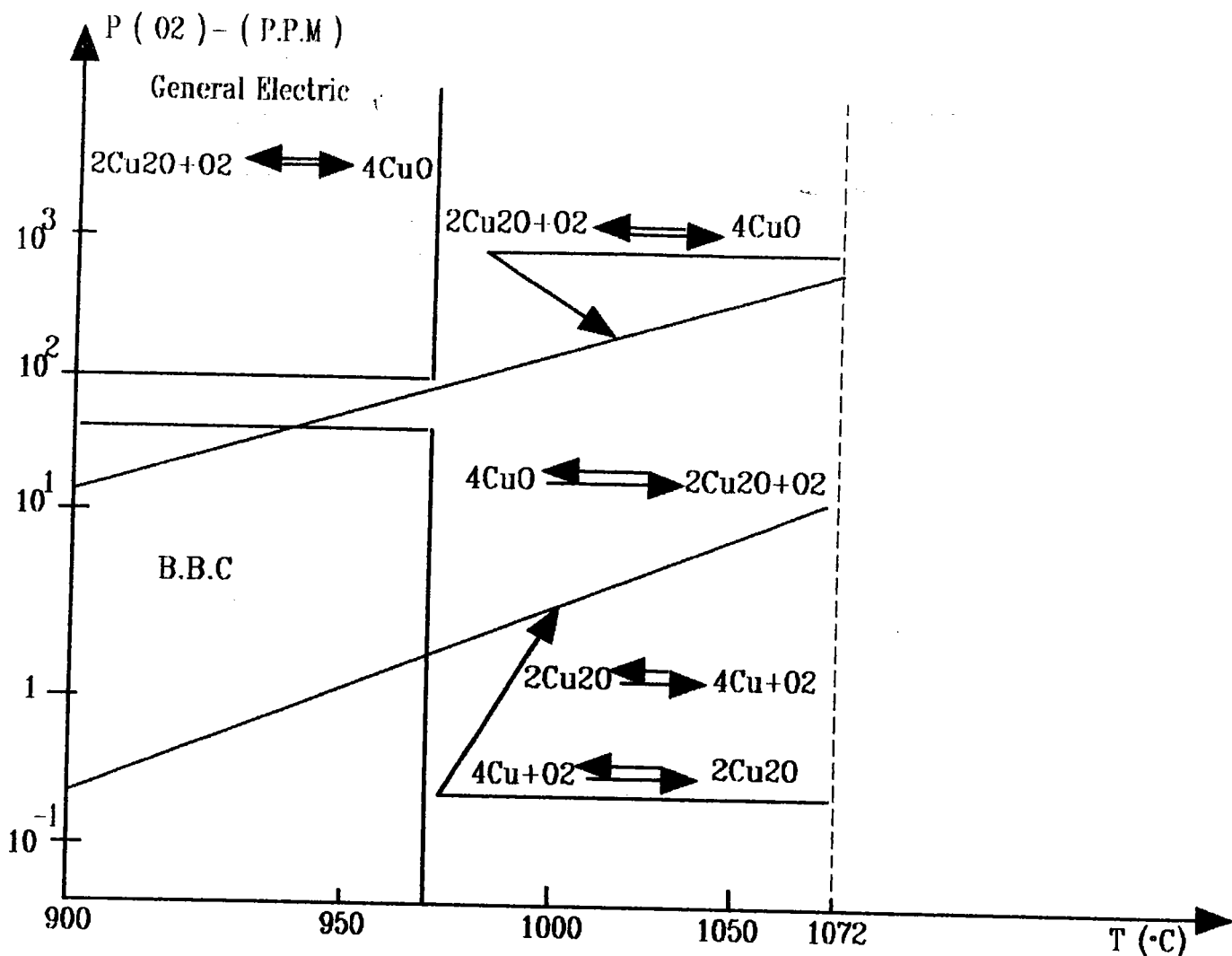


FIGURE 52

Diagramme  $P [O_2] = f T ^{\circ}C$ .

La stabilité thermodynamique, des composés formés (figure n° 53) définie par les diagrammes d'équilibre, permet de prévoir la présence du composé  $Cu AlO_2$  à l'interface. Ceux - ci se formeront en quantité plus ou moins importante en fonction de la nature de l'oxyde ( $Cu_2O$  ou  $CuO$ ) présent à la température de brasage ( $1072^{\circ}C$ ), de la durée du maintien à la température de brasage et de la cinétique de refroidissement pour des températures comprises entre  $1000^{\circ}C$  et  $800^{\circ}C$ .

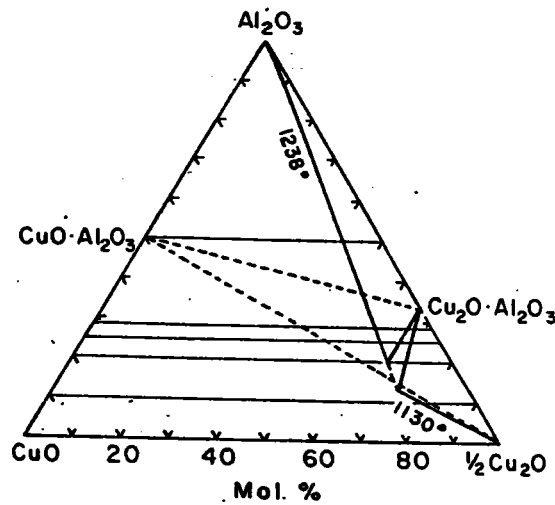
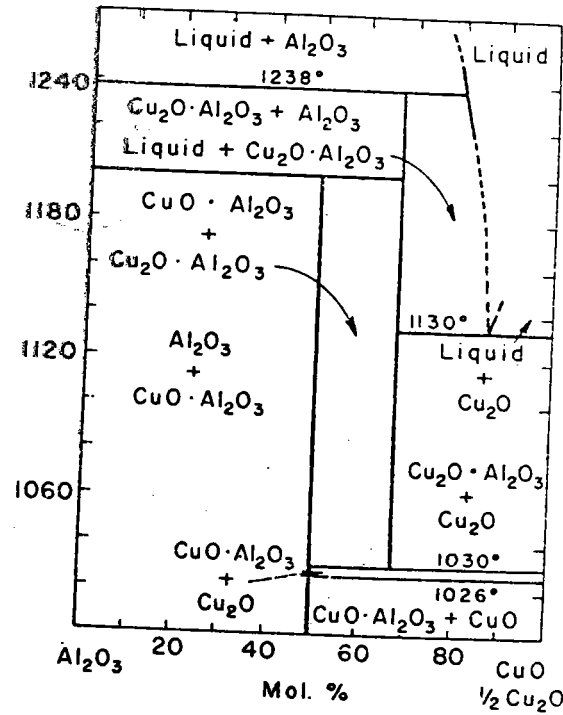
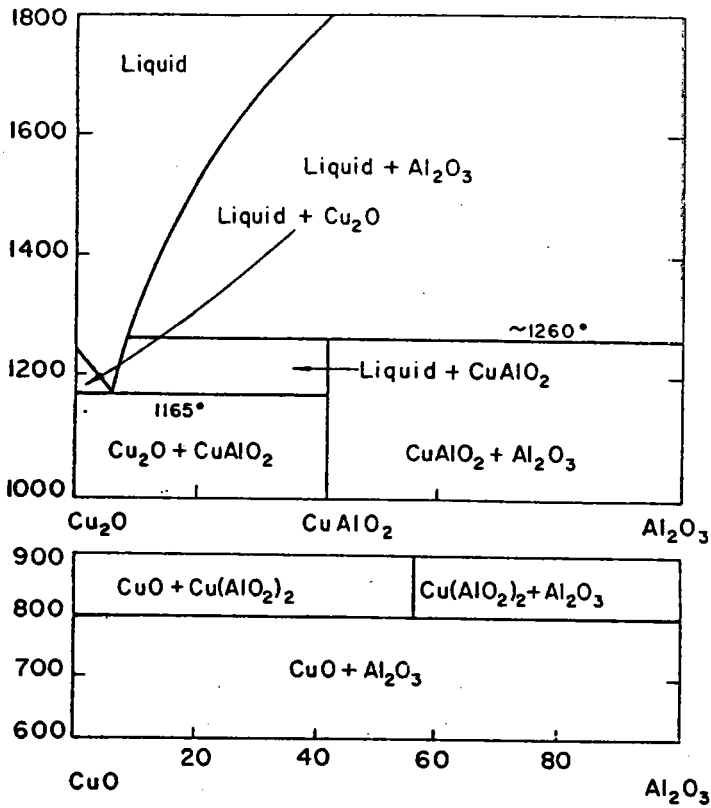


FIGURE 53

Système Cu<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coupes isothermes et pseudo - binaires.

La concentration d'oxygène à la température de brasage (1072°C) peut être comprise entre 20 et 50 ppm /136/ ou entre 100 et 5000 ppm /137 - 138 - 139 - 140/ en fonction de la technologie du four utilisée (four à passage à zones de chauffage, four à passage à zone unique, four sous vide avec régularisation de pression partielle d'oxygène).

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée ne doit pas être trop importante. En effet l'eutectique Cu - Cu<sub>2</sub>O se forme en surface du substrat métallique et aux joints de grains. Si la couche de Cu<sub>2</sub>O est trop épaisse, il se produit une fusion intergranulaire du fait de la présence de l'eutectique Cu<sub>2</sub>O - Cu et de la migration par capillarité de celui-ci aux joints de grains (planche 29 - microphotographies n° 56 - 57 -58). La stabilité des interfaces est liée à la solubilité de l'oxygène dans le cuivre.

L'épaisseur critique de Cu<sub>2</sub>O devant être formée est fonction de la concentration initiale en oxygène dissout dans le métal de base, dans l'oxyde et de la géométrie de l'assemblage /141/. Il existe un critère (le rapport  $e/l$ ) déterminant l'épaisseur critique de Cu<sub>2</sub>O assurant la stabilité de l'interface. Si on considère la réaction qui se produit à l'interface, avant décomposition de l'oxyde Cu<sub>2</sub>O et diffusion de l'oxygène, nous pouvons écrire la relation :

$$C_0 V_0 = C_m v_m \quad (244)$$

$C_0$  : concentration en oxygène dans l'oxyde.

$C_m$  : concentration en oxygène dans le substrat métallique.

$V_0$  : volume total de l'oxyde.

$V_m$  : volume total du métal de base.

Le rapport critique  $\frac{e}{l}$  est donné par des relations prenant en compte la géométrie de l'assemblage.

$$\text{Configurations : plane} \quad \frac{e}{l} = \frac{C_m}{C_0} \quad (245)$$

$$\text{cylindre} \quad \frac{e}{l} = \frac{1}{2} \left( \frac{C_m}{C_0} \right) \quad (246)$$

$$\text{sphérique} \quad \frac{e}{l} = \frac{1}{3} \left( \frac{C_m}{C_0} \right) \quad (247)$$

La valeur de  $\frac{e}{l}$  est fonction de la température, puisque la dissociation de l'oxyde Cu<sub>2</sub>O dépend de la concentration en oxygène à une température donnée (équilibre thermodynamique) et que le coefficient de diffusion de l'oxygène augmente lorsque la température croît.

$$\left( \frac{e}{l} \right)_c = K \frac{a}{C_0} \exp. - \frac{b}{RT} \quad (248)$$



$(a e - \frac{b}{RT})$  définit la cinétique de diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique qui est liée à la solubilité de l'oxygène dans le métal de base et à la température. La dissolution maximum de l'oxyde situé à l'interface dans le métal de base dépend du temps de maintien ( $t_0$ ) à la température de brasage. Le temps nécessaire avant d'atteindre la saturation du métal de base est donné par différentes relations selon la géométrie d'assemblage /141/.

Géométrie d'assemblage :

$$\text{plane} \quad : \quad t_d = 1,7 \frac{l^2}{D} \quad (249)$$

$$\text{cylindrique} \quad : \quad t_d = \frac{l^2}{D} \quad (250)$$

$$\text{sphérique} \quad : \quad t_d = 0,6 \frac{l^2}{D} \quad (251)$$

D : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique.

L'oxydation du cuivre s'effectue par différentes techniques :

- Voie thermique (température 150°C - 200°C, temps 15 à 30 mn).
- Voie chimique ou électrochimique.
- Dépôt réalisé par pulvérisation cathodique.

L'épaisseur de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pouvant donner le meilleur résultat est de l'ordre de 1500 à 2000 Å.

L'un des principaux problèmes rencontrés est la présence de défauts de mouillabilité issus soit d'une hétérogénéité d'épaisseur de la couche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  (planche 29 - microphotographie 59) soit de la présence de gaz adsorbés sur la surface de la céramique.

Cette technique est utilisée pour la fabrication des substrats hyperfréquence dans l'industrie électronique /142 - 143 - 144 - 145/. Le couple est constitué d'une plaque en cuivre et d'alumine de quelques dixièmes d'épaisseur. Il est possible de réaliser une liaison entre des substrats en nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou sialon, nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$  et du cuivre avec le procédé d'assemblage par brasage eutectique direct /146/. La formation d'une couche d'alumine par oxydation de la surface de la céramique  $\text{AlN}$  et aux joints de grains de celle-ci favorise la formation du composé  $\text{CuAlO}_2$ .

#### IV.6. Liaisons céramo - métalliques formées à l'état solide.

Les assemblages entre céramiques et alliages métalliques peuvent être effectués sans intercaler un métal d'apport entre les deux matériaux (soudage diffusion /147 - 148 - 149 - 150/, soudage par friction /151/) ou en interposant entre les deux surfaces à relier un métal réactif vis - à - vis de la céramique. Celui - ci ne subira pas la transformation solide - liquide lors de la formation de la jonction (soudage diffusion /152 - 153 - 154/, thermocompression /155 - 156/). Des comportements mécaniques particuliers liés à la structure micrographique de la céramique (dimension du grain faible) et à l'orientation de certains plans cristallographiques par rapport à un axe (direction de déformation) peuvent permettre de réaliser des liaisons entre céramiques de différentes natures. C'est le cas de la superplasticité /158 - 159/.

##### IV.6.1. Soudage diffusion.

Cette opération est réalisée par l'action simultanée d'une contrainte appliquée sur les interfaces de liaison et d'une température qui est égale à  $0,7 T_f$  ( $T_f$  : température de fusion du matériau ayant le point de fusion le plus bas).

Les paramètres de soudage à considérer sont identiques à ceux qui ont été précisés antérieurement (§ II.4.3.) dans le contexte du soudage diffusion des alliages métalliques.

- Etat physico - chimique de la surface des substrats métalliques et céramiques (rugosité, pollutions, présence d'oxydes sur la surface métallique...).

- Contrainte appliquée.

- Température de diffusion.

- Temps de diffusion.

- Atmosphère environnante pendant le cycle thermique de diffusion.

La contrainte peut être appliquée par pressage uniaxial ou isostatique /158/.

D'un point de vue réactionnel, après accommodation des surfaces (fluage de la surface métallique, contact mécanique), plusieurs natures de réactions sont possibles à l'interface céramique - métal en fonction des matériaux mis en présence.

- Evaporation - condensation.

- Réaction chimique  
(oxydo - réduction, réaction d'échange ou d'addition) /161/.

- Formation d'un composé défini /162/ en surface et aux joints de grains si une phase liquide se forme à la température de soudage diffusion ou

pendant le cycle thermique  
(celle - ci migre par capillarité aux joints de grain).

- Diffusion intergranulaire ou en volume.

Lors du soudage par friction, il apparaît une phase liquide à l'interface du métal de base, ce qui permet une adhésion mécanique primaire dans la mesure où le métal liquide s'infiltré par capillarité dans les pores de la céramique (l'adhésion réactive est ensuite générée du fait des réactions chimiques ou autres qui se produisent à l'interface de liaison).

Un métal ou alliage métallique est parfois déposé entre la surface métallique et la céramique afin d'améliorer la réactivité aux interfaces de liaison et le comportement mécanique de la jonction /163/.

Les mécanismes de diffusion à l'interface céramique / métal impliquent que l'électroneutralité des cristaux ioniques constituant la céramique soit respectée. La diffusion se produit par déplacement des atomes ou ions dans le réseau cristallin. La mobilité des atomes ou des ions est liée à la concentration en défauts (FRENCKEL, SOOCKLY) /164/. La cinétique des mécanismes de transport (évaporation - condensation) est fonction du coefficient de diffusion du métal dans la céramique, de l'énergie de surface du substrat métallique, du volume des porosités de la céramique /165/. Les mécanismes de diffusion dans la céramique, pour une géométrie sphérique des porosités peuvent être explicités au premier ordre par les relations :

$$Q = c \frac{P_a M^{1/2}}{T^{1/2}} \quad (252)$$

Q : quantité de métal évaporé par unité de surface (cm<sup>2</sup>)  
et unité de temps (s).

P : pression de vapeur saturante du métal.

M : masse atomique du métal.

T : température (° Kelvin).

C : constante.

Le temps de condensation pour que le mécanisme d'évaporation - condensation se produise pour une monocouche est :

$$t = \frac{\rho a}{Q} \quad (253)$$

$$t = \frac{\rho a T^{1/2}}{c P_a M^{1/2}}$$

$\rho$  : masse volumique du métal évaporé.

a : paramètre réticulaire de la maille cristalline du métal.

La vitesse de remplissage du volume des porosités dans le volume de la céramique par mécanisme de self diffusion est définie par l'expression :

$$-\frac{dV}{dt} = \frac{8 \cdot \Pi \cdot D_a \cdot N \cdot \gamma \cdot \Omega}{RT} \quad (254)$$

- V : volume des pores sphériques.
- t : temps de diffusion.
- N : nombre d'Avogadro.
- $\gamma$  : énergie superficielle des porosités.
- $\Omega$  : volume atomique des espèces diffusantes.
- R : constante des gaz parfaits.
- T : température (° kelvin).
- $D_a$  : coefficient de diffusion.

$$D_a = D_o \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (255)$$

Si on considère les mécanismes d'évaporation - condensation à l'interface céramique - métal, la variation de volume des porosités à l'interface liée au transport d'un flux atomique s'exprime par la relation générale de KRUCZYNSKI.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2 A D \Omega \gamma N}{r^2 R T} \quad (256)$$

- V : volume des porosités.
- t : temps de diffusion.
- A : surface d'évaporation ou de transport de matière par flux atomique.
- D : coefficient de diffusion du métal dans la céramique.
- $\Omega$  : volume atomique.
- $\gamma$  : énergie de surface du métal.
- N : nombre d'Avogadro.
- R : constante des gaz parfaits.
- T : température (° kelvin) de liaison.
- r : rayon des pores.

La force motrice de diffusion est définie par le potentiel chimique. Celui - ci est déterminé par la différence de rayon de courbure qui existe entre les porosités à la surface de la céramique et les défauts de surface (rugosité) du métal de base situé à l'interface de la céramique. Les conditions limites de l'équation de KRUCZYNSKI imposent le facteur  $[1 - (\frac{r}{b-a})]$  avec (b - a) la distance de diffusion.

Si on considère la diffusion superficielle du métal, le flux atomique est limité à un film mince de surface  $A_s$  sur une profondeur égale à l'unité.

La variation de volume des pores en fonction du temps s'exprime :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2 \Omega e_s D_s \gamma N}{r^2 R T} \left(1 - \frac{r}{b-a}\right) \quad (257)$$

$e_s$  : épaisseur du film de diffusion.

$D_s$  : coefficient de diffusion superficielle.

Dans le contexte de la diffusion en volume du métal, la surface de diffusion est considérée comme équivalente au rayon de courbure proche de l'interface.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2 \Omega D_V \gamma N}{r R T} \left(1 - \frac{r}{b-a}\right) \quad (258)$$

Il existe une autre forme de diffusion en présence d'une interface, la diffusion le long de la jonction métallo - céramique. La force motrice de diffusion est donnée par le gradient du potentiel chimique le long de l'interface. La présence de contraintes résiduelles influence le potentiel chimique à l'interface de liaison. La variation de volume des pores du fait de la présence d'un métal d'apport à l'interface est donnée par la relation :

$$\frac{dV_i}{dt} = \frac{3 \Omega A D N}{R T a} \left(\rho \frac{b}{a} - \frac{\gamma}{a} - \frac{\gamma}{r}\right) \quad (259)$$

$\rho$  : masse volumique du métal.

$\gamma$  : énergie superficielle du métal sur la céramique.

Si le mécanisme d'évaporation - condensation s'effectue en surface ou en volume, la surface d'échange est considérée égale au rayon de courbure.

$$\frac{dV_i^v}{dt} = \frac{3 \Omega r D_V N}{R T a} \left(\rho \frac{b}{a} - \frac{\gamma}{a} - \frac{\gamma}{r}\right) \quad (260)$$

$$\frac{dV_i^s}{dt} = \frac{3 \Omega e_i D_{iV} N}{2 R T a} \left(\frac{b}{a} - \frac{\gamma}{a} - \frac{\gamma}{r}\right) \quad (261)$$

La profondeur de diffusion est donnée par la relation :

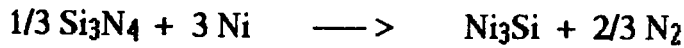
$$x = \sqrt{Dt} \quad (262)$$

$D$  : coefficient de diffusion.

$t$  : temps de diffusion.

La nature des réactions et des composés formés dépend de la stabilité thermodynamique de ceux - ci, donc de la nature du couple céramique / métal. Si on considère le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / métal /166/ ou  $\text{SiC}$  / métal /167/, le nitrure et le carbure de silicium sont souvent déstabilisés par les métaux pour former des

siliciures ( $\text{Ni}_5\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{NbSi}_2$  par exemple). L'équilibre de la réaction est lié à la solubilité du silicium dans le métal et à la pression partielle d'azote libérée lors de la réaction.



$$\Delta G = \Delta G^{\circ}_R + RT \ln [(a_{\text{Si}}) \cdot P^{2/3}(\text{N}_2)] \quad (263)$$

A l'équilibre, la pression de  $\text{N}_2$  est :

$$P_{\text{N}_2} = \exp - \frac{3}{2} \left( \frac{\Delta G^{\circ}_R}{RT} + L_{\text{Ni}} x \right) \quad (264)$$

$x$  : concentration du silicium dans le nickel.

#### IV.6.2. Thermocompression.

Cette technique consiste à interposer entre les deux matériaux à assembler un joint métallique déformé plastiquement à une température comprise entre  $0,5 - 0,9 T_f$  ( $T_f$  : température de fusion du métal ou alliage formant le joint).

Le joint initial peut se présenter sous différentes géométries :

- Torique, comportant une solution de continuité et un recouvrement à ce niveau. Il est mis en forme à partir d'un fil /168/.
- Circulaire à section hexagonale /169/.
- Circulaire à section carrée, rectangulaire, elliptique /170/.

La contrainte de déformation plastique du joint peut être appliquée par pressage uniaxial ou isostatique /171/.

##### IV.6.2.1. Paramètres de thermocompression.

###### **a) Composition chimique des métaux ou alliages utilisés pour le joint de thermocompression.**

Les métaux ou alliages formant le joint de thermocompression doivent être réactifs vis - à - vis du substrat métallique et de la céramique. Ils doivent permettre d'effectuer l'assemblage à une température inférieure à la température de transformation de phase de la céramique (température de transition vitreuse d'une vitrocéramique par exemple /169/) si celle - ci est irréversible et affecte certaines propriétés physiques du matériau.

**b) Pression de vapeur saturante du matériau formant le joint à la température de thermocompression.**

On distingue deux natures de métaux ou alliages :

- Les métaux pour lesquels l'oxyde est stable (aluminium et alliages, plomb...), il ne pourra être réduit pendant le cycle thermique de thermocompression. Dans ce cas, les mécanismes d'évaporation - condensation ne participent pas à la formation de la jonction à l'interface céramique / joint. La pression de vapeur saturante ne doit pas être trop importante à la température de liaison afin d'éviter la formation d'une couche de caléfaction à la surface du joint. Celle - ci empêcherait les mécanismes d'adhésion de s'établir (adhésion mécanique par frottement, adhésion réactive).

- Les métaux présentant des oxydes instables à la température de liaison ou pendant le cycle thermique de liaison. L'un des mécanismes formant la liaison céramique / joint est le phénomène d'évaporation - condensation (cuivre, argent, nickel, zinc ...). Pour ces métaux ou alliages, la pression de vapeur saturante doit être supérieure à  $10^{-10}$  torr à la température de liaison. La figure n° 54 présente

les courbes  $P_{vs} = f\left(\frac{T_d}{T_f}\right)$  pour différents métaux ou alliages pouvant être utilisés pour former le joint de thermocompression ( $T_d$  : température de déformation plastique du joint,  $T_f$  : température de fusion du matériau).

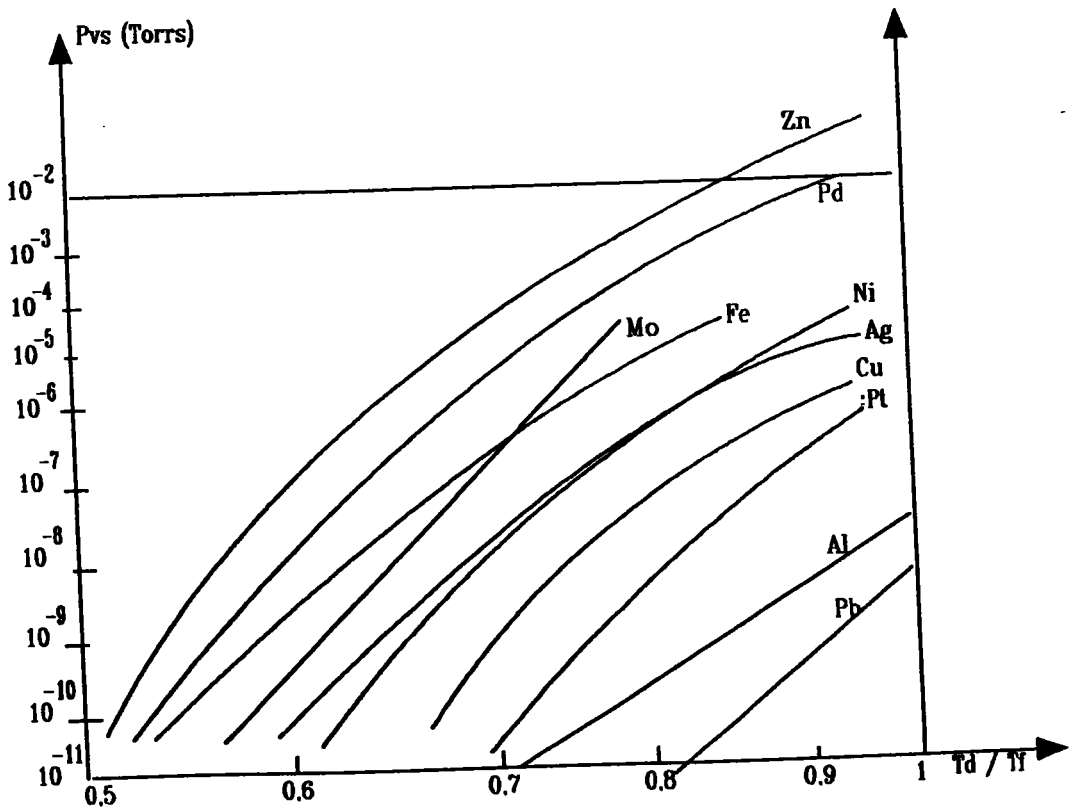


FIGURE 54

Courbe  $P_{vs} = f\left(\frac{T_d}{T_f}\right)$ .

***c) Electropositivité du métal ou alliage formant le joint vis - à - vis des éléments des substrats.***

Il faut éviter d'utiliser des métaux ou alliages susceptibles de former des composés définis ou intermétalliques avec les matériaux à assembler, car cela risque de fragiliser les jonctions aux interfaces de liaison. De par ailleurs, une différence d'électropositivité trop importante entre les matériaux favorise les phénomènes de corrosion (formation de couples électrochimiques). En effet, deux éléments présentant une différence d'électropositivité importante entre eux formeront facilement des composés définis, et la différence importante de potentiel entre ces éléments favorisera les mécanismes de corrosion électrochimique.

***d) Contrainte de déformation du joint - vitesse d'application de la charge de déformation.***

La contrainte de déformation du joint est définie comme étant le rapport de la force uniaxiale appliquée (thermocompression uniaxiale) à l'équilibre sur la surface apparente de contact après déformation du joint. Pour un joint de forme torique, la contrainte de déformation est donnée par la relation :

$$\sigma_d = \frac{F_d}{\pi d_m b} \quad (265)$$

$F_d$  : force appliquée.

$d_m$  : diamètre moyen du joint (il est égal au diamètre moyen du joint torique avant déformation).

$b$  : largeur apparente de contact du joint déformé.

La contrainte de déformation devant être appliquée dépend de la nature et des caractéristiques métallurgiques du métal ou alliage formant le joint, de la géométrie de celui-ci et de la stabilité thermodynamique de l'oxyde formé sur le métal d'apport constituant le joint de thermocompression.

En effet, les oxydes métalliques sont en général plus volumineux que les métaux sur lesquels ils se forment. Le coefficient d'expansion de la couche d'oxyde MO ( $\gamma = \text{volume mole (MO)} / \text{volume atome - gramme M}$ ) est plus grand que 1. Ceci a pour conséquence la mise en compression de la couche d'oxyde métallique, le substrat métallique étant en tension. Il existe des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde, inhérentes à la croissance du film d'oxyde lors de sa formation sur le métal. En première approximation, on peut estimer que l'intensité des contraintes est proportionnelle au coefficient d'expansion de la couche d'oxyde /172/. Lorsque l'on applique une contrainte mécanique sur un matériau, il se produit pour une valeur critique de la contrainte un relâchement des contraintes résiduelles de la couche d'oxyde soit par déformation plastique du film d'oxyde ou du métal support, soit par fissuration de la couche d'oxyde. De ce fait, la contrainte de déformation plastique du joint sera relativement faible pour les métaux dont les oxydes formés ne sont pas stables thermodynamiquement (réduction thermique ou par l'hydrogène) et



permettant une jonction par les phénomènes d'évaporation - condensation (une contrainte de quelques MPa sera suffisante). La contrainte de déformation est comprise entre 10 et 100 MPa pour les métaux à oxydes stables (aluminium, plomb...). L'application de cette contrainte et la vitesse de déformation rapide du joint permettent de provoquer la rupture de la couche d'oxyde et de créer des sites actifs de métal pur qui seront favorables aux réactions formant la liaison à l'interface céramique / joint.

Les paramètres contrainte - vitesse de déformation, température jouent un rôle important sur le comportement métallurgique du joint de thermocompression. La déformation plastique s'effectue par le déplacement des dislocations contenues dans les polycristaux selon des mécanismes de glissement ou de montée si ceux - ci possèdent au moins cinq systèmes de glissement. Au cours de la déformation plastique, la densité de dislocations augmente. Si la vitesse de déformation est grande, la mobilité des dislocations devient faible par rapport à la vitesse de déformation, ce qui se traduit par un ancrage des dislocations, la relaxation de celles - ci n'ayant pas le temps de s'effectuer. La contrainte d'écoulement ( $\sigma_0$ ) du métal formant le joint augmente lorsque la vitesse de déformation plastique croît. Une relation contrainte - vitesse de déformation pour un régime stationnaire est proposé par SELLARS et TECART.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = B(T) (\text{sh } \alpha \sigma)^n \quad (266)$$

$\alpha$  et  $n$  sont des constantes indépendantes de la température.

L'expression tend vers une loi parabolique pour les faibles contraintes et vers une loi exponentielle pour les fortes contraintes.

L'analyse de la répartition de la contrainte appliquée, lors de la déformation plastique du joint, montre l'existence de trois zones. La loi de comportement mécanique du métal formant le joint (contrainte d'écoulement  $\sigma_0 = R_e$  limite élastique), le coefficient de frottement à l'interface entre les matériaux mis en contact (celui - ci dépend de la nature des matériaux, de la rugosité des surfaces, de l'état physico - chimique de celles - ci) influencent l'adhésion mécanique du joint sur la surface de la céramique et du substrat métallique. La distribution de la contrainte appliquée sur les matériaux peut être déterminée par la méthode des tranches (technique appliquée pour le matriçage, le forgeage). L'application de cette modélisation impose de poser les conditions :

- La charge appliquée à une tranche résulte des contraintes internes et du cisaillement issu du frottement d'interface métal / céramique et métal / métal (la céramique et le substrat métallique sont considérés purement élastique pendant la thermocompression).
- Les contraintes principales sont constantes dans une tranche.
- La déformation est homogène dans tout le volume.

- Le volume du joint reste constant lors de la déformation ( $S_0 h_0 = S_d h_d$ ).

Ceci implique que la somme des vitesses de déformation soit nulle :

$$\sum_i^j \varepsilon_{ij} = 0$$

Cette méthode peut être appliquée quelle que soit la géométrie initiale du joint de thermocompression. Si on considère un joint torique, la répartition des contraintes planes de déformation et les différentes zones formées sont présentées (figure n° 55).

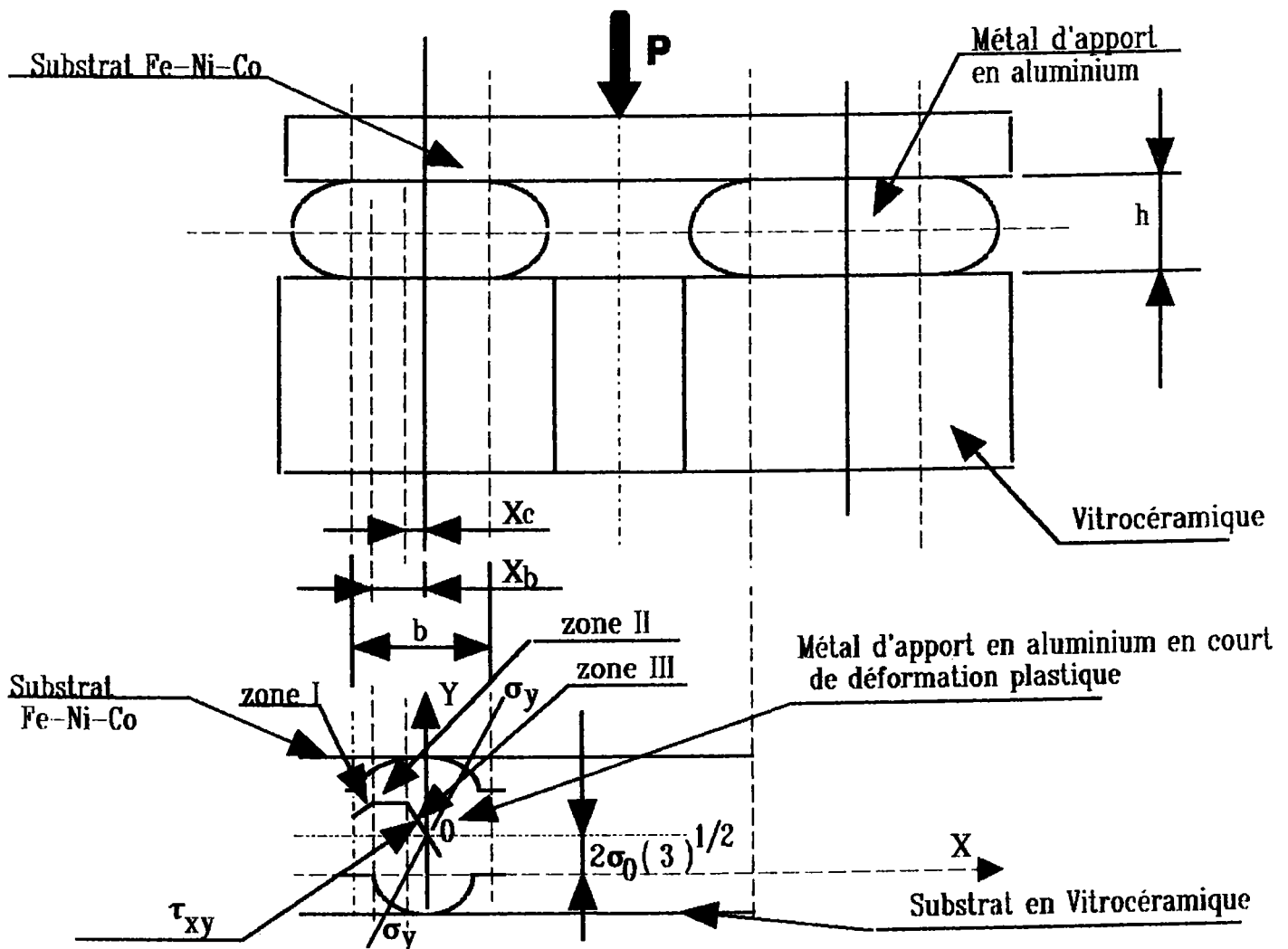


Figure 55

Distribution des contraintes biaxiales de déformation du joint de thermocompression.

On distingue trois zones :

- Une zone de frottement coulombien (zone I).
- Une zone d'adhésion par frottement de couche limite (zone II).
- Zone de pression hydrostatique (zone III).

La contrainte moyenne de déformation se décompose en une contrainte normale à la surface de liaison ( $\sigma_y$ ), en une contrainte longitudinale de compression ( $\sigma_x$ ) et une contrainte de cisaillement  $\tau_{xy}$  générée par les mécanismes de frottement qui se produisent aux interfaces de liaison.

L'équilibre des contraintes selon l'axe (x) des contraintes longitudinales s'exprime par la relation :

$$[\sigma_x - (\sigma_x - d\sigma_x)] h + 2 \tau_{xy} dx = 0 \quad (267)$$

La relation entre la contrainte normale  $\sigma_y$  et la contrainte  $\sigma_x$  est donnée par le critère de VON MISES ou d'énergie de déformation, pour les conditions de distribution des contraintes prenant en compte la contrainte d'écoulement du matériau formant le joint sous une charge uniaxiale.

$$\sigma_x - \sigma_y = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_0 = \sigma_x + P \quad (268)$$

P : la contrainte appliquée sur le joint.

La répartition des contraintes, pour les différentes zones formées lors de la compression du joint, est déterminée à partir de ces deux équations.

- Zone de frottement de COULOMB (zone I).

$$\sigma_{yI} = \frac{2 \sigma_0}{\sqrt{3}} \exp \left[ \frac{(2 \mu b/2) - x}{h} \right] \quad (269)$$

$$\tau_{xy} = \mu \sigma_y \quad (270)$$

$\mu$  : coefficient de frottement entre les matériaux en présence.

- Zone d'adhésion (zone II, frottement de couche limite).

$$\sigma_{yII} = \frac{\sigma_0}{\mu \sqrt{3}} \left[ 1 + \frac{2 \mu (x_b - x)}{h} \right] \quad (271)$$

$$\tau_{xy} = \tau_{\max} = \frac{\sigma_0}{\sqrt{3}} \quad (272)$$

- Zone de pression hydrostatique (zone III).

$$\sigma_{yIII} = \sigma_{yII} + \frac{\sigma_0}{h\sqrt{3}} \left( \frac{x_c^2 - x^2}{x_c} \right) \quad (273)$$

$$\tau_{xy} = \tau_{max} \left( \frac{x}{x_c} \right) \quad (274)$$

La contrainte de cisaillement décroît linéairement. Cette zone correspond pratiquement à la zone de contact initial. De ce fait, si il existe une couche d'oxyde stable sur la surface du joint, la densité d'oxyde est plus importante dans cette zone.

La contrainte moyenne de déformation à appliquer est donnée par la relation :

$$x = \frac{b}{2} \quad ; \quad x = -\frac{b}{2}$$

$$\sigma_m = \frac{4 h \sigma_0}{\mu b \sqrt{3}} \left[ \frac{1}{2\mu} + \frac{2\mu}{3} + \emptyset (1 + \mu\emptyset + 2\mu) \right] \quad (275)$$

$$\emptyset = \left( \frac{b}{2h} - \frac{L_n 2\mu}{2\mu} - 1 \right) \quad (276)$$

Cette relation est à peu près linéaire pour des valeurs de coefficient de frottement supérieures à 0,25.

La largeur de la zone I est déterminée à partir de la relation définissant  $\sigma_{yI}$ . Si  $\tau = \mu \sigma_y \rightarrow \tau_{max} = \sigma_0/\sqrt{3}$  en considérant que le frottement aux interfaces est identique sur toute la surface de contact. La valeur relative de la largeur de la zone I pour  $x = x_b$  est donnée par la relation :

$$- \frac{L_n 2\mu}{2\mu} = \frac{b/2 - x}{h} \quad (277)$$

Les valeurs expérimentales déterminées pour différents couples montrent que la largeur de la zone I vaut 0,65 h en moyenne /173/ et celle de la zone III 1,3 h. La largeur moyenne de la zone d'adhésion (zone II) observée expérimentalement est égale à :

$$b_w = b_c - 1,3 h \quad (278)$$

$b_w$  : largeur de la zone d'adhésion.

$b_c$  : largeur de contact du joint.

Il existe une relation entre la largeur apparente de contact du joint ( $b_c$ ), la largeur de la zone d'adhésion, le rapport de déformation  $\frac{b_c}{h}$  et la contrainte de rupture de la liaison (figures n° 56 - 57).



**FIGURE 56**

Relation entre la zone d'adhésion et le rapport  $\frac{b}{h}$   
pour une liaison aluminium - silice fondue /173/.

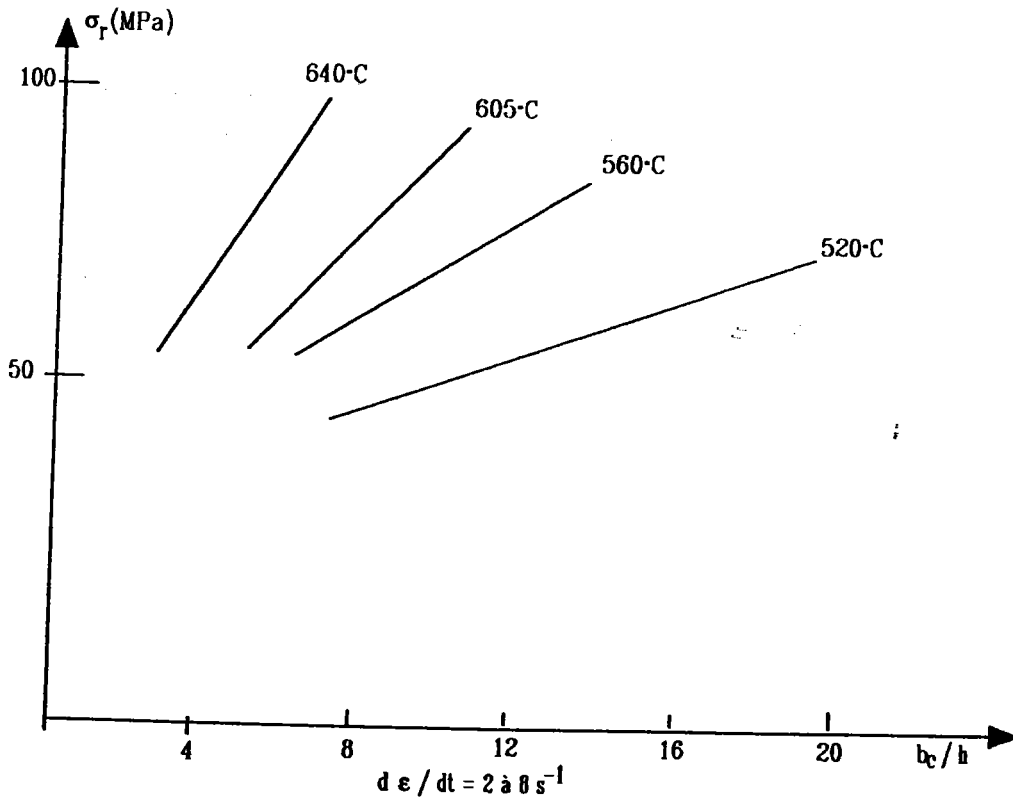


FIGURE 57

Contrainte de rupture pour une sollicitation en traction en fonction du rapport  $\frac{b_c}{h}$  pour une liaison Al / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /173/.

Nous montrons expérimentalement que l'étanchéité et la contrainte de rupture de la jonction sont faibles lorsque  $\frac{b_c}{h} < 9$ . Les propriétés mécaniques de la liaison sont maximales lorsque  $\frac{b_c}{h} \geq 15$ . Celles - ci peuvent être influencées de la durée du palier thermique sous contrainte, à la température de déformation plastique du métal d'apport en fonction de la nature des réactions qui se produisent à l'interface métal d'apport / céramique et des phases formées au niveau de cette interface (phases spinelles ...).

**e) Influence de la température.**

La déformation plastique du métal d'apport constituant le joint de thermocompression (température :  $0,5 T_f \leq T_D \leq 0,9 T_f$ ) s'effectue par déplacement des dislocations. Les mécanismes pouvant être mis en jeu (glissement - montée) sont des mécanismes thermoactivés. Ils sont régis par la loi d'ARRHENIUS.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp. - \frac{\Delta G (\sigma^*)}{KT} \quad (279)$$

$\varepsilon_0$  et  $\Delta G$  sont des fonctions de la contrainte et de la température. On relie la contrainte de déformation plastique du joint, la vitesse de déformation et la température  $T_D$  par l'expression :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = C e \exp. - Q \frac{(\text{sh } \alpha \sigma)^n}{RT} \quad (280)$$

$$\varepsilon = L_n (1 + A) \quad ; \quad A = \frac{h - h_0}{h_0}$$

$h_0$  : épaisseur initiale du joint.

$h$  : épaisseur finale du joint.

$C$ ,  $\alpha$ ,  $n$  sont indépendants de la température. L'énergie d'activation  $Q$  est déterminée en traçant les courbes :

$$L_n \varepsilon = f \frac{1}{T} \quad (\sigma = \text{cte})$$

$$\text{ou : } L_n (\text{sh } \alpha \sigma) = f \frac{1}{T} \quad (\varepsilon = \text{cte}).$$

L'effet de la température intervient sur la cinétique de réaction aux interfaces joint / céramique et substrat métallique / joint si un mécanisme réactionnel est possible thermodynamiquement pour le couple considéré métal de base / joint / céramique.

La consolidation du métal formant le joint, issue de la déformation plastique, est compensée par le mécanisme de recristallisation secondaire qui se produit sous l'effet de la température ( $0,5 - 0,9 T_f$ ) et de la durée du maintien à cette température.

La température de déformation doit être inférieure à la température d'équicohésion afin d'éviter une décohésion intergranulaire dans le matériau constituant le joint de thermocompression.

### *1) Temps de maintien sous contrainte à la température de déformation.*

L'influence de la durée du maintien sous contrainte à la température de déformation plastique du joint est fonction de la cinétique de la réaction qui se produit aux interfaces joint / céramique, joint substrat métallique.

Si il existe uniquement une adhésion mécanique, une durée de maintien très courte sera suffisante (sous la contrainte et à la température de déformation) pour obtenir l'énergie d'adhésion maximale par contact. Le temps de palier thermique à  $T_D$  sous  $\sigma_D$  peut être compris entre 1 minute et plusieurs heures. En général, la contrainte de rupture de la liaison croît lorsque le temps de maintien augmente à  $T_D$  sous  $\sigma_D$  /173/. Toutefois si il existe la formation de phase de type spinelle à

l'interface de la céramique, ceci fragilise la liaison et peut favoriser la diminution de la contrainte de rupture en fonction de la durée du maintien à  $T_D$  sous  $\sigma_D$ . Ceci est lié à l'épaisseur de la couche de phase spinelle qui augmente avec la durée du palier. La fragilisation de la liaison est d'autant plus importante que cette couche est épaisse.

**g) Influence de la rugosité des surfaces de liaison.**

La rugosité des surfaces des substrats métalliques modifie le processus de déformation du joint métallique. Au cours de la déformation plastique du métal d'apport, celui-ci s'ancre dans les interstices générés par les aspérités de surface et bouche celles-ci. De ce fait, le fluage du joint diminue localement ce qui entraîne une diminution des sites actifs de métal pur formé par la rupture de la couche d'oxyde présente sur la surface du métal d'apport. Les surfaces de contact aluminium pur / interface de liaison sont plus faibles. Il se crée des zones libres dans lesquelles la liaison par frottement ne peut pas s'effectuer. Il existe une adhésion globale du joint, mais l'étanchéité à l'hélium n'est pas reproductible. Celle-ci ne peut être obtenue que pour des défauts maximum de rugosité présentant une dimension inférieure à 30  $\mu\text{m}$ .

Certains auteurs /174/ montrent qu'il est possible d'obtenir des liaisons étanches de façon reproductibles sur une surface granuleuse avec une alumine ( $\alpha$ ) en utilisant un joint en aluminium A5, plomb /175/, indium en maintenant la contrainte moyenne de déformation du joint à la température de déformation pendant trente minutes. Il est parfois nécessaire de déterminer la durée du maintien sous contrainte à la température de déformation par étalonnage en fonction de la rugosité des surfaces de liaison. L'adhésion s'effectue préférentiellement sur le sommet des défauts. Les défauts plus élevés sont en compression alors que les défauts de plus faible altitude sont sollicités en traction. De par ailleurs, il peut exister une possibilité de relaxation des contraintes résiduelles par fluage du joint en fonction de la loi de comportement mécanique du métal d'apport. Les défauts de rugosité peuvent perturber ce phénomène.

La limite du rapport de déformation  $\frac{b}{h} \geq 9$  nécessaire pour obtenir l'adhésion du métal d'apport déformé fixe les limites d'irrégularités du joint thermocompressé et des défauts de rugosité. Elles sont données par la relation :

$$H_{\max} \leq \frac{b}{9} - h_{\min} \quad (281)$$

$H_{\max}$  : épaisseur maximum du joint.

$h_{\min}$  : épaisseur minimum du joint.

$b$  : largeur du joint correspondant à la zone de contact d'épaisseur



***h) Influence de la nature de l'atmosphère et de la dissolution des gaz dans les matériaux.***

La contrainte de rupture des interfaces de liaison est fonction de l'énergie d'adhésion du métal d'apport constituant le joint et des composés formés aux interfaces. La nature des réactions pouvant se produire est fonction des conditions thermodynamiques (P, T), de l'état physico.-chimique des surfaces, des phénomènes d'adsorption et de dissolution des gaz, de l'atmosphère environnante. On observe des réactions prévisibles d'un point de vue thermodynamique.

On peut distinguer deux natures de réactions en fonction de l'atmosphère /176 - 177 - 178/ :

- Les réactions donnant lieu à la formation de composés définis ou de solution solide /179/.

- Les réactions d'oxydo - réduction, d'échange ou d'addition créant des oxydes mixtes ou phases spinelles.

La formation de phases mixtes entre le métal d'apport et la céramique n'est pas la seule possibilité de réaction. On observe souvent la formation d'un oxyde sur le métal, c'est le cas des couples niobium / alumine, tantale / alumine pour lequel il se forme l'oxyde  $Ta_2O_5$  qui réagit avec l'alumine pour donner la phase spinelle  $Ta Al_xO_y$ .

L'oxygène nécessaire à la réaction et à la formation de l'oxyde peut être issu de l'atmosphère environnante, d'atomes d'oxygène adsorbés sur la surface ou dissous dans les matériaux.

La présence d'oxygène dans l'atmosphère est très importante pour les couples comportant des métaux dont l'oxyde est instable (Cu, Pt, Ni, Au, Pd, Ag). Un recuit du substrat métallique, qui sera en contact avec la céramique, en milieu oxydant réalisé préalablement à l'opération de liaison peut augmenter considérablement la contrainte de rupture de la jonction (couple Cu /  $Al_2O_3$ , Ag /  $Al_2O_3$ , Au /  $Al_2O_3$ ). L'adhésion du métal sur la céramique peut devenir nulle lorsque la concentration en oxygène dans l'atmosphère environnante passe de quelques centaines de ppm à quelques dizaines de ppm /180/ - couple Ag /  $Al_2O_3$ . Si la concentration en oxygène est trop faible, l'oxyde formé dans les conditions thermodynamiques se dissocie thermiquement pendant le cycle thermique (diagramme ELLINGHAM - RICHARDSON). Une certaine quantité d'oxygène se dissout aux joints de grains du substrat métallique ou du métal d'apport et ne participe plus à la formation des composés.

Plusieurs auteurs précisent que les données thermodynamiques des métaux massifs ne peuvent pas être considérées pour les réactions de surface /181 - 182/. Il est nécessaire de prendre en compte les énergies de surfaces. La formation d'un oxyde sur les premières couches atomiques de la surface est définie par la relation :

$$\Delta G_{(s)} = \Delta G_{(v)} + (\gamma_{m/O} + \gamma_{O/V} - \gamma_{m/V}) \frac{V}{e} \quad (282)$$

V : volume molaire.

e : épaisseur de la couche d'oxyde.

$\Delta G_{(v)}$  : variation d'enthalpie libre lors de la formation de l'oxyde

$\gamma$  : énergies de surface et d'interface (oxyde, vapeur, métal).

Dans le cas des métaux nobles, la température de décomposition des oxydes dans l'oxygène à la pression d'une atmosphère dépend de leur énergie de formation (tableau XV).

Oxydes	$\Delta G_f$ Kj . mol <sup>-1</sup>	Température de dissolution pour une pression d'atmosphère de 1 atmosphère
Ir <sub>2</sub> O	- 133,98	800 °C
PtO <sub>2</sub>	- 79,55	585 °C
PdO	- 58,62	868 °C
Ag <sub>2</sub> O	- 10,89	230 °C

TABLEAU XV

Energie de formation et température de dissociation d'oxydes de métaux nobles  
/181 - 182/.

Ces oxydes se dissocient à une température inférieure à la température de liaison ou de déformation plastique du métal d'apport. L'oxyde de platine est instable à une température inférieure à 500°C sous une atmosphère d'air, mais il existe sur le métal de base pour des épaisseurs pouvant atteindre 50 Å entre 500°C et 900°C en atmosphère oxydante. L'enthalpie libre de formation des oxydes de métaux nobles est présentée figure n° 58.

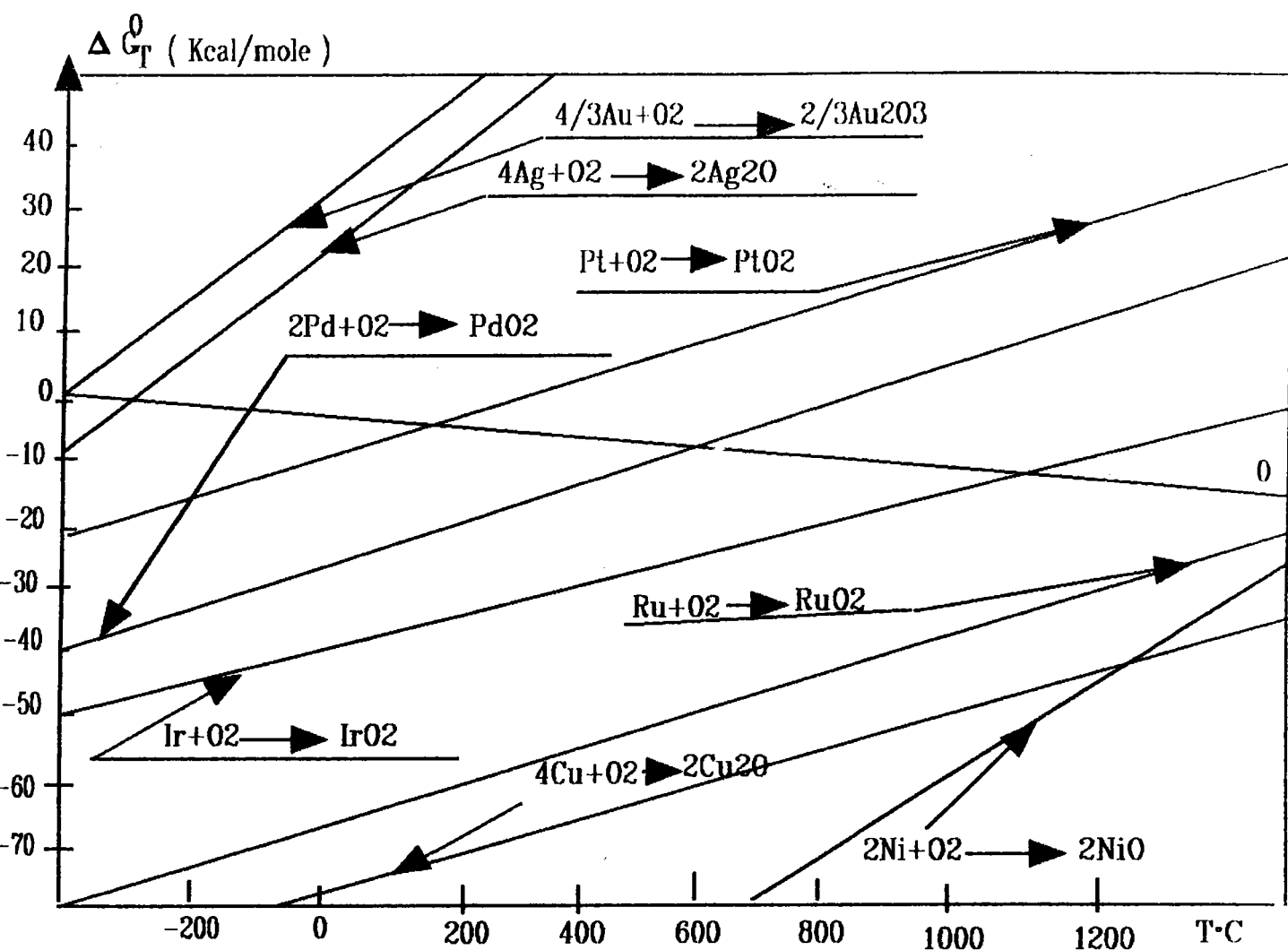


FIGURE 58

Enthalpie libre de formation des métaux nobles.

L'auteur DE BRUIN émet l'hypothèse que l'énergie d'interface des métaux nobles en contact avec les céramiques de type oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ...) est reliée à l'énergie de formation de l'oxyde qui croît au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue (figure n° 59).

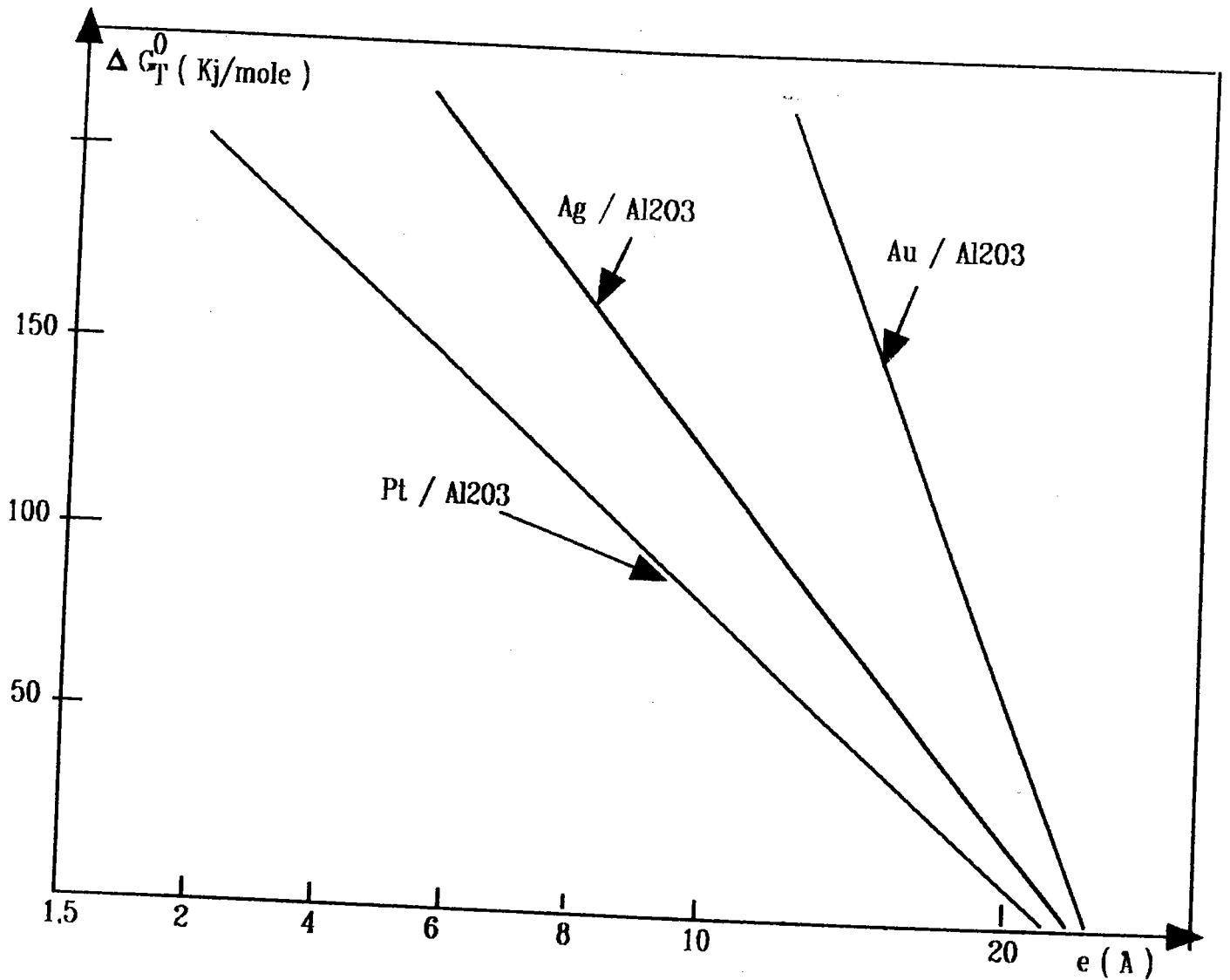


FIGURE 59

Variation de l'enthalpie libre de formation des oxydes de métaux nobles en fonction de l'épaisseur d'oxyde superficielle sur l'alumine.

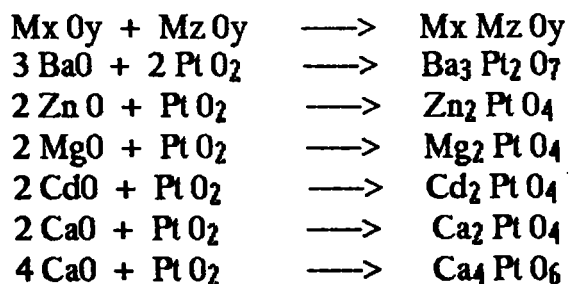
Plusieurs oxydes mixtes ont été mis en évidence par diffraction X après réaction à haute température entre des métaux nobles et des oxydes (tableau XVI).

Couple	Température de réaction (T°C)	Atmosphère	Produit de réaction	Structure cristalline	Température de dissociation (T°C)
BaO - PtO <sub>2</sub>	1050 - 1030	air	Ba <sub>3</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	hexagonal	1050
ZnO - PtO <sub>2</sub>	500 - 1600	air	Zn <sub>2</sub> PtO <sub>4</sub>	spinelle	830
MgO - PtO <sub>2</sub>	500 - 1600	air	Mg <sub>2</sub> PtO <sub>4</sub>	spinelle	
CdO - PtO <sub>2</sub>	500 - 1600	air	Cd <sub>2</sub> PtO <sub>4</sub>	spinelle	840
CaO - PtO <sub>2</sub>	800 - 1300	air	CaPtO <sub>6</sub>	cubique	1000
CaO - PtO <sub>2</sub>	800 - 1300	air	CaPtO <sub>4</sub>	cubique	1081

TABLEAU XVI

Oxydes ternaires observés par diffraction X et conditions de formation d'après les auteurs SIEGEL, Mc DANIEL, HENDERSON, SHEER.

La nature des réactions est du type :



Dans le métal de base ou le métal d'apport assemblé par thermocompression sur la céramique du type d'oxyde, il existe des impuretés qui peuvent présenter une affinité plus importante pour l'oxygène que d'autres éléments, ce qui augmente la résistance mécanique de la liaison (impuretés telles que Cu et Ag dans l'or, Li, Be, Al, Zr dans le cuivre, Mg et Be dans le nickel). Un recuit effectué, avant thermocompression, peut engendrer une ségrégation superficielle des éléments d'additions plus oxydables, ce qui est favorable à l'augmentation de l'énergie d'adhésion et de la résistance mécanique de la jonction.

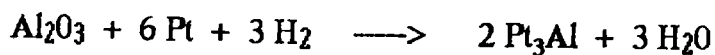
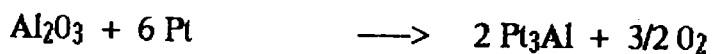
Toutefois, il est possible d'obtenir une liaison par thermocompression entre céramique de type oxyde et des métaux nobles sous atmosphère réductrice ( $N_2 + H_2$ ) ou sous vide. Dans ce cas, il se produit une réduction du cation de la céramique. La formation de composés définis à haute température, en présence d'hydrogène diminue la chaleur de réaction, ce qui facilite la réaction et la rend possible (tableau XVII).

Céramique	Température (°C)	Composé formé
TiO <sub>2</sub>	1200	Pd <sub>3</sub> Ti
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	Pd <sub>2</sub> Al
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	Pd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	PdAl
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	Pt <sub>3</sub> Ti
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	Pt <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250	Pt <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	Pt <sub>3</sub> Al
MgO	1100	Pt <sub>3</sub> Mg
MgO	1100	Pt <sub>7</sub> Mg
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	Pt <sub>5</sub> Y

TABLEAU XVII

Formation de composés définis avec les métaux nobles par réduction des cations de la céramique de type oxyde /179/.

Les réactions sont de la forme :



Les composés  $\text{Pt}_5\text{Y}$  ou  $\text{Pt}_3\text{Y}$  sont identifiés pour des couples  $\text{ZrO}_2$  stabilisé avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  / platine, assemblés par thermocompression et portés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 670 heures dans l'air /179/.

L'expérience montre l'évolution de la contrainte de rupture de la liaison pour différents couples en fonction de l'atmosphère, de la température et du temps de maintien dans les conditions d'atmosphère et de température, soit pendant l'opération d'assemblage, soit après liaison. L'analyse de l'influence de l'atmosphère environnante lors de la thermocompression doit être effectuée en considérant l'état de surface de la céramique /183/ (tableau XVIII).



Couple	Température de thermocompression ( $T_D$ °C)	Contrainte de déformation du joint $\sigma_d$ (MPa)	Atmosphère	Etat de surface	Contrainte de rupture $\sigma_R$ (Mpa)
ZrO <sub>2</sub> /Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	vide 10 <sup>-6</sup> torr	sablage polissage	13 30
ZrO <sub>2</sub> /Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	vide 10 <sup>-2</sup> torr	rectification	17,5
ZrO <sub>2</sub> /Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	Ar - H <sub>2</sub> 90 - 10 1 torr	sablage polissage	67 88
Sialon/Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	vide 10 <sup>-6</sup> torr	sablage rectification polissage	25 42 58
Sialon/Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	vide 10 <sup>-2</sup> torr	rectification	30
Sialon/Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	Ar - H <sub>2</sub> 90 - 10 1 torr	sablage polissage	76 82
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	vide 10 <sup>-6</sup> torr	sablage polissage	2 3,5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Al/ Nimonic 80 A	610	12,5	vide 10 <sup>-2</sup> torr	rectification	1,8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Nimonic 80 A	610	12,5	Ar - H <sub>2</sub> 90 - 10 1 torr	sablage polissage	2,4 1,2

TABLEAU XVIII

Influence de l'atmosphère de liaison et de la rugosité de surface de la céramique sur la contrainte de rupture /183/.

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que pour les couples considérés, la contrainte de rupture augmente en général lorsque la rugosité de la surface de la céramique diminue et si la liaison est réalisée ou sollicitée dans une atmosphère réductrice (Ar - H<sub>2</sub>, 90 - 10 P = 1 Torr).

Des résultats obtenus avec les métaux nobles (Pt, Au, Ag) montrent que la contrainte de rupture évolue en fonction de la nature de l'atmosphère et du temps de maintien /184/ pour une température précise (figure n° 60) de sollicitation (tableau XIX /184/).

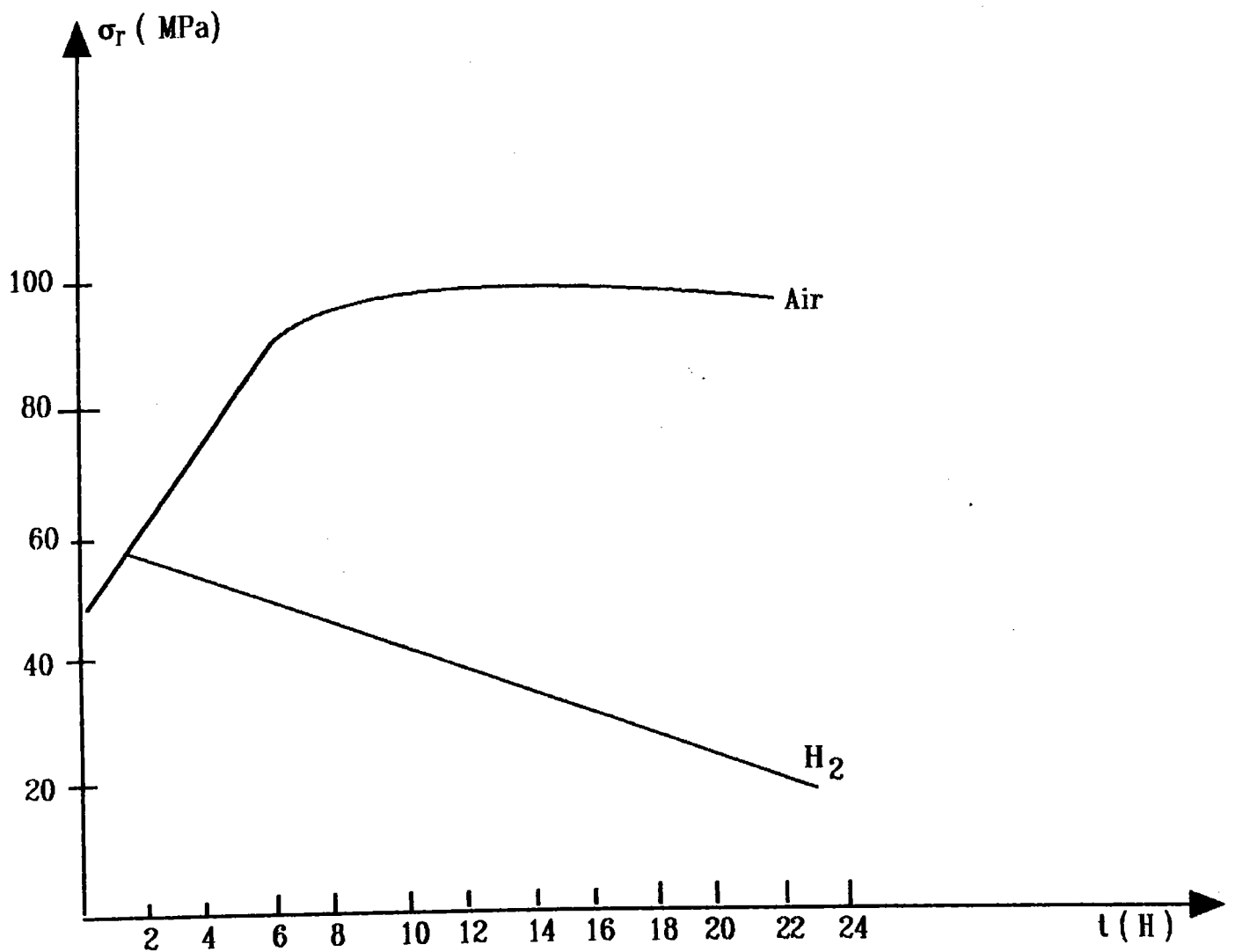


FIGURE 60

Couple Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /184/.

Température d'exposition (T°C)	Durée d'exposition (H)	Atmosphère	Contrainte de rupture pour une sollicitation en cisaillement $\sigma_R$ (MPa)
1050	4	air	52,2
1050	24	air	55
1050	100	air	69,2
1050	4	H <sub>2</sub>	25,6

TABLEAU XIX

Influence de l'atmosphère et du temps d'exposition sur la contrainte de rupture pour le couple Au / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /184/.

#### IV. 7. Conclusion.

Les différentes techniques d'assemblage, par brasage, soudage diffusion et thermocompression, entre une céramique et un alliage métallique qui ont été analysées (certaines seront expérimentées § IV.8) montrent que :

**A) Pour le brasage :** L'un des paramètres prépondérant est la mouillabilité du métal d'apport sur la surface de la céramique. Ceci est lié à la différence de réactivité chimique qui existe entre les céramiques et les alliages métalliques du fait de la nature des liaisons chimiques qui assurent la cohésion de ces matériaux (§ III). Les facteurs définissant la mouillabilité d'un métal liquide sur une céramique sont identiques à ceux présentés dans le contexte du brasage des alliages métalliques.

La mouillabilité, l'énergie d'adhésion, qui sont en relation avec les énergies de surface et d'interface peuvent être améliorées en modifiant la nature physico-chimique de la surface de la céramique par des dépôts métalliques ou par des réactions qui se produisent entre des éléments actifs vis - à - vis de la céramique. On distingue différentes méthodes de brasage permettant d'assurer une bonne mouillabilité du métal d'apport liquide sur la céramique (brasage par métallisation directe, brasage actif, brasage réactif, brasage eutectique direct). La nature physico - chimique de la surface, les ségrégations de certains éléments actifs contenus dans le métal d'apport ou sur la surface de la céramique, modifient la mouillabilité du métal d'apport liquide sur la céramique. Celle - ci est sensible à la nature et valeur de la pression partielle des gaz. Les réactions pouvant se produire entre le métal d'apport ou le substrat métallique et la céramique dépendent de la réactivité thermodynamique des surfaces pour les

matériaux considérés et de la nature de l'atmosphère. On distingue les réactions :

- Echange.
- Addition.
- Oxydo - réduction.
- Evaporation - condensation.
- Pontage sur les chaînes pendantes, liaisons sur des lacunes ou autres défauts situés à la surface (marche, terrasse).
- Liaisons de VAN DER WAALS ou du type électrostatique.

Le métal d'apport doit aussi permettre les réactions et mécanismes qui se produisent à la surface du métal de base (§ II) lors de la formation du joint brasé. Les effets de la dissolution du métal de base dans le métal d'apport, des ségrégations chimiques dans le joint brasé de certains éléments d'addition issus du métal de base ou du métal d'apport peuvent modifier les réactions à l'interface de la céramique du fait de l'affinité chimique existante entre les différents éléments en présence (ions ou atomes issus de la céramique / atomes métalliques).

**B) Pour le soudage diffusion :** Il existe des réactions de diffusion du substrat métallique dans la céramique en volume ou aux joints de grains. Des techniques de liaison comme le soudage par friction (céramique / métal) donnent lieu à la formation d'une phase liquide à l'interface et favorisent les mécanismes de diffusion, d'évaporation - condensation.

**C) Pour la thermocompression :** Il existe une adhésion primaire mécanique, entre le métal d'apport à l'état solide et la céramique, qui se produit par frottement (contrainte de cisaillement de COULOMB, cisaillement des couches limites) lors de la déformation plastique du métal d'apport constituant le joint de thermocompression. Les réactions pouvant se produire après mise en forme du joint et permettant une adhésion réactive dépendent de la réactivité du métal d'apport vis - à - vis des matériaux de base (évaporation - condensation, oxydo - réduction, pontage sur des chaînes pendantes, liaisons sur des défauts de surfaces...). Cette technique se différencie du soudage diffusion par le fait qu'une déformation plastique du métal d'apport est réalisée à une température qui se situe dans le domaine du fluage restauration. Le choix du métal d'apport va être lié à la nature des matériaux à assembler, aux conditions de sollicitations ultérieures (contraintes, température, atmosphère). Différents couples peuvent être réalisés (figure n° 61 /185/).

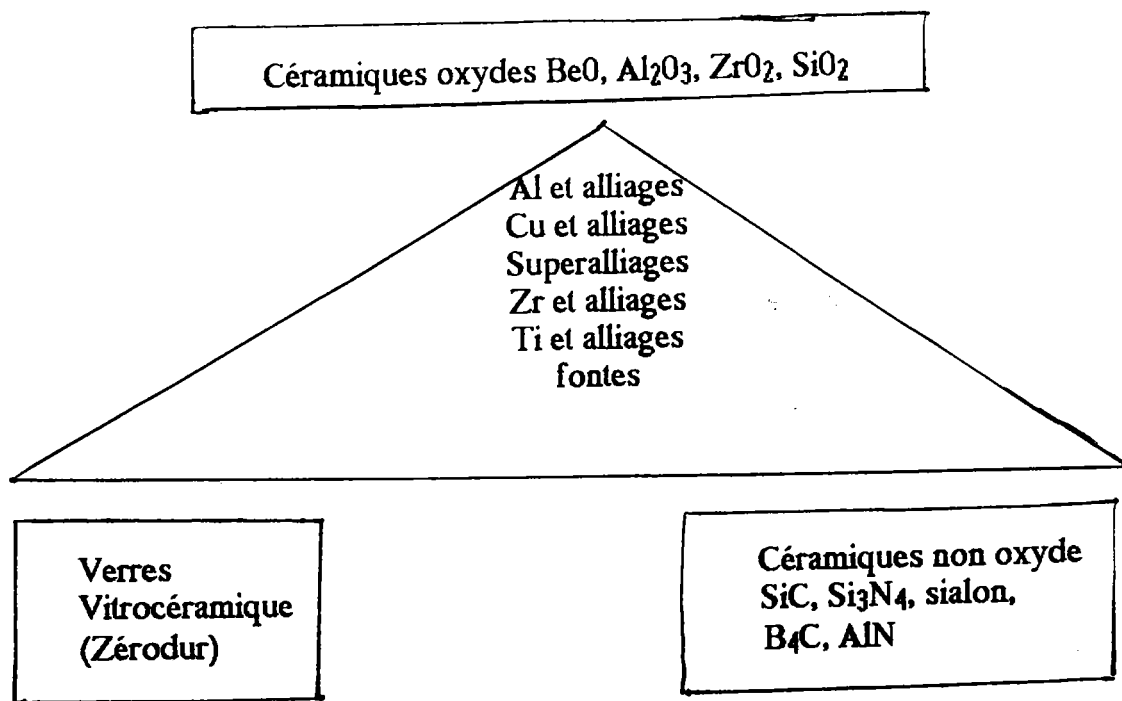


FIGURE 61

Couples céramique / métal formés par thermocompression.

Il peut être parfois intéressant de mettre en oeuvre cette méthode d'assemblage pour réaliser des liaisons entre alliages métalliques, bien qu'il existe d'autres techniques de soudage industrielles (T.I.G., M.I.G., M.A.G., faisceaux d'électrons, faisceaux laser, brasage).

Plusieurs applications industrielles d'assemblage céramo -métallique par thermocompression existent actuellement :

- Fabrication de tubes électroniques.
- Fabrication de capteur à oxygène /186/.
- Assemblage d'électrodes de gyromètre laser sur bloc optique en vitrocéramique /187 - 188/.
- Fabrication de substrats électroniques hyperfréquences.

Cette liste n'est pas exhaustive, d'autres réalisations industrielles sont envisageables dans différentes industries (électronique, aérospatial, aéronautique, automobile...).

Aujourd'hui, la thermocompression par pressage uniaxial est plus souvent utilisée, ceci autorise de réaliser des liaisons uniquement sur des plans, mais la mise en oeuvre du pressage isostatique peut permettre d'envisager des liaisons pour différentes géométries. Il sera dans tous les cas nécessaire d'adapter les sections des pièces à assembler et la configuration de la surface de liaison.

## IV.8. Résultats expérimentaux.

### IV.8.1. Brasage sous vide réactif entre céramiques et alliages métalliques.

#### IV.8.1.1. Matériaux utilisés.

##### a) *Céramiques* (fournisseur céramiques et composites).

Nitride de silicium ( $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carbure de silicium ( $\beta$  - SiC oxydé ou non), zircon - alumine ( $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les caractéristiques physiques et mécaniques sont présentées **planche 30**. La nature des phases présentes dans chacune des céramiques a été déterminée par diffraction X (anticathode en cuivre).

##### b) *Substrats métalliques*.

Acier inoxydable martensitique de nuance Z30 C13.

Des tôles en titane, en zirconium, en zircaloy présentant différentes textures après laminage et recuit ont été utilisées, afin d'analyser l'influence de l'orientation préférentielle des plans et directions cristallographiques sur le comportement mécanique et les réactions à l'interface joint brasé / tôle. Nous distinguons les métaux de base laminés suivants :

Titane T 35	-	pôle transversal
Titane	-	pôle central
Zirconium	-	pôle transversal
Zirconium	-	pôle central
Zircaloy	-	pôle central
Zircaloy	-	pôle transversal

Les propriétés physiques et mécaniques de ces métaux ou alliages sont présentées **planche 31**. Les figures de pôles illustrant la texture des tôles avant et après recuit sont présentées pour les différentes tôles **planche 32**.

##### c) *Métaux d'apport*.

Les métaux d'apport sont des alliages ternaires réactifs (fournisseur WESGO ou DEGUSSA) Ag - Cu - Ti pour lesquels la composition chimique, les caractéristiques physiques et mécaniques sont consignées **planche 33**.

#### IV.8.1.2. Préparation des surfaces.

##### a) *Céramiques*.

Toutes les céramiques sont dégraissées selon différents traitement de surfaces.

- Dégraissage dans un solvant chloré (Fréon T.M.C.) avec agitation ultrasonique pendant cinq minutes, à la température ambiante.
- Dégraissage chimique avec les conditions :

*Composition de la solution saponifiante :*

Soude	: 20 g . l <sup>-1</sup>
Carbonate disodique	: 20 g . l <sup>-1</sup>
Phosphate trisodique	: 40 g . l <sup>-1</sup>
Silicate de sodium	: 20 g . l <sup>-1</sup>
Température	: 80 °C
Durée	: 30 minutes

Rinçage à l'eau et dans l'éthanol.

**b) Métaux de base.**

Les traitements de surfaces effectués sont identiques à ceux réalisés avant le brasage homogène ou soudage diffusion des alliages métalliques (§ II.4).

Les substrats en titane et zirconium ou alliage de zirconium sont préparés dans les conditions suivantes :

- Recuit sous vide à la température de 700°C pendant trente minutes (§ II.4.3.2).
- Dégraissage dans un solvant organique (acétone), puis dans l'éthanol avec agitation ultrasonique pendant cinq minutes à la température ambiante.
- Décapage dans une solution constituée d'un mélange d'acide (acide nitrique 40 % en volume + acide fluorhydrique 20 % en volume dans de l'eau distillée) pendant dix secondes.
- Rinçage dans l'eau courante, puis distillée et dans l'éthanol.

L'acier subit un dégraissage au solvant chloré (Fréon T M C) avec agitation ultrasonique pendant cinq minutes, à la température ambiante, puis un dégraissage chimique pendant cinq minutes (solution saponifiante identique à celle utilisée pour les céramiques) et un dégraissage électrochimique selon les conditions :

***Electrolyte :***

Soude	: 8,5 g . l <sup>-1</sup>
Carbonate disodique	: 25 g . l <sup>-1</sup>
Phosphate trisodique	: 12 g . l <sup>-1</sup>

Silicate de sodium	: 12 g . l <sup>-1</sup>
Température	: 76°C
Densité de courant cathodique	: 4 A . dm <sup>-2</sup> (J = I/S)
Durée	: 5 minutes

Anodes en acier inoxydable Z2CN18 - 10

$$\frac{\text{surface anodique}}{\text{surface cathodique}} = 2$$

Les éprouvettes sont ensuite rincées à l'eau et à l'éthanol.

### c) Métaux d'apport.

Ils sont nettoyés dans un solvant chloré (Fréon T.M.C.) avec agitation ultrasonique pendant cinq minutes, à la température ambiante, puis décapés dans une solution d'acide nitrique, dilué à 5 % en volume dans l'eau, pendant cinq minutes ou dans une solution d'acide nitrique concentrée à 50 % en volume dans l'eau pendant trente secondes. Un rinçage à l'eau et à l'éthanol est ensuite effectué.

#### IV.8.1.3. Géométrie des assemblages.

La configuration de la surface de brasage est du type par recouvrement. Le substrat en céramique est formé soit d'une pastille de diamètre 30 mm et d'épaisseur 3 mm, soit d'un parallélépipède de section carrée de 10 mm de côté. Le métal de base est constitué soit d'un cylindre de diamètre 30 mm et de hauteur 30 mm, soit d'une tôle de forme carrée de 15 mm de côté et de 1 mm d'épaisseur (titane, Zr et alliage Zircaloy 2).

#### IV.8.1.4. Conditions expérimentales de brasage.

Le métal d'apport se présente sous la forme d'un feuillard d'épaisseur 0,1 mm. Il est découpé aux dimensions de la surface de brasage. Le volume initial de métal d'apport est soit de 10 mm<sup>3</sup> (éprouvettes céramique / métal parallélépipédique) soit de 71 mm<sup>3</sup> (éprouvette céramique / métal cylindrique).

La rugosité des matériaux de base est mesurée avec un palpeur électronique (marque HOMMEL TESTER). La valeur de (Ra) est comprise entre 0,21 µm et 0,78 µm pour les céramiques et 0,26 µm et 0,48 µm pour les substrats métalliques (profils de rugosité présentés planches 34 - 35 - 36). Le brasage est réalisé dans un four sous vide à parois froides (§ II.4).

#### *Paramètres de brasage.*

La contrainte appliquée sur la surface de brasage est comprise entre :

2 . 10<sup>-3</sup> MPa et 5 . 10<sup>-3</sup> MPa.



Le cycle thermique est différent en fonction de la composition chimique du métal d'apport.

***Métal d'apport Ag - Cu - Ti***

(Ag - 62,94 %, Cu - 35,4 %, Ti - 1,66 %)

Vitesse de chauffage	: (20°C - 750°C) 9 °C min <sup>-1</sup> .
Palier thermique	: 750°C - 30 minutes.
Vitesse de chauffage	: (750°C - 840°C) 3 °C min <sup>-1</sup> .
Température de brasage (T <sub>B</sub> )	: 840°C.
Palier à T <sub>B</sub>	: 20 minutes.
Vitesse moyenne de refroidissement	: (840°C - 340°C) - 4 °C min <sup>-1</sup> . (340°C - 100°C) - 1 °C min <sup>-1</sup> .
Pression dans le four	: 10 <sup>-6</sup> mb - 1,5 . 10 <sup>-4</sup> mb.

***Métal d'apport Ag - Cu - Ti***

(Ag - 68,8 %, Cu - 26,7 %, Ti - 4,5 %)

Vitesse de chauffage	: (20°C - 800°C) 11 °C min <sup>-1</sup> .
Palier thermique	: 800°C - 35 minutes.
Vitesse de chauffage	: (800°C - 900°C) 5 °C min <sup>-1</sup> .
Température de brasage (T <sub>B</sub> )	: 900°C.
Palier à T <sub>B</sub>	: 7 minutes.
Vitesse moyenne de refroidissement	: (900°C - 380°C) - 5°C min <sup>-1</sup> . (380°C - 80°C) - 1°C min <sup>-1</sup> .
Pression dans le four	: 5 . 10 <sup>-6</sup> mb - 1,5 . 10 <sup>-4</sup> mb.

**IV.8.1.5. Investigations – Interprétations.**

L'examen visuel des différents couples céramique / métal d'apport / métal de base met en évidence une dispersion d'un point de vue de l'aspect (planche 37). Nous observons soit des liaisons ne présentant pas d'anomalies (planche 38 - photos n° 56 - 57 - 58) détectables à l'échelle macroscopique, soit des couples présentant une fissuration de la céramique, soit une rupture de la liaison au niveau de l'interface céramique / métal. A ce stade d'investigation, il est bien évidemment impossible d'affirmer la ou les causes de la rupture de la liaison, ou de la fissuration de la céramique (effet des contraintes résiduelles, modification de la composition chimique à l'interface et corrosion intergranulaire de la céramique, changement de phase et de structure de la céramique à l'interface de jonction, influence de la présence de certains atomes issus du métal de base et

dissous dans le métal d'apport sur les réactions à l'interface joint brasé / céramique). Toutefois, il semble que la rupture de la liaison à l'interface céramique / joint ou la fissuration de la céramique soit systématique pour les couples zircaloy 2 / SiC oxydé, zirconium / SiC oxydé. Ceci quelle que soit la concentration en titane dans le métal d'apport. Nous observons une modification de la couleur de la céramique  $ZrO_2 + Al_2O_3$  au niveau de la zone de liaison céramique / métal sur une hauteur soit de 0,5 mm environ (couple Ti / Ag - Cu - Ti 4,5 % / céramique) , (planche 38 - photos n° 59 et 60) soit de 1,6 mm environ (couple zircaloy 2 / Ag - Cu - Ti 4,5 % / céramique), (planche 38 - photo n° 61). Ceci peut être significatif d'une modification de la composition chimique et structurale de la céramique engendrée par la réaction entre le métal d'apport et l'interface de la céramique. Des analyses par diffraction X pourraient permettre d'identifier les composés formés et la structure de la céramique dans la zone de liaison.

Les examens macrographiques et micrographiques effectués montrent :

- En général une bonne mouillabilité des métaux d'apport (Ag - Cu - Ti) sur la surface des matériaux de base (planche 39 - photos n° 62, 63, 64, 65, 66).

- Des défauts de mouillabilité à l'interface de la céramique (planche 39 - photo n° 67) dispersés à l'interface. Dans ces conditions le taux de recouvrement peut varier de 30 % à 90 %. Le taux de recouvrement du joint brasé est donné pour un plan de coupe micrographique par la relation :

$$R\% = \frac{L_C - LTD}{L_C} \quad (283)$$

$L_C$  : longueur totale de la liaison.

$LTD$  : longueur total des défauts de mouillabilité observés sur la coupe

- Une zone de dissolution du métal de base plus ou moins importante en fonction de la nature du métal de base et de la concentration en titane dans le métal d'apport. La réaction métal d'apport - substrat métallique semble plus importante avec les métaux de base constitués par le titane et l'alliage zircaloy 2. Des profils de concentration effectués avec une microsonde à énergie dispersive ou à sélection de longueur d'onde devraient permettre de confirmer cette analyse des investigations métallographiques..

- Une zone de réaction de largeur comprise entre 6  $\mu m$  et 8  $\mu m$  environ à l'interface joint brasé / céramique (pour les couples métal de base / Ag - Cu - Ti /  $ZrO_2 + Al_2O_3$  - planche 40 - photos n° 71,72).

La profondeur de cette zone dépend de la nature de la céramique, de la concentration en titane dans le métal d'apport et des paramètres de brasage soit, le palier thermique à la température de brasage, l'atmosphère, l'état physico-chimique de la surface de la céramique, l'influence des effets des ségrégations chimiques et de la dissolution du métal de base dans le métal d'apport. Elle est

de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  pour le couple Ag - Cu - Ti /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de 1  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  pour le couple Ag - Cu - Ti / SiC.

- Une hétérogénéité de structure micrographique du joint brasé (ségrégations chimiques, effets de la dissolution du métal de base dans le métal d'apport (planche 40 - photos n° 70, 71, structure micrographique de type eutectique Ag - Cu).

Pour les couples formés avec les métaux de base zircaloy 2 (pôle transversal ou central), titane, zirconium et la céramique  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  avec pour métal d'apport l'alliage Ag - Cu - Ti 4,5 %, nous observons des zones de fissuration soit à l'interface de la liaison céramique / joint brasé (planche 40 - photo n° 73), soit à l'interface joint brasé / métal de base (planche 41 - photo n° 74). Il existe parfois plusieurs fissures initiées dans la céramique qui se propage dans le joint brasé (planche 41 - photos n° 75, 76, 77). Certaines fissures traversent toute l'épaisseur du joint brasé et la zone de dissolution du métal de base (planche 41 - photos n° 78, 79). Des mesures de microduretés VICKERS effectuées sous une charge de 0,981 N, dans le joint brasé au niveau des zones fissurées et des zones saines, montrent une augmentation de la dureté par rapport à la dureté initiale du métal d'apport. En effet, la dureté initiale des métaux d'apport réactifs constitués d'alliage base d'argent est de l'ordre de 1000 MPa - 1100 MPa. La dureté VICKERS mesurée dans le joint brasé au niveau d'une zone présentant des fissures varie de 2360 MPa à 3830 MPa pour le couple zircaloy 2 pôle central / Ag - Cu - Ti 4,5 % /  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , elle est de 2970 MPa dans une zone saine du joint brasé. Pour le couple zirconium pôle transversal / Ag - Cu - Ti 4,5 % /  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , la dureté VICKERS est de 1810 MPa à 2540 MPa dans une zone non fissurée du joint brasé et de 3220 MPa dans une zone comportant des fissures. Cet effet de durcissement de l'alliage formant le joint brasé et l'hétérogénéité structurale ne peuvent avoir pour origine qu'une réaction (dissolution, diffusion) entre le métal d'apport et le métal de base (Ti, Zr ou zircaloy 2). La fissuration du joint brasé peut s'expliquer par la formation de composés intermétalliques ou définis générés par la dissolution et diffusion d'atomes du métal de base dans le métal d'apport ou réciproquement métal d'apport dans métal de base et par la présence de contraintes résiduelles engendrées dans la céramique et à l'interface de liaison du fait de la contraction différentielle des matériaux (on observe souvent un prolongement de la fissure, initiée dans la céramique, au niveau du joint brasé et dans les zones de diffusion, de dissolution du métal de base).

L'analyse des diagrammes d'équilibre de phases concernant les différents éléments en présence lors du brasage (Zr - Cu, Ag - Zr, Ti - Cu, Ag - Ti) peut expliquer la formation de phases fragiles dans la zone de dissolution et dans le joint brasé. En effet à la température de brasage (900 °C pour le métal d'apport Ag - Cu - Ti 4,5 %) la solubilité du titane dans l'argent est très faible, celle du zirconium est nulle. Par contre la solubilité de l'argent dans le titane est de l'ordre de 25 % en poids et dans le zirconium de 6 % en poids (diagrammes Ag - Ti, Ag - Zr - planche 42).

De ce fait la dissolution d'une certaine quantité d'argent, issue du métal d'apport, dans les métaux de base donne lieu à la formation de la phase  $\gamma$  pour le couple Ag - Ti et  $\delta$  pour le couple Ag - Zr (composés intermétalliques).

Si on considère les diagrammes d'équilibre des phases pour les couples Cu - Ti et Cu - Zr (planche 43), il existe une solubilité du titane dans le cuivre de 5 % en poids environ. Celle du cuivre dans le titane est très faible. La solubilité du cuivre dans le zirconium est de quelques % à la température de brasage, elle est pratiquement nulle pour le zirconium dans le cuivre (quelques dixièmes de % /189/). Des composés intermétalliques (phase  $\gamma$  pour le couple Cu - Ti) et des composés définis, pour le couple Cu - Zr ( $Zr_2Cu$ ,  $ZrCu$ ,  $Zr_2Cu_3$ ,  $Zr_2Cu_5$ ,  $ZrCu_3$ ), se forment lors de la dissolution du métal de base dans le métal d'apport Ag - Cu - Ti (couple Cu - Ti) ou du métal d'apport dans le métal de base (couple Cu - Zr la température de brasage et pendant le refroidissement (le métal d'apport contient 26,7 % de cuivre). Des microanalyses effectuées avec une microsonde à dispersion d'énergie et à sélection de longueur d'ondes devraient permettre de vérifier le profil de concentration des éléments dans le joint brasé et à l'interface du métal de base, justifiant ainsi la formation de phases intermétalliques ou de composés définis dans ces zones. Un dépôt de nickel réalisé sur les métaux de base (Ti - Zr) par voie électrochimique ou chimique peut servir de barrière de diffusion et de dissolution du métal de base dans le métal d'apport, si celui-ci est suffisamment épais, adhérent (un traitement de diffusion du nickel dans le métal de base augmente l'adhésion du dépôt) et non microfissuré (présences de microfissures issues des contraintes résiduelles générées dans le dépôt par la présence d'hydrogène inclus dans celui-ci). Les diagrammes d'équilibre de phases Zr - Ni, Ti - Ni montrent une solubilité pratiquement nulle du nickel dans le zirconium. Toutefois, il existe une solubilité importante du nickel dans le cuivre, elle est pratiquement nulle dans l'argent (planche 44). Ceci implique la dissolution d'une certaine masse de dépôt de nickel dans le métal d'apport Ag - Cu - Ti (§ II). Le cuivre et le nickel forment une solution solide illimitée à la température de brasage, on observe un effet KIRKENDALL pour ce couple. Ces résultats montrent l'importance des réactions qui se produisent à l'interface métal d'apport / métal de base, et de la stabilité thermodynamique des produits de réactions formés. Les effets de dissolution sont très différents en fonction de la nature du métal de base et du métal d'apport. A titre d'exemple, nous présentons le couple XC18 / Ag - Cu - Ti / zircone +  $Al_2O_3$  pour lequel il n'existe pas une dissolution importante du métal de base dans le métal d'apport (planche 45 - photos n° 80, 81).

La fissuration de la céramique peut s'expliquer par la migration capillaire du métal d'apport dans les joints de grains et la réaction de celui-ci avec des éléments de ségrégation intergranulaire (corrosion intergranulaire par formation de composés aux joints de grains, augmentation de volume qui génère des contraintes locales importantes), par la formation de composés définis issus de la réaction en volume entre les éléments réactifs contenus dans le métal d'apport et la céramique (augmentation de volume générant des contraintes résiduelles en volume), et par les contraintes macroscopiques issues de la contraction différentielle qui existe entre la céramique et le métal de base lors du cycle thermique de brasage. Ces causes de fissuration sont plus ou moins importantes

en fonction de la distribution de la population des défauts de surface et de volume. L'énergie élastique se dissipe lors de la propagation des défauts et de la fissuration de la céramique.

#### IV.8.2. Thermocompression.

##### IV.8.2.1. Matériel mis en oeuvre.

Nous avons développé un four presse à parois froides pouvant être utilisé sous vide ou sous atmosphère contrôlée ( $N_2 + H_2$  90 - 10, **planche 45 - photo n° 82**). La force de déformation du métal d'apport est appliquée de façon uniaxiale avec simple effet (action d'un seul vérin).

Ses caractéristiques sont :

- Capacité utile : hauteur 200 mm environ, diamètre 160 mm environ.
- Résistor : Thermocoax (résistance Ni - Cr 80 - 20 gainée dans un tube d'acier inoxydable ou Inconel rempli  $Al_2O_3 + MgO$ ).
- Température maximale d'utilisation : 700°C.
- Mesure de la température et régulation thermique pilotée par des thermocouples (k) chromel - alumel positionnés dans les pièces.
- Caractéristiques du vérin pneumatique : diamètre de la chambre de compression 125 mm - pression maximale 10 bars.
- Force maximale appliquée (vérin pneumatique) : 13500 N.
- Mesure de la force appliquée avec un capteur résistif de force en compression.
- Pression limite dans le four :  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mbar ou atmosphère réductrice dynamique à la pression atmosphérique ( $N_2 + H_2$  - 90 - 10) ou neutre.

##### IV.8.2.2. Matériaux utilisés.

###### a) Céramique.

Nitride de silicium  $\beta$   $Si_3N_4$ , carbure de silicium, zircone + alumine ( $ZrO_2 + Al_2O_3$ ) (§ IV.8.1.1.), alumine 97  $\beta$   $Al_2O_3$ , quartz de synthèse (fournisseur DEGUSSA), vitrocéramique " Zérodur " (fournisseur SCHOTT).

Cette vitrocéramique possède un coefficient de dilatation très faible (quelques  $10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ ). Celui - ci varie très peu en fonction de la température jusqu'à la température de transition vitreuse de ce matériau ( $820^{\circ}\text{C} / 169^{\circ}\text{F}$ ). Les caractéristiques physiques de la vitrocéramique " Zérodur " sont présentées planche 46.

La composition chimique de ce matériau a été déterminée par l'analyse de la fluorescence de rayonnement X et spectrométrie d'absorption atomique. La composition moyenne est :

SiO <sub>2</sub>	55,5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,3 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,9 %
Li <sub>2</sub> O	3,7 %
ZnO	1,4 %
MgO	1 %
TiO <sub>2</sub>	2,3 %
ZrO <sub>2</sub>	1,9 %
Na <sub>2</sub> O	0,5 %
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 %

Les éléments SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont formateurs, les oxydes Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O sont modificateurs, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZnO sont des constituants intermédiaires (formateurs ou modificateurs en fonction de la composition chimique du verre ou de la vitrocéramique dans laquelle ils sont inclus /190/). Les oxydes TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> sont des éléments inoculants. Ils cristallisent lors du traitement thermique de céramisation pour donner lieu à la formation de cristaux d'aluminate de titane Al<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et d'aluminate de zirconium Al<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> autour desquels se forment ensuite les cristaux mixtes d'aluminosilicate de lithium du type quartz  $\beta$  /191 - 192/. Le point de fusion de la vitrocéramique " Zérodur " se situe vers  $1600^{\circ}\text{C}$ . De ce fait, la nucléation des cristaux dans la phase amorphe commence vers  $1500^{\circ}\text{C}$  et se termine à  $750^{\circ}\text{C}$  environ. Le pourcentage de phase amorphe et de phase cristalline contenue dans la vitrocéramique détermine la valeur du coefficient de dilatation moyen de ce matériau. L'influence de la composition chimique sur le coefficient de dilatation et sur l'évolution de celui - ci, en fonction de la température, est issue de la combinaison des oxydes Li<sub>2</sub>O, MgO, ZnO et du composé AlPO<sub>4</sub> (alumino - phosphate). La vitrocéramique " zérodur " présente une cristallinité élevée. La structure de la phase cristalline, précipitée dans la phase amorphe, a été analysée par diffraction X. Nous avons identifié la phase eucryptite  $\beta$  qui cristallise dans le système hexagonal ( $c/a = 2,135$  - fiche ASTM 17-533). Cette phase correspond à l'aluminosilicate de lithium (Li Al SiO<sub>4</sub>). La phase cristalline possède un coefficient de dilatation négatif :

$\alpha = - 9.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$  et la phase amorphe un coefficient de dilatation positif  $\alpha = 20.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ . Le pourcentage de phase cristalline précipitée dans la phase vitreuse est de 75 % à 80 %, en fonction du cycle de céramisation (température et temps de nucléation et de croissance). Lors d'un cycle thermique ultérieur à la céramisation, la vitesse de chauffage n'a pas d'influence sur les caractéristiques

du coefficient de dilatation linéaire moyen. Par contre la vitesse de refroidissement dans une gamme de température comprise entre 300°C et 150°C doit se situer entre 6°C . H<sup>-1</sup> et 12°C . H<sup>-1</sup> /169/ (influence des contraintes internes, distorsion de la maille cristalline). La thermocompression peut permettre de réaliser la liaison entre un alliage métallique (Fe - Ni - Co) et le matériau vitrocéramique à une température inférieure à la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub> = 820°C) de celui - ci. Il sera nécessaire de réaliser le refroidissement selon la loi permettant de limiter les effets des contraintes résiduelles sur l'évolution du coefficient de dilatation. Les techniques de brasage envisageable (brasage par métallisation) ne permettent pas d'effectuer l'assemblage vitrocéramique / Fe - Ni - Co à une température inférieure à T<sub>g</sub>.

#### b) *Substrats métalliques.*

On distingue :

Les matériaux ou alliages présentant une texture (§ IV.8.1.1.), l'alliage Fe - Ni - Co (dilver p 1) contenant 25 % de nickel et 17 % de cobalt environ, l'alliage d'aluminium de nuance 6061.

#### c) *Métal d'apport.*

Aluminium A 9 - 5 N (99,99999 % Al) ou A5 (99,5 % Al) ou alliage Al - Si (1 %).

### IV.8.2.3. Couples réalisés.

Le choix des matériaux constituant les éprouvettes est lié à la valeur du produit  $E_c \alpha_c$  et  $E_m \cdot \alpha_m$  d'une part et aux applications technologiques potentielles d'autre part. On distingue :

- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / alliage 6061.
- Vitrocéramique / alliage Fe - Ni - Co.
- Les couples Ti, Zr, Zircaloy / SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, vitrocéramique, ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (§ IV.8.1.).
- Alumine / quartz de synthèse.

### IV.8.2.4. Préparation des surfaces.

#### a) *Céramiques.*

Les céramiques Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont dégraissées dans les mêmes conditions que (§ IV.8.1.2.). La rugosité de la surface de la céramique est identique à celle présentée antérieurement (planche 34). Le quartz est dégraissé dans un solvant chloré (fréon) avec agitation ultrasonique.

La vitrocéramique a subi les traitements suivants :

- Usinage (cube 10 x 10 x 10 mm<sup>3</sup> ou disque diamètre 30 mm, épaisseur 20 mm comportant un trou central de diamètre 4 mm).
- Polissage de toutes les faces du substrat vitrocéramique afin d'éliminer les défauts d'usinage (état éclairci). La surface de liaison est polie de façon à obtenir une planéité minimale de deux franges et une dimension de défauts inférieure à 10 µm. La rugosité mesurée en fonction de l'état de surface est consignée **planche 47**.
- Dégraissage dans un solvant chloré (fréon TMC) et dans l'éthanol avec agitation ultrasonique pendant cinq minutes, à la température ambiante.

La fragilité importante de la vitrocéramique, l'influence de l'état de surface sur les caractéristiques mécaniques de ce matériau imposent d'effectuer un traitement thermique de relaxation des contraintes résiduelles après usinage. En effet, un état de surface est caractérisé par les propriétés suivantes :

- L'état de traitement mécanique qui contient toujours un certain spectre de dommage conditionnant une résistance mécanique spécifique.

Les contraintes résiduelles apportées par précontraintes à la suite d'un traitement thermique ou chimique.

- Les contraintes résiduelles involontaires.
- La vitesse d'augmentation des contraintes.

Les paramètres de traitement thermique de la vitrocéramique sont :

- Vitesse de chauffage : 2°C . min<sup>-1</sup> environ.
- Palier thermique : 540°C - 750°C  
43 H - 22 H
- Vitesse moyenne de refroidissement : (340°C - 100 °C) 0,2°C . min<sup>-1</sup>.
- Atmosphère : vide (P=10<sup>-5</sup> mb)  
ou N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 90 - 10.

La température du recuit ne doit pas être supérieure à 750°C afin de conserver les propriétés de stabilité dimensionnelle du matériau /193/. La céramisation par précipitation de la phase cristalline eucryptite  $\beta$  se produit à 750°C. Au - delà de cette température, il existe un début de transformation de phase (eucryptite  $\beta$  → spomudène  $\beta$ ).

#### b) *Substrats métalliques.*

Les matériaux et alliages (Ti, Zr, Zircaloy 2, Fe - Ni - Co) ont subi une préparation de surface identique à celle citée antérieurement (§ IV.8.1.2.).

L'alliage Fe - Ni - Co a été recuit (recristallisation) selon les paramètres :



- Température : 860°C.
- Palier thermique : 120 minutes.
- Atmosphère : vide  $5 \cdot 10^{-6}$  mb.

La structure micrographique est homogène ( $I_g = 7 - 8$ , planche 45 - photo n° 83, la dureté HV20N est de 1510 MPa,  $\sigma = \pm 90$  MPa).

L'alliage d'aluminium a subi les traitements de dégraissage suivants :

- Dégraissage dans un solvant chloré (fréon T.M.C.) avec agitation ultrasonique pendant cinq minutes, à la température ambiante.

- Dégraissage chimique dans les conditions :

- Solution saponifiante.

phosphate trisodique : 50 g . l<sup>-1</sup>  
 silicate de sodium : 50 g . l<sup>-1</sup>  
 température : 70 - 80°C  
 durée : 15 minutes

- Rinçage à l'eau.

- Dégraissage électrochimique selon les paramètres :

- Electrolyte.

phosphate trisodique : 10 g . l<sup>-1</sup>  
 silicate de sodium : 10 g . l<sup>-1</sup>  
 température : 70 - 80°C  
 densité de courant : ( $j = I/S$ ) = 2 A . dm<sup>-2</sup>  
 anodes en acier inoxydable : (Z2CN 18 - 10)

$$\frac{\text{surface anodique}}{\text{surface cathodique}} = 2$$

phase cathodique  
 durée : 3 minutes

- Rinçage à l'eau.

- Décapage dans une solution de mélange d'acide (HF 10 % + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5%), température ambiante, pendant trente secondes.

- Rinçage à l'eau courante, eau distillée, méthanol.

L'alliage d'aluminium 6061 est parfois décapé dans une solution constituée d'un mélange d'acide.

acide nitrique : 400 ml . l<sup>-1</sup>  
fluorure de sodium : 20 g . l<sup>-1</sup>  
température : ambiante  
durée : 5 minutes

D'autres alliages d'aluminium pourrait être utilisés (AS 12, AS 12 UN, AS 9 G, AS 9 U3, AG 3 M, AG 4 MC...). Le traitement de dégraissage du métal de base peut être exécuté comme il est décrit précédemment. Par contre le décapage devra être réalisé avec la solution acide utilisée pour l'alliage 6061. Si ils ne contiennent pas de silicium (AG 3 M, AG 4 MC...) la solution et conditions de décapage mises en oeuvre sont :

### *Composition chimique du mélange d'acides.*

acide sulfurique : 250 ml . l<sup>-1</sup>  
acide phosphorique : 700 ml . l<sup>-1</sup>  
acide nitrique : 50 ml . l<sup>-1</sup>

agitation de la solution décapante

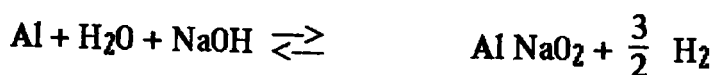
température : 83°C - 90°C  
durée : 1 minute

### *c) Métal d'apport.*

Les alliages utilisés pour former le joint initial de thermocompression sont dégraissés selon les conditions :

- Dégraissage dans un solvant chloré avec agitation ultrasonique pendant cinq minutes, à la température ambiante.
- Décapage dans une solution de soude concentrée à 200 g . l<sup>-1</sup>, pendant trois minutes, à la température ambiante.

La réaction de la soude avec l'aluminium donne lieu à la formation de l'aluminate de sodium (l'aluminium est un métal amphotère).



Ce sel n'est pas soluble dans la soude (produit de solubilité faible par effet d'ions communs). Il se dépose sur la pièce et la passive (dépôt gélatineux noir). Il est nécessaire d'effectuer un traitement de dépassivation en milieu acide dans une solution d'acide nitrique dilué à 5 % en volume dans l'eau pendant 3 minutes, à la température ambiante, pour l'aluminium de nuance A 9 - 5 N ou A 5 et dans une solution constituée d'un mélange d'acide (acide nitrique 400 ml . l<sup>-1</sup> + 10 % d'acide fluorhydrique dans l'eau) pendant une minute à la température ambiante pour l'alliage Al - Si 1 %. Un traitement de brillantage (acide sulfochromique : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 % + 5 g . l<sup>-1</sup> CrO<sub>3</sub> dans l'eau, pendant 3 minutes,

température ambiante) est réalisé sur l'aluminium de nuance A 9 - 5 N. Le métal d'apport est ensuite immergé dans l'eau courante (rinçage avec agitation) dans l'éthanol et séchés à l'air chaud.

Les traitements de surfaces du métal d'apport sont effectués au moment de la réalisation de la liaison afin d'obtenir une surface propre présentant toujours les mêmes caractéristiques physico - chimiques et d'éviter tout risque de pollution.

Les joints sont recuits sous vide ou sous atmosphère réductrice (A 9 - 5 N : 500°C - 30 minutes, A 5 : 540°C - 30 minutes, Al - Si 1% : 550°C - 30 minutes). La dureté HV1N du métal d'apport après recuit est de 160 MPa (A 9 - 5 N) à 280 MPa A 5 et de l'ordre de 300 MPa pour l'alliage Al - Si 1 %. L'indice de grain est compris entre 4 et 6 (planche 45 - photo n° 84).

#### IV.8.2.5. Configuration des assemblages.

La liaison est du type par recouvrement (plan - plan - figure n° 62). C'est la seule géométrie d'assemblage qui peut être envisagée dans la mesure où la force appliquée est uniaxiale.

Le métal d'apport est de forme soit torique, mis en forme à partir d'un fil, comportant une solution de continuité et un recouvrement à ce niveau soit circulaire à section hexagonale (des joints circulaires à section rectangulaire ou carrée peuvent être utilisés /169/).

L'assemblage peut être réalisé avec un seul joint torique ( $Al_2O_3$  / quartz,  $Si_3N_4$  / alliage 6061) ou avec trois joints toriques concentriques, ou plus si cela est nécessaire.

Avant thermocompression

Après thermocompression

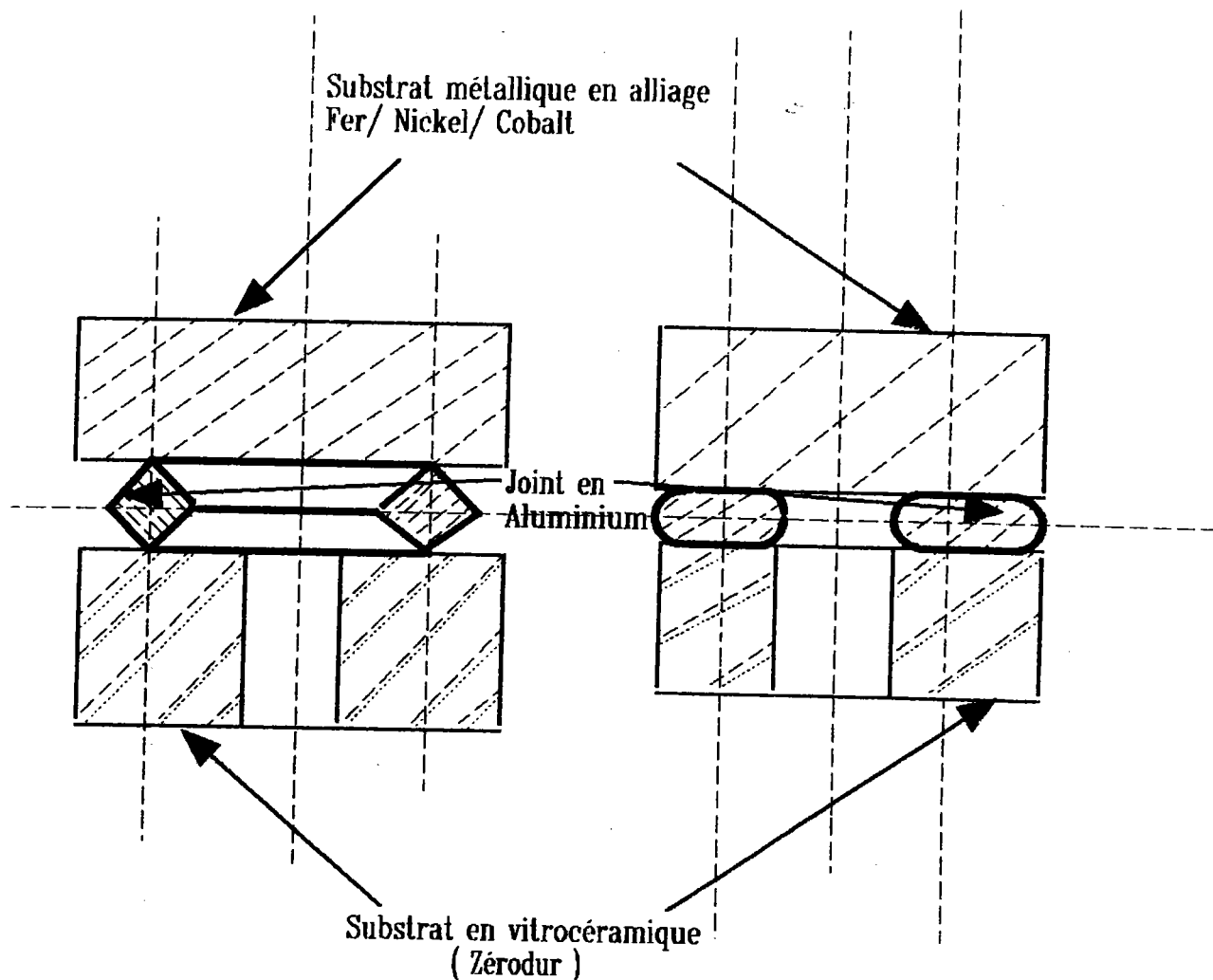


FIGURE 62

Configuration des assemblages.

#### IV.8.2.6. Mode opératoire de thermocompression.

Dans le but d'évaluer la valeur de la température d'équicohésion de l'aluminium et la loi de comportement mécanique du joint, des essais de traction ont été réalisés (mini - éprouvette : 10 mm x 1 mm,  $L_0 = 10$  mm) pour l'aluminium A 5 à différentes températures et vitesses de déformation. Les résultats sont présentés tableau XX.

Etat initial	Température d'essai (°C)	Contrainte de rupture $\sigma_r$ (MPa)	Limite élastique $\sigma_E$ (MPa)	A %	Vitesse de déformation $\frac{d\varepsilon}{dt}$ (s <sup>-1</sup> )
Brut	20	150	130	16	10 <sup>-3</sup>
Recuit 565 °C - 30 minutes	20	70	25	50	10 <sup>-3</sup>
Recuit 540 °C 30 minutes	400	12	9	75	5,6 . 10 <sup>-3</sup>
Recuit 540 °C 30 minutes	400	10	7	81	2,5 . 10 <sup>-3</sup>
Recuit 540 °C - 30 minutes	400	9	7	75	10 <sup>-3</sup>
Recuit 540 °C - 30 minutes	570	3,4	2,6	67	5,6 . 10 <sup>-3</sup>
Recuit 540 °C - 30 minutes	570	3	2	77	2,5 . 10 <sup>-3</sup>

TABLEAU XX

Résultats des essais de traction pour l'aluminium A 5.

Les caractéristiques mécaniques diminuent de façon importante à partir de 570°C ( $T/T_f = 0,86$ ). Nous observons une décohésion intergranulaire (planche 47 - photo n° 85). Ceci implique de réaliser la thermocompression à une température maximale inférieure à 570°C. Le taux de déformation (A %) du joint en aluminium A 5 pouvant être atteint est compris entre 70 et 80 % (ces valeurs ne sont pas différentes pour l'aluminium A 9 et Al - Si 1 % aux températures de liaison de 400°C - 570°C) pour un état recuit de l'aluminium et une sollicitation aux températures de thermocompression.

Le taux de déformation du joint est fonction de la contrainte et température de déformation pour une géométrie donnée.

$$A \% = \frac{h_0 - h}{h_0} \quad (284)$$

$h_0$  : épaisseur initial du joint.

$h$  : épaisseur finale du joint.

Le taux de déformation (A %) détermine le rapport de déformation  $b/h$  ( $b$  : largeur du joint). Le volume du joint restant constant lors de la déformation plastique à la température ( $T_D$ ), nous avons la relation pour un joint torique :

$$V_0 = V_f \quad ; \quad \frac{\pi^2 D_m d_i^2}{4} = \pi D_m b h \quad (285)$$

$V_0$  : volume initiale du métal d'apport.

$V_f$  : volume final du métal d'apport.

$D_m$  : diamètre moyen du joint.

$d_i$  : diamètre initial du fil formant le joint.

$$\frac{\pi d_i^2}{4} = b h \quad (286)$$

ou  $S_i = bh$  pour un joint circulaire à section hexagonale, carrée, rectangulaire.

Nous déterminons les valeurs de la largeur du joint ( $b$ ) et de son épaisseur ( $h$ ) pour différents diamètres initiaux du joint torique et un taux de déformation déterminé (tableau XXI).

A %	di (mm)	h (mm)	b (mm)	$\frac{b}{h}$
50	2	1	3	3
	1	0,5	1,57	3,14
	0,5	0,25	0,78	3,14
	0,4	0,2	0,63	3,14
	0,3	0,15	0,47	3,14
	0,2	0,1	0,314	3,14
	0,1	0,05	0,15	3,14
70	2	0,6	5,2	8,7
	1	0,3	2,6	8,7
	0,5	0,15	1,3	8,7
	0,4	0,12	1,05	8,7
	0,3	0,09	0,78	8,7
	0,2	0,06	0,52	8,7
	0,1	0,03	0,26	8,7
80	2	0,4	7,9	19,75
	1	0,2	3,9	19,5
	0,5	0,1	2	20
	0,4	0,08	1,6	20
	0,3	0,06	1,2	20
	0,2	0,04	0,78	19,5
	0,1	0,02	0,39	19,5
90	2	0,2	15,7	78,5
	1	0,1	7,85	78,5
	0,5	0,05	3,92	78,4
	0,4	0,04	3,14	78,5
	0,3	0,03	2,35	78,3
	0,2	0,02	1,57	78,5
	0,1	0,01	0,785	78,5

TABLEAU XXI

Dimensions b,h et rapport de déformation  $\frac{b}{h}$  en fonction du taux de déformation et du diamètre du joint initial.

L'obtention du rapport  $\frac{b}{h} \geq 15$  permettant d'atteindre une énergie d'adhésion mécanique maximale par frottement impose un taux de déformation plastique minimale du joint de 80 %. Dans certaines conditions de géométrie du joint (circulaire à section rectangulaire de faible épaisseur), de contraintes de déformation et de nature de matériaux de base ( $Al_2O_3 \alpha$ ), le taux de déformation du joint en aluminium est quasiment nul, dans ce cas l'adhésion est purement réactive. Du fait de la répartition des contraintes lors de la déformation plastique du joint, la géométrie permettant l'énergie d'adhésion mécanique maximale par frottement est la forme torique ou circulaire à section hexagonale.

Nous avons déterminé expérimentalement l'évolution du rapport  $b/h$  en fonction de la contrainte de déformation plastique d'un joint circulaire à section hexagonale en aluminium pour différentes températures (figure n° 63).

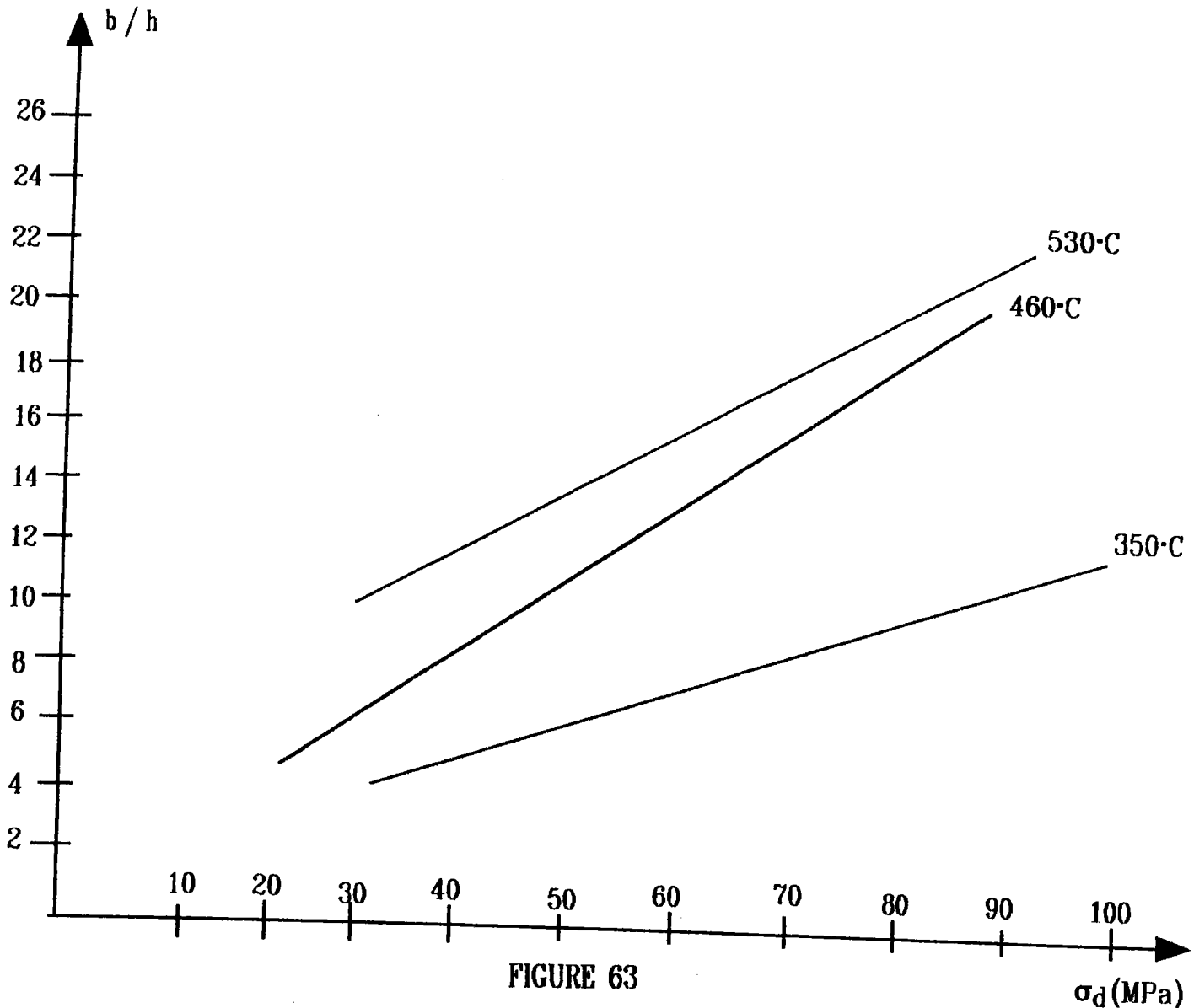


FIGURE 63

Courbes  $\frac{b}{h} = f \sigma_d$  pour un joint en aluminium A 5.



Les paramètres de thermocompression utilisés pour la réalisation des différents couples permettent d'atteindre un taux de déformation minimum du joint en aluminium de l'ordre de 80 %. Ils sont présentés **planches 49, 50, 51, 52**. Les liaisons ont été effectuées soit sous vide (pression dans le four :  $10^{-5}$  mb à  $4 \cdot 10^{-4}$  mb) soit sous atmosphère réductrice dynamique ( $N_2 + H_2$  90 - 10) à la pression atmosphérique. La vitesse de déformation du joint est de  $10^{-4}$  m . s<sup>-1</sup>. Des liaisons, pour le couple  $Si_3N_4 / Ti$ , effectuées à des températures comprises entre 400°C et 350°C, pour une contrainte de déformation du joint en aluminium de 50 MPa et un palier thermique sous contrainte de trente minutes, montrent qu'il est impossible d'obtenir une bonne adhésion du joint en aluminium et que la liaison est faible sur le métal de base (Ti) lorsque la température d'assemblage est de 350°C. Ceci est dû au fait que les réactions d'interfaces ne peuvent pas se produire la température étant trop basse (coefficient de diffusion trop faible). L'adhésion du joint sur le substrat métallique est purement mécanique (§ 1).

Les ruptures différées cohésives (**planche 52 - photo n° 91**) observées pour certaines éprouvettes du couple vitrocéramique / Fe - Ni - Co peuvent être expliquées en considérant les paramètres de fissuration des céramiques.

- Contraintes résiduelles générées dans la vitrocéramique et à l'interface de liaison par la contraction différentielle des matériaux ( $E_c \alpha_c \neq E_m \alpha_m$ ).

- Présence de défauts de surface présentant une dimension supérieure à celle du défaut critique de fissuration.

- Présence de défauts d'usure de dimension supérieure à ( $a_c$ ) dans la zone du champ des contraintes résiduelles.

- Diminution du facteur d'intensité de contraintes de la vitrocéramique engendrée par la présence des contraintes résiduelles et / ou des produits de réaction formés à l'interface de liaison (corrosion de la céramique, modification de structure, présence de composés fragiles).

- Corrosion sous contraintes (fissuration sous critique) générées par l'interaction de l'atmosphère environnante sur le couple vitrocéramique / alliage Fe - Ni - Co.

#### IV.8.2.7. Investigations – Résultats.

##### a) *Étanchéité statique à l'hélium.*

Elle est analysée avec un spectromètre de masse quadripolaire, par la méthode de "localisation au jet d'hélium". La valeur minimum du débit de fuite pouvant être détectée par cette technique est de  $10^{-11}$  Pa.m<sup>3</sup> . s<sup>-1</sup>.

L'étanchéité à l'hélium à la température ambiante, pour les couples vitrocéramique / Fe - Ni - Co /169/ et alumine / quartz est de  $10^{-11}$  Pa.m<sup>3</sup> . s<sup>-1</sup>. Les liaisons réalisées entre la vitrocéramique et l'alliage Fe - Ni -Co ont une très

bonne étanchéité dynamique à l'hélium. Ceci a été vérifié avec la mise en oeuvre d'un laser droit He - Ne /169/.

**b) *Caractérisations mécaniques des liaisons.***

Certains assemblages ont été sollicités par une contrainte de flexion 4 points (éprouvette 12 x 12 x 120 mm<sup>3</sup>) ou une contrainte de cisaillement ou une contrainte de traction. La liaison céramique / métal est toujours effectuée au centre de l'éprouvette sur deux parties en céramique. Ceci permet d'intégrer le volume effectif et la surface effective maximum de défauts au niveau de la céramique (augmentation de la probabilité de présence du défaut critique  $a_c$ ) et un champ de contraintes résiduelles équivalent à celui généré dans les éprouvettes réalisées antérieurement. La résistance mécanique maximum de la liaison, pour une nature de sollicitation, dépend de la loi de comportement mécanique des matériaux en présence, des interfaces (énergie d'adhésion, homogénéité des jonctions, taux de recouvrement, présence de composés fragiles aux interfaces), du niveau et distribution des contraintes résiduelles /194/. Les résultats obtenus sont présentés tableau XXII.

Couple	Nature de sollicitation	Température d'essai (°C)	Contrainte de rupture (MPa)	Observations
Vitrocéramique / Fe - Ni - Co	cisaillement	20	18	rupture dans la vitrocéramique
	flexion 4 points	20	15	rupture dans la vitrocéramique
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / 6061	arrachement	20	21	sans traitement thermique
			34	après traitement thermique (trempe et revenu § II)
		200	34	après traitement thermique La rupture se produit systématiquement avec arrachement du substrat métallique et plastification du joint en aluminium

TABLEAU XXII

Caractérisation mécanique des liaisons effectuées par thermocompression.

c) *Examens métallographiques.*

Ceux - ci montrent une déformation plastique régulière du métal d'apport (planche 52 - photos n° 92, 93, 94). Le contact est homogène au niveau de chacune des interfaces (planche 52 - photo n° 95). Il existe une accommodation du joint par rapport au profil des surfaces (planche 52 - photo n° 96, planche 53 - photos n° 97, 98). Pour une éprouvette (zircaloy pôle T / vitrocéramique) des fissures sont initiées à partir de défauts de surface (planche 53 - photo n° 99) au moment de la thermocompression.

On observe un grossissement du grain important dans le joint en aluminium (effet de la recristallisation secondaire - planche 53 - photos n° 100, 101). L'effet de solution solide (aluminium - silicium 1 %) ne permet pas d'éviter le grossissement du grain (planche 53 - photo n° 102) dans la mesure où la liaison est réalisée dans le domaine de recristallisation secondaire du joint en aluminium ( $T_D = 0,8 T_f$ ), le palier thermique effectué à  $T_D$  sous  $\sigma_D$  permet aux mécanismes de recristallisation secondaire de s'établir. (La cinétique de recristallisation secondaire est liée aux mécanismes de diffusion, la dimension du grain augmente selon la relation  $x = K\sqrt{t}$ ).

Les effets de recristallisation secondaire du joint limitent les sollicitations thermomécaniques ultérieures des liaisons. La contrainte maximale de rupture de l'assemblage est équivalente à celle du joint en aluminium si la rupture ne se produit pas dans la céramique pour une valeur de contrainte de rupture inférieure à celle du joint.

#### IV. 8.2.8. Conclusions.

##### a) *Brasage réactif sous vide.*

Le brasage réactif sous vide permet de réaliser les couples céramique / métal ou alliages métalliques suivants :

-  $\beta$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Ti ou Zr ou zircaloy (les métaux de base présentent une texture d'écroûissage ou de recristallisation caractérisée par une figure de pôle de type central ou transversal).

- Acier inoxydable martensitique (Z30C13)  $\beta$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

-  $\beta$  - SiC / Ti ou Zr ou Zircaloy (métaux de base texturés).

-  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  / Ti ou Zr ou Zircaloy.

Le métal d'apport est un alliage à base d'argent contenant un élément réactif vis - à - vis de la céramique (Ti). La concentration en titane est soit de 1,66 %, ( $\text{Ti}/\text{Cu} = 0,046$ ), soit 4,5 % ( $\text{Ti}/\text{Cu} = 0,17$ ). Les investigations effectuées montrent :

- Une réaction importante du métal d'apport avec la surface de la céramique  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (corrosion de la céramique).

- Une rupture de l'interface de liaison pour les couples Zircaloy 2 / SiC oxydé, Zirconium / SiC oxydé. Des investigations permettant d'analyser les réactions aux interfaces SiC / métal d'apport (microanalyse, diffraction X, évaluation du facteur d'intensité de contrainte) devraient apporter des explications à la fissuration observée.

- Il existe en général une bonne mouillabilité des métaux d'apport utilisés sur les différentes céramiques. Toutefois certaines éprouvettes présentent des

défauts de mouillabilité (effets des ségrégations d'impuretés en surface, pollution). Le taux de recouvrement du joint brasé est de 90 %. Il peut diminuer jusqu'à 30 % si il existe des défauts de mouillabilité.

- Il existe une zone de dissolution importante du métal de base dans le métal d'apport. La dissolution est plus importante lorsque le métal d'apport contient 4,5 % de Ti. Cette dissolution génère la formation de phases fragiles dans le joint brasé (fissuration du joint).

- La zone de réaction à l'interface céramique / joint brasé est de 6 à 8  $\mu\text{m}$  pour la céramique  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , de 5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  pour  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\beta - \text{SiC}$ .

- Une hétérogénéité de la structure micrographique du joint brasé (ségrégations chimiques).

- La fissuration de la céramique provoquée par la présence de contraintes résiduelles engendrées par la contraction différentielle des matériaux, la corrosion intergranulaire de la céramique, contraintes résiduelles issues de l'augmentation de volume générée par la formation de composés définis. Les fissures se propagent parfois dans le joint brasé lorsque celui - ci contient des phases fragiles formées lors de la dissolution du métal de base dans le métal d'apport (réaction Zr ou Ti avec le cuivre du métal d'apport) ou de la dissolution d'éléments d'alliage du métal d'apport dans le métal de base (Ag dans Zr ou Ti).

#### b) *La thermocompression.*

Nous avons réalisé avec cette technologie les assemblages suivants :

- $\text{Si}_3\text{N}_4$  / alliage aluminium 6061.
- $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$  / Ti ou Zr ou Zircaloy 2.
- $\beta \text{SiC}$  / Ti ou Zr ou Zircaloy 2.
- Vitrocéramique / Ti ou Zr ou Zircaloy 2.
- Vitrocéramique / alliage Fe - Ni - Co.
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  / quartz (lame optique, planche 54 - photo n° 103).

Le métal d'apport est en aluminium de nuance A 9 ou A 5 ou A 5 1, il se présente sous forme torique ou circulaire avec une section hexagonale. Celui - ci est déformé plastiquement à 520°C sous une contrainte de l'ordre de 20 à 60 MPa en fonction de la nature et géométrie du métal d'apport. Le taux de déformation de l'aluminium est de 80 % environ. Le rapport de déformation b/h du joint (b : largeur, h : épaisseur du joint) est compris entre 15 et 35 en fonction de la surface de liaison et des paramètres  $\sigma_D$ ,  $T_D$  de thermocompression. L'assemblage est obtenu par les mécanismes d'adhésion mécanique (frottements de Coulomb et de couche limite développées lors de la déformation du joint) et

d'adhésion réactive en fonction des réactions qui peuvent s'établir entre le joint et chacune des interfaces (joint / alliage métallique, joint / céramique). Nous distinguons trois zones lors de la déformation plastique du joint.

- Zone de frottement de COULOMB.
- Zone d'adhésion (frottement des couches limites).
- Zone de pression hydrostatique.

La valeur de la contrainte de rupture des liaisons dépend de la nature des matériaux assemblés, de l'énergie d'adhésion (nature des réactions aux interfaces, adhésion mécanique, adhésion réactive).

Les contraintes résiduelles générées dans la céramique par la contraction différentielle des matériaux peuvent provoquer une rupture différée de la céramique en fonction de la dimension et distribution des défauts de surface et contenus dans le volume de la céramique. Les caractéristiques mécaniques et les paramètres de fissuration de la céramique sont altérés par la présence des contraintes résiduelles.

La rupture des assemblages se produit soit dans la céramique derrière le plan de liaison, soit dans le joint de thermocompression.

Il n'a pas été observé une évolution de la coloration de la céramique ( $ZrO_2 + Al_2O_3$ ) ou de rupture de l'interface par rapport aux observations effectuées pour les assemblages brasés. Ceci implique une différence de réactions aux interfaces et de comportement mécanique entre les assemblages brasés et thermocompressés. Toutefois pour les deux technologies, l'influence des défauts de surface, de volume et la nature des réactions à l'interface de la céramique, sont très importantes pour la durée de vie des assemblages en présence des contraintes résiduelles.

L'assemblage entre deux alliages métalliques peut être réalisé par thermocompression. Ceci est parfois intéressant si les techniques de soudage conventionnelles ou autres ne peuvent pas être utilisées (soudage par faisceaux à haute densité d'énergie).

Nous avons réalisé l'assemblage par thermocompression entre deux aciers réfractaires, présentant des difficultés du point de vue de la métallurgie de soudage, en utilisant les paramètres présentés dans le contexte des liaisons céramiques / alliages métalliques par thermocompression. La contrainte de rupture de la liaison acier / acier est de 13 MPa pour une sollicitation en traction. La rupture se produit à l'interface de liaison joint / acier.

N° 56

G = 100

N° 57

G = 200

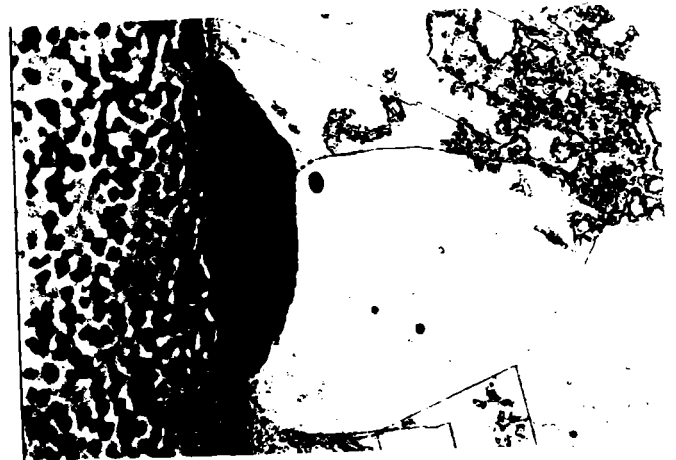


N° 58

G = 800

N° 59

G = 200



$\text{Al}_2\text{O}_3$  / Substrat en cuivre  
Défaut de mouillabilité

## PLANCHE 29

Microphotographies des liaisons  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Cu  
réalisées par brasage eutectique direct.

Caractéristiques	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> k <sup>-1</sup> ) (20°C - 800°C)	8,5	3,2	4,6	6
Dureté (GPa)	23	17	24	18
Résistance à la flexion 4 points $\sigma_B$ (Mpa)	350	750	530	850
Module de WEIBULL (m)	10	20	12	10
Résistance à la traction $\sigma_T$ (MPa)	307	701	465	746
Résistance à la compression $\sigma_c$ (MPa)	2800	3000	2100	3000
Coefficient de POISSON ( $\nu$ )	0,25	0,26	0,25	0,25
Facteur d'intensité de contrainte $K_{IC}$ (MPa . m <sup>1/2</sup> )	4,5	8	4,1	9
Module de YOUNG (GPa)	370	320	410	200
Coefficient de frottement ( $\mu$ )	0,15	0,10	0,10 - 0,20	0,18

Contrainte de rupture pour une sollicitation en traction.

$$\sigma_T = \left[ \frac{m+2}{4(m+1)} \right]^{1/m} \cdot \sigma_B$$

$\sigma_B$  = contrainte de rupture pour une sollicitation en flexion 4 points.

### PLANCHE 30

Caractéristiques physiques et mécaniques des céramiques.



Métal de base	Re 0,2 %  (MPa)	Rm  (MPa)	A %	E  (GPa)	$\alpha$ $10^{-6}k^{-1}$  (0 - 500 °C)	Coefficient de POISSON  ( $\mu$ )	Dureté HV  (MPa)
Fe - Ni - 29 - Co 17,3 - Co 0,5 - Si 0,2 - Mn 0,25	390	550	30	125	6,1	0,32	1510 $\sigma = \pm 9$
titane T35 (recuit)*	295 à 400	$\geq 409$	41,9 ~	115 ~	8,4 - 10	0,30 ~	1260
zirconium et zircaloy (recuit)*	246 à 400	$\geq 300$	25	96 ~	7,3 ~	0,30 ~	1800 - 2100

**Nota :** \* Valeurs moyennes pour lesquelles le sens de prélèvement des éprouvettes et les effets de texture (anisotropie générée par le laminage) ne sont pas considérés. Le coefficient de dilatation du zirconium et de l'alliage zircaloy est déterminé par la relation (0 - 600 °C) /195/.

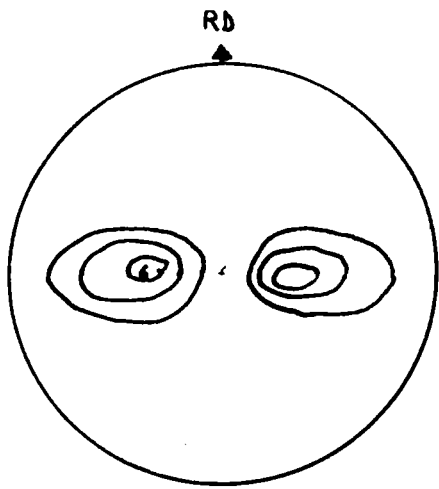
$$\text{axe c : } 2,418 \cdot 10^{-6} + 0,01249 \cdot 10^{-6} \cdot T \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{axe a : } 5,357 \cdot 10^{-6} + 0,00109 \cdot 10^{-6} \cdot T \text{ } ^\circ\text{C}$$

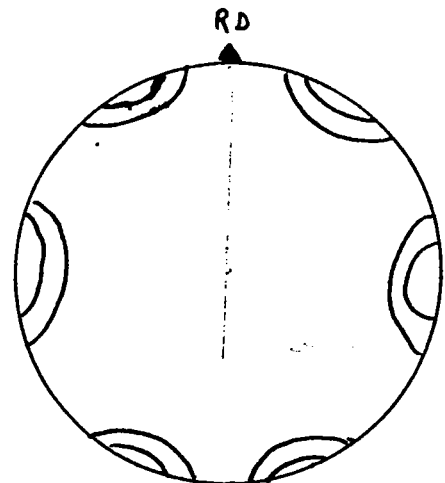
$$\alpha = \frac{\alpha_c + \alpha_a}{2}$$

## PLANCHE 31

Caractéristiques physiques et mécaniques des métaux de base  
titane, zirconium et alliages, Fe - Ni - Co.

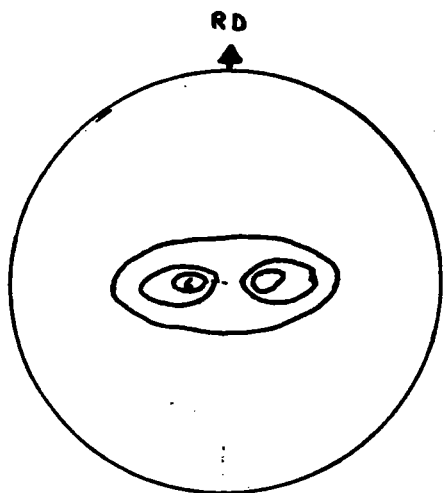


a {0002}

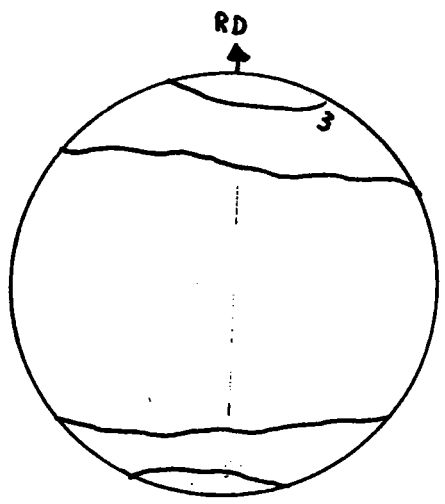


b {1010}

Ti  
pole Tr  
recuit

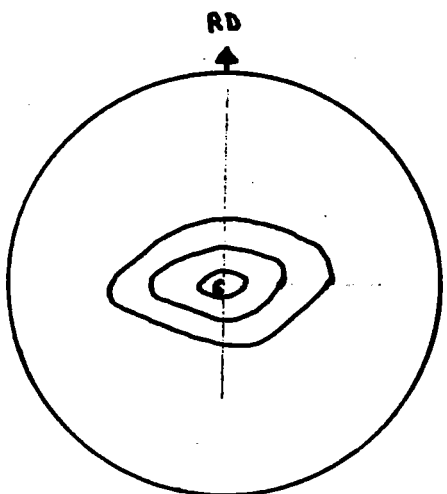


c

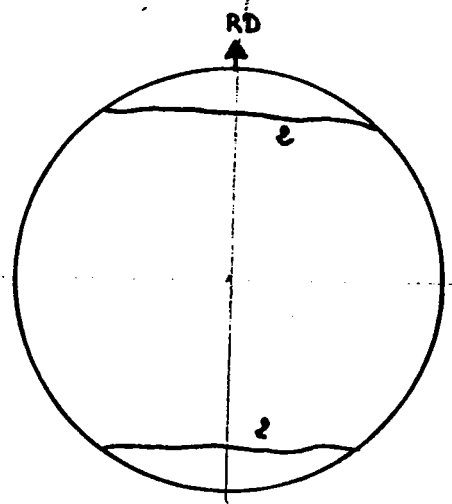


d {1010}

Zr  
poles, T  
recuit  
et Zy pole T  
recuit



e Centrale  
axe.



f

Zy  
pole central  
recuit

PLANCHE 32

Figures de pôles des différentes tôles (Ti, Zr et alliage) /285/.

Composition chimique % en poids	Solidus (°C)	Liquidus (°C)	$\alpha$ (20 - 500 °C) $10^{-6}k^{-1}$	$\mu$	E (GPa)	Re 0,2 % (MPa)	Rm (MPa)	A %
Ag 63 - Ti 1,6 - Cu 35,4	780	815	18,5	0,3 6	83	271	346	20
Ag 68,8 - Ti 4,5 Cu 26,7	830	850	19,7	0,3 8 0,3 6	83	/	/	/

Dureté : 1100 MPa

### PLANCHE 33

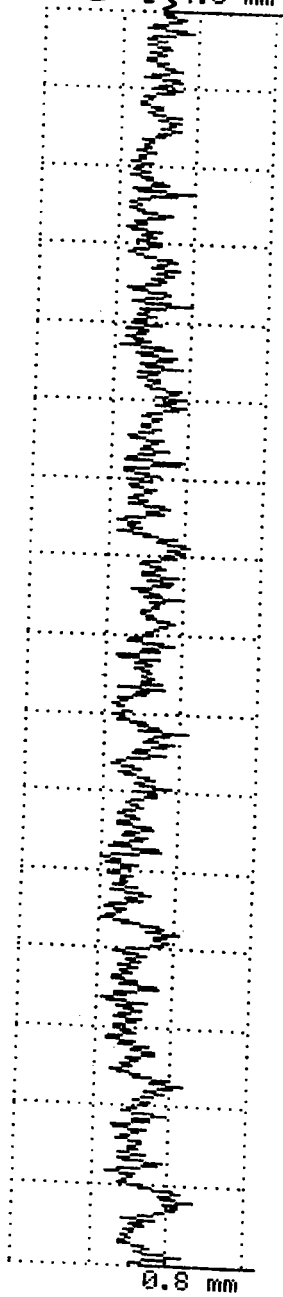
Caractéristiques physiques et mécaniques des métaux d'apport.

Ra = 00.78  $\mu$ m  
 Rz = 04.99  $\mu$ m  
 Rm = 06.01  $\mu$ m  
 Rp = 02.44  $\mu$ m

R-PROFIL

--> 5 $\mu$ m 2000  
 v 250 $\mu$ m 40

ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.8 mm

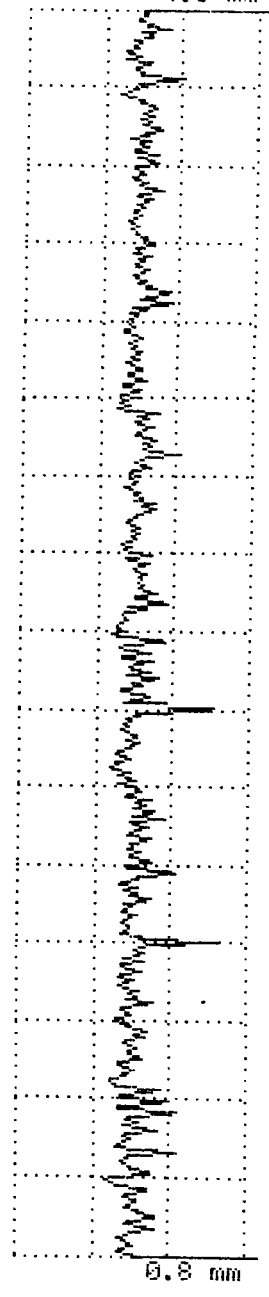


Ra = 00.21  $\mu$ m  
 Rz = 02.17  $\mu$ m  
 Rm = 02.94  $\mu$ m  
 Rp = 00.68  $\mu$ m

R-PROFIL

--> 2 $\mu$ m 5000  
 v 250 $\mu$ m 40

SiC 4.8 mm



Ra = 00.42  $\mu$ m  
 Rz = 02.98  $\mu$ m  
 Rm = 03.74  $\mu$ m  
 Rp = 01.76  $\mu$ m

R-PROFIL

--> 2 $\mu$ m 5000  
 v 250 $\mu$ m 40

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 4.8 mm

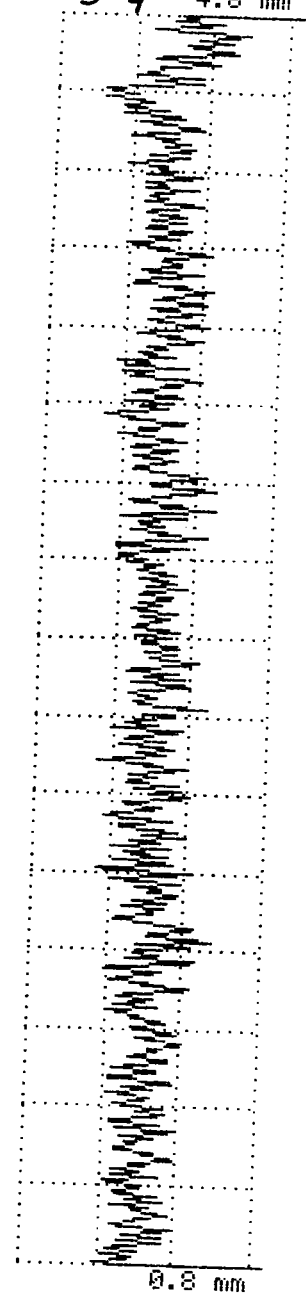


PLANCHE 34

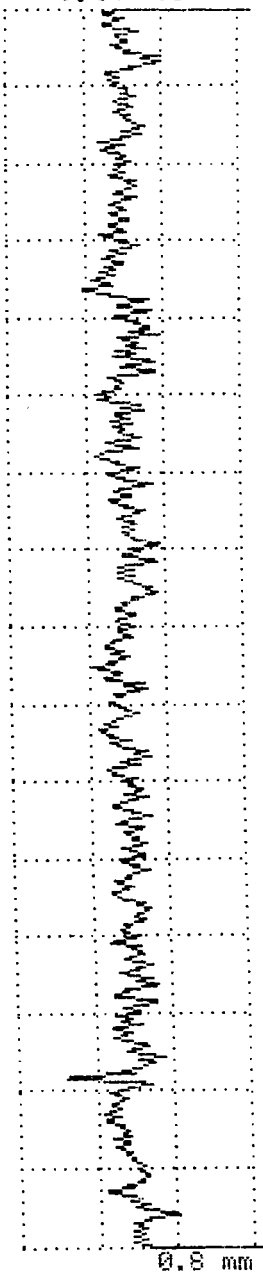
Profil de rugosité des céramiques.

Ra = 00.26 µm  
Rz = 01.86 µm  
Rm = 02.78 µm  
Rp = 01.72 µm

R-PROFIL

--> 2µm 5000  
|  
v 250µm 40

Zirc. Pôle T 4.8 mm

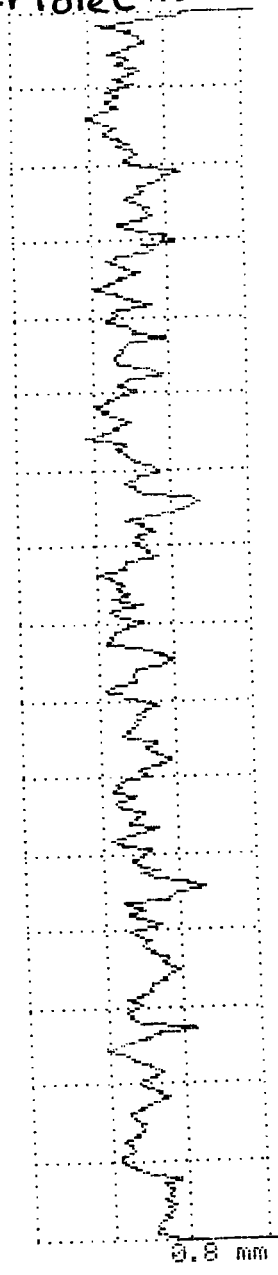


Ra = 00.40 µm  
Rz = 02.62 µm  
Rm = 02.96 µm  
Rp = 01.18 µm

R-PROFIL

--> 2µm 5000  
|  
v 250µm 40

Zr Pôle C 4.8 mm

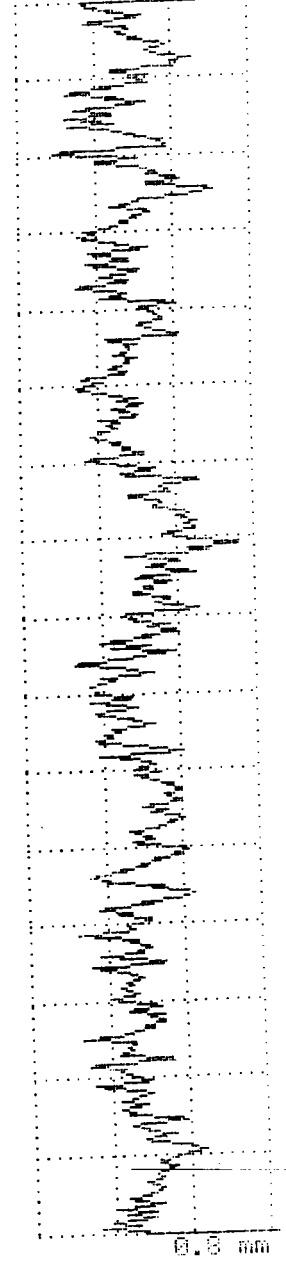


Ra = 00.23 µm  
Rz = 01.76 µm  
Rm = 02.14 µm  
Rp = 01.04 µm

R-PROFIL

--> 1µm 10000  
|  
v 250µm 40

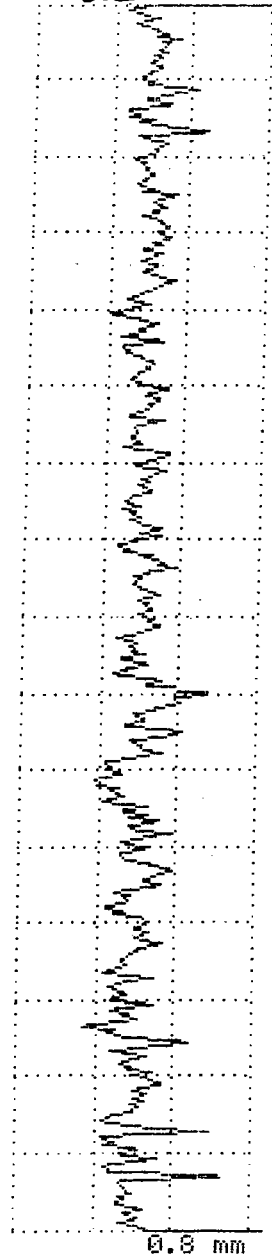
Zirc. Pôle C 4.8 mm



### PLANCHE 35

Profil de rugosité des substrats métalliques.

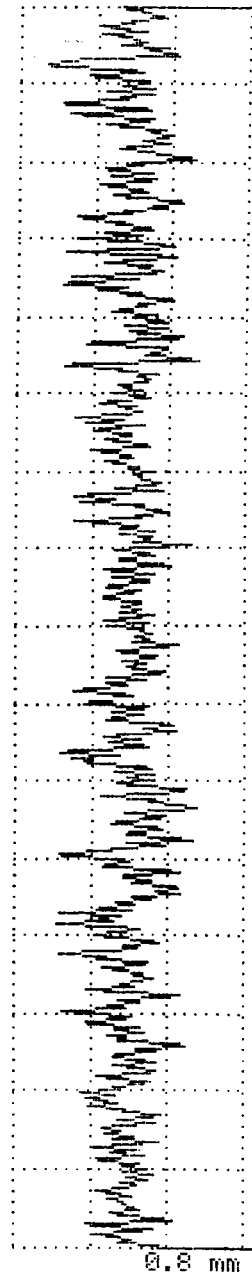
--> 2µm 5000  
 ↓ 250µm 40  
 Zr Pôle T 4.8 mm



$R_a = 00.48 \mu\text{m}$   
 $R_z = 03.57 \mu\text{m}$   
 $R_m = 03.92 \mu\text{m}$   
 $R_p = 02.28 \mu\text{m}$

R-PROFIL

--> 2µm 5000  
 ↓ 250µm 40  
 Ti Pôle C 4.8 mm



$R_a = 00.41 \mu\text{m}$   
 $R_z = 03.54 \mu\text{m}$   
 $R_m = 03.82 \mu\text{m}$   
 $R_p = 02.10 \mu\text{m}$

R-PROFIL

--> 2µm 5000  
 ↓ 250µm 40  
 Ti Pôle T 4.8 mm

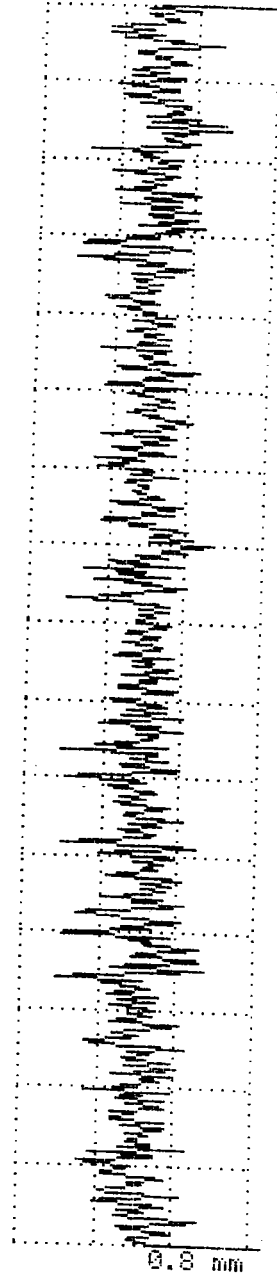


PLANCHE 36

Profil de rugosité des substrats métalliques.

Métal de base	Céramique	Métal d'apport	
		Ag - Cu - Ti 1,66 %	Ag - Cu - Ti 4,5 %
Zircaloy 2 pôle central	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rupture liaison	liaison
Zircaloy 2 pôle central	SiC oxydé	rupture liaison	rupture liaison
Zircaloy 2 pôle central	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	liaison	rupture liaison
Zircaloy 2 pôle transversal	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	liaison	liaison
Zircaloy 2 pôle transversal	SiC oxydé	rupture de liaison	liaison - fissure dans la céramique
Zircaloy 2 pôle transversal	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	liaison	rupture liaison
Zirconium pôle transversal	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	liaison	liaison
Zirconium pôle transversal	SiC oxydé	rupture liaison	rupture liaison
Zirconium pôle transversal	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	liaison	rupture liaison
Zirconium pôle central	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rupture liaison	liaison - fissure dans la céramique
Zirconium pôle central	SiC oxydé	rupture liaison	rupture liaison
Zirconium pôle central	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	liaison	rupture liaison
Titane pôle central	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	liaison	liaison
Titane pôle central	SiC oxydé	liaison	liaison
Titane pôle central	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	liaison - fissure dans la céramique	liaison - fissure dans la céramique
Titane pôle transversal	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	liaison	liaison
Titane pôle transversal	SiC oxydé	liaison	liaison
Titane pôle transversal	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	liaison - fissure dans la céramique	liaison - fissure dans la céramique

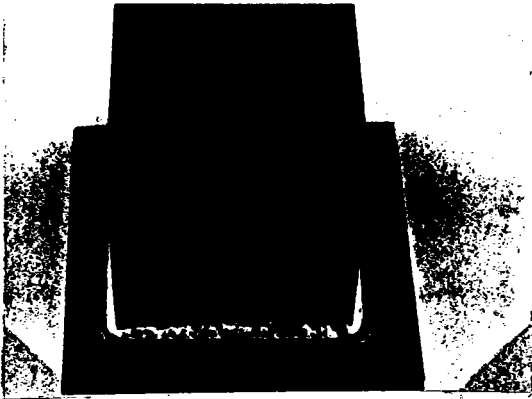
### PLANCHE 37

Examen visuel des différents couples céramique / métal brasés.

Couple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$  pôle central  
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 60

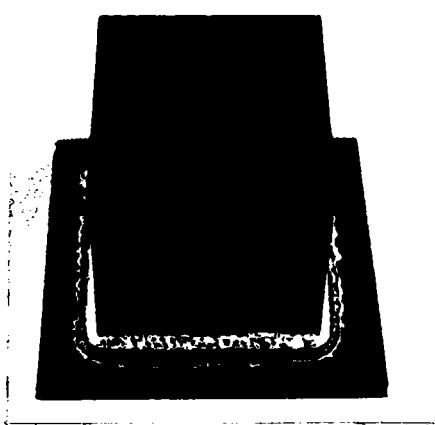
G = 3



Couple  $\text{SiC}/\text{Ti}$  pôle central  
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 61

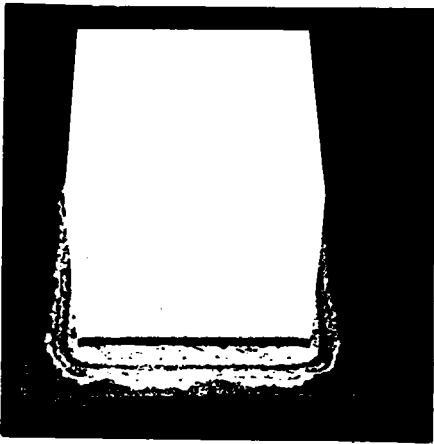
G = 3



Couple  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  pôle central  
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 62

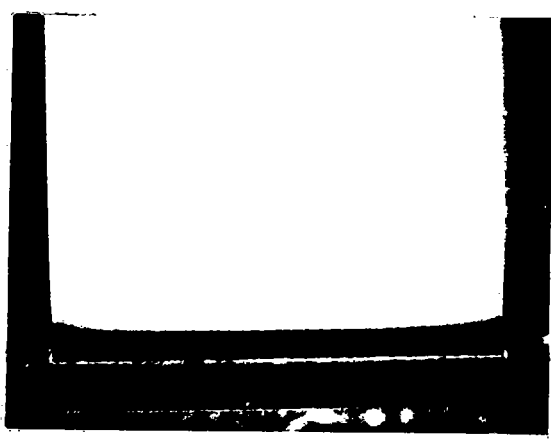
G = 3



Couple  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  pôle central  
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 63

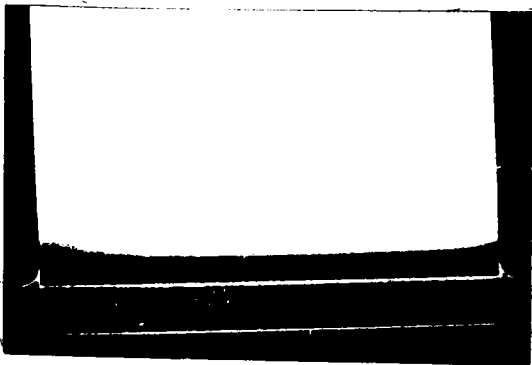
G = 5,5



Couple  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  pôle transversal  
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 64

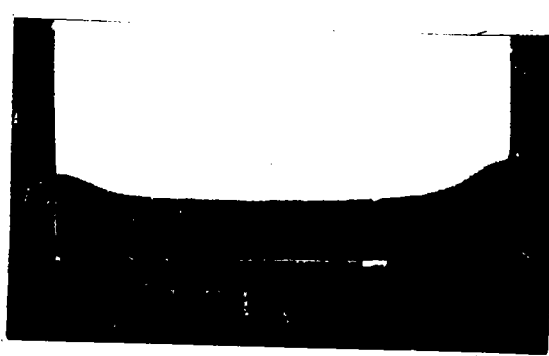
G = 5,5



Couple  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  pôle transversal  
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 65

G = 5,5



### PLANCHE 38

Examens macroscopiques des liaisons brasées.



Couple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Z30C13}$   
 métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 66

G = 50

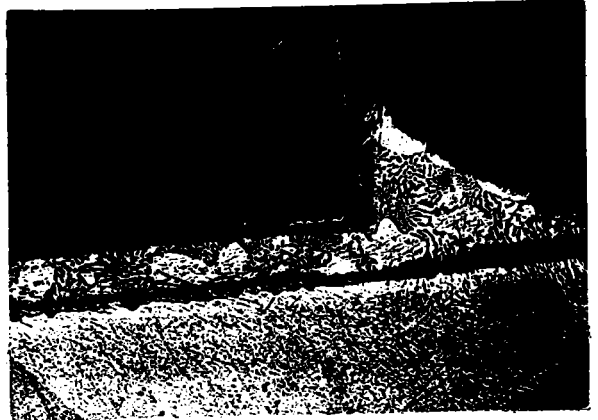


Réactif d'attaque de l'acier  
 Marble : HCl 50 % +  $\text{CuSO}_4$  100g . l-1

Couple  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  pôle transversal  
 métal d'apport : Ag-Cu-Ti 1,6 %

N° 67

G = 100



Couple  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  pôle transversal  
 métal d'apport : Ag-Cu-Ti 1,66 %

Couple zircaloy 2  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$   
 pôle central  
 métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N°68

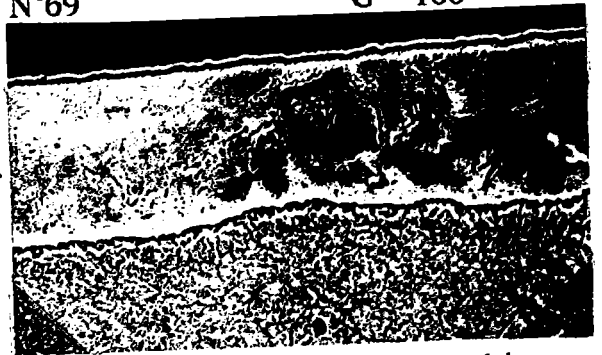
G = 200



Couple zirconium pôle transversal /  
 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$   
 métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N°69

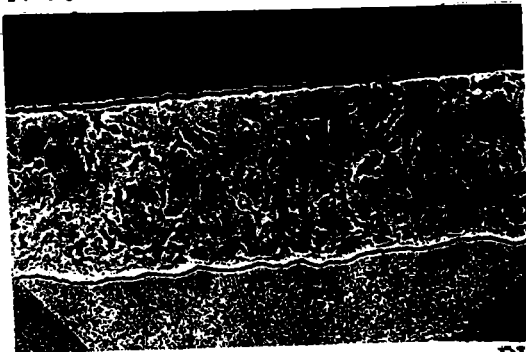
G = 100



Couple zircaloy 2 pôle transversal /  
 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$   
 métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N°70

G = 100



N°71

G = 50



PLANCHE 39

Examens micrographiques des joints brasés.

Couple Zircaloy 2 pôle central/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 72

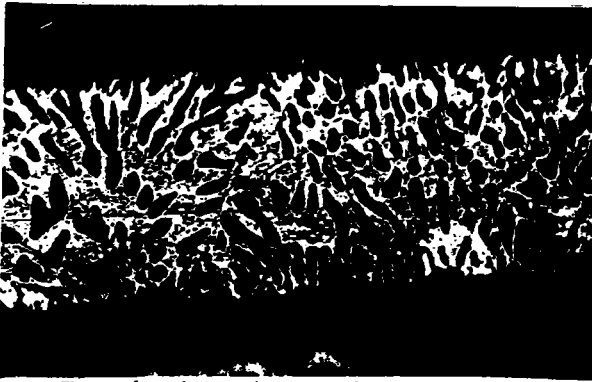
G = 500



Couple titane pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 1,66 %

N° 74

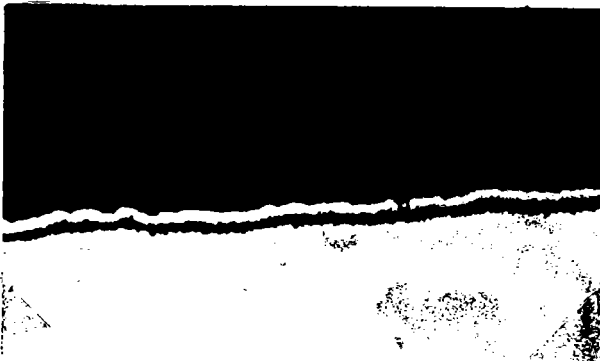
G = 500



Couple zirconium pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N°76

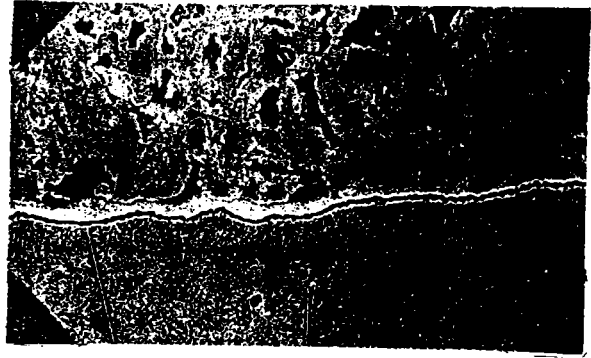
G = 500



Couple zirconium pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 73

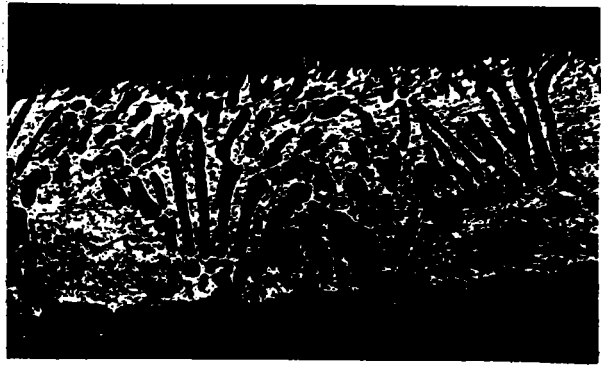
G = 500



Couple titane pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 1,66 %

N°75

G = 500



Couple zircaloy 2 pôle central/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N°77

G = 100



## PLANCHE 40

Examens micrographiques des joints brasés.

Couple Zircaloy 2 pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 78

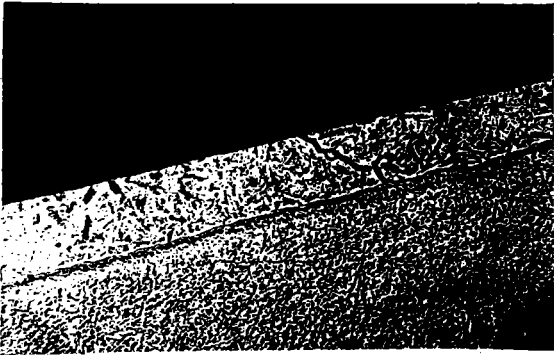
G = 200



Couple zircaloy 2 pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 80

G = 500



Couple zirconium pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 82

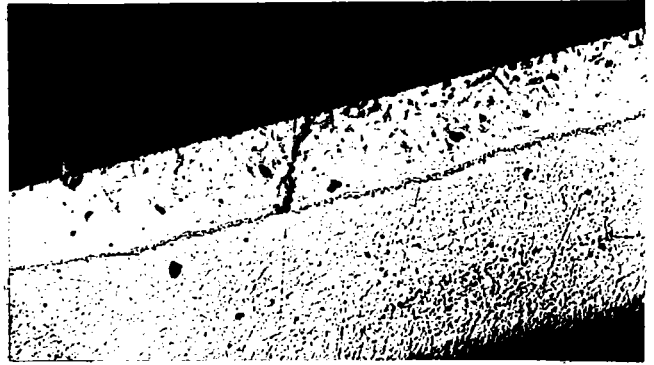
G = 200



Couple zircaloy 2 pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 79

G = 50



Couple zircaloy 2 pôle central/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 81

G = 50



Couple zircaloy 2 pôle central/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$   
métal d'apport : Ag-Cu-Ti 4,5 %

N° 83

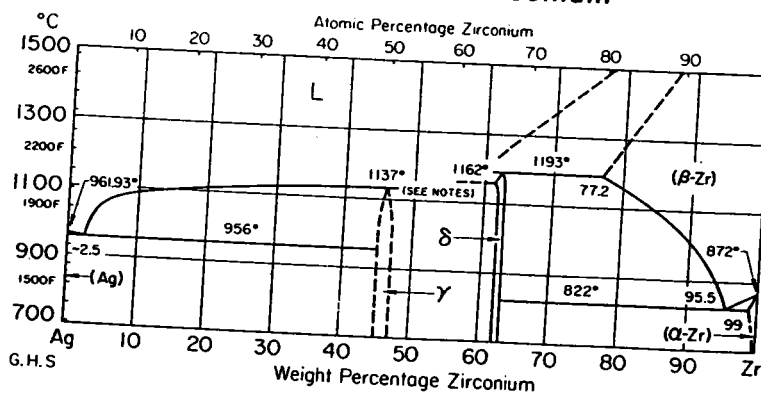
G = 500



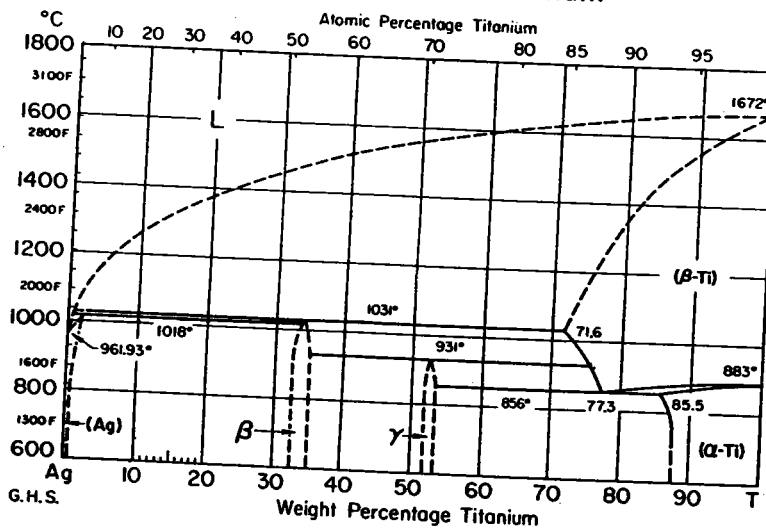
### PLANCHE 41

Examens micrographiques des joints brasés.

### Ag-Zr Silver-Zirconium



### Ag-Ti Silver-Titanium



## PLANCHE 42

Diagrammes d'équilibre de phases Ag - Zr et Ag - Ti.

### Cu-Ti Copper-Titanium

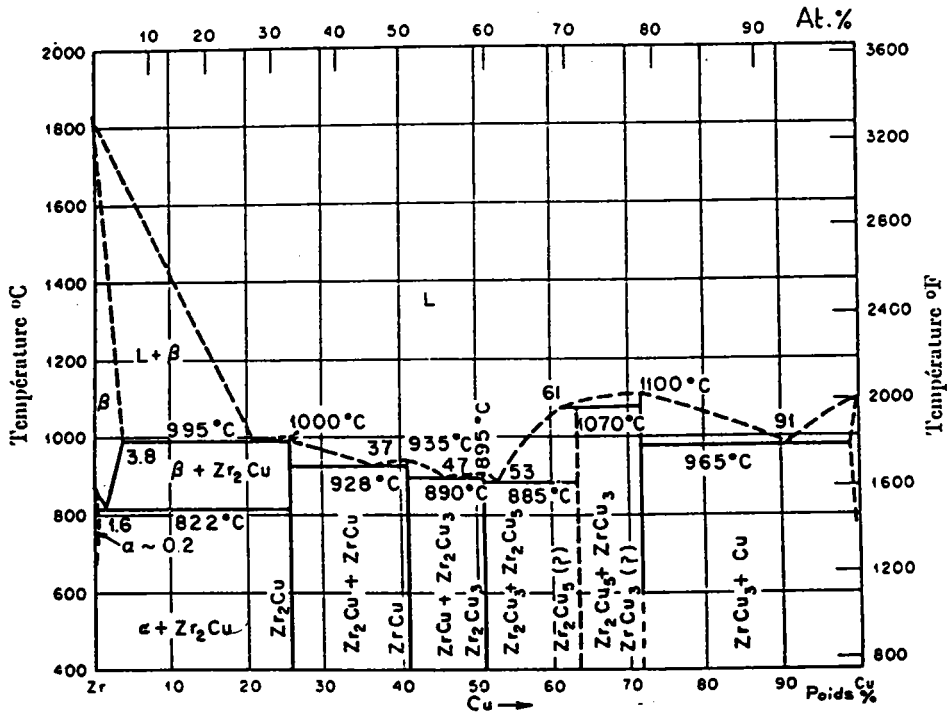
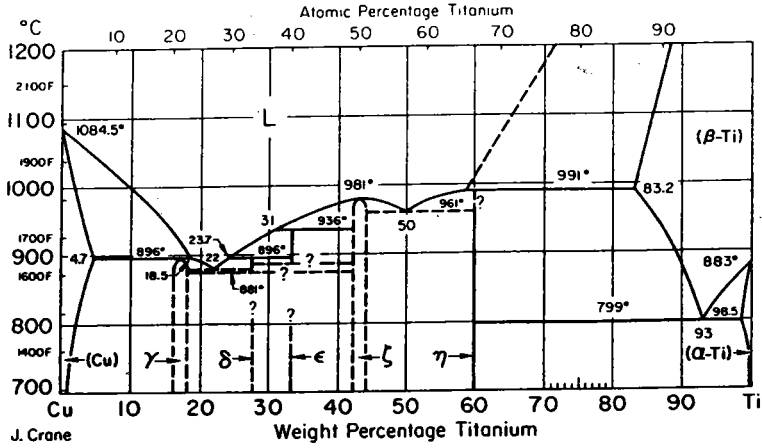


FIG. 63. — Diagramme d'état Zr-Cu.

## PLANCHE 43

Diagrammes d'équilibre de phases Cu - Ti et Cu - Zr.

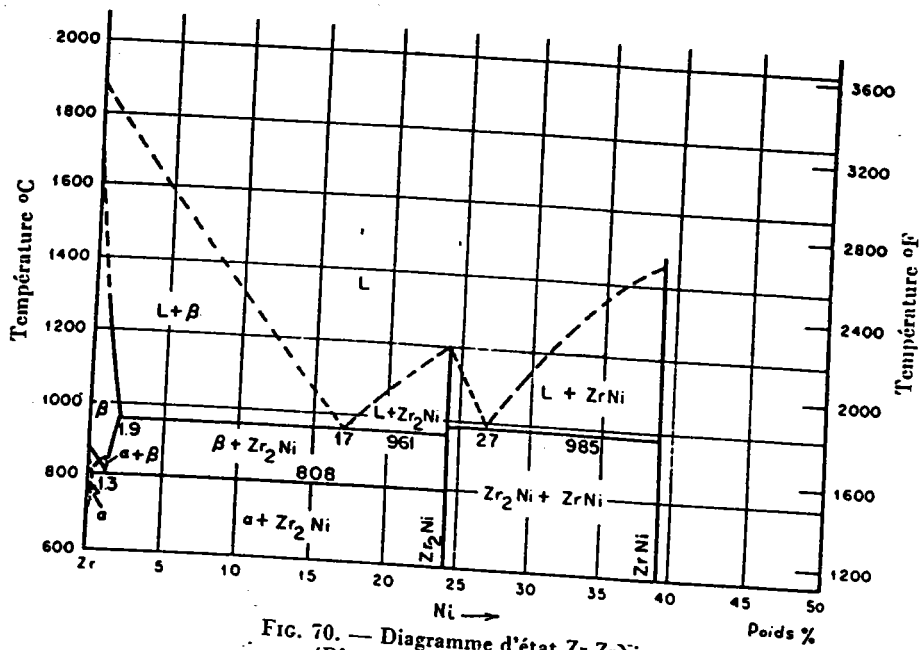
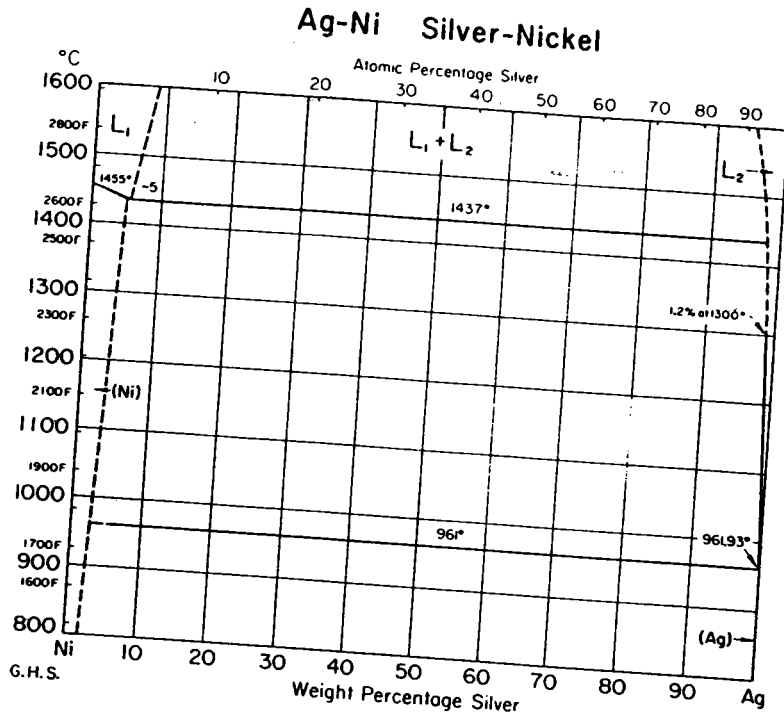


FIG. 70. — Diagramme d'état Zr-ZrNi.  
(D'après E.T. HAYES et al.).

## PLANCHE 44

Diagrammes d'équilibre de phases Ag - Ni et Zr - Ni.

Couple Acier XC18/Ag-Cu-Ti 1,66 %/  
ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
sans attaque micrographique

N° 84

G = 500



Couple Acier XC18/Ag-Cu-Ti 1,66 %/  
Zircon+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
attaque nital 3 %

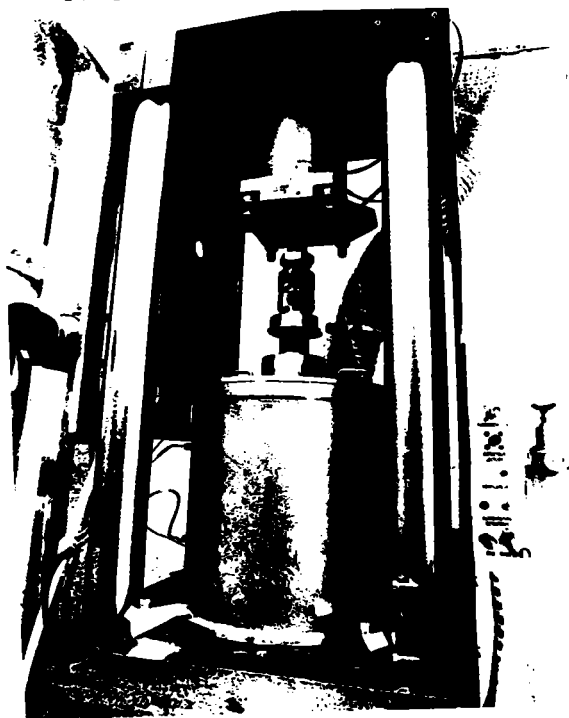
N° 85

G = 500



Substrat Fe-Ni-Co

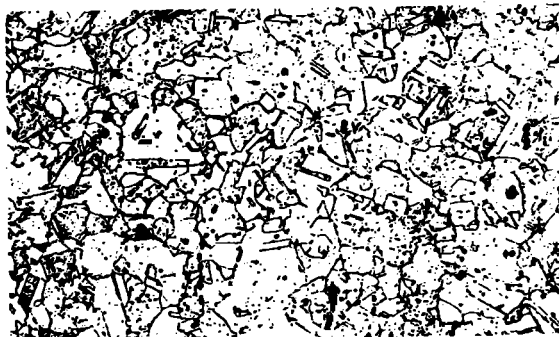
N° 86



Four presse pour thermocompression

N° 87

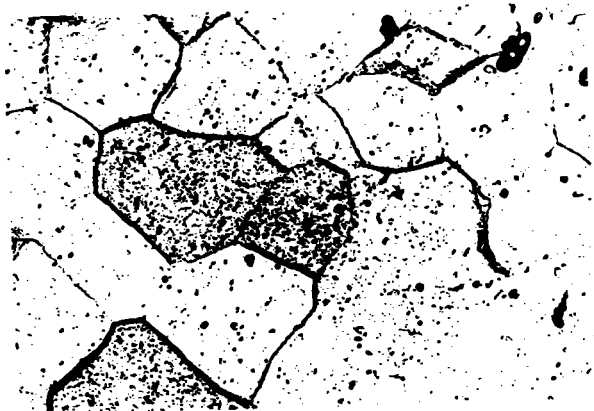
G = 200



Joint aluminium A5  
Circulaire à section hexagonale

N° 88

G = 200



Solution solide  $\alpha$ , Ig = 4-5

## PLANCHE 45

Examens micrographiques des joints brasés  
et thermocompressés - presse de thermocompression.

Caractéristiques	Etat de surface	Valeur mesurée
Rupture en cisaillement ( $\sigma_T$ )	douci	65 MPa $\sigma = \pm 15$
Rupture en cisaillement ( $\sigma_T$ )	éclairci	135 MPa $\sigma = \pm 26$
Compression ( $\sigma_C$ )	éclairci	614 MPa $\sigma = \pm 14$
Flexion trois points ( $\sigma_B$ )	douci	157 MPa $\sigma = \pm 21$
Module de YOUNG (E)		91 GPa
Coefficient de POISSON ( $\mu$ )		0,245
Dureté (HK6N)	éclairci	5360 MPa $\sigma = \pm 22$
Coefficient de dilatation linéaire ( $10^{-7} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ )		
220°C		- 3,5
320°C		- 2,5
420°C		- 2
520°C		- 1,7
620°C		- 1,8
720°C		- 0,8
820°C		+ 5,5
920°C		+12,6

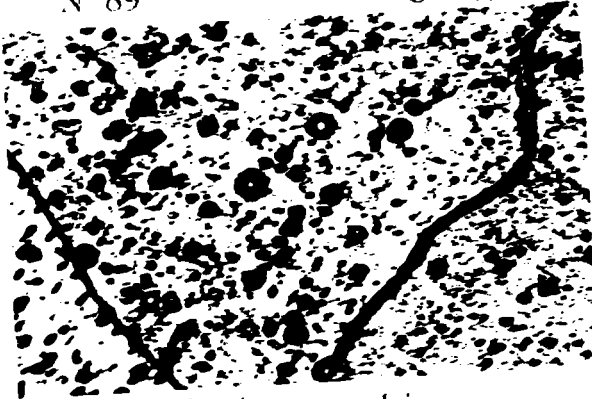
### PLANCHE 46

Caractéristiques physiques de la vitrocéramique /169/.



N° 89

G = 400



Décohésion intergranulaire  
aluminium A5 - Essai de traction  
à 570°C

N° 90

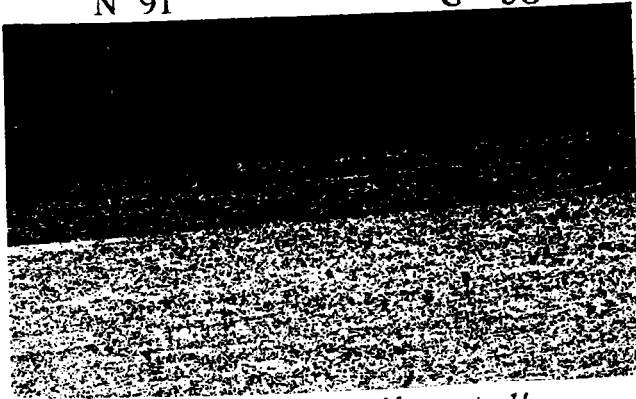
G = 5



Couple titane pôle transversal /  
vitrocéramique (thermocpression)

N° 91

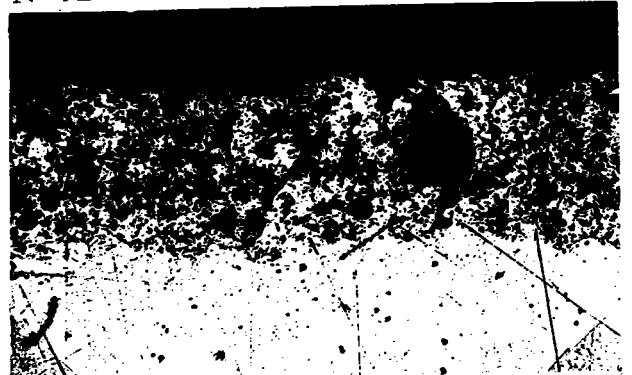
G = 50



Couple zirconium pôle central/  
vitrocéramique (thermocpression)

N° 92

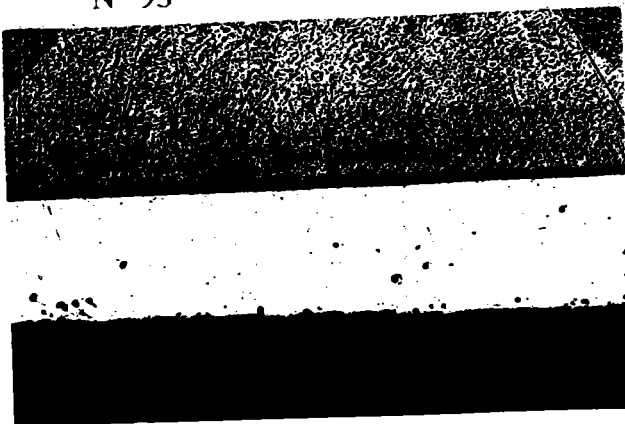
G = 200



Couple zircaloy pôle transversal/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$  (thermocpression)

N° 93

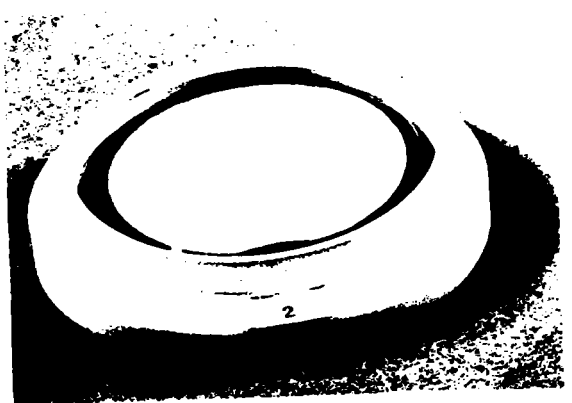
G = 100



Couple zirconium pôle central/  
 $ZrO_2+Al_2O_3$  (thermocpression)

N° 94

G = 1



Couple  $Al_2O_3$ /quartz  
(thermocpression)

## PLANCHE 47

Examens micrographiques et macrographies des liaisons  
réalisées par thermocompression.

Couple	Nature du joint et géométrie	$F_D$ N	$T_D$ (°C)	$\sigma_D$ (MPa)	Palier $T_D$ sous $\sigma_D$ (min)	h (mm)	b (mm)	b/h	$S_L$ (mm <sup>2</sup> )	A %	Examen visuel
Titane PC/ vitrocéramique	A9-Torique deux joints concentriques	3580	520	45,6	43	0,21	3,2	15,2	78,5	79	RAS
Titane PC/ vitrocéramique	A9-Torique deux joints concentriques	3700	520	47	30	0,18	3,5	19,4	78,5	82	RAS fig. 86 - pl. 48
Zircaloy PT/ vitrocéramique	A9-Torique deux joints concentriques	3500	520	44,6	30	0,22	3,2	14,5	78,5	78	RAS
Zircaloy PC/ vitrocéramique	A9-Torique deux joints concentriques	3520	520	44,8	30	0,22	3,2	14,5	78,5	78	RAS
Zr PC/ vitrocéramique	A9-Torique deux joints concentriques	3500	520	44,6	30	0,20	3,5	17,5	78,5	80	RAS fig. 87 - pl. 48
Zr PT/ vitrocéramique	A9-Torique deux joints concentriques	3680	520	46,9	30	0,18	3,5	19,4	78,5	82	RAS

TABLEAU XXII.

$F_D$  : force de déformation du joint.

$T_D$  : température de déformation du joint.

$S_L$  : surface de liaison apparente.

$\sigma_D$  : contrainte de déformation du joint.

\* : liaisons effectuées sous vide :  $P = 4 \cdot 10^{-5}$  mbar.

PLANCHE 48

Paramètre de thermocompression  
pour les couples vitrocéramique " Zérodur " / titane ou zirconium ou zircaloy.

Couple	Nature du joint et géométrie	$F_D$ (N)	$T_D$ (°C)	$\sigma_D$ (MPa)	Palier à $T_D$ sous $\sigma_D$ (min)	h (mm)	b (mm)	b/h	$S_L$ (mm <sup>2</sup> )	A %	examen visuel
Titane PC/ ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A9-Torique deux joints concentriques	5200	520	66	30	0,18	3,5	19,4	78,5	77,5	RAS liaison réalisée
Titane PT/ ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A9-Torique deux joints concentriques	5100	520	65	30	0,18	3,5	19,4	78,5	77,5	RAS
Zircaloy PT/ ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A9-Torique deux joints concentriques	5100	515	65	30	0,18	3,5	19,4	78,5	77,5	RAS fig. 88 - pl. 48
Zircaloy PC/ ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A9-Torique deux joints concentriques	5100	515	65	30	0,18	3,5	19,4	78,5	77,5	RAS
Zirconium PC/ ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A9-Torique deux joints concentriques	5100	515	65	30	0,18	3,5	19,4	78,5	77,5	RAS fig. 89 - pl. 48
Zirconium PT/ ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A9-Torique deux joints concentriques	5100	515	65	30	0,18	3,5	19,4	78,5	77,5	RAS

TABLEAU XXIII.

PLANCHE 49

Paramètre de thermocompression  
pour les couples zircone + alumine / titane ou zirconium ou zircaloy.

Couple	Nature du joint et géométrie	$F_D$ (N)	$T_D$ (°C)	$\sigma_D$ (MPa)	Palier à $T_D$ sous $\sigma_D$ (min)	h (mm)	b (mm)	b/h	$S_L$ (mm <sup>2</sup> )	A %	Examen visuel
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / quartz	A9-Torique Dm = 34 mm	13200	515	31 ~	30	0,15	5,2	34,9	555	85	RAS liaison réalisée fig. 90 - pl 48
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /6061	A9-Torique Dm = 20 mm	13200	460 - 480	53 ~	15	0,18	4	22,2	250	82	RAS
Vitrocéramique / Fe-Ni-Co	A5-Circulaire à section hexagonale Dm = 25 mm	14160	520	60	30	0,10	3	30	236	90	Dispersion des résultats liaison réalisée rupture différenc

\* La largeur du joint est limitée par la géométrie du substrat en vitrocéramique (largeur de contact 3 mm). Liaison réalisée sous atmosphère réductrice (N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 90 - 10).

## PLANCHE 51

Paramètres de thermocompression  
des couples Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / quartz, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / alliage 6061,  
vitrocéramique " zérodur " / Fe - Ni - Co.

N° 95



Couple Fe-Ni-Co/zérodur

N° 96

G = 50



Couple titane pôle T/vitrocéramique

N° 97

G = 100



titane pôle T/vitrocéramique

N° 98

G = 100



zirconium pôle central/zérodur

N° 99

G = 200



zircaloy pôle central/vitrocéramique

N° 100

G = 500



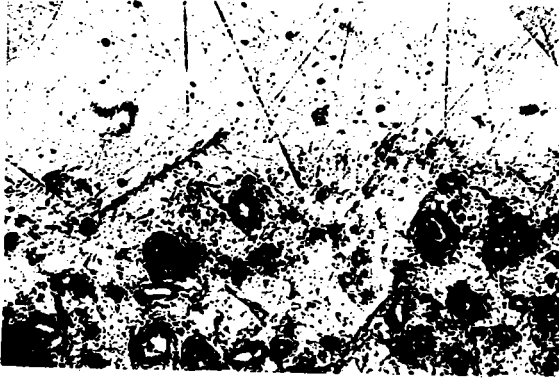
zircaloy pôle central/  
zirconium + alumine - interface  
 $ZrO_2 + Al_2O_3$  / aluminium

PLANCHE 52

Examens macrographiques et métallographiques  
des liaisons réalisées par thermocompression.

N° 101

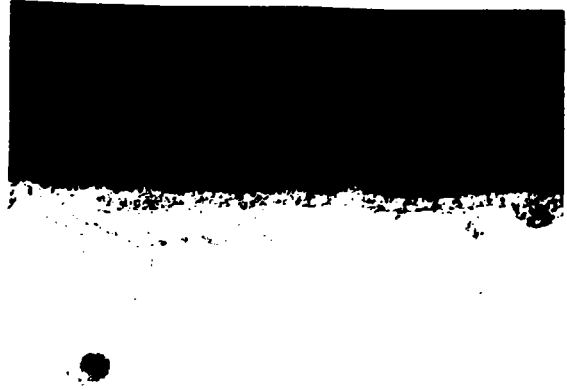
G = 500



Couple zircaloy pôle central/  
zirconium + alumine - interface  
zircaloy/aluminium

N° 102

G = 500



Couple zirconium pôle central/  
zirconium + alumine - interface  
 $ZrO_2 + Al_2O_3$

N° 103

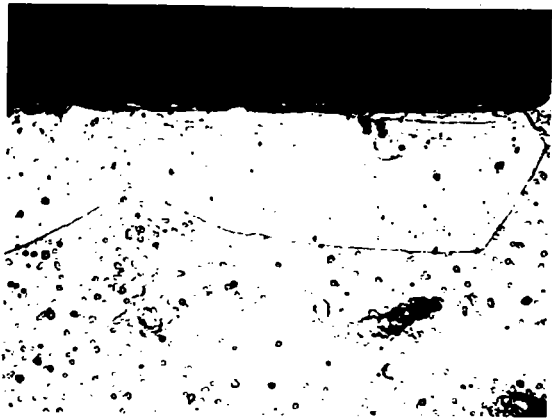
G = 200



Couple zircaloy pôle T  
vitrocéramique - interface  
vitrocéramique / aluminium

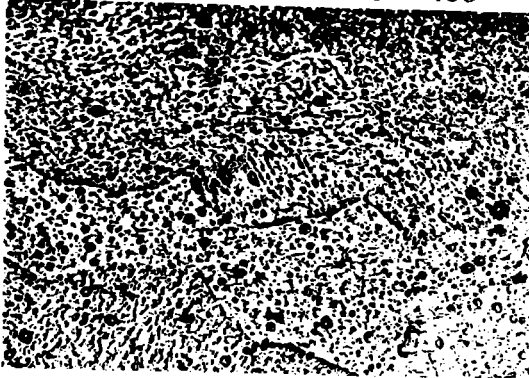
N° 104

G = 300



N° 105

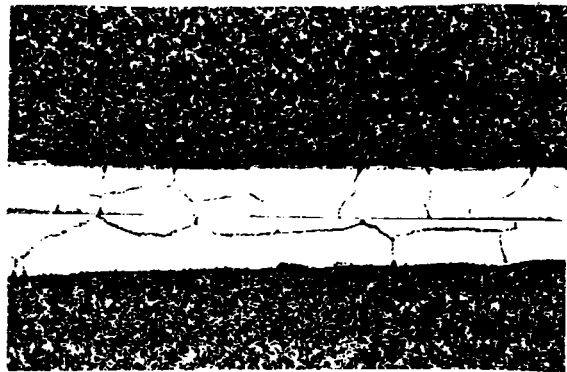
G = 400



aluminium A9

N° 106

G = 100



Couple Ti/SiC : attaque HF 10 %  
aluminium - silicium 1 %

### PLANCHE 53

Examens micrographiques des liaisons thermocompressées.

## CHAPITRE V

ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE  
DES CERAMIQUES ET DES ASSEMBLAGES  
CERAMIQUE – ALLIAGE METALLIQUE.

## V - ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES CERAMIQUES ET DES ASSEMBLAGES CERAMIQUE - ALLIAGE METALLIQUE.

### V.1. Introduction.

Les céramiques présentent une loi de comportement mécanique statique purement élastique jusqu'à des valeurs de température très élevées à partir desquelles des mécanismes de fluage peuvent apparaître (glissement aux joints de grains, interaction de la phase vitreuse intergranulaire /196/, écoulement visqueux newtonien). De ce fait les céramiques, verres, vitrocéramiques sont des matériaux fragiles ( $K_{IC}$  faible). Ceci est lié d'une part à la nature des liaisons chimiques qui assurent la cohésion de ces solides et d'autre part au mode d'élaboration des céramiques. En effet, elles sont mises en oeuvre par les techniques de la métallurgie des poudres (formation d'un cru et frittage). Elles présentent donc une certaine distribution de défauts en volume et en surface. De ce fait, la caractérisation mécanique de ces matériaux est abordée statistiquement (loi de WEIBULL), car il existe une dispersion très importante des caractéristiques mécaniques qui peut atteindre 100 % de la valeur moyenne de la contrainte de rupture en fonction de la géométrie, de la dimension et distribution des défauts. Les céramiques présentent des porosités ouvertes (porosités qui communiquent entre elles) ou fermées (porosités qui ne présentent pas de communication avec d'autres porosités) qui vont influencer les caractéristiques mécaniques (chocs thermiques...) la valeur du module de YOUNG (celui - ci diminue lorsque le taux de porosités totales contenues dans la céramique augmente /197/, la loi de comportement dynamique de ces matériaux.

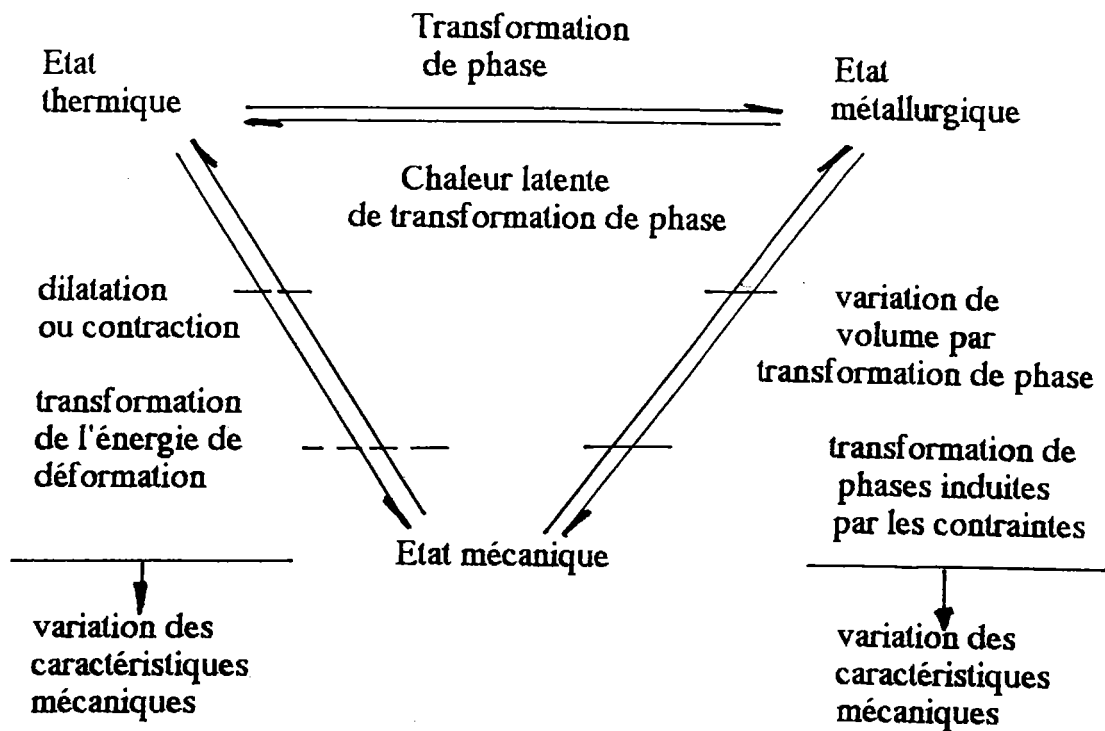
L'atmosphère d'environnement, en présence de contraintes résiduelles, peut générer une fissuration sous critique par mécanismes de fissuration sous contrainte.

Les contraintes résiduelles peuvent avoir plusieurs origines :

- Effets thermiques (dilatation des matériaux).
- Métallurgiques (transformation de phase).
- Mécaniques (mise en forme, application d'une contrainte, usinage...).

Ces causes étant interdépendantes.





Le critère de fissuration de la céramique ( $K_{IC}$ ) est lié à la dimension de défaut critique ( $a_c$ ). En effet, l'initiation d'une fissure s'effectue toujours à partir du défaut de plus grande dimension (modélisation du lien le plus faible). De ce fait la contrainte de rupture des céramiques est directement reliée à sa compacité et densification. Nous présentons l'évolution de la contrainte de rupture d'une céramique ayant un facteur d'intensité de contrainte ( $K_{IC} = 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) en fonction de la dimension des défauts.

$$K_{IC} = \sigma_c y \sqrt{a_c} \quad (287)$$

$y = \sqrt{\pi}$  pour un défaut de géométrie semi - elliptique.

a (mm)	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1
$\sigma_R$ (MPa)	714	226	72

La résistance mécanique des assemblages céramo - métalliques va être liée aux caractéristiques mécaniques initiales et aux modifications de structure ou de composition chimique de la céramique à l'interface de liaison, aux évolutions structurales et de composition chimique du métal de base, aux caractéristiques mécaniques et à la loi de comportement mécanique du joint brasé ou thermocompressé.

La contraction différentielle des matériaux utilisés, lors de la réalisation des liaisons entre une céramique et un alliage métallique, génère des contraintes résiduelles à l'interface de l'assemblage et dans la céramique. Ceci peut engendrer une rupture différée initiée à l'interface de liaison ou dans la céramique à partir de défauts de surface ou de volume et limiter la résistance aux chocs thermiques, à la fatigue thermique et thermomécanique.

Le principal problème posé d'un point de vue mécanique pour la durée de vie des assemblages céramique / métal est la résistance aux chocs thermiques, cycles thermiques, fissuration sous - critique. Il est donc nécessaire d'analyser le comportement thermique des liaisons, l'influence de l'état mécanique des surfaces sur la fissuration des jonctions céramique / métal et sur les paramètres de fissuration des céramiques.

## V.2. Comportement thermique et mécanique des liaisons céramo / métalliques.

Compte - tenu que les matériaux céramiques, verres, vitrocéramiques présentent un comportement mécanique purement élastique, la création de nouvelles surfaces par fissuration est le seul mécanisme permettant la dissipation d'énergie élastique susceptible de se libérer lors d'une sollicitation mécanique ou thermomécanique (cycle thermique, chocs thermiques, fatigue thermomécanique...).

Le passage d'un assemblage d'une température de référence ( $T_R$ ) à la température finale ( $T_f$ ) constitue un choc thermique. Si  $T_R > T_f$ , le choc thermique est dit " descendant " (refroidissement). La partie périphérique de la pièce est alors sollicitée par des contraintes en traction et le coeur en compression (figure n° 64).

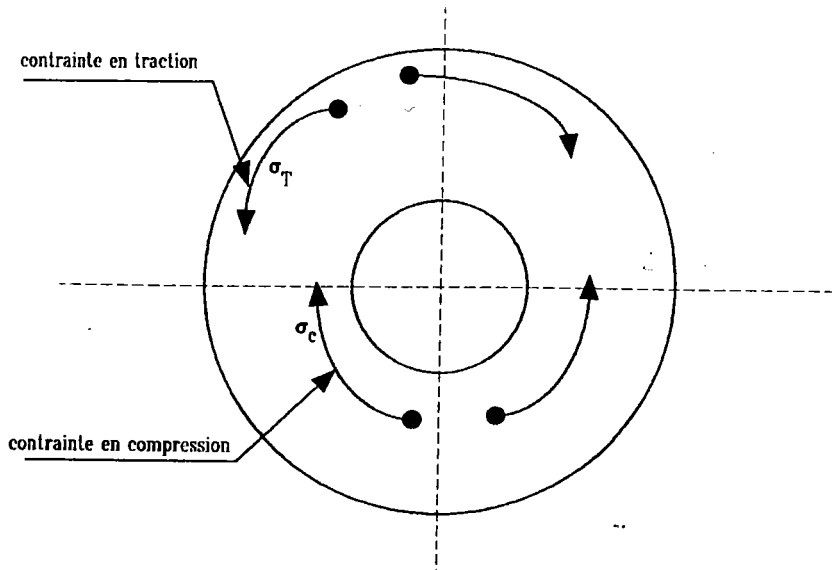


FIGURE 64

Schéma de la nature des contraintes générées par le choc thermique descendant en périphérie et à coeur d'une éprouvette cylindrique en céramique.

Si  $T_R < T_f$ , le choc thermique est dit "ascendant" (chauffage). Le coeur de la pièce est alors soumis à une sollicitation mécanique de traction et la périphérie à des contraintes de compression (figure n° 65).

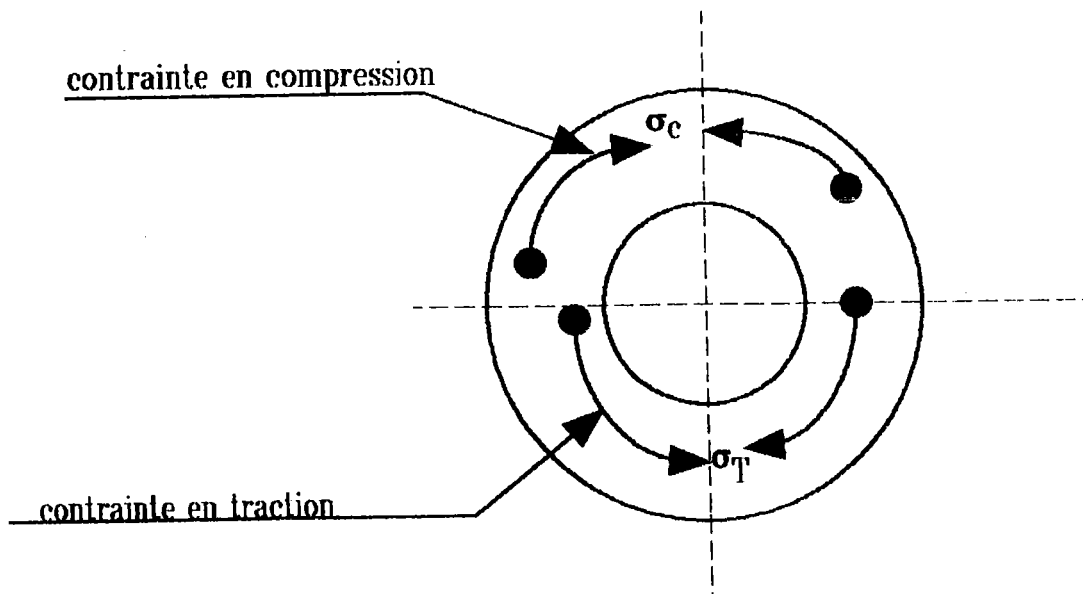


FIGURE 65

Schéma de la nature des contraintes générées par choc thermique ascendant pour une éprouvette cylindrique.

Dans le cas où l'énergie élastique associée au choc thermique est insuffisante pour conduire à la fissuration macroscopique instantanée, une succession de chocs peut aboutir à cette fissuration (fatigue thermique). Le critère thermoélastique de résistance aux chocs thermiques prend en compte la propagation de microfissures préexistantes, vers un réseau de fissures macroscopiques, lorsque la contrainte thermique maximale devient supérieure localement à la contrainte moyenne de rupture du matériau. L'écart critique de température à partir duquel la fissuration du matériau céramique, ou de l'interface céramique / joint s'effectuera est donné par la relation de KINGERY.

$$\Delta T_C = \frac{\sigma_R (1 - \mu)}{E \alpha} f^{-1}(\beta) \quad (288)$$

De ce fait, l'écart thermique  $\Delta T_C$  admissible par les assemblages céramo / métalliques, effectués par brasage ou thermocompression, en cyclage thermique est lié à la contrainte de rupture de la liaison /198/.

- $\sigma_R$  : contrainte de rupture de la céramique ou de l'assemblage céramique/ métal, si la rupture se produit dans la céramique.
- $\mu$  : coefficient de POISSON de la céramique.
- $E$  : module de YOUNG de la céramique.
- $\alpha$  : coefficient moyen de dilatation de la céramique.
- $f(\beta)$  : fonction de BIOT.

Toutefois la contrainte thermique maximale ( $\sigma_{th}$ ) ne se développe pas instantanément, elle ne peut atteindre qu'une fraction de sa valeur nominale dans la mesure où il existe un gradient thermique dirigé de la surface vers le centre de la pièce (la température en surface est une fonction continue du temps).

$$\sigma_{th} \text{ réelle} = \Psi \sigma_{th} \text{ nominale} /199/. \quad (289)$$

$\Psi$  est une fonction du temps et de l'importance du choc thermique ( $0 \leq \Psi \leq 1$ ) qui s'exprime par son nombre de BIOT ( $\beta$ ).

$$\beta = D \frac{h}{k} \quad (290)$$

- $D$  : dimension moyenne de l'échantillon.
- $h$  : coefficient d'échange thermique superficiel.
- $k$  : conductivité thermique de la céramique.

L'expression de KINGERY définit la condition limite d'un choc thermique extrêmement sévère ( $\beta = \infty$ ). Le paramètre de résistance thermique  $R$ , qui est une caractéristique intrinsèque du matériau, est fonction de la géométrie de l'éprouvette.

Pour une plaque et un cylindre infinis :

$$R = \frac{\sigma_R (1 - \mu)}{E\alpha} f^{-1}(\beta) \quad (291)$$

Pour un disque mince :

$$R = \frac{\sigma_R (1 - 2\mu)}{E\alpha (1 - \mu)} f^{-1}(\beta) \quad (292)$$

Lorsque les chocs thermiques sont durs ( $\beta$  élevé); la valeur réelle de l'écart de température est donnée par la relation :

$$\Delta T_c = \Psi^{-1} R \quad (293)$$

Le paramètre  $R$  détermine la valeur du gradient thermique pour laquelle la céramique peut résister au choc thermique. Si le choc thermique est faible, le second paramètre de résistance aux chocs thermiques est utilisé.

$$R' = k R \quad (294)$$

$k$  : conductibilité thermique de la céramique.

$$\Delta T_c = R' \frac{k}{h} \quad (295)$$

$$k = \frac{1}{AD}$$

$A$  : coefficient de proportionnalité  $\left(\frac{\Psi}{\beta}\right) = A \beta$ .

$D$  : dimension moyenne de l'échantillon.

Le choc thermique génère des contraintes internes dans l'éprouvette (contraintes résiduelles issues de la différence de caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux ( $E_c \alpha_c \neq E_m \alpha_m$ )). Si on considère que l'écart de température  $\Delta T$  est homogène dans toute la pièce, l'état de contrainte thermique est triaxial. Le niveau macroscopique des contraintes résiduelles générées dans la céramique est donné par la relation :

$$\sigma = \frac{E \alpha \Delta T}{(1 - \mu)} f(\beta) \quad (296)$$

L'énergie dissipée pour propager la fissure est issue uniquement des contraintes internes incluses dans l'éprouvette soumise au choc thermique.

Si on considère l'aspect énergétique [200], l'énergie totale de rupture s'exprime :

$$W_R = 2 \Pi N l^2 G \quad (297)$$

$G$  : énergie de la création de surface.

$N$  : densité des microfissures par unité de volume.

$l$  : rayon de la fissure.

L'énergie élastique totale :

$$W_e = \frac{3 E_0 (\bar{\alpha} \Delta T)^2}{2 (1 - 2\nu)} \left[ 1 + \frac{16 (1 - \nu^2) N l^3}{9 (1 - 2\nu)} \right]^{-1} \quad (298)$$

$E_0$  : module de YOUNG de la céramique avant fissuration.

L'énergie totale est donnée par la relation :

$$W_t = W_e + W_R \quad (299)$$

Si  $\frac{dW_t}{dl} > 0$ , les fissures deviennent stables, pour  $\frac{dW_t}{dl} < 0$ , les fissures se propagent de façon instable (fissuration brutale).

La valeur critique de l'écart de température  $\Delta T_c$  correspond à la condition :

$$\frac{dW}{dt} = 0 \quad (\text{fissures en équilibre})$$

$$\Delta T_c = \left[ \frac{G (1 - 2\nu)^2}{2 E_0 \alpha^2 (1 - \nu^2)} \right]^{1/2} \left[ 1 + \frac{16 (1 - \nu^2) N l^3}{9 (1 - 2\nu)} \right]^{-1/2} \quad (300)$$

Les petites fissures se propagent très rapidement. La longueur finale de fissure est donnée par l'expression :

$$l_f = \left[ \frac{3 (1 - 2\nu)}{8 (1 - \nu^2) l_0 N} \right]^{1/2} \quad (301)$$

La contrainte de rupture est définie par l'expression :

$$\sigma_R = \left[ \frac{\Pi G E_0}{2 (1 - \nu^2) l_0} \right]^{1/2} \quad (302)$$

$$l_f = \left[ \frac{3 (1 - 2\nu) \sigma_R^2}{4 \Pi N G E_0} \right]^{1/2} \quad (303)$$

Les fissures de grandes dimensions sont pratiquement statiques et  $\Delta T_c$  s'exprime :

$$\Delta T_c = \left[ \frac{128 \Pi G (1 - \mu^2) N^2 l^5}{81 \alpha^2 E} \right]^{1/2} \quad (304)$$

Le paramètre de stabilité de résistance aux chocs thermiques  $R_{st}$  est défini pour  $\beta \gg 1$ .

$$R_{st} = \left( \frac{G}{\alpha^2 E} \right)^{1/2} \quad (305)$$

Les différents paramètres de résistance au choc thermique, utilisés en fonction de la sévérité du choc, et les paramètres de stabilité de la résistance au choc thermique sont présentés tableau XXIV.

Premier paramètre	$R = \frac{\sigma_R (1 - \mu)}{E \alpha}$
Second paramètre	$R' = kR$
Troisième paramètre	$R''' = \frac{E_0}{\sigma_R^2 (1 - 2\mu)}$
Quatrième paramètre	$R'''' = \frac{G E_0}{\sigma_R^2 (1 - \mu)}$
Paramètre de stabilité de la résistance au choc thermique $\beta \gg 1$	$R_{st} = \left( \frac{G}{\alpha^2 E} \right)^{1/2}$
Paramètre de stabilité de la résistance au choc thermique $\beta \leq 1$	$R'_{st} = K R_{st}$

TABLEAU XXIV

Paramètres de résistance aux chocs thermiques /200/.

La fissuration est initiée nécessairement pendant la période du transfert thermique rapide ( $\beta \gg 1$ ). L'auteur GLANDUS montre que la température est supérieure à 100°C lorsque la fissuration se produit. La température de fissuration est donnée par la relation :

$$T_{fiss} = 100 + \delta T \quad (306)$$

$\delta T$  : écart de température ( $T_R$  °C - 100°C).

L'écart critique effectif de température s'exprime :

$$\Delta T_{C \text{ eff.}} = T_C - T_{fiss.} \quad (307)$$

$$\Delta T_{C \text{ eff.}} = T_C - (100 + \delta T) \quad (308)$$

Lorsque ( $\beta < \infty$ ),  $\Delta T_{C \text{ eff.}} > R$

$$\Delta T_{C \text{ eff.}} = \lambda R \quad (\text{avec } \lambda \geq 1) \quad (309)$$

Il est démontré que la température critique de fissuration vérifie la relation /199/.

$$T_C = 100 + \delta T + \lambda R \quad (310)$$

Les paramètres microstructuraux influencent la résistance aux chocs thermiques. L'analyse du comportement thermoélastique du matériau pendant les chocs thermiques permet de prévoir une diminution de  $\Delta T_C$  lorsque la porosité totale de la céramique augmente. Ceci n'est pas toujours vérifié. L'expérience montre que dans certains cas (Al N), la résistance aux chocs thermiques augmente (accroissement  $\Delta T$ ) lorsque le pourcentage total des porosités contenus dans la céramique croît. Ceci est lié au fait qu'il peut exister une différence entre la distribution réelle des porosités et la distribution idéalisée /201/ utilisée pour l'étude des lois analytiques.

La porosité, la dimension et géométrie des grains, les ségrégations chimiques aux joints des grains, la présence de phase vitreuse intergranulaire sont susceptibles de modifier la résistance aux chocs thermiques. Le tableau XXV présente l'influence de la porosité sur la résistance aux chocs thermiques /199/. La dimension des défauts de surface constitués par les joints de grains augmente avec la dimension des grains. La vitesse de croissance des grains diminue lorsque la dimension de ceux - ci augmente. De ce fait, il existe un seuil critique " longueur effective de défaut " à partir duquel la propagation des défauts devient quasi statique /202 - 203/.



% total des porosités	0	5	10	15	20	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	180°K	180°K				135°K
AlN (M.P)	260°K			320°K		
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	240°K		235°K		255°K	

TABLEAU XXV

Influence du % total des porosités  
sur la température critique de fissuration  $\Delta T_c / 199/$ .

D'un point de vue expérimental, la dimension et la géométrie des échantillons doivent être considérées lors de la détermination de  $\Delta T_c$ . La mesure de la propagation de la fissure peut s'effectuer selon différentes techniques /204/.

- Méthode acoustique.

- Ressuage (si la céramique ne présente pas de sensibilité à la corrosion sous contrainte en présence du solvant ou du révélateur utilisé).

- Méthodes ultrasonores.

Le caractère aléatoire de la distribution des porosités dans la céramique, des défauts de surface et de volume, impose de déterminer le paramètre de résistance aux chocs thermiques par analyse statistique de WEIBULL /205/. L'expression empirique de WEIBULL pour le choc thermique est :

$$P = 1 - \exp \left[ - A \left( \frac{\Delta T_c}{\Delta T_0} \right)^m I_{(m)} \Psi^m \beta \right] \quad (311)$$

P : probabilité de rupture par chocs thermiques.

A : surface d'échantillon sous contrainte.

$\Delta T_0$  :  $\frac{E \alpha \sigma_0}{(1 - \mu)}$  (avec  $\sigma_0$  contrainte de seuil présentant une probabilité de rupture de 0,63 pour un volume  $V_0$  égale à l'unité de volume.

m : paramètre de WEIBULL.

$\Psi^m \beta$  : fonction de BIOT.

$$I_{(m)} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{m+1} \theta (\cos^4 \theta + 6 \cos^2 \theta \sin^2 \theta + \sin^4 \theta)^{1/4} d\theta \quad (312)$$

L'analyse de la distribution de  $\Delta T_c$ , pour les essais de flexion quatre points biaxiales, montre que la rupture par chocs thermiques est contrôlée uniquement par une population de défauts de surface. Ceci dépend de la sévérité du choc thermique et du niveau de la contrainte de la céramique.

La contrainte de rupture des couples vitrocéramique / Al / alliage ferro-nickel réalisés par thermocompression varie de 15 à 30 MPa. La rupture se produit systématiquement dans la vitrocéramique, derrière l'interface de liaison, c'est - à - dire selon une ligne isocontrainte du champ de contraintes résiduelles. Celles - ci sont générées lors du refroidissement par contraction différentielle des matériaux du fait de la différence de coefficient de dilatation et de module de YOUNG qui existe entre ceux - ci.

Nous considérons que :

- La vitrocéramique présente une loi de comportement mécanique purement élastique.
- Le métal de base présente une loi de comportement mécanique purement élastique.
- Le joint est élastique dans un intervalle de température donné en fonction de sa loi de comportement mécanique.

En posant l'hypothèse que le gradient thermique dans l'éprouvette est nul, nous évaluons par calcul l'écart critique de température pour une sollicitation en choc thermique descendant en considérant différentes valeurs de contraintes de rupture de l'assemblage thermocompressé vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co.

Deux configurations sont analysées :

1 / *Disque mince.*

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_R (1 - 2 \mu)}{E \alpha (1 - \mu)} \quad (313)$$

2 / *Cylindre infini.*

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_R (1 - \mu)}{E \alpha} \quad (314)$$

Ces courbes théoriques  $\Delta T_c = f(\sigma_R)$  sont consignées planche 54.

	Disque mince	Cylindre infini
Contrainte de rupture de la liaison	$\Delta T_C$ (°C)	$\Delta T_C$ (°C)
$\sigma_R$ (MPa)		
5	74	83
10	148	166
15	223	249
20	297	332
25	371	415
30	445	498
35	520	581

TABLEAU XXVI

$\Delta T_C$  °C en fonction de la valeur de contrainte de rupture.

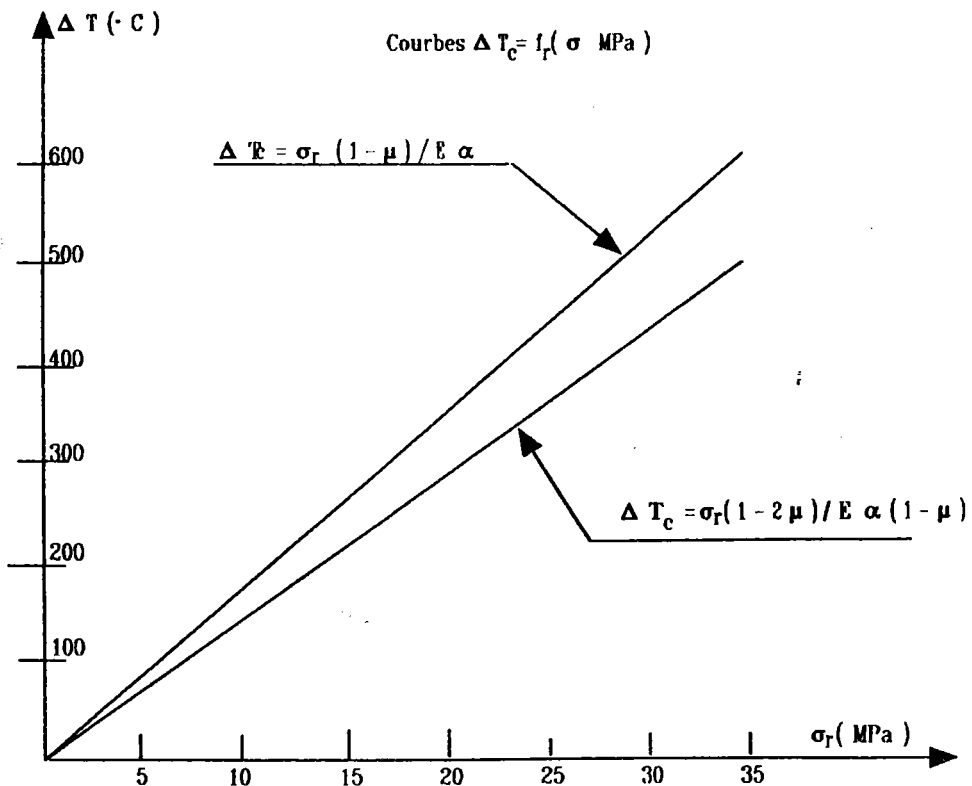


PLANCHE 54

Des essais de chocs et de cyclages thermiques ont été effectués pour le couple vitrocéramique /Al / alliage Fe - Ni - Co. Les éprouvettes sont constituées d'un disque en vitrocéramique de diamètre 20 mm, d'épaisseur 10 mm, comportant un trou de diamètre 4 mm en son centre et d'un disque en alliage Fe - Ni - Co de diamètre 12 mm, d'épaisseur 1 mm. L'épaisseur du joint thermocompressé (A9 - 5N) est de 0,15 mm, la largeur de liaison 4 mm (surface de liaison  $S_L = 100 \text{ mm}^2$ ). Le critère de résistance aux chocs et cyclages thermiques que nous avons choisi est l'évolution de la valeur de débit de fuite à l'hélium de la liaison (mesures effectuées avec un spectromètre de masse quadripolaire par la méthode dite de localisation au jet d'hélium) ou la fissuration de l'assemblage au niveau de la vitrocéramique. Les résultats présentés tableaux XXVII et XXVIII montrent que :

- La vitrocéramique est fissurée sous la liaison, à proximité de la surface d'assemblage, pour un écart thermique  $\Delta T = 305^\circ\text{C}$  consécutif à un choc thermique descendant très sévère.

- L'étanchéité à l'hélium est altérée après un cycle thermique entraînant au refroidissement un écart thermique  $\Delta T = 510^\circ\text{C}$  en fonction de la vitesse de refroidissement. La valeur  $\Delta T = 305^\circ\text{C}$ , pour laquelle il est observé la fissuration de la vitrocéramique, peut s'expliquer par une hétérogénéité des échanges thermiques, l'influence des défauts de surface, la sévérité du choc thermique.

Vitesse de chauffage ( $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Palier thermique ( $^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Vitesse de refroidissement ( $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Valeur de débit de fuite à l'hélium ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
7	300 $^\circ\text{C}$ - 900 min	280	7	$\leq 10^{-11}$
3,5	380 $^\circ\text{C}$ - 480 min	360	3,5	$\leq 10^{-11}$
8	530 $^\circ\text{C}$ - 60 min	510	8	$\leq 10^{-11}$
30	530 $^\circ\text{C}$ - 60 min	510	20	fuite $\leq 10^{-11}$

**TABLEAU XXVII**

**Etanchéité à l'hélium des liaisons en fonction du cycle thermique.**

Température initiale (°C)	Temps de transfert (s)	Température finale (°C)	$\Delta T$ (°C)	Observations
125	30	- 180	305	rupture de la vitrocéramique

TABLEAU XXVIII

Etanchéité à l'hélium des liaisons après choc thermique.

Les essais de cyclage thermique et de choc thermique montrent que la température maximale de cyclage thermique est de 480°C environ, et que la sévérité du choc thermique effectué à 305°C provoque la rupture de la vitrocéramique. Ces résultats peuvent être expliqués par la fragilité initiale de la vitrocéramique et l'influence des contraintes résiduelles sur le facteur d'intensité critique de contrainte.

La résistance aux chocs thermiques est l'une des caractéristiques mécaniques des céramiques et des assemblages céramo - métallique qu'il est souvent nécessaire de connaître en fonction des conditions de sollicitations fonctionnelles. La nature et répartition des contraintes résiduelles, la loi de comportement mécanique du joint thermocompressé et du métal de base, influencent la résistance aux chocs thermiques des liaisons.

Les céramiques sont très peu résistantes aux chocs mécaniques. La sensibilité à la fissuration de ces matériaux, donc des liaisons céramo - métalliques pour ce type de sollicitations mécaniques peut être analysée par la détermination de la ténacité des céramiques ( $K_{IC}$ ) selon une méthode de chargement mécanique dynamique /206 - 207/.

La fragilité intrinsèque des céramiques, verres, vitrocéramiques est très importante ( $K_{IC}$ , 0,7 MPa.m<sup>1/2</sup> pour la vitrocéramique " zérodur " et de 4 à 10 MPa pour les céramiques oxydes et non oxydes). De ce fait, la résistance mécanique et la durée de vie des assemblages céramique / métal dépendent de la nature, niveau et répartition des contraintes résiduelles générées dans la céramique (si l'adhésion est réactive), de la population et distribution des défauts de surface et de volume (volume effectif et surface effective de défauts), des conditions de sollicitations (contraintes statiques et dynamiques, atmosphère...).

Nous avons observé des ruptures différées de liaisons vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co réalisées par thermocompression. Pour une géométrie des

éprouvettes, des conditions de préparation mécanique de la surface de liaison de la vitrocéramique et de cycle thermique d'assemblage constantes, la durée de vie des liaisons varie de 1 minute à 7440 heures (planche 55 - tableau XXIX). La raideur de la vitrocéramique et du substrat métallique est identique pour toutes les éprouvettes (vitrocéramique : cylindre diamètre 20 mm, épaisseur 10 mm, trou central de diamètre 4 mm, substrat métallique : disque de diamètre 12 mm, épaisseur 1 mm). De ce fait, la distribution des contraintes résiduelles est identique pour tous les échantillons. L'effet de celles-ci est analysé en mesurant la déformation du substrat métallique par interférométrie laser.

Etat de surface de liaison de la vitrocéramique	Conditions de pression partielle pendant la thermocompression	Déformation de la vitrocéramique ( $\mu\text{m}$ )	Durée de vie mécanique	
			H	% de liaison
Eclairci Alésage et génératrice brut d'usinage	$\text{PO}_2 > \text{PN}_2 + \text{H}_2$ 90 - 10	0,6	1	5
Eclairci Alésage et génératrice brut d'usinage	$\text{PO}_2 > \text{PN}_2 + \text{H}_2$ 90 - 10	0,5	1 4 24 48 72 144	20 3 3 3 6 3
Eclairci Alésage et génératrice brut d'usinage	$\text{PN}_2 + \text{H}_2 \gg \text{PO}_2$ 90 - 10	0,5	$\leq 1$ minute $\leq 10$ minutes $\leq 1$ 24 144 192 7440	5 5 21 11 5 5 5

TABLEAU XXIX

Pourcentage de rupture des liaisons réalisées par thermocompression pour le couple vitrocéramiques / Al / Fe - Ni - Co en fonction du temps.

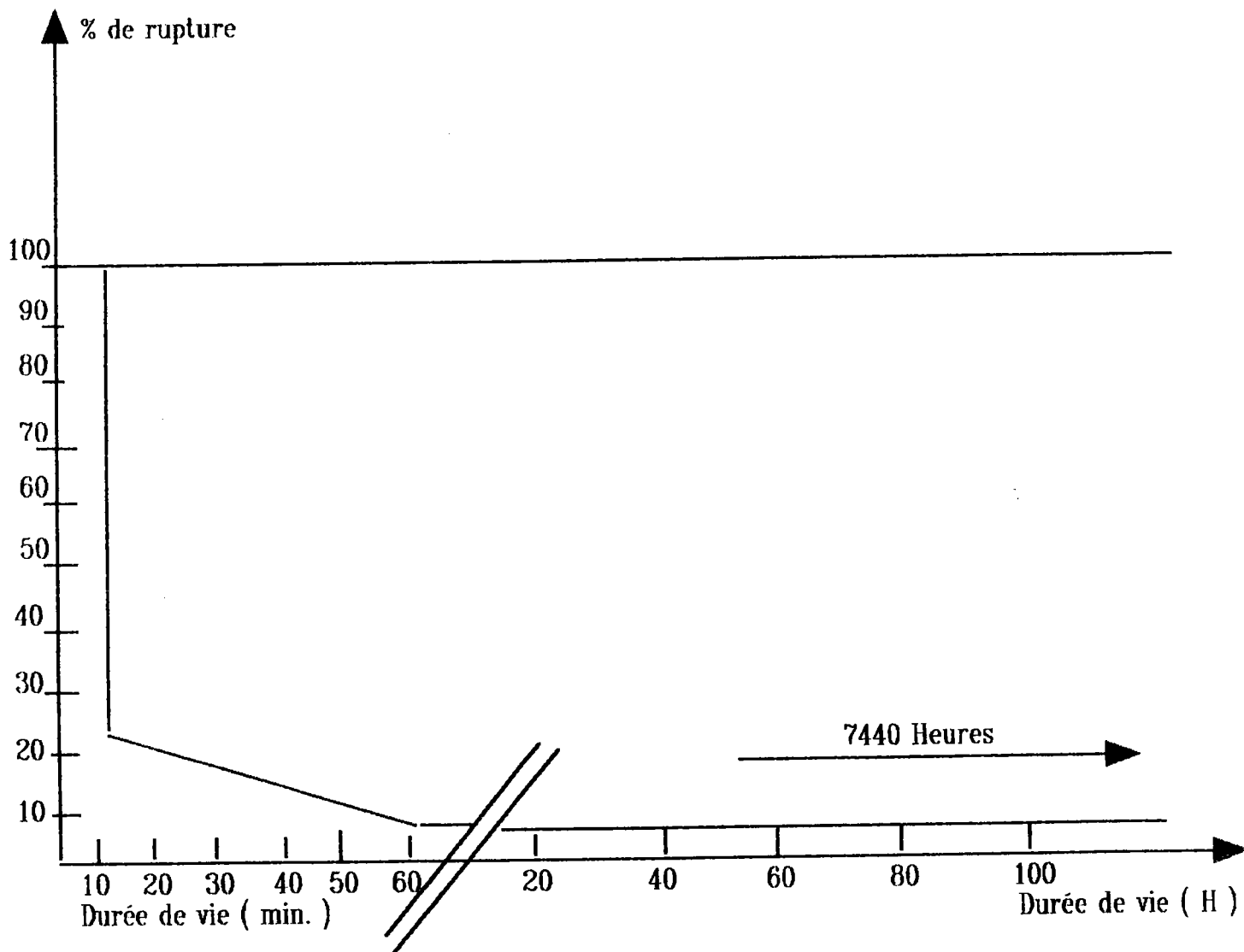


PLANCHE 55

Pourcentage de rupture =  $f [t (H)]$ .

Les résultats obtenus montrent que l'atmosphère utilisée pendant la thermocompression ne paraît avoir d'influence sur la durée de vie des assemblages. Il existe une dispersion importante de celle-ci pour une durée de vie très courte (certaines ruptures se produisent avec émission acoustique lors de la fissuration de la vitrocéramique). Toutefois, l'état de surface de l'alésage du substrat en vitrocéramique présente des défauts de profondeur tout à fait aléatoire (état brut d'usinage diamant). La fissuration se produisant dans la vitrocéramique et étant initiée à partir de défauts d'usinage situés soit au niveau de la génératrice soit dans l'alésage du matériau de base en vitrocéramique, nous attribuons la dispersion de durée de vie des liaisons à l'influence de ces défauts d'usinage (contraintes triaxiales, sollicitation statique en mode de déformation plane) et à l'effet de fatigue statique de la vitrocéramique générée par l'énergie élastique stockée dans la vitrocéramique (effet des contraintes résiduelles).

Nous avons effectué des assemblages identiques à ceux cités précédemment en utilisant un substrat en vitrocéramique pour lequel la surface de liaison présente des dimensions de défauts différentes, les surfaces de la génératrice et de l'alésage sont soit brut d'usinage soit éclairci (l'alésage est percé par ultrasons). Les liaisons réalisées avec un substrat en vitrocéramique présentant une surface de liaison polie, comportant des défauts d'usinage de dimensions de 7  $\mu\text{m}$  environ et des surfaces usinées jusqu'à l'état éclairci (défauts de dimensions 30  $\mu\text{m}$  environ) ont une durée de vie supérieure à 3000 heures (critère de durée de vie : fissuration de la vitrocéramique ou évolution de la valeur de débit de fuite d'hélium pour une valeur  $< 10^{-11} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3 \cdot \text{S}^{-1}$ ). Les résultats sont présentés tableau XXX /208/.

Etat de surface de liaison de la vitrocéramique	Déformation du substrat vitrocéramique ( $\mu\text{m}$ )	Durée de vie mécanique	
		H	%
Eclaircie - Alésage et génératrice brut d'usinage diamant	0,3	$\leq 1$	5
		3	5
		168	5
		240	10
		264	5
		576	5
Polie (défauts $\leq 7 \mu\text{m}$ ) Alésage et génératrice à l'état éclairci Usinage par ultrasons	0,3	3000	100

**TABEAU XXX**

**Durée de vie des liaisons vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co en fonction de l'état de surface de liaison et des conditions d'usinage.**



(Tous les substrats ont subi un traitement thermique de relaxation des contraintes résiduelles générées par l'usinage paragraphe IV.8.2.4.).

La comparaison des différents résultats montre que la présence de défauts de surface, situés soit sur la surface de liaison de la vitrocéramique, soit sur les surfaces sollicitées par le champ de contraintes résiduelles, ont une grande importance sur la durée de vie des liaisons. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une surface de liaison présentant un état poli (dimension de défaut  $\leq 7 \mu\text{m}$ ) et pour des surfaces (alésage, génératrices) éclaircies (défauts de dimension  $\approx 30 \mu\text{m}$ ).

### V.3. Analyse fractographique des assemblages après fissuration sous critique ou essais de caractérisation mécanique.

Ces investigations ont été effectuées dans le but de déterminer l'origine de la fissuration et sa propagation lors d'une rupture différée des couples vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co réalisés par thermocompression et le comportement des assemblages  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Al / alliage aluminium 6061 thermocompressés lors d'une sollicitation mécanique en arrachement (Mode I au niveau de l'interface de liaison).

Les examens sont réalisés par microscopie électronique à balayage ce qui nécessite la métallisation des échantillons (couche Au - Pd de 1500 Å environ déposée par pulvérisation cathodique) /209 - 210/.

Le faciès de rupture des substrats en vitrocéramique est celui d'une rupture fragile présentant des lignes de WALLNER /211/, (planche 56 - figures n° 108, 109, 110, 111). La morphologie des ruptures de matériaux fragiles comme les céramiques est caractérisée par une zone lisse dite " zone miroir " qui prend naissance autour de l'amorce de la fissuration (point d'initiation de la fissure). Au - delà de cette zone lisse, la surface de rupture devient rugueuse, striée. La transition de la zone " miroir " à la zone rugueuse est marquée par une bande étroite. La ligne moyenne de transition marque le front de rupture (figure n° 66). L'aspect de relief que présente la zone rugueuse est issu de lignes radiales auxquelles correspondent des aspérités de surface (inclusions, défauts de surface...).

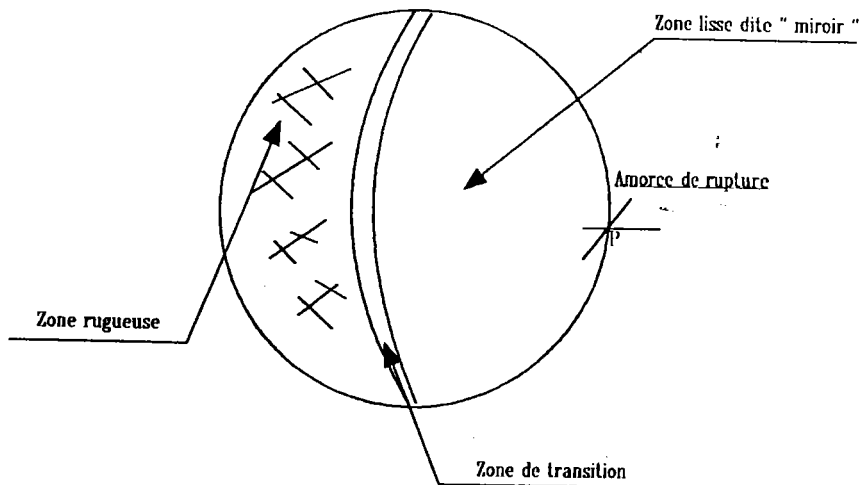


FIGURE 66

Schéma de la rupture fragile d'une céramique, verres, vitrocéramiques.

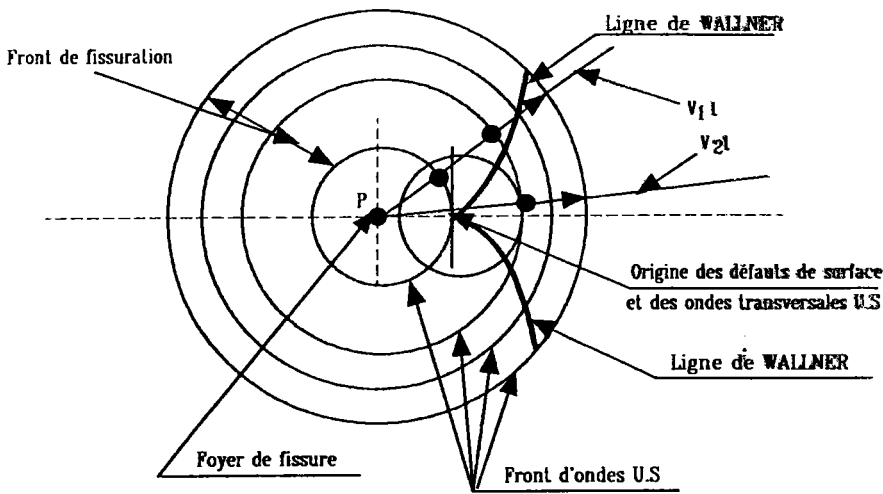
Lorsque les défauts générant l'aspect rugueux du faciès de rupture sont suffisamment importants, des fissures secondaires peuvent être initiées avant que le front de rupture n'atteigne ces défauts. Si la vitesse de fissuration est isotrope et homogène, l'interception des fissures secondaires par les fissures principales dessine des hyperboles si le front de rupture est circulaire et des paraboles si celui-ci est rectiligne.

Lorsque la fissuration se développe, tout défaut interne ou superficiel traversé par la fissure devient la source d'ondes ultrasonores (ondes longitudinales, ondes transversales). En l'absence d'anisotropie du matériau céramique, ces ondes sont sphériques et centrées sur les défauts. La trace des ondes ultrasonores sur le plan de fissuration est définie comme étant le front d'ondes ultrasonores. La vitesse de propagation des ondes ultrasonores est toujours supérieure à la vitesse de propagation du front de fissuration. Celui-ci sera continuellement coupé par le front d'ondes ultrasonores en différents points successifs. Le point de rencontre entre le front d'onde et le front de fissuration donne lieu à la relaxation de la surface de rupture (le côté comprimé par les ondes élastiques transversales se détend après passage de la fissure). Le lieu géométrique des points de rencontre entre le front de fissuration et le front d'onde est marqué par une ligne en relief ou en creux sur la surface de rupture. La ligne de WALLNER est telle que le rapport des distances au front de fissuration est constant et égal au rapport de vitesse de propagation du front de fissuration ( $V_1$ ) sur la vitesse de propagation des ondes ultrasonores ( $V_2$ ), soit

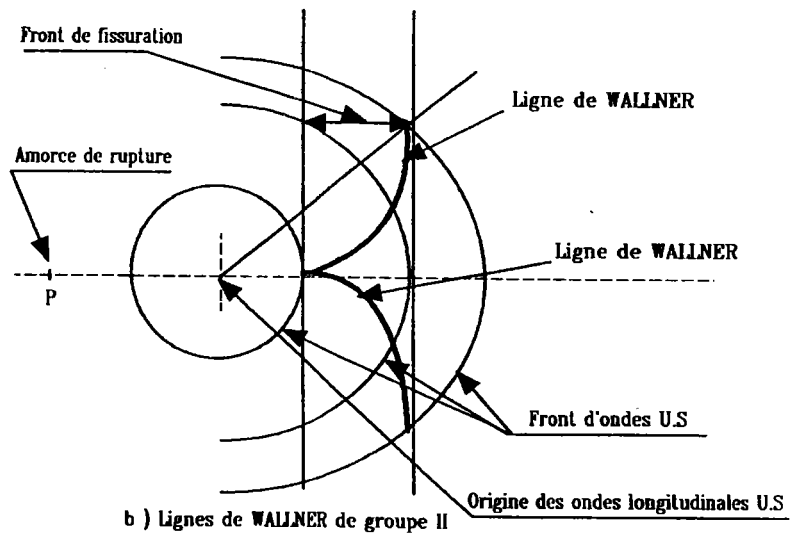
$\frac{V_1}{V_2} = \text{Mach} = 0,1 - 0,5$ . On distingue deux groupes de ligne de WALLNER.

Le faciès des lignes de WALLNER de groupe I sont macroscopiques. Elles prennent naissance sur des défauts de surface. Les lignes de WALLNER de

groupe II se forment à partir d'inclusions ou défauts de volume (figure n° 67).



a) Lignes de WALLNER de groupe I



b) Lignes de WALLNER de groupe II

a) Lignes de WALLNER

b) Ligne de WALLNER

Groupe I

Groupe II

FIGURE 67

Schéma des lignes de WALLNER du groupe I et II.

L'analyse fractographique du faciès de rupture du substrat en vitrocéramique après rupture différée ou essai de caractérisation mécanique montre :

- L'initiation de la fissuration au niveau de l'alésage et des défauts de surface situés à ce niveau (défauts d'usinage /169/), ce qui donne lieu à la formation de zone lisse.

- La présence de lignes de WALLNER du groupe I dans la zone lisse et du groupe II dans la zone lisse et dans la zone rugueuse. Ceci implique une vitesse de propagation du front de fissuration très rapide qui est caractéristique de la rupture fragile.

L'influence des défauts présents sur la surface de la vitrocéramique au niveau de la résistance mécanique et la durée de vie des liaisons vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co est confirmée par l'analyse fractographique des faciès de rupture.

Les examens de la morphologie de la surface de rupture des couples  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Al / alliage d'aluminium 6061 thermocompressés après essais d'arrachement (microscopie électronique à balayage avec dépôt Au - Pd 1500 Å sur l'éprouvette afin d'éviter les effets de charge électrostatique sur la céramique) montrent :

- La rupture est hétérogène à l'interface alliage 6061 / joint Al. Elle se produit aussi bien dans le joint en aluminium (planche 57 - figures n° 112, 113, 114, 115) que dans le métal de base (planche 58 - figures n° 116, 117, 118). Le faciès de rupture du métal de base est de type ductile avec des cupules de dimensions hétérogènes. Il comporte quelques zones de rupture mixte.

- Une rupture hétérogène à l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / joint Al. On observe soit la rupture du joint par endroit, soit l'arrachement du joint à l'interface de la céramique (planche 58 - figure n° 119, planche 59 - figures n° 120, 121).

L'hétérogénéité du faciès de rupture est issue de l'inégalité de la répartition de la contrainte de sollicitation lors de l'essai d'arrachement. Toutefois les observations de l'interface alliage 6061 / joint Al montre une bonne adhésion réactive (diffusion de l'aluminium dans l'alliage d'aluminium) et une adhésion qui paraît acceptable à l'interface joint Al /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (rupture du joint en aluminium) bien qu'elle soit hétérogène.

#### V.4. Techniques de caractérisation mécanique des céramiques.

Les matériaux céramiques, verres, vitrocéramiques, présentent un comportement mécanique fragile. Les contraintes de rupture pour une sollicitation en mode I, obtenues avec ces matériaux atteignent des valeurs très inférieures aux valeurs théoriques du cristal parfait calculées à partir des forces de cohésion atomique.

Ceci s'explique par la présence de défauts macroscopiques dans ces matériaux qui sont générés lors de l'élaboration (frittage, usinage...). Les défauts macroscopiques induisent localement des contraintes importantes (concentration de contraintes triaxiales) qui sont à l'origine de la fissuration brutale des céramiques. Les mécanismes de ruine par rupture fragile ne constituent pas les seules causes de la fragilité intrinsèque des céramiques. Les mécanismes de corrosion sous contraintes en présence de l'atmosphère et de la température de l'environnement peuvent générer la croissance lente de défauts proches de la surface et provoquer la rupture brutale à plus ou moins long terme /214 - 215 - 216 - 217 - 218 - 219 - 220 - 221 - 222 - 223 - 224/. Parfois la géométrie et dimension des défauts de surface peut être modifiée par un traitement thermique sous une atmosphère favorable à une réaction chimique en surface /225/ (évolution du rayon de courbure des défauts du fait de la différence de pression, phénomène d'évaporation - condensation, et de l'adsorption d'atomes en tête de fissure).

La mécanique linéaire élastique de la rupture permet d'établir la relation quantitative entre les contraintes exercées, la géométrie et dimension des défauts et les caractéristiques intrinsèques des matériaux (facteur d'intensité de contrainte, durée de vie en fonction des conditions de contraintes et atmosphère de sollicitation).

L'analyse de la fiabilité des assemblages réalisés entre les céramiques et les alliages métalliques imposent de connaître les paramètres de fissuration de la céramique ( $K_{IC}$ , durée de vie) afin de déterminer l'influence des contraintes résiduelles sur la durée de vie des liaisons (fatigue statique).

L'étude de la modification du champ de contraintes au voisinage d'un défaut et la définition des critères de propagation de celui-ci sont abordées selon deux concepts par les théories de GRIFFITH et IRWIN. La modélisation de la propagation d'une fissure initiée par un défaut considère soit le bilan énergétique des mécanismes de fissuration, soit l'analyse du champ de contraintes élastiques en front de fissures.

La théorie de GRIFFITH explicite l'énergie ( $U_s$ ) nécessaire pour créer deux nouvelles surfaces en présence d'une fissure.

$$U = U_0 + U_s + U_E - W_L \quad (315)$$

$U_0$  : énergie de déformation en l'absence de fissure.

$U_s$  : énergie de surface due à la formation de la fissure.

$U_E$  : variation d'énergie de déformation élastique due à l'introduction d'une fissure.

$W_L$  : variation de travail extérieur du fait de la formation de la fissure.

Le critère de GRIFFITH s'exprime :

$$\frac{dU}{da} < 0 \quad \text{fissure instable.}$$

$$\frac{dU}{da} = 0 \quad \text{fissure en équilibre.}$$

$$\frac{dU}{da} > 0 \quad \text{fissure stable.}$$

Le terme  $\frac{dU_o}{da} = 0$ ,  $U_E$  et  $W_L$  sont fonction du mode de chargement,

$$\frac{\partial U_s}{\partial a} = \frac{-\partial (W_L + U_E)}{\partial a}$$

L'énergie du système est conservée pendant la propagation de la fissure.

L'énergie de déformation  $U_E$  peut être déterminée par l'analyse d'INGLIS pour une distribution de contrainte autour d'une fissure elliptique de longueur (a).

$$U_E = \frac{\sigma^2 \pi a^2}{4 E} (1 + \mu) (k + 1) \quad (316)$$

$k = 3 - \mu$  pour un mode de sollicitation en déformation plane.

$K = \frac{(3 - \mu)}{(1 + \mu)}$  pour un mode de sollicitation en contrainte plane.

A l'équilibre  $\frac{dU}{da} = 0$  et la contrainte appliquée  $\sigma$  correspond à la contrainte de rupture  $\sigma_R$ .

$$\frac{dU}{da} = \frac{dU_s}{da} - \frac{dU_E}{da} \quad (317)$$

$$\frac{dU}{da} = 4 \gamma_o - \frac{\sigma_R^2 \pi a}{2 E} (1 + \mu) (k + 1) = 0 \quad (318)$$

La contrainte de rupture s'exprime :

$$\sigma_R = \left[ \left( \frac{2 E \gamma_o}{(1 - \mu^2) \pi a} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{déformation plane}) \quad (319)$$

$$\sigma_R = \left[ \left( \frac{2 E \gamma_o}{\pi a} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{contrainte plane}) \quad (320)$$

Le critère de rupture indique que la rupture se produit pour une contrainte telle que la variation d'énergie stockée  $\frac{\partial (U_E - W_L)}{\partial a}$  est égale ou supérieure à la

variation d'énergie nécessaire pour former une nouvelle surface  $\frac{\partial U_s}{\partial a}$ . Le taux d'énergie fourni lors de la rupture est :

$$G = \frac{\partial (U_E - W_L)}{\partial a} \quad (321)$$

La rupture se produit lorsque l'énergie totale du système atteint un maximum. Une dimension de défaut critique  $a_c$ , pour une contrainte donnée, correspond à la valeur de l'énergie  $G$  appelée taux critique d'énergie fournie.

Pour un matériau fragile :

$$G_c = 2\gamma_0 \quad (322)$$

L'analyse élastique du champ de contraintes en front de fissures effectuée par IRWIN prend en compte une fissure plane de front linéaire se propageant dans son plan. Le principe de superposition des champs de contraintes appliqué en tête de fissure impose de considérer trois modes de chargement fondamentaux ce qui implique trois types de déplacement relatifs des surfaces de la fissure (figure n° 68).

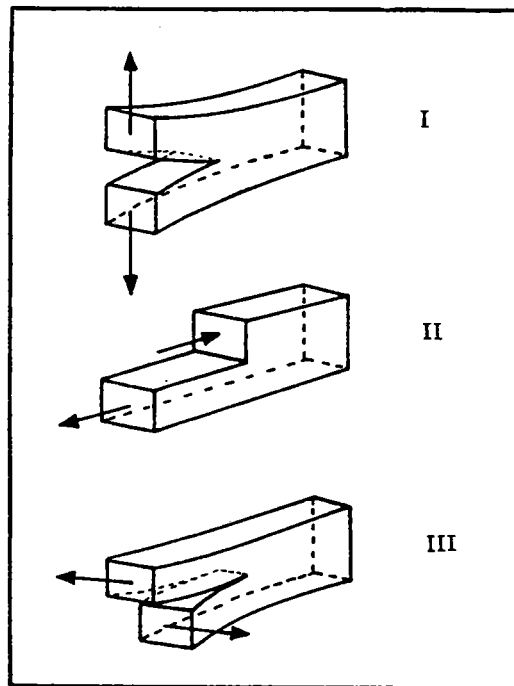


FIGURE 68

Modes de rupture associés à la propagation d'une fissure plane.

Les modes II et III impliquent une fissuration avec une sollicitation en cisaillement. Le mode I (traction) est le plus couramment observé. Lors de la propagation de fissure une combinaison des trois modes est possible.

Si on considère la configuration des contraintes, au niveau du front de fissuration, appliquées à un élément de volume repéré en coordonnées polaires, l'analyse élastique du champ de contrainte conduit dans le cas d'une sollicitation en mode I à une expression de la forme (méthode de WESTERGAARD utilisant la fonction d'AIRY).

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (323)$$

$r, \theta$  : coordonnées polaires du point considéré (le fond de fissure étant pris pour origine (figure n° 69).

$(i, j)$  : indices liés aux tenseurs des contraintes en fond de fissure.

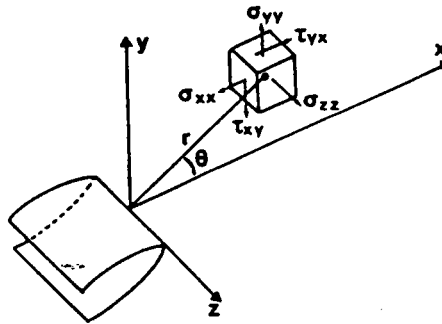


FIGURE 69

Schéma de la configuration des contraintes appliquées à un élément de volume situé au niveau du front de fissuration.

Le coefficient  $K_I$  est appelé le facteur d'intensité de contrainte pour une sollicitation en mode I. Sa mesure dépend uniquement de la géométrie du système (taille d'éprouvette, dimension de défauts, distribution de la population des défauts), de la distribution de la charge appliquée. Il a été démontré que le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  pouvait s'expliquer par la relation :



$$K_I = \sigma y \sqrt{a} \quad (324)$$

a : dimension du défaut se situant dans une position normale à la contrainte nominale.

y : coefficient lié à la géométrie du défaut et au mode de sollicitation  
( $y = \sqrt{\Pi}$  pour un défaut semi - elliptique et une sollicitation en mode I).

Au moment de la rupture, le champ de contrainte en front de fissure est constant. La valeur de  $K_I$  atteint la valeur critique  $K_{IC}$  qui est une caractéristique intrinsèque du matériau. Celle - ci représente la résistance à la propagation de fissure dans un matériau (le  $K_{IC}$  est très faible pour les céramiques 4 - 10). Lorsque la propagation brutale de la fissure se produit, on a :

$$\sigma = \sigma_c ; a = a_c ; K_I = K_{IC}$$

$$K_{IC} = \sigma_c y \sqrt{a_c} \quad (325)$$

$K_{IC}$  : facteur d'intensité critique de contraintes.

$\sigma_c$  : contrainte critique de rupture.

$a_c$  : défaut critique générant la rupture.

L'analyse d'IRWIN selon la théorie de l'élasticité permet d'établir une relation entre le facteur d'intensité de contrainte et le taux d'énergie dépensée lors de la fissuration. Pour une sollicitation en mode I :

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad \text{contrainte plane} \quad (326)$$

$$G_I = \frac{K_I^2 (1 - \mu^2)}{E} \quad \text{déformation plane} \quad (327)$$

Ces relations sont vérifiées au moment de la rupture d'ou la correspondance entre l'énergie de déchirure et le facteur d'intensité critique de contrainte.

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad \text{contrainte plane} \quad (328)$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2 (1 - \mu^2)}{E} \quad \text{déformation plane} \quad (329)$$

Pour une nature de sollicitation selon laquelle les forces appliquées à un corps isotrope mettent en jeu les trois modes (I + II + III), la relation générale s'applique :

$$G = \frac{(1 - \mu^2)}{E} (K_I^2 + K_{II}^2) + \frac{(1 + \mu)}{E} K_{III}^2 \quad (330)$$

Les deux approches, énergétique et analytique, permettent de connaître l'expression définissant la contrainte  $\sigma_c$  qui provoque la propagation brutale d'un défaut de dimension  $a_c$ .

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{a_c}} = \left[ \frac{G_{IC} E}{Y^2 a_c (1 - \mu^2)} \right]^{1/2} \quad (331)$$

Ceci est vérifié pour un matériau de caractéristiques élastiques ( $E, \mu$ ) et mécaniques ( $K_{IC}, G_{IC}$ ) données. Dans le cas d'une rupture non idéale, le profil de contraintes défini par les expressions 317 - 318 ne traduit pas totalement la réalité. Au voisinage immédiat du front de la fissure, la contrainte  $\sigma_{yy}$  serait infinie.

Pour les matériaux métalliques, si  $\sigma_y$  est la limite élastique dans le cas d'une sollicitation uniaxiale, IRWIN propose de considérer qu'il existe une zone de plastification en amont du front de fissure, de forme cylindrique et de rayon  $r_y$ . Le profil de la contrainte au moment de la propagation de la fissuration présente un changement de pente pour la valeur de  $\sigma_y$  (figure n° 70). Le terme  $r_y$  introduit dans l'expression corrigée de la tenacité (226) pour laquelle la dimension ( $a$ ) du défaut devient ( $a + r_y$ ), est déterminé pour une sollicitation en déformation plane par la relation :

$$r_y = \frac{1}{6 \pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad (332)$$

Pour une sollicitation en contrainte plane.

$$r_y = \frac{1}{2 \Pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad (333)$$

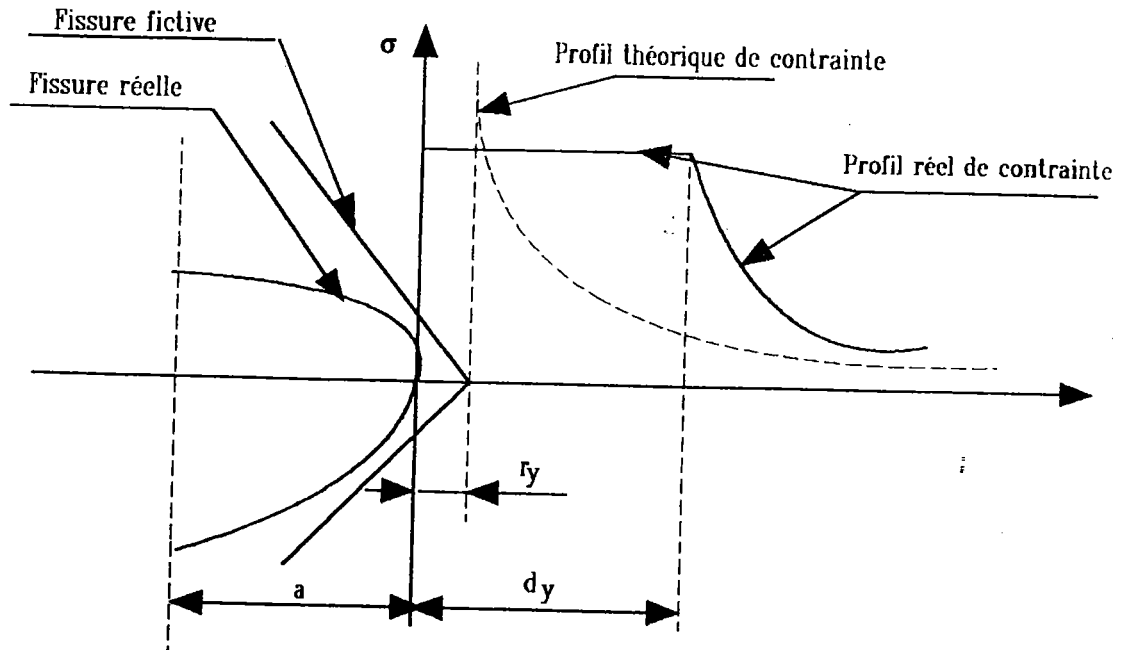


FIGURE 70

Profil de la contrainte en front de fissure pour un matériau présentant une déformation plastique au front de fissuration (IRWIN).

Ce comportement plastique ne peut pas être rencontré pour les céramiques à la température ambiante.

L'analyse énergétique et le facteur d'intensité de contrainte permettent de décrire le comportement d'un matériau à la propagation d'une fissure, pour la sollicitation d'une pièce massive en mode I (contrainte normale au plan de fissuration) qui est un cas le plus fréquemment rencontré et utilisé lors des essais de caractérisation mécanique.

La méthode de détermination du facteur d'intensité de contrainte suggérée par la norme ASTM /227/ consiste à créer un défaut (pré-fissuration, indentation) et à mesurer la contrainte générant la propagation brutale de celui-ci. Actuellement, quelle que soit la nature des matériaux, il n'existe pas de méthode standard pour la mesure de  $K_{IC}$  des céramiques. De nombreuses conditions d'essai sont décrites dans la littérature /228 - 229/. Pour les céramiques les critères de choix utilisés /230/ impliquent que :

a) La dimension du défaut soit très supérieure à celle des défauts inhérents au matériau. Elle doit être facilement mesurée et bien déterminée au moment de la rupture. Cette mesure est difficile à réaliser pour des essais effectués à haute température et pour des matériaux contenant un pourcentage total important de porosités.

*b)* La contrainte au moment de la rupture doit être connue précisément.

*c)* La courbe de compliance doit être déterminée afin de connaître le facteur géométrique  $y$ .

*d)* Si il existe une préfissuration, le rayon en fond d'entaille doit être aussi faible que cela est possible du point de vue de la réalisation mécanique de l'éprouvette.

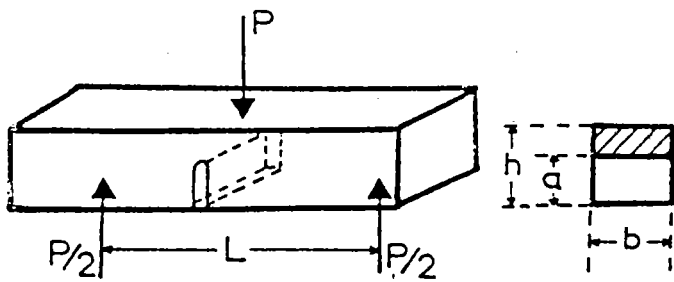
*e)* Toute pièce métallique au - delà de 1000°C est exclue lors du chargement mécanique (échanges et stabilité thermique, possibilité de réaction entre la céramique et les supports métalliques /231/).

*f)* La configuration du chargement doit permettre la sollicitation en mode I et éviter la mise en oeuvre de modes mixtes (mode I + mode II ou mode I + mode III). De ce fait l'application d'un effort en compression est le plus adapté. Ceci élimine les difficultés de manipulations pouvant être rencontrées lors d'un essai de traction (alignement de l'éprouvette, mise en charge...) dans la mesure où les matériaux céramiques sont purement élastiques.

*g)* La surface et le volume de l'éprouvette doit être le plus important possible afin de soumettre le plus grand volume ou surface de défauts au chargement mécanique.

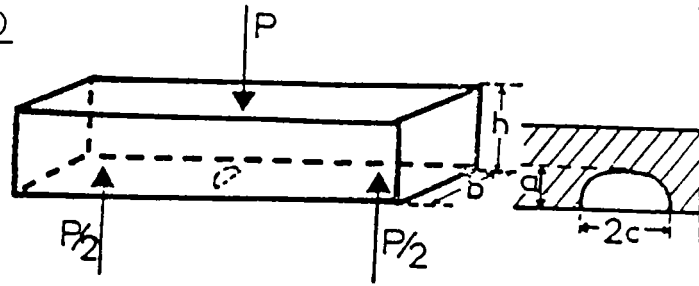
La géométrie et système de sollicitation des éprouvettes sont présentées (figure n° 71). L'analyse et la critique des différentes méthodes de détermination du facteur d'intensité critique de contraintes ont été effectuées par différents auteurs /232 à 243/.

épreuve de flexion entaillée (S.E.N.B.)



M : moment de flexion

$$K_I = \frac{6M}{bh^2} a^{1/2} f(a/h, l/h)$$

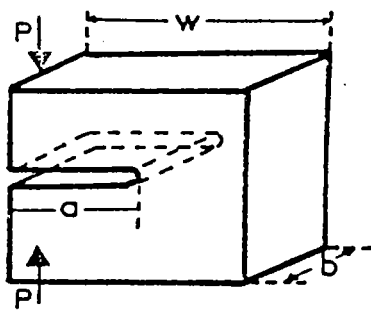


défaut semi-elliptique (a,c)  
 $K = Z \frac{6M}{bh^2} \sqrt{a} f(a/c)$

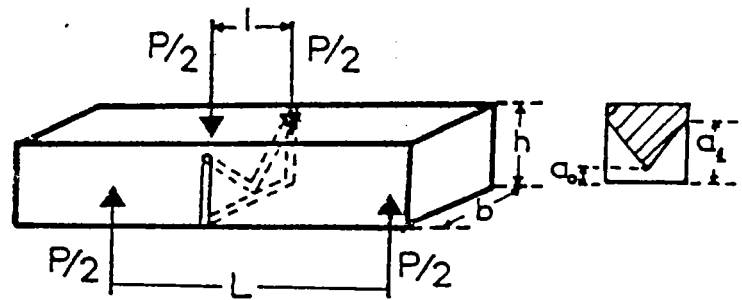
M : moment de flexion

épreuve de flexion à entaille chevrons

épreuve compacte de traction (C.T.)



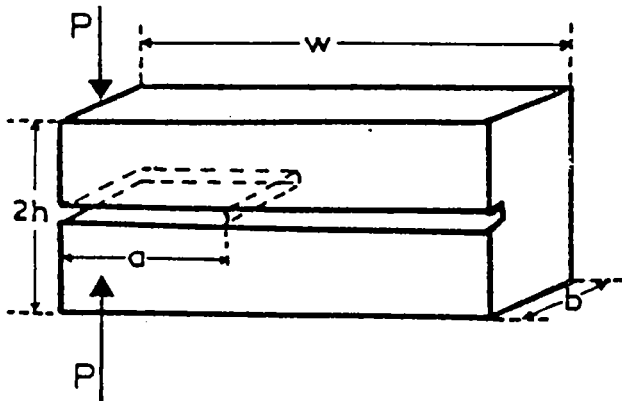
$$K_I = \frac{P}{bw^{1/2}} f(a/w)$$



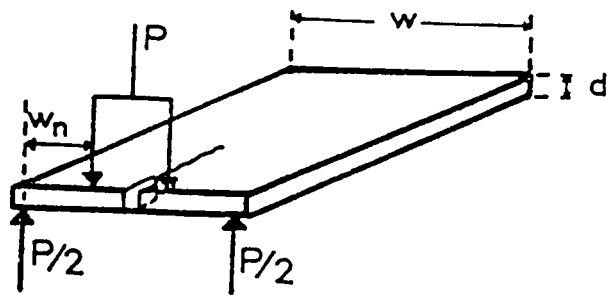
$$K_{IC} = \frac{P_{max}}{b} f(a_0, a_1, h, L, l)$$

épreuve de double cantilever (D.C.B.)

épreuve de double torsion (D.T.)



$$K_I = 3,45 \frac{Pa}{bh} \left[ \frac{1+0,7\frac{h}{a}}{3/2} \right]$$



$$K_I = \frac{Pw_n}{d^2} \left[ \frac{3(1+\nu)}{w} \right]^{1/2}$$

FIGURE 71

Eprouttes utilisées pour la détermination du facteur d'intensité critique de contraintes des céramiques.

L'analyse de fracture hertzienne /244 - 245/ et la théorie de la mécanique élastique concernant le contact élasto / plastique (paragraphe I) permettent de déterminer le facteur d'intensité critique des contraintes (la rupture est dans ce cas générée par des défauts de surface). Ceci aboutit aux techniques d'évaluation de  $K_{IC}$  par indentation et méthode du défaut contrôlé par essai de flexion post - indentation.

Les méthodes d'indentation VICKERS ou KNOOP /246 à 249/ permettent de déterminer la relation entre la dimension d'un défaut critique (défaut de surface) créé par l'indentation et la propagation de fissures dans un matériau ayant une loi de comportement purement élastique. Il est donc possible d'accéder au paramètre  $K_{IC}$  en utilisant des éprouvettes faciles à réaliser (faible coût) et en effectuant rapidement la mesure. Du fait de la fragilité intrinsèque importante des céramiques, verres, vitrocéramiques, le comportement de ces matériaux vis -à - vis d'un indenteur est différent par rapport à celui des alliages métalliques. En effet, l'accommodation de la céramique à la pénétration d'un indenteur (pointu du type VICKERS, KNOOP ou cône ou sphérique) s'effectue par déformation plastique ou densification en sous - couche, et par la naissance de fissures. La zone d'accommodation ou zone plastique introduit des contraintes résiduelles au déchargement de l'indenteur qui vont influencer la morphologie finale des fissures. Les fissures produites par indentation sont de deux types. On distingue :

- Les fissures de premier ordre qui se forment dans des plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon et qui sont responsables de la diminution de la résistance à la rupture pour une sollicitation en flexion (flexion post - indentation).

- Les fissures du second ordre qui se forment dans des plans parallèles à la surface de l'échantillon. Elles se rapportent plus particulièrement aux problèmes de tenue des surfaces (érosion, usure).

Les fissures du premier ordre se décomposent en deux natures de fissures.

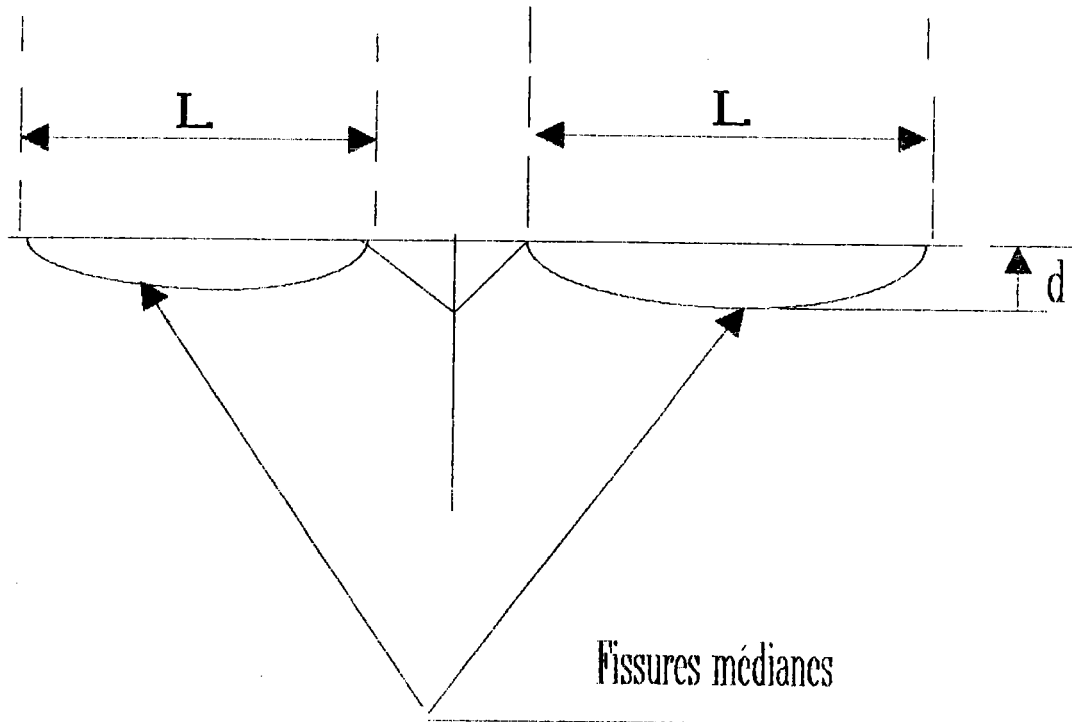
- a)* Les fissures médianes qui s'enfoncent verticalement sous le point de contact par l'effet de la composante élastique du champ de contraintes produit par l'indenteur. Elles atteignent la profondeur maximale à la valeur maximale de chargement.

- b)* Les fissures radiales qui se développent en surface, en tenant compte de la symétrie de l'indenteur, à partir des angles de l'empreinte dans le cas d'un indenteur de géométrie pyramidale à base carrée.

Les fissures du second ordre sont des fissures latérales qui se développent au déchargement de l'indenteur, entre les fissures radiales, sous l'action des contraintes résiduelles, à partir des zones plastiques. Lorsque ces fissures recoupent la surface de l'échantillon, on observe un écaillage de la surface.

Les fissures médianes et radiales sont les plus importantes. Elles sont engendrées par des systèmes de contraintes différents. Elles se recombinent pour former une fissure semi - elliptique qui est prise en compte pour la détermination du facteur d'intensité critique de contraintes ( $K_{IC}$ ).

Dans ce contexte, deux profils de fissures ou de défauts peuvent être considérés, soit un défaut du type médian (figure n° 72), soit un défaut du type PALMQVIST qui est constitué par des petites fissures semi - elliptiques formées à la surface du matériau, qui se recombinent entre elles pour former un défaut semi - elliptique (schéma ci - dessous).



**FIGURE 72**

**Profil du défaut de type PALMQVIST.**

Les paramètres quantifiables influençant la mesure du facteur d'intensité critique de contraintes ( $K_{IC}$ ) par indentation sont :

- La vitesse d'application de la charge.

En effet, le facteur d'intensité critique de contraintes ( $K_{IC}$ ) augmente lorsque la vitesse d'application de la charge croît. Ceci résulte du fait que la contrainte de rupture augmente lorsque la vitesse d'application de la charge augmente. La vitesse de propagation de la fissure est liée au facteurs d'intensité des contraintes ( $K_I$ ) par l'exposant ( $n$ ) dans l'expression donnant la contrainte de rupture en fonction de la vitesse d'application de la charge

$$K_{IC} = \sigma_r Y \sqrt{ac} \quad (334)$$

$$\frac{\sigma_{r1}}{\sigma_{r2}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1/n+1} \quad (335)$$

- La propagation sous critique des fissures (sensibilité de la céramique à la fatigue statique ou à la corrosion sous contrainte), provoquant la propagation brutale de fissure pour une valeur de  $K_I < K_{IC}$ .

- La longueur de la fissure doit être supérieure à la dimension des grains de la céramique.

- L'effet de transformation de phase peut induire une augmentation du facteur d'intensité critique de contrainte ( $K_{IC}$ ) du fait de la diminution locale de l'état de contrainte liée à une microfissuration et par blocage des fissures générées par des contraintes de compression en front de fissuration. En effet, lorsque la transformation de phase s'effectue avec augmentation de volume, la variation de volume provoque une microfissuration, ce qui génère la dissipation d'énergie élastique issue de l'augmentation de volume. Il se produit une augmentation de la densité des dislocations en front de fissuration donnant lieu à l'apparition de contraintes de compression empêchant la fissure de se déplacer.

- La présence de défauts chargés (champ électrostatique au niveau d'une lacune, modification du moment dipolaire des espèces ioniques sous l'action de la charge mécanique appliquée générant l'apparition de défauts chargés).

- Présence de lacunes dans la structure cristalline de la céramique.

- Présence d'une monocouche sur la surface d'indentation, présentant une nature différente d'atomes adsorbés par rapport aux atomes constituant la céramique.

La phase de chargement et de déchargement d'un indenteur aigu peut être présentée par une série de six schémas.

*a) Début de chargement.*

L'indenteur produit une zone de déformation homogène autour du point de contact. La taille de cette zone augmente avec la charge. On admet que la pression moyenne ( $P_0$ ) appliquée sur l'élément de surface reste constante. Elle est précisée par l'expression.



$$P_0 = P \cdot (\alpha \Pi d^2)^{-1} \quad (336)$$

P : charge d'indentation.

d : largeur de la zone d'indentation.

$\alpha$  : constante fonction de la géométrie de l'indenteur  
( $\alpha = 2 / \Pi$  pour un diamant VICKERS).

*b) Charge critique.*

Pour une certaine valeur de la charge, la fissure est initiée brutalement sous la zone de contact (lieu de concentration de contraintes maximales). Cette fissure se trouve dans un plan de symétrie (fissure médiane).

*c) Croissance stable.*

La fissure médiane s'agrandit de façon stable avec une augmentation de la charge.

*d) Début de déchargement.*

La fissure médiane commence à se refermer, mais elle ne guérit pas.

*e) Effet des contraintes résiduelles.*

La présence de déformation du matériau dans la zone de contact induit des contraintes résiduelles de traction qui se superposent aux contraintes appliquées, il y a formation de fissures latérales.

*f) Déchargement complet.*

Les fissures latérales continuent de croître et peuvent provoquer un écaillage en surface du matériau. Les fissures radiales atteignent leur état d'équilibre sous l'action des contraintes résiduelles.

Le schéma de la fissuration induite par l'indentation est présentée figure n° 73.

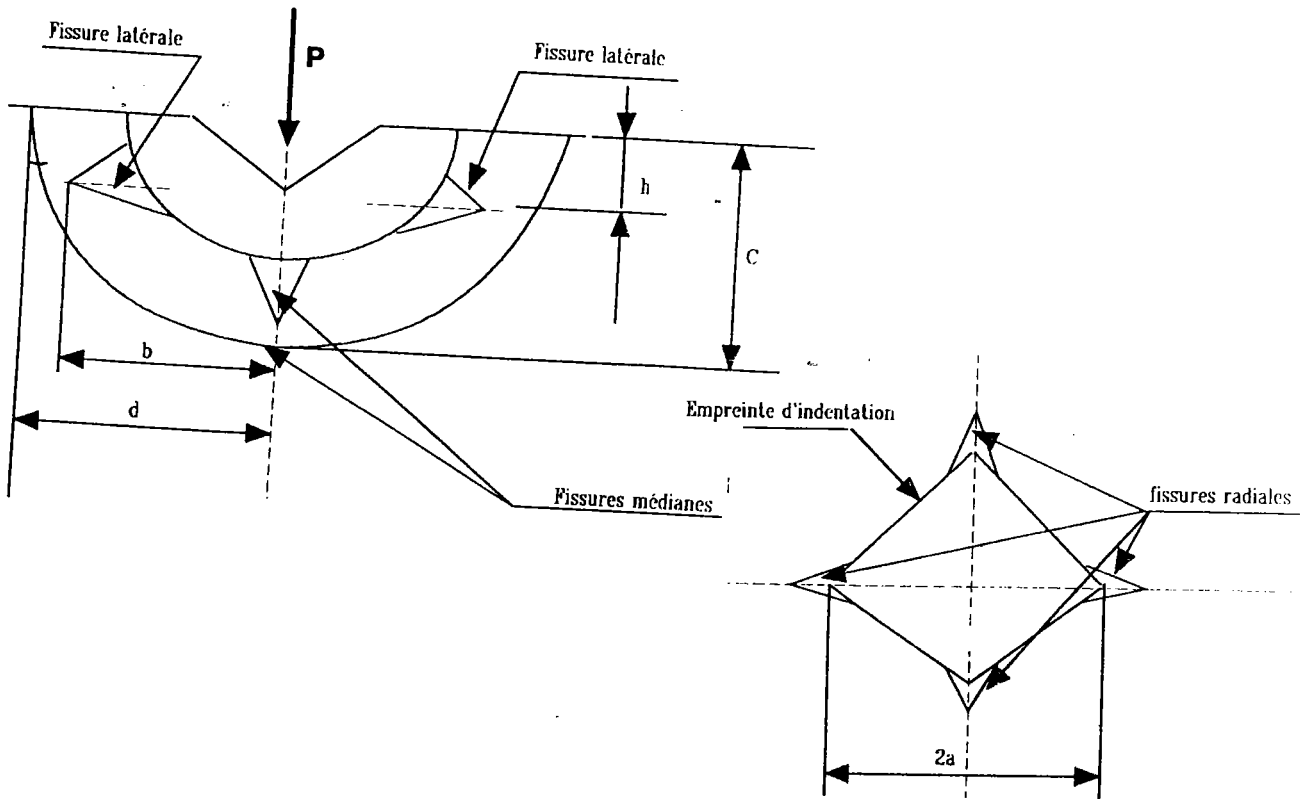


FIGURE 73

Schéma des fissures formées par indentation.

Dans la mesure où la profondeur du défaut médian ( $C$ ) correspond à une position d'équilibre mécanique, cette dimension peut être utilisée pour évaluer la tenacité ( $K_{IC}$ ) du matériau indenté.

Si l'intensité de contrainte est proportionnelle à  $P \cdot C^{-2}$ , la densité d'énergie de déformation est :

$$\sigma\varepsilon = \frac{\sigma^2}{E} \approx \frac{P^2}{E C^4} \quad (337)$$

L'énergie de surface du défaut est  $U_s \approx GC^2$  et l'énergie de déformation mécanique due à l'indentation  $U_M$ .

Le volume affecté par la contrainte appliquée lors de l'indentation est proportionnel à  $(C^3)$ . L'énergie de déformation élastique est donnée par l'expression :

$$U_M = \frac{P^2}{CE} \quad (338)$$

A l'équilibre, nous pouvons écrire l'égalité exprimant la conservation d'énergie du système.

$$\frac{dU_s}{dC} = - \frac{dU_m}{dC} \quad (339)$$

$$2 GC = \frac{-P^2}{C^2 E} \quad (340)$$

Si  $GE \approx K_{IC}^2$ , on obtient la relation permettant de calculer le facteur d'intensité critique de contraintes ( $K_{IC}$ ) en fonction des paramètres d'indentation.

$$K_{IC} = \eta PC^{-3/2} \quad (341)$$

P : charge appliquée à l'indenteur.

C : profondeur du défaut médian.

G : énergie de déchirure du matériau par unité de surface.

$\eta$  : coefficient de proportionnalité.

Cette relation présente la même forme que celle obtenue en considérant le chargement d'un défaut semi-circulaire en son centre. Le coefficient de proportionnalité  $\eta$  est lié à la force nécessaire pour ouvrir une fissure demi-circulaire par un coin d'angle au sommet  $2\varepsilon$ .

$$\eta = \phi \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \quad (342)$$

$$\phi = \mu (\cotg \varepsilon)^{2/3} \quad (\varepsilon = 74^\circ, \mu = 0,032) \quad (343)$$

$\phi$  est une constante calibrée avec différents matériaux verriers ou céramiques ayant un  $K_{IC}$  compris entre 0,75 à 12 MPa.m<sup>1/2</sup>. La valeur de  $\phi$  est  $0,016 \pm 0,004$  dans le cas de l'indentation VICKERS.

$$K_{IC} = 0,016 \pm 0,004 \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} P \cdot C^{-3/2} \quad (344)$$

H : dureté du matériau ( $H = 0,47 \frac{P}{a^2}$ ).

E : module de YOUNG du matériau.

P : charge d'indentation.

C : longueur totale du défaut.

Si on considère un défaut généré par l'indentation du type PALMQVIST la valeur du facteur d'intensité critique ( $K_{IC}$ ) est déterminée selon différentes formulations développées par différents auteurs.

*Formule de EVANS et CHARLES.*

$$K_{IC} = \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} (Ha)^{1/2} (\beta) \left(\frac{1}{a}\right)^{-1/2} \quad (345)$$

$$\beta = 0,035$$

*Formule de BAT.*

$$K_{IC} = \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} (Ha)^{1/2} (0,05) \left(\frac{c}{a}\right)^{-0,36} \quad (346)$$

*Formule de LAUGIER.*

$$K_{IC} = \left(\frac{E}{H}\right)^{2/3} \cdot 0,015 \cdot \left(\frac{1}{a}\right)^{-1/2} \cdot P \cdot C^{-3/2} \quad (347)$$

Pour une fissuration du type mixte Médian - PALMQVIST la formulation devient (formulation de NIHARA) :

$$K_{IC} = \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} (Ha)^{1/2} [0,142 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56}] \quad (348)$$

En utilisant le formalisme de la mécanique des milieux continus appliqué à un défaut circulaire, chargé en son centre, on décompose le facteur d'intensité critique de contraintes en un facteur d'intensité de contraintes élastiques  $K_e$  et un facteur d'intensité de contraintes résiduelles  $K_r$ .

$$K_e = \eta_e PC^{-3/2} \quad (349)$$

$$K_r = \eta_r PC^{-3/2} \quad (350)$$

Le principe de superposition linéaire des facteurs d'intensité de contraintes permet d'exprimer le facteur d'intensité des contraintes sur le front de fissures par la relation :

$$K = K_e + K_r = (\eta_e + \eta_r) PC^{-3/2} \quad (351)$$

Pour l'équilibre mécanique  $K = K_c$ .

Les auteurs ANSTIS et CHANTIKUL considèrent que les fissures radiales observées en surface sont générées uniquement par l'action des contraintes résiduelles. Dans ce cas, la croissance de la fissure en surface s'arrête lorsque les contraintes résiduelles atteignent l'état d'équilibre mécanique. Le facteur d'intensité de contraintes issu des contraintes résiduelles est alors égal au facteur d'intensité critique des contraintes soit  $K_r = K_{IC}$ .

L'étude du comportement d'un défaut semi - élliptique soumis à une contrainte ( $\sigma_R$ ) permet d'accéder à l'évaluation du facteur d'intensité critique de contraintes. On aborde les conditions de propagation d'un défaut d'indentation, dans une éprouvette soumis à un effort de flexion. L'indentation est effectuée avec un indentateur pointu (VICKERS) sur la surface de l'éprouvette sollicitée en tension lors de l'application de la charge uniaxiale de flexion. L'expression du facteur d'intensité de contrainte  $K_a$  en fonction de la contrainte  $\sigma_a$  maximale appliquée sur la face en tension de l'éprouvette lors de la sollicitation en flexion est de la forme :

$$K_a = \sigma_a (\Pi C \Omega)^{1/2} \quad (352)$$

( $\Omega$ ) est un facteur géométrique dépendant des effets de surface libre, de l'ellipticité du profil de la fissure combinée radiale / médiane et de l'intersection de la fissure combinée radiale / radiale et radiale / latérale.

(C) est la dimension du défaut médian générant la rupture de l'éprouvette soumise à la contrainte  $\sigma_a$ .

En l'absence de toute autre source de rupture, la fissuration se produira spontanément à partir du défaut initial pour un niveau de contrainte critique  $\sigma_c \geq \sigma_a$ . Ceci à condition qu'un état d'équilibre mécanique soit maintenu d'un bout à l'autre du chargement en tension de la face de l'éprouvette. Les conditions critiques sont :

$$\sigma_a = \sigma'_0 \quad \text{et} \quad K_a = K_c.$$

$$\sigma'_0 = \frac{K_c}{(\pi C'_0 \Omega)^{1/2}} \quad (353)$$

$C'_0$  : dimension de la fissure radiale immédiatement antérieure à l'application de la charge en flexion.

$C'_0 = C_0$  : si il n'y a pas de fissuration sous critique post - indentation.

La contrainte  $\sigma_a$  appliquée en flexion n'est pas la seule force motrice pouvant agir en cours de la mise en tension de la face de l'éprouvette en flexion. La modélisation du phénomène d'indentation, caractérisant l'évolution des fissures radiales à l'intérieur d'un champ plastique / élastique créé par un indenteur pointu, montre que le champ de contraintes, pour un matériau homogène et isotrope, est constitué de deux composantes superposées contribuant à la force motrice du système de fissuration.

a) Une composante élastique (réversible).

b) Une composante résiduelle (irréversible).

À la surface d'indentation, la composante élastique est de compression, la composante résiduelle est de traction.

Pour des fissures suffisamment développées  $C \gg a$ , l'ellipse qui résulte de la combinaison des fissures radiales / medianes peut être considérée comme chargée au centre de la zone de déformation. La force motrice de fissuration peut être exprimée par un facteur d'intensité de contraintes résiduelles.

$$K_r = \eta_r P C^{-3/2}$$

Cette formulation donne les bases de toute l'analyse de la rupture mécanique post - indentation.

$$K_{IC} = \left(\frac{E}{H}\right)^{1/8} (\sigma_m P^{1/3})^{3/4} \eta_v^R \quad (354)$$

$\sigma_m = \sigma$  la contrainte pour laquelle l'instabilité de la fissure est atteinte, ce qui correspond à la contrainte de rupture en flexion.

$$K_{IC} = \eta_v^R \left(\frac{E}{H}\right)^{1/8} (\sigma P^{1/3})^{3/4} \quad (355)$$

Le terme  $\eta_v^R$  est déterminé par calibration avec des matériaux céramiques et verres pour lesquels  $K_{IC}$  varie de 0,6 à 12 MPa . m<sup>1/2</sup>. Pratiquement  $\eta_v^R = 0,87$ , si le module d'élasticité n'est pas connu et  $\eta_v^R = 0,586$  si celui - ci est exactement connu.

Le facteur d'intensité critique de contraintes s'exprime :

$$K_{IC} = 0,87 (\sigma_r P^{1/3})^{3/4} \quad (356)$$

$$K_{IC} = 0,586 \left(\frac{E}{H}\right)^{1/8} (\sigma_r P^{1/3})^{3/4} \quad (357)$$

Les éprouvettes de flexion sont de géométrie soit cylindrique soit parallélépipédique. La contrainte développée au niveau de la fibre externe est donnée par la relation :

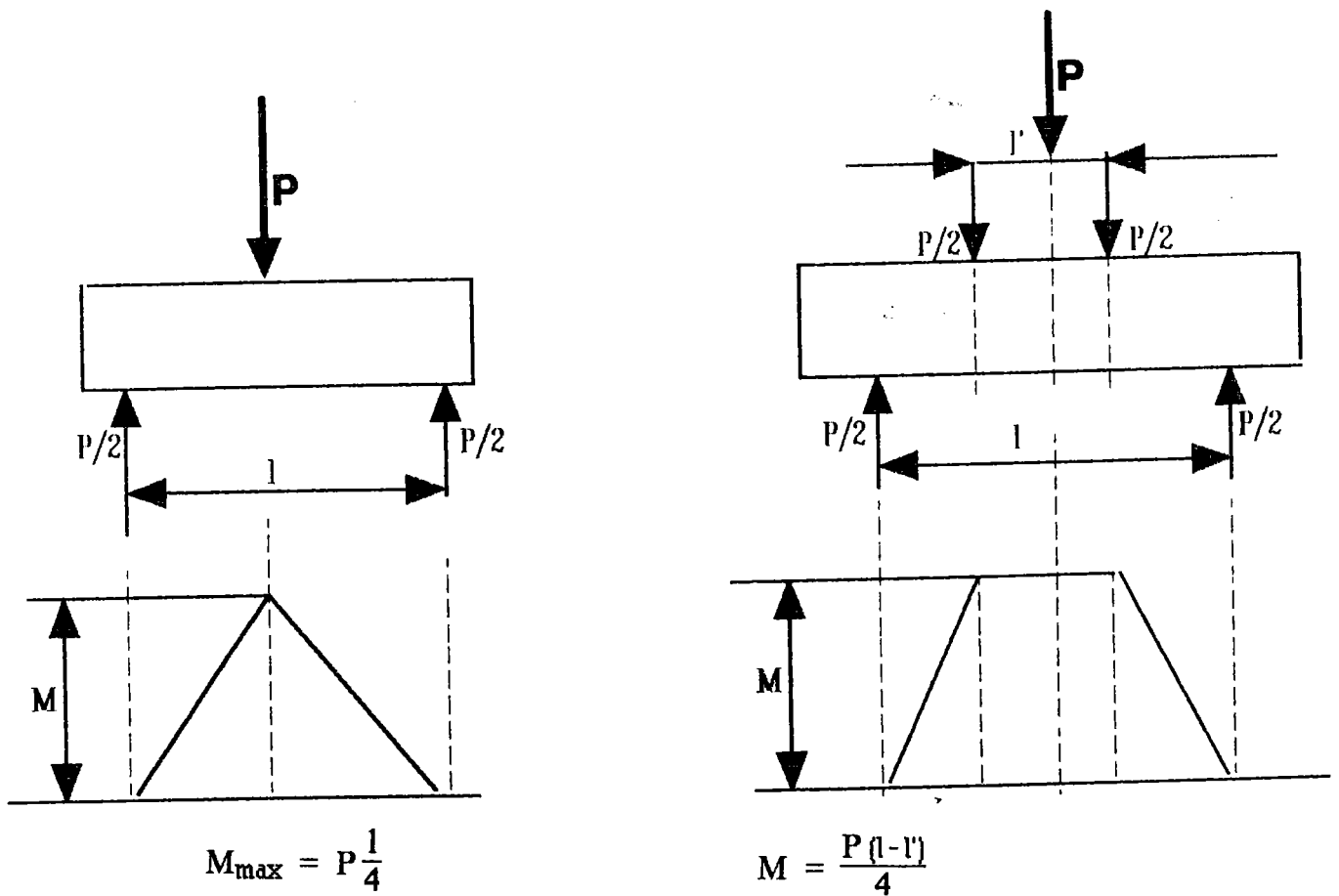
$$\sigma = \frac{M \cdot C}{I} \quad (358)$$

**M** : moment fléchissant.

**C** : distance entre la fibre externe et la fibre neutre.

**I** : moment d'inertie de la section de l'échantillon.

Les essais de flexion ou flexion post - indentation sont effectués avec des barreaux sollicités en trois points ou en quatre points (figure n° 74).



M : moment fléchissant.

FIGURE 74

Schéma  
de la sollicitation des éprouvettes en flexion trois points ou quatre points.

La contrainte de rupture est donnée par la relation :

- *éprouvette parallélépipédique sollicitée en flexion trois points.*

$$\sigma_R = \frac{\frac{3}{2} F L}{h^2 b_0} \tag{359}$$

F : force de rupture de l'éprouvette.

L : distance entre appuis.

h : épaisseur de l'éprouvette.

b<sub>0</sub> : largeur de l'éprouvette.

- *éprouvette parallélépipédique sollicitée en flexion quatre points.*

$$\sigma_R = \frac{F h L_1}{2 I} \quad (360)$$

$I$  : moment d'inertie de l'éprouvette  $I = \frac{b (h')^3}{12}$

$h$  : demie épaisseur de l'éprouvette.

$h'$  : épaisseur de l'éprouvette.

$L_1$  : distance entre deux appuis antagonistes.

$$L_1 = \left( \frac{1}{2} - \frac{l'}{2} \right)$$

- *éprouvette cylindrique sollicitée en flexion trois points.*

$$\sigma_R = \frac{2 F l}{\pi R^3} \quad (361)$$

La rupture de matériaux comme les céramiques présentent un caractère aléatoire du fait de la distribution aléatoire de la population des défauts contenues dans celles - ci. La résistance de ces matériaux est contrôlée par les dimensions maximales de défauts de la distribution. Ceci impose l'analyse statistique des caractéristiques de rupture obtenues. Ceci suppose :

- Il n'existe pas d'interaction entre les défauts.
- La contrainte de rupture est une variable aléatoire possédant une fonction de distribution.
- Le comportement mécanique de l'éprouvette est purement élastique jusqu'à la rupture.
- La rupture est brutale dès que celle - ci s'est produite au niveau du lien le plus faible défini par un couple critique contrainte - sévérité du défaut.
- Le nombre de défaut est grand dans le matériau. La distribution de ceux - ci est homogène statistiquement et isotrope. La probabilité de trouver un défaut de dimension donnée ( $a_c$ ) dans un élément de volume est constante.

La probabilité de rupture  $P_f$  d'une pièce de volume  $v$  sous sa forme générale s'exprime selon la loi POISSON.

$$1 - P_f = \exp \left[ - \int_v dV \int_0^\sigma g(\sigma) d\sigma \right] \quad (362)$$



L'analyse statistique des caractéristiques mécaniques des céramiques s'effectue avec la loi empirique de WEIBULL.

Au - dessus de la température de transition ductile - fragile, les alliages métalliques en général présentent une grande ductilité (capacité de déformation plastique importante). De ce fait, les résultats expérimentaux obtenus avec ces matériaux pour une sollicitation mécanique statique (en général pour un effort appliqué en traction) ne présentent pas une grande dispersion. Dans ces conditions, l'application de la loi statistique de WEIBULL n'est pas adaptée à cette nature de matériau du fait de la loi de comportement mécanique (ductile) de ceux - ci au - dessus de la température de transition ductile - fragile (module de WEIBULL élevé). En général, il suffira de considérer soit la valeur moyenne de contrainte de rupture et son écart type (distribution normale des valeurs de contrainte de rupture), soit la valeur moyenne arithmétique de cette contrainte de rupture et l'écart à la moyenne qui lui est associé.

La loi de comportement mécanique des céramiques (en - dessous de la température de fluage) est purement élastique. Ces matériaux présentent une fragilité intrinsèque importante, ce qui justifie l'analyse statistique de WEIBULL des résultats obtenus expérimentalement pour une sollicitation mécanique statique de ces matériaux (contrainte de rupture pour une sollicitation en flexion trois points ou quatre points).

En considérant la distribution de population de défauts en volume contenus dans le matériau céramique de volume (V) soumis à une contrainte de traction ( $\sigma$ ), la fonction de distribution de WEIBULL s'exprime :

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \int_V \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \quad (363)$$

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (364)$$

$$\text{Pour } \sigma > \sigma_u \quad P_f = 0 \quad \text{si } \sigma < \sigma_u$$

$P_f$  : probabilité de rupture pour la contrainte  $\sigma$ .

$\sigma_u$  : contrainte en - dessous de laquelle la probabilité de rupture est nulle,

$\sigma_u = 0$  pour les céramiques du fait de la fragilité importante de ces matériaux, sauf si la pièce est soumise à un test d'épreuve qui définit une dimension supérieure limite de défauts.

$\sigma_0$  : contrainte de seuil pour laquelle la probabilité de rupture est de 0,63 pour un volume équivalent à l'unité.

$V_0$  : volume équivalent de défauts pour une éprouvette identique à celle sollicitée et pour laquelle le volume est défini par l'unité de volume (1 . 1 . 1 cm<sup>3</sup>). Ce volume renfermant tous les défauts sollicités en mode I.

$m$  : paramètre de dispersion des valeurs de contrainte de rupture.

$\sigma_0, \sigma_U, m$  sont les paramètres de WEIBULL.

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sigma_r \rightarrow \sigma_0 + \sigma_U$$

$$m \rightarrow \infty$$

Pour des matériaux ductiles, la dispersion des contraintes de rupture étant très faibles, la valeur de ( $m$ ) est élevée. Pour les matériaux fragiles, la dispersion des contraintes de rupture est très importante, la valeur du coefficient de dispersion ( $m$ ) est faible.

Pour les céramiques :  $5 < m < 30$ .

Pour les aciers :  $50 < m < 100$ .

La représentation graphique générale de la distribution de WEIBULL est présentée (figure n° 75).

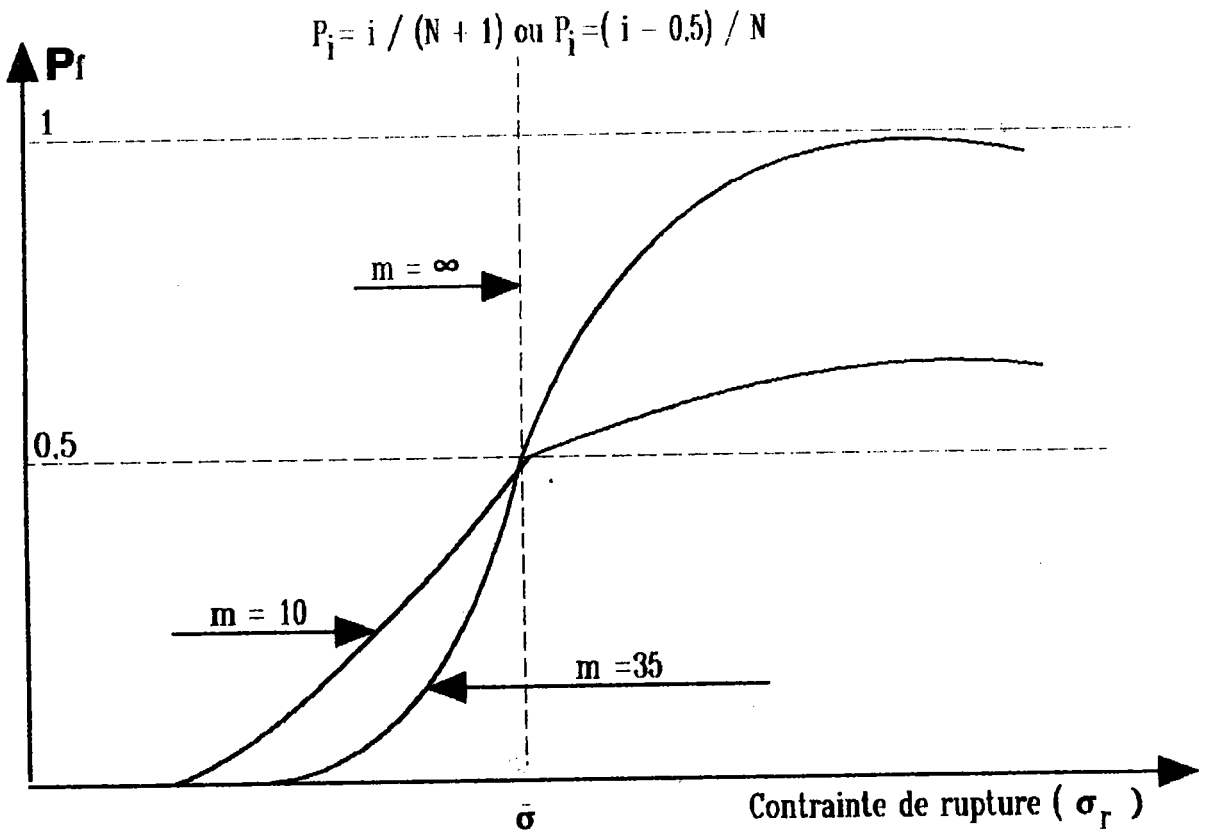


FIGURE 75

Distribution de WEIBULL  $P_f = f(\sigma)$  pour différentes valeurs de  $m$ .

Si on considère  $\sigma_u = 0$  par définition, du fait de la loi de comportement mécanique purement élastique des céramiques jusqu'à la température de fluage, la contrainte de rupture la plus probable est donnée par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 + \frac{1}{m} \right]^{1/m} \quad (365)$$

Pour les tests d'épreuve  $\sigma_u = \sigma_s$  ( $\sigma_s$  contrainte en service).

Il est possible d'extrapoler les valeurs de contrainte de rupture en fonction de la dimension des échantillons. Si on considère que la distribution des défauts en volume est uniforme, il existe une relation entre le volume ( $V_1$ ) d'une éprouvette et le volume ( $V_2$ ) d'une autre éprouvette, contenant chacune une distribution de défauts en volume uniforme.

$$\frac{\sigma(V_1)}{\sigma(V_2)} = \left[ \frac{V_2}{V_1} \right]^{1/m} \quad (366)$$

Si on considère que la fissuration est initiée à partir de défauts de surface :

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \int_s \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right) dS \right] \quad (367)$$

pour  $\sigma > \sigma_u$

$P_f = 0$  si  $\sigma < \sigma_u$

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \frac{S}{S_0} \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (368)$$

Pour une sollicitation uniaxiale non uniforme, on peut introduire la notion de volume effectif de défaut ou de surface effective de défaut, ce qui correspond au volume ou à la surface de l'échantillon qui soumis à une sollicitation en mode I sous une contrainte  $\sigma_R$  aurait la même probabilité de rupture que l'échantillon de volume ( $V$ ) ou de surface ( $S$ ) soumis à la même contrainte  $\sigma_R$ .

En considérant la notion de volume effectif ou de surface effective de défaut, la loi de WEIBULL s'exprime :

$$P_f = 1 - \exp \left[ - V_E \left( \frac{\sigma_R}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (369)$$

$$P_f = 1 - \exp \left[ - S_E \left( \frac{\sigma_R}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (370)$$

$V_E$  : volume effectif de défaut.

$S_E$  : surface effective de défaut.

$$V_E = \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_R} \right)^m dV = V f_V(m) \quad (371)$$

$$S_E = \int_S \left( \frac{\sigma}{\sigma_R} \right)^m dS = S f_S(m) \quad (372)$$

Pour des essais de flexion trois points :

$$V_E = \frac{V}{2(m+1)^2} \quad (373)$$

$$S_E = \frac{S}{m+1} \quad (374)$$

Pour des essais de flexion quatre points :

$$V_E = \frac{2V(2+m)}{(m+1)^2} \quad (375)$$

$V$  est le volume soumis à une contrainte nulle.

$S$  est la surface soumise à une contrainte nulle.

$$\sigma_R = \left[ \frac{1}{1-P} \right]^{1/m} \frac{\sigma_0}{V_E^{1/m}} \quad (376)$$

$$\sigma_R = \left[ \frac{1}{1-P} \right]^{1/m} \frac{\sigma_0}{S_E^{1/m}} \quad (377)$$

La fonction de répartition  $P = f(\sigma)$  s'exprime en coordonnées logarithmiques :

$$\text{Ln Ln} \frac{1}{1-P_i} = m \text{Ln} \sigma_R + \text{Ln} \frac{V_E}{\sigma_0^m} \quad (378)$$

$$\text{Ln Ln} \frac{1}{1-P_i} = m \text{Ln} \sigma_R + \text{Ln} \frac{S_E}{\sigma_0^m} \quad (379)$$

La probabilité ( $P_i$ ) de rupture d'une éprouvette peut s'exprimer selon deux termes probabilistiques, soit :

$$P_i = \frac{i}{N + 1} \quad (380)$$

$$P_i = \frac{i - 0,5}{N} \quad (381)$$

$N$  : population totale de la distribution de population des valeurs de contraintes de rupture mesurées.

$i$  : rang de la contrainte donné par la position de celle - ci, dans la suite croissante des contraintes de rupture mesurées.

Il existe très peu de différence sur la détermination des paramètres de WEIBULL entre les deux expressions probabilistiques.

Une régression linéaire effectuée sur les mesures expérimentales permet de déterminer les valeurs des paramètres de WEIBULL ( $\sigma_0, m$ ) soit :

$$\text{Ln Ln } \frac{1}{1 - P_i} = m \text{ Ln } \sigma_R + A \quad (382)$$

$$A = \text{Ln } \frac{S_E}{\sigma_0 m} \quad \text{ou} \quad A = \text{Ln } \frac{V_E}{\sigma_0 m}$$

Connaissant le paramètre de dispersion ( $m$ ) de WEIBULL et la contrainte de rupture pour une sollicitation mécanique statique en flexion quatre points ( $\sigma_B$ ), il est possible d'évaluer la contrainte équivalente pour une sollicitation mécanique statique en traction ( $\sigma_T$ ) du matériau céramique.

$$\sigma_T = \left[ \frac{m + 2}{4(m + 1)} \right]^{1/m} \cdot \sigma_B \quad (383)$$

Le traitement statistique des caractéristiques mécaniques est présenté pour une sollicitation statique en flexion trois points et quatre points, réalisée à la température ambiante, pour la vitrocéramique zérodur, le nitrure de silicium ( $\beta$ ), la zircone yttrée, du silicium monocristallin orienté selon le plan (111) au niveau des fibres externes sollicitées.

L'exploitation des résultats obtenus pour ces différents matériaux est présentée :

- Vitrocéramique " zérodur " : tableau XXXI - figure n° 76.
- Silicium monocristallin orienté selon le plan cristallographique (111) au niveau des fibres externes : tableaux XXXII et XXXIII - figure n° 77.

- Zirconne yttrée : tableau XXXV - figure n° 79.
- Nitrure de silicium ( $\beta$ ) : tableau XXXIV - figure n° 78.

Dans le contexte des assemblages céramo - métalliques, nous avons vérifié par analyse fractographique, plus particulièrement pour le couple vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co réalisé par thermocompression, que les défauts de surface étaient à l'origine de la fissuration des liaisons. Dans ces conditions, nous utiliserons le formalisme d'analyse statistique de WEIBULL prenant en compte la distribution de population de défauts de surface pour évaluer la durée de vie des liaisons.

La valeur de la contrainte équivalente de rupture ( $\sigma_T$ ), pour une sollicitation par une contrainte de traction, déterminée en fonction de ( $m$ ) et ( $\sigma_B$ ), est présentée tableau XXXVI.

$\sigma_B$  : contrainte de rupture pour une sollicitation en flexion.

$m$  : paramètre de dispersion de WEIBULL.

Dimensions de l'éprouvette :

$$L = 40 \text{ mm} \quad - \quad h = 5 \text{ mm} \quad - \quad b_0 = 6 \text{ mm}$$

Etat de surface des fibres externes : brut de polissage.

$$\sigma_B \text{ max} = \frac{3}{2} \frac{FL}{b_0 l^2} \quad - \quad \bar{m} = 7,8 \quad ; \quad \sigma_0 = 43,42 \quad ; \quad r^2 = 0,98$$

Repère d'éprouvette	rang (i)	F (N)	$\sigma_B$ (MPa)	$\text{Ln } \sigma_B$	$P_i = \frac{i}{N+1}$	$\text{Ln Ln } \frac{1}{1-P_i}$	Paramètre de dispersion	Contrainte de seuil
23	1	267	106,8	4,67	0,032	-3,42	7,8	43,42
22	2	295,5	118,2	4,77	0,0645	-2,71		
1	3	309	123,6	4,82	0,097	-2,28		
27	4	336	134,4	4,9	0,129	-1,98		
14	5	339	135,6	4,91	0,161	-1,74		
5	6	339	135,6	4,91	0,194	-1,53		
8	7	351	140,4	4,94	0,226	-1,36		
11	8	354	141,6	4,95	0,258	-1,21		
30	9	357	142,8	4,96	0,290	-1,07		
2	10	361,5	144,6	4,97	0,323	-0,94		
17	11	363	145,2	4,988	0,355	-0,82		
12	12	381	152,4	5,03	0,387	-0,71		
16	13	382,5	153	5,03	0,419	-0,61		
20	14	402	160,8	5,08	0,452	-0,51		
28	15	402	160,8	5,08	0,484	-0,41		
21	16	411	164,4	5,1	0,516	-0,32		
3	17	412,5	165	5,11	0,548	-0,23		
25	18	414	165,6	5,11	0,581	-0,14		
29	19	417	166,8	5,12	0,613	-0,05		
9	20	420	168	5,12	0,645	-0,035		
26	21	420	168	5,12	0,677	0,12		
6	22	423	169,2	5,13	0,710	0,21		
18	23	426	170,4	5,14	0,742	0,30		
13	24	433,5	173,4	5,16	0,774	0,397		
7	25	438	175,2	5,17	0,806	0,495		
10	26	444	177,6	5,18	0,839	0,60		
15	27	447	178,8	5,19	0,871	0,717		
4	28	450	180	5,19	0,903	0,847		
24	29	465	186	5,23	0,935	1,01		
19	30	502,5	201	5,3	0,968	1,24		

TABLEAU XXXI

Caractérisation en flexion trois points de la vitrocéramique " zérodur ".

ANALYSE STATISTIQUE DE WEIBULL.

Caractéristiques mécaniques de la vitrocéramique "Zérodur"

Probabilité de rupture %

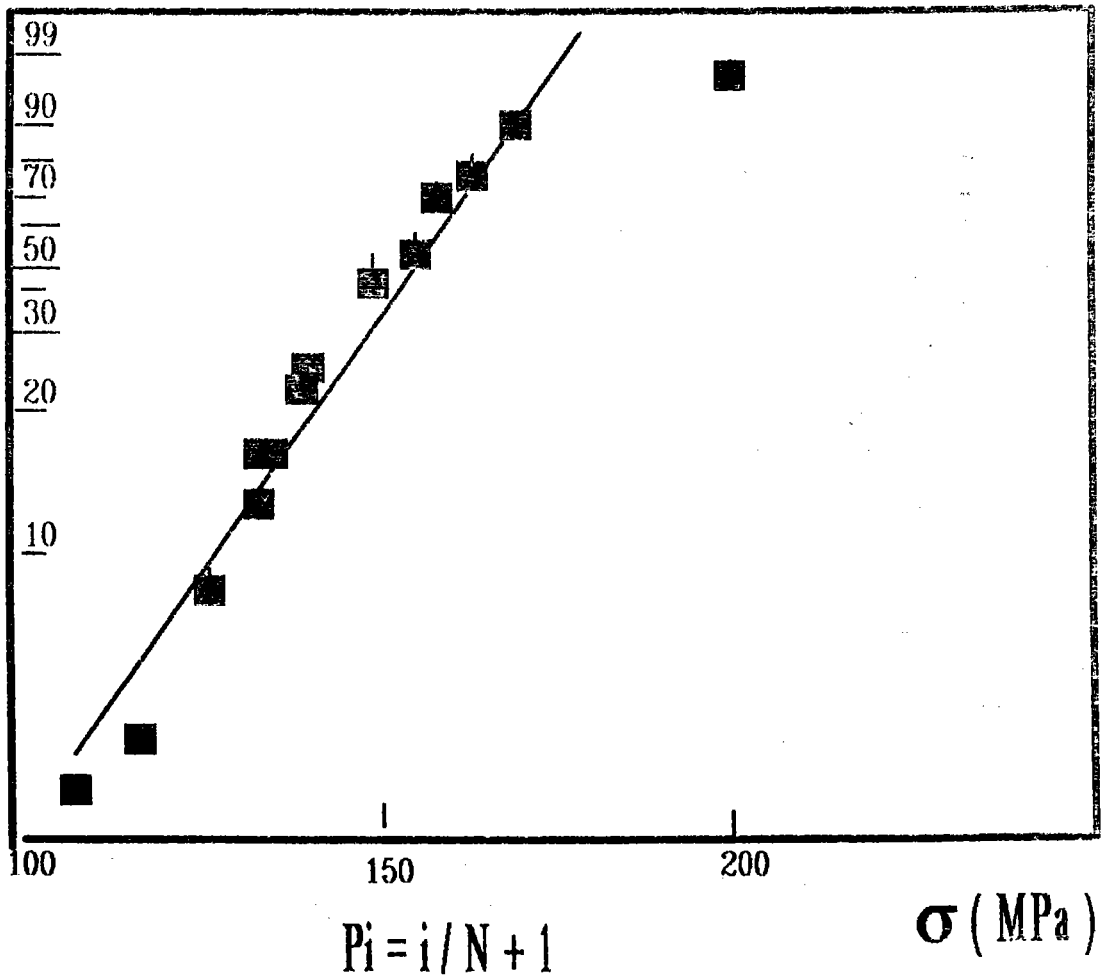


FIGURE 76



$$\sigma_B = \frac{F_R L h'}{2I} \quad ; \quad I = \frac{b_0 h^3}{12} \quad ; \quad \text{Température d'essai ambiante}$$

$b_0$  : largeur d'éprouvette.

$h'$  : demie épaisseur de l'éprouvette.

$h$  : épaisseur de l'éprouvette.

Dimension de l'éprouvette :  $4 \cdot 4 \cdot 45 \text{ mm}^3 - L = 5 \text{ mm}$ .

Repère d'éprouvette	Rang (i)	$F_R$ (N)	$\sigma_B$ (MPa)	$P_{i1} = \frac{i}{N+1}$	$P_{i2} = \frac{i-0,5}{N}$	$\ln \sigma_B$	$\ln \ln \frac{1}{1-P_i}$ $\times (P_{i1}) + (P_{i2})$	m
2	1	490	114	0,083	0,045	4,8	$\times -2,44$ $+ -3,07$	8,3
1	2	500	114	0,17	0,14	4,8	$\times -1,68$ $+ -1,89$	
11	3	512	119	0,25	0,23	4,78	$\times -1,25$ $+ -1,34$	
10	4	556	129	0,33	0,32	4,86	$\times -0,92$ $+ -0,95$	
3	5	584	135	0,42	0,41	4,9	$\times -0,61$ $+ -0,64$	
5	6	700	162	0,50	0,50	5,1	$\times -0,37$ $+ -0,37$	
7	7	716	166	0,58	0,59	5,1	$\times -0,14$ $+ -0,11$	
6	8	725	168	0,67	0,68	5,1	$\times 0,10$ $+ 0,13$	
8	9	770	178	0,75	0,77	5,2	$\times 0,33$ $+ 0,39$	
9	10	770	178	0,83	0,86	5,2	$\times 0,57$ $+ 0,68$	
4	11	820	189	0,92	0,95	5,24	$\times 0,93$ $+ 1,1$	

TABLEAU XXXII

Caractérisation du silicium monocristallin en flexion quatre points.

$$\sigma_B = \frac{F_R L h'}{2I} ; I = \frac{b_0 h^3}{12} ; \text{Température d'essai } (-196 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$b_0$  : largeur d'éprouvette.

$h'$  : demie épaisseur de l'éprouvette.

$h$  : épaisseur de l'éprouvette.

Dimension de l'éprouvette : 4 . 4 . 45 mm<sup>3</sup> - L = 5 mm.

Repère d'éprouvette	Rang (i)	F <sub>R</sub> (N)	σ <sub>B</sub> (MPa)	P <sub>i1</sub>	P <sub>i2</sub>	Ln σ <sub>B</sub>	Ln Ln	m
				P <sub>i</sub> = $\frac{i}{N+1}$	P <sub>i</sub> = $\frac{i-0,5}{N}$		$\frac{1}{1-P_i}$ x (P <sub>i1</sub> ) + (P <sub>i2</sub> )	
5	1	187	42	0,08	0,045	3,74	x - 2,44 + - 3,07	3 - 4
9	2	237	55	0,17	0,14	4	x - 1,68 + - 1,89	
11	3	275	61	0,25	0,23	4,13	x - 1,25 + - 1,34	
10	4	281	62	0,33	0,32	4,14	x - 0,92 + - 0,95	
6	5	381	86	0,42	0,41	4,45	x - 0,61 + - 0,64	
7	6	418	94	0,5	0,5	4,54	x - 0,37 + - 0,37	
8	7	562	126	0,58	0,59	4,84	x - 0,14 + - 0,11	
1	8	556	126	0,67	0,68	4,84	x 0,10 + 0,13	
2	9	560	127	0,75	0,77	4,84	x 0,33 + 0,39	
4	10	591	133	0,83	0,86	4,89	x 0,57 + 0,68	
3	11	631	142	0,92	0,95	4,96	x 0,93 + 1,1	

TABLEAU XXXIII

Caractérisation du silicium monocristallin en flexion quatre points.

ANALYSE STATISTIQUE DE WEIBULL.

caractéristiques mécaniques du silicium monocristallin orienté selon le plan cristallographique (111)

Probabilité de rupture %

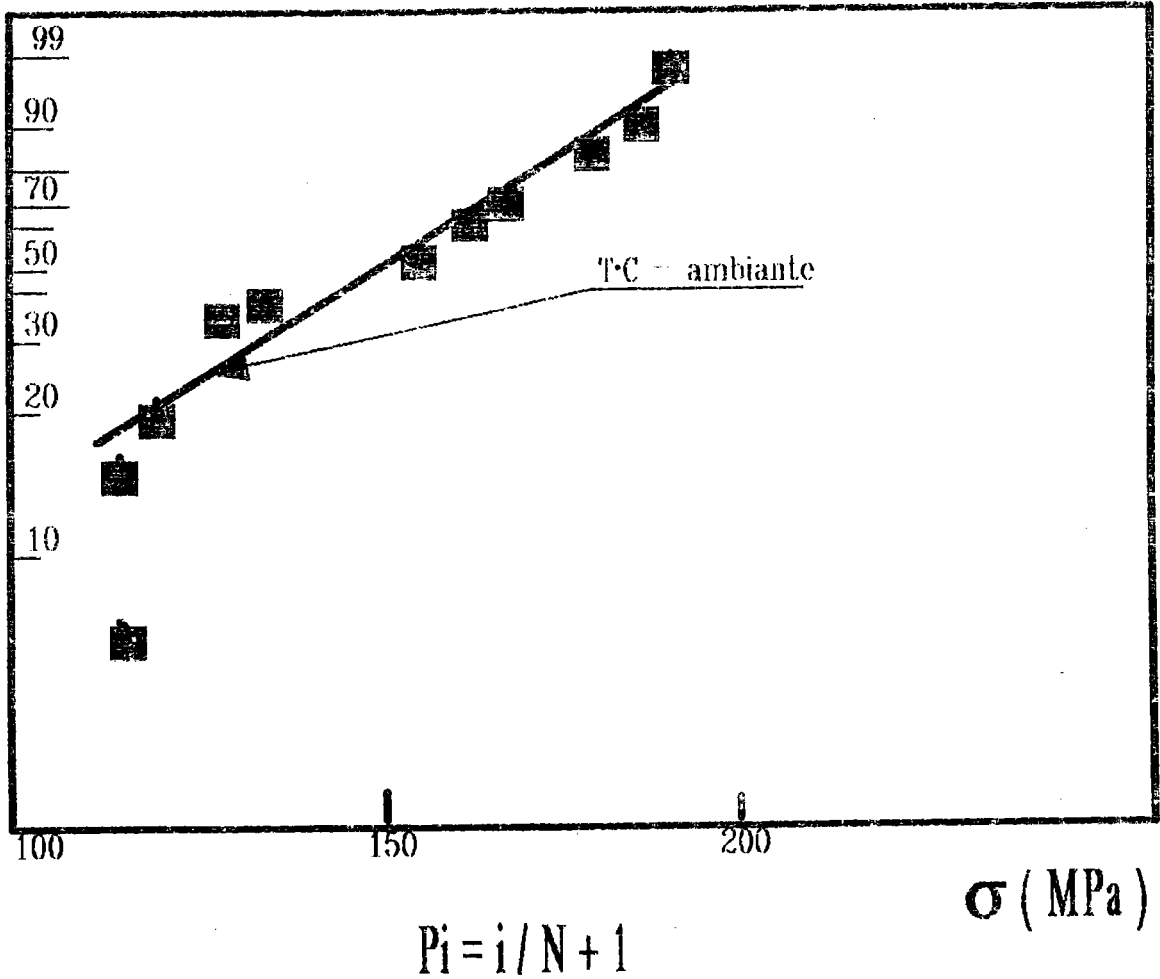


FIGURE 77

$$\sigma_B = \frac{F_R L h'}{2I} \quad ; \quad I = \frac{b_0 h^3}{12} \quad ; \quad \text{Température d'essai ambiante}$$

$b_0$  : largeur d'éprouvette.

$h'$  : demie épaisseur de l'éprouvette.

$h$  : épaisseur de l'éprouvette.

Dimension de l'éprouvette : 4 . 4 . 45 mm<sup>3</sup> - L = 20 mm.

Repère d'éprouvette	Rang (i)	$\sigma_B$ (MPa)	$\ln \sigma_B$	$P_i$ $P_i = \frac{i}{N+1}$	$\ln \ln \frac{1}{1-P_i}$	m
8	1	661	6,4938	0,0625	-2,7405	7
7	2	685	6,5294	0,1250	-2,0134	
2	3	773	6,650	0,1875	-1,5720	
1	4	784	6,6640	0,2500	-1,2459	
15	5	799	6,6834	0,3125	-0,9816	
6	6	829	6,7202	0,3750	-0,7550	
4	7	856	6,7523	0,4375	-0,5528	
5	8	878	6,7776	0,50	-0,3865	
12	9	918	6,8222	0,5625	-0,1903	
14	10	930	6,8352	0,6250	-0,0194	
13	11	992	6,8997	0,6875	0,1511	
10	12	993	6,9010	0,7500	0,3266	
9	13	1013	6,9207	0,8125	0,5152	
11	14	1047	6,9537	0,8750	0,7321	
3	15	1089	6,9930	0,9375	1,0198	

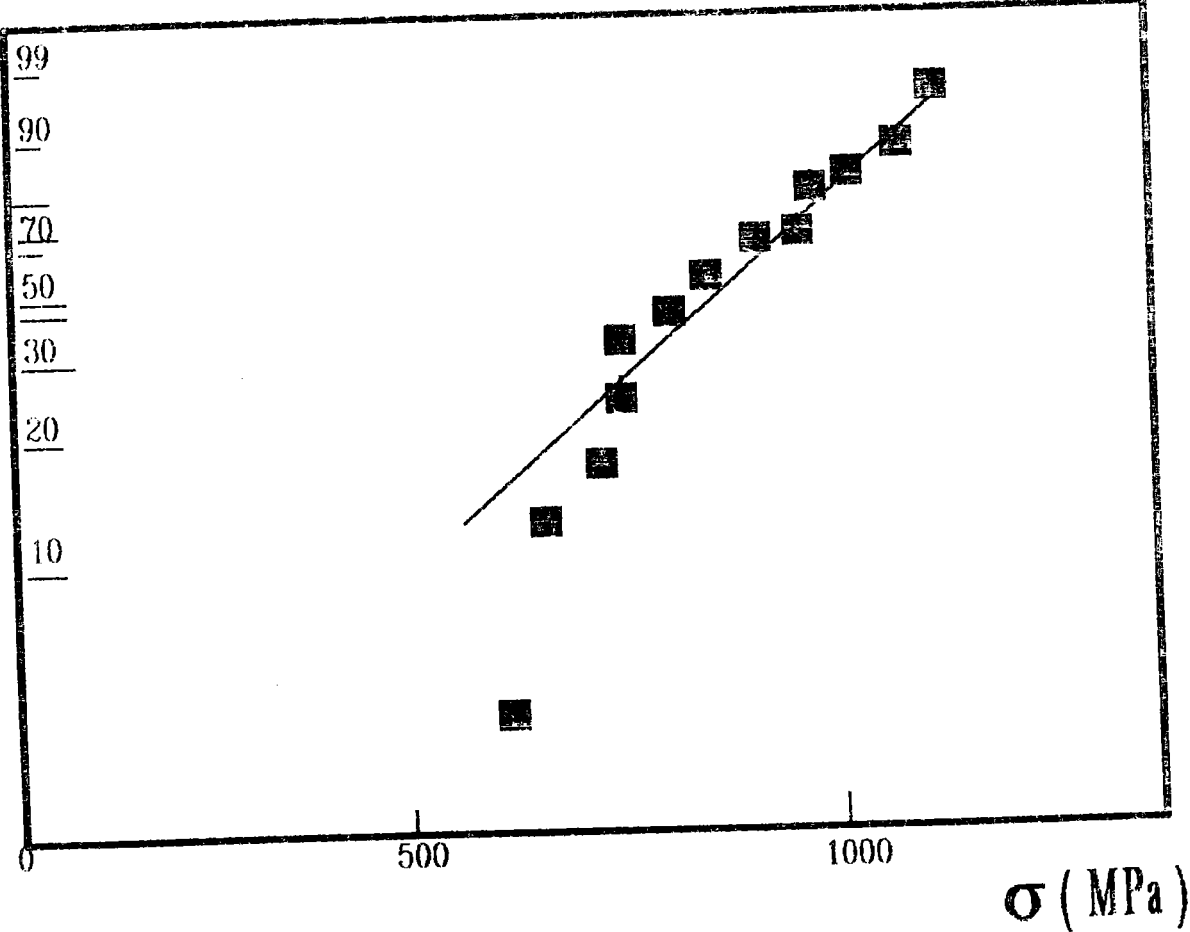
TABLEAU XXXIV

Caractérisation mécanique du nitrure de silicium par flexion quatre points.

ANALYSE STATISTIQUE DE WEIBULL.

caractéristiques mécaniques de la céramique en nitrure de silicium

Probabilité de rupture %



$$P_i = i / N + 1$$

FIGURE 78

$$\sigma_B = \frac{F_R L h'}{2I} \quad ; \quad I = \frac{b_0 h^3}{12} \quad ; \quad \text{Température d'essai ambiante}$$

$b_0$  : largeur d'éprouvette.

$h'$  : demie épaisseur de l'éprouvette.

$h$  : épaisseur de l'éprouvette.

Dimension de l'éprouvette : 4 . 4 . 45 mm<sup>3</sup> - L = 20 mm.

Repère d'éprouvette	Rang (i)	$\sigma_B$ (MPa)	$\ln \sigma_B$	$P_i = \frac{i}{N+1}$	$\ln \ln \frac{1}{1-P_i}$	m
9	1	625	6,4378	0,0625	-2,7405	10
14	2	770	6,6464	0,1250	-2,0134	
2	3	816	6,7044	0,1875	-1,5720	
4	4	826	6,7166	0,2500	-1,2459	
8	5	830	6,7214	0,3125	-0,9816	
1	6	837	6,7298	0,3750	-0,7550	
12	7	842	6,7358	0,4375	-0,5528	
3	8	848	6,7429	0,50	-0,3865	
11	9	859	6,7558	0,5625	-0,1903	
13	10	868	6,7662	0,6250	-0,0194	
6	11	870	6,7685	0,6875	0,1511	
7	12	908	6,8112	0,7500	0,3266	
5	13	909	6,812	0,8125	0,5152	
10	14	912	6,8156	0,8750	0,7321	
15	15	933	6,8384	0,9375	1,0198	

TABLEAU XXXV

Caractérisation mécanique de la zircone par flexion quatre points.

ANALYSE STATISTIQUE DE WEIBULL.

Caractéristiques mécaniques de la céramique en zircon

Probabilité de rupture %

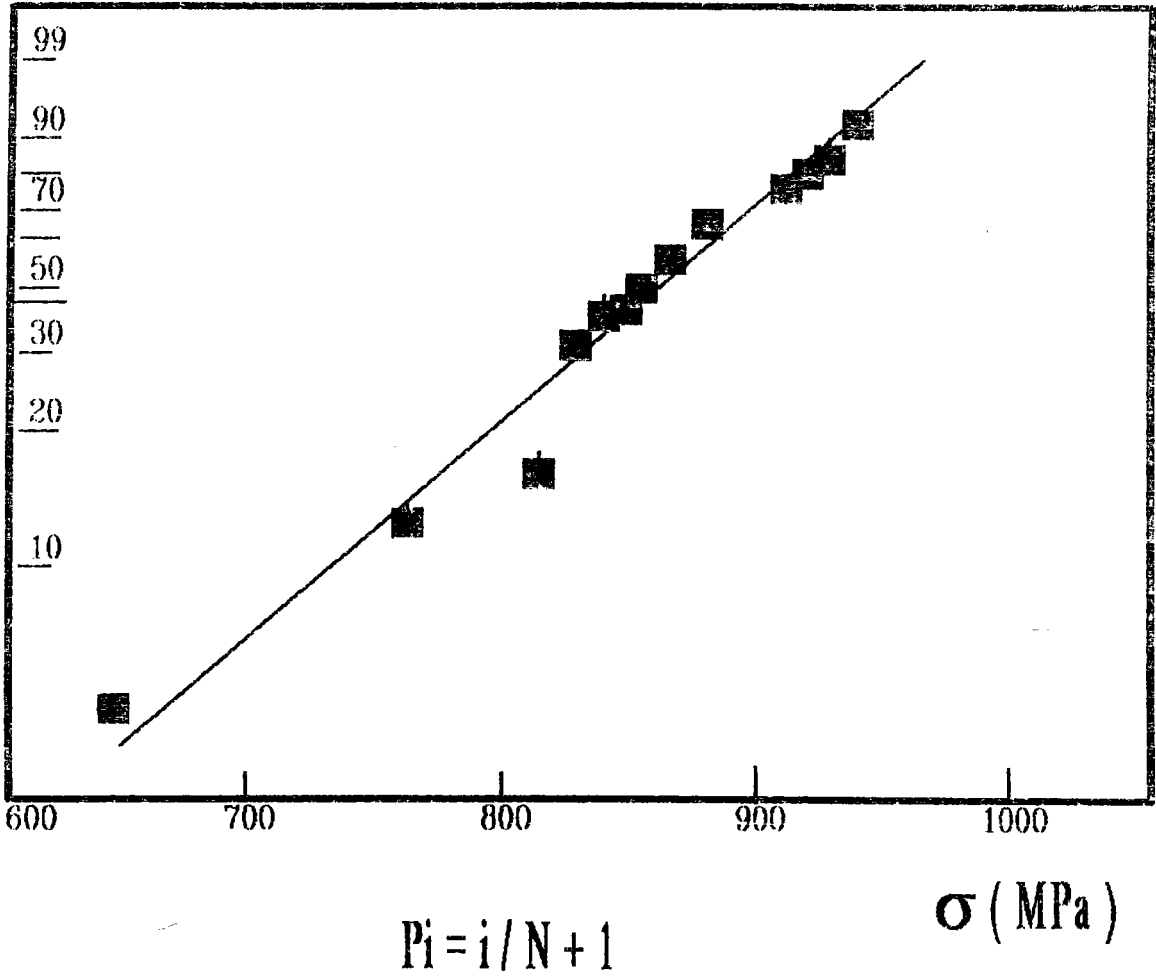


FIGURE 79

$$\sigma_T = \left[ \frac{m+2}{4(m+1)} \right]^{1/m} \cdot \sigma_B$$

Nature de la céramique	$\sigma_B$ Pi = 50 % (MPa)	m	$\sigma_T$ équivalente (MPa)
Vitrocéramique " zérodur "	160,8	7,8	137
Silicium monocristallin orienté selon le plan (111) T°C = ambiante	162	8,3	139
Silicium monocristallin orienté selon le plan (111) T°C = - 196 °C	94	4	69,6
Nitride de silicium $\beta$	878	7	732
Zircone yttrée (10 %)	848	10	745

TABLEAU XXXVI

Evaluation de la contrainte équivalente de rupture  
pour une sollicitation en traction.

#### V.5. Détermination du facteur d'intensité critique de contraintes des céramiques et de la vitrocéramique.

Prédiction de durée de vie de la vitrocéramique " zérodur ".

Nous avons effectué la mesure du facteur d'intensité critique des contraintes pour le matériau vitrocéramique " zérodur " en utilisant différentes méthodes afin d'analyser l'incidence des conditions d'essai sur les résultats obtenus. Les investigations réalisées sur la vitrocéramique mettent en oeuvre les méthodes et éprouvettes suivantes :

- Indentation VICKERS.



- Méthode du défaut contrôlé, par essai de flexion quatre points post - indentation.

- Sollicitation en mode I d'un défaut généré par préfissuration sur une éprouvette D.C.D.C. /234 - 250 - 251/ (figure n° 80).

- Méthode de la double torsion.

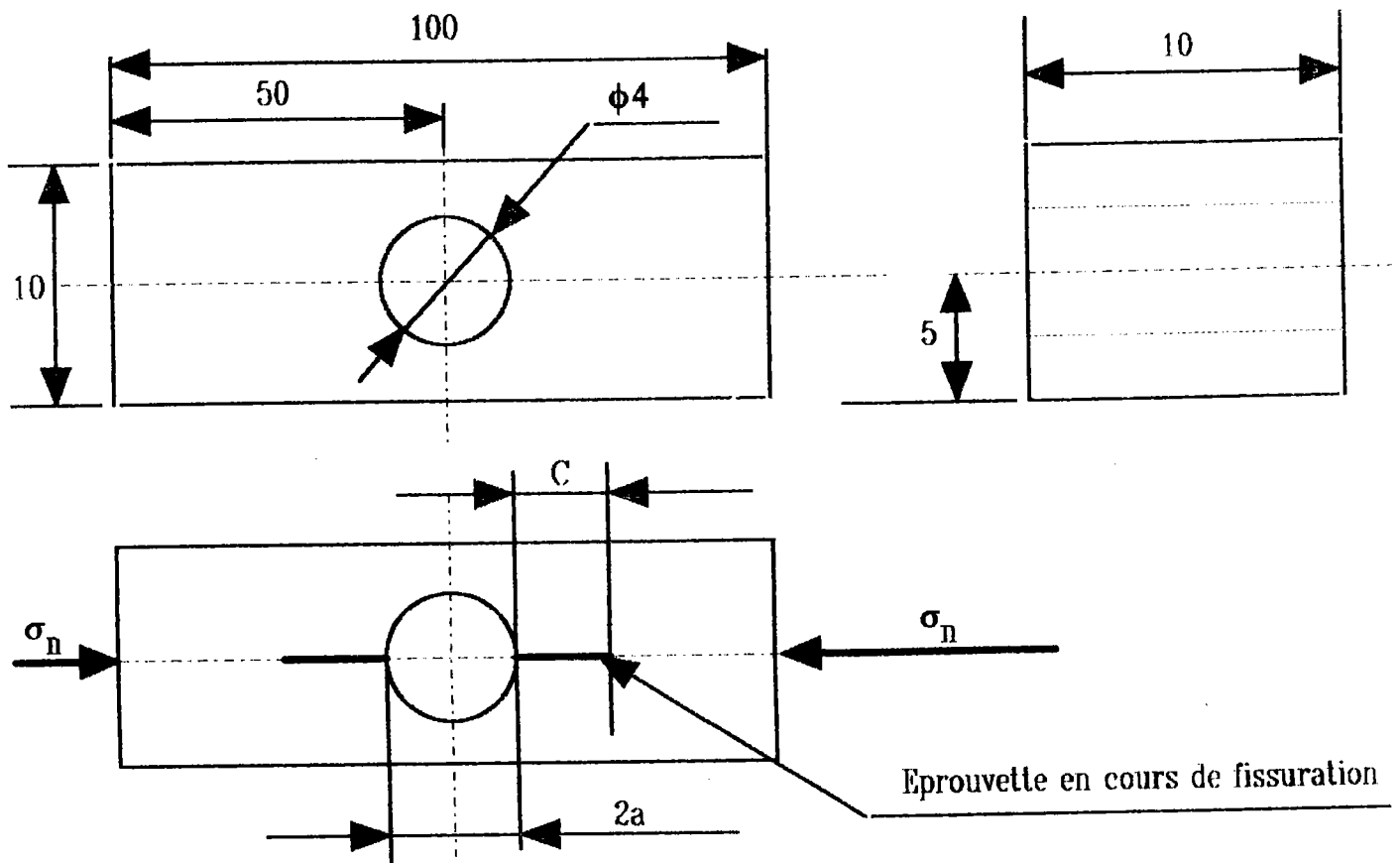


FIGURE 80

Schéma de l'éprouvette D. C. D. C.  
(Double Cleavage Drilled compression specimen).

Pour cette éprouvette la relation qui existe entre le facteur d'intensité de contraintes, la charge appliquée en compression et la longueur de fissure est présentée (figure n° 81).

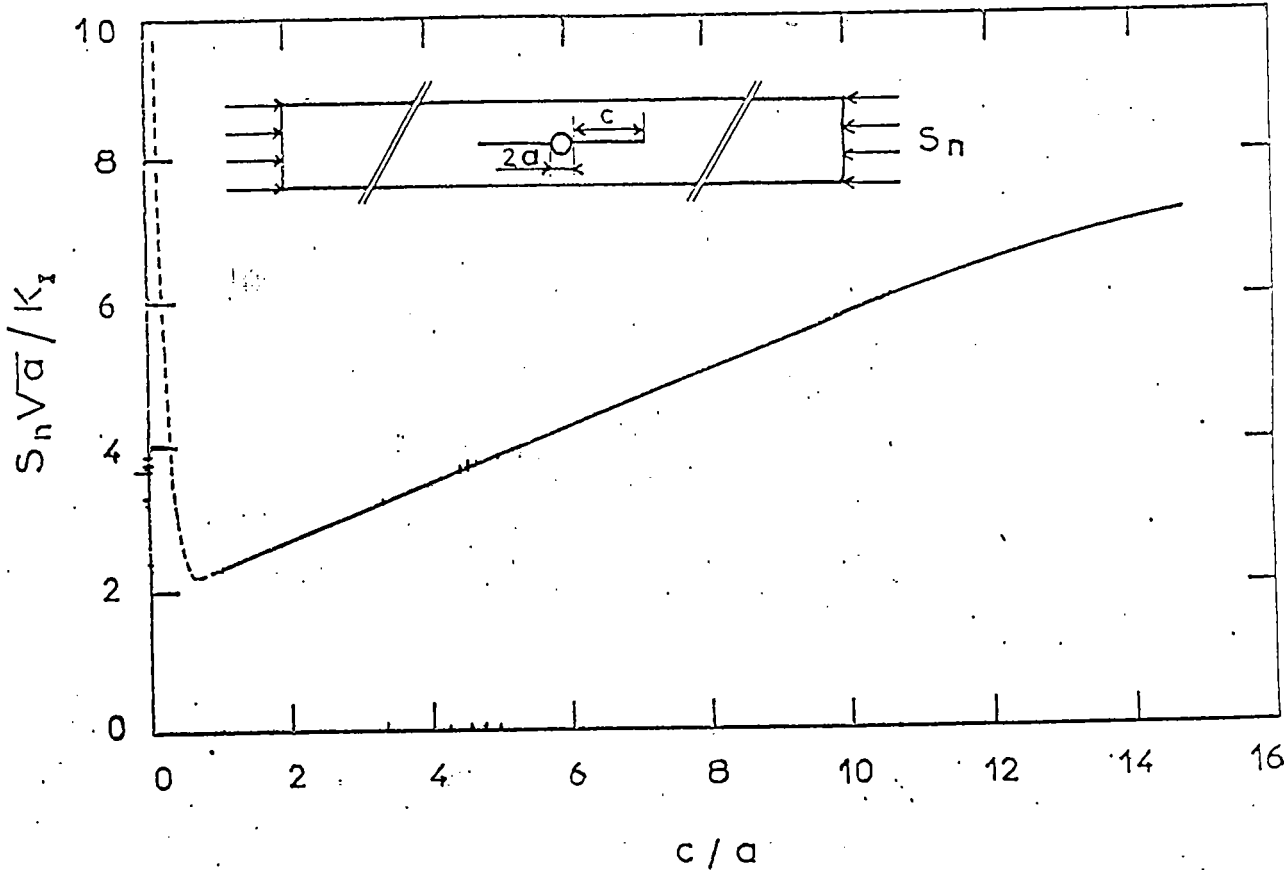


FIGURE 81

$$\frac{\sigma_n \sqrt{a}}{K_I} = f \frac{C}{a}$$

Le facteur d'intensité critique de contraintes des céramiques  $ZrO_2 + Al_2O_3$ , nitrure de silicium du  $ZrO_2$  TZP,  $ZrO_2$  PSZ, a été déterminé par indentation VICKERS, afin de permettre la comparaison de  $K_{IC}$  en fonction de la composition chimique de la céramique et des mécanismes de fissuration. La charge critique d'indentation ( $P_C$ ) à partir de laquelle la fissuration se propage brutalement et devient stable est évaluée à partir de la courbe  $\frac{C}{a} = f P(N)$  (figure n° 82). Le choix de la charge d'indentation (tableau XXXVII) a été également guidé par l'analyse microscopique des fissures radiales.

Nature de la céramique	Charge d'indentation  (N)	Observations microscopiques des fissures radiales
Vitrocéramique " zérodur "	19,62	planche 59 photos n° 122 - 123
ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	98,1	planche 59 photo n° 124
ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	98,1	planche 59 photo n° 125
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	98,1	planche 60 photos n° 126 - 127
Zircone P S Z	98,1	planche 60 photos n° 128
Zircone T Z P	98,1	planche 60 photo n° 129

**TABLEAU XXXVII**

**Charges d'indentation des céramiques.**

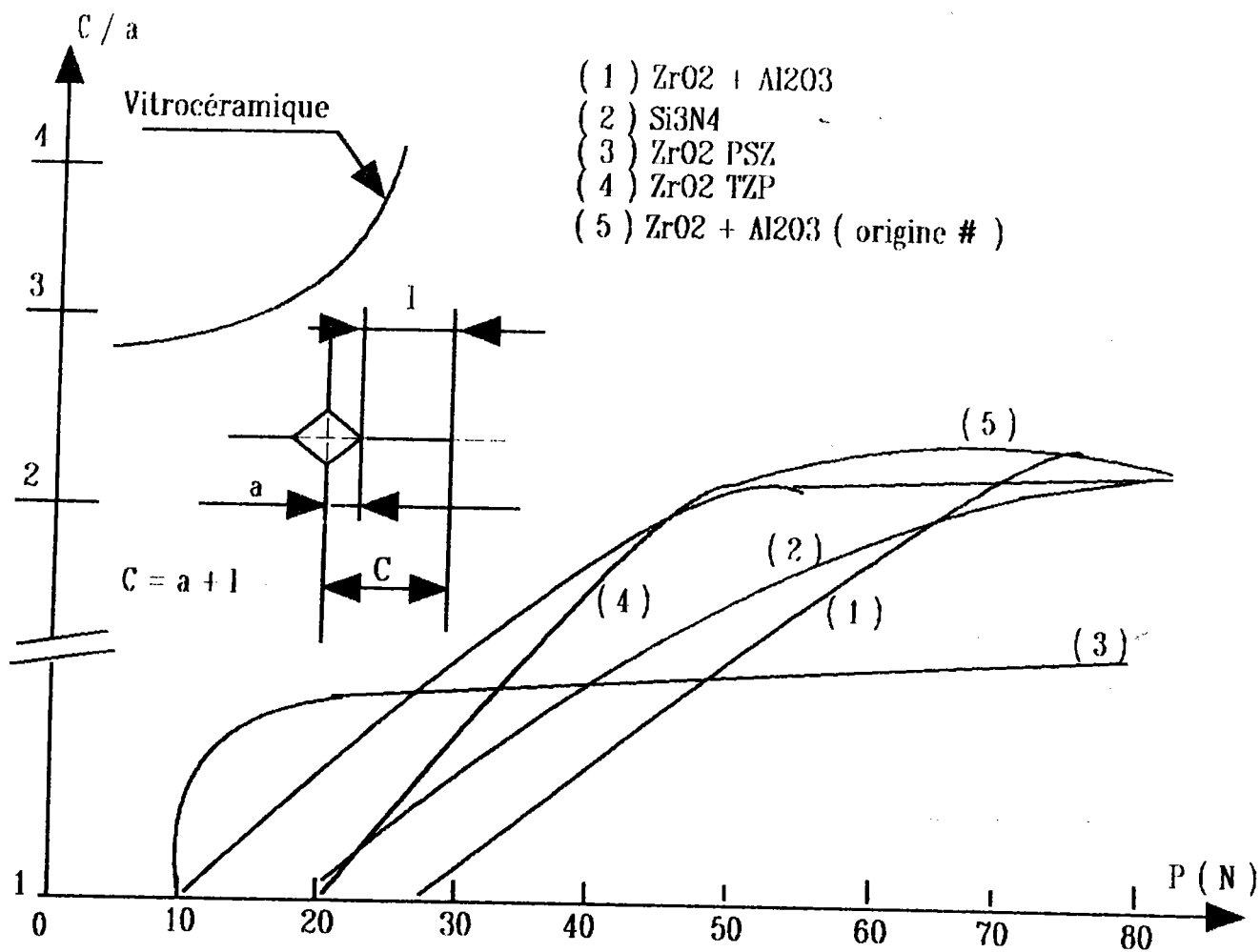


FIGURE 82

Courbes  $\frac{C}{a} = f(P)$ .

N° 107



N° 108



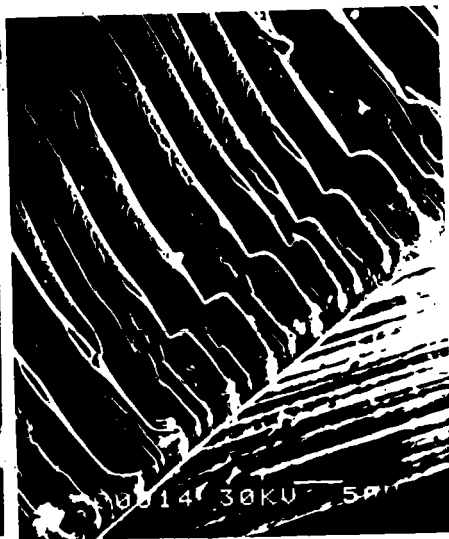
Zone lisse avec ligne de WALLNER et zone rugueuse

N° 109



Zone lisse " miroir " avec lignes de WALLNER groupe I

N° 110



Ligne de WALLNER dans la zone lisse " miroir " du groupe II

N° 111



Lignes de WALLNER dans la zone lisse " miroir " du groupe II

### PLANCHE 56

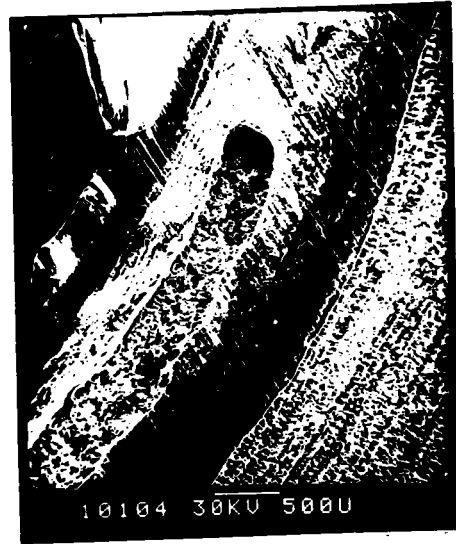
Examens micrographiques.

N° 112



$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Al} / 6061$   
Rupture dans le joint Al et l'alliage 6061

N° 113



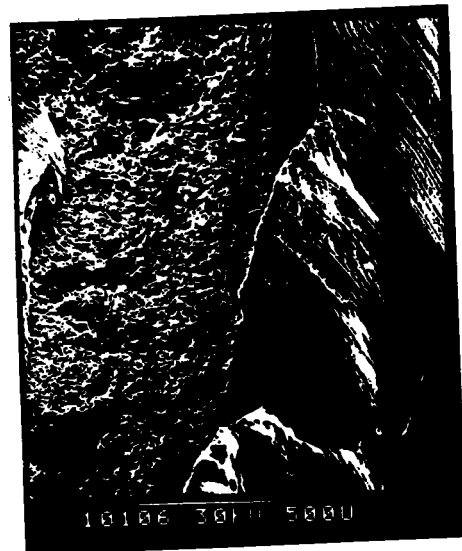
$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Al} / 6061$   
Rupture dans le joint Al

N° 114



$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Al} / 6061$   
Rupture dans le joint aluminium  
et métal de base

N° 115

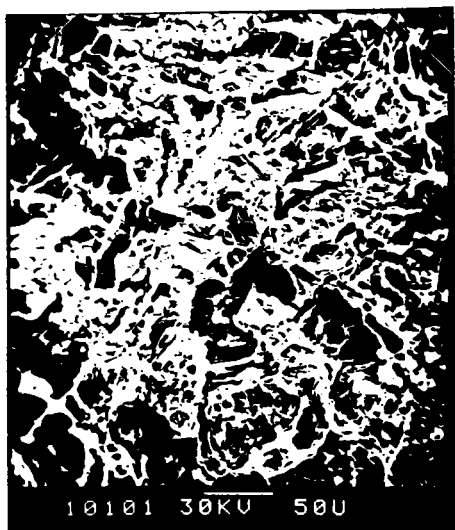


$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Al} / 6061$   
Rupture dans le joint et métal de base

### PLANCHE 57

Fractophotographies des liaisons  $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Al} /$  alliage 6061.

N° 116



Rupture dans le métal de base

N° 118



Rupture dans le métal de base

N° 117



Rupture dans le métal de base

N° 119

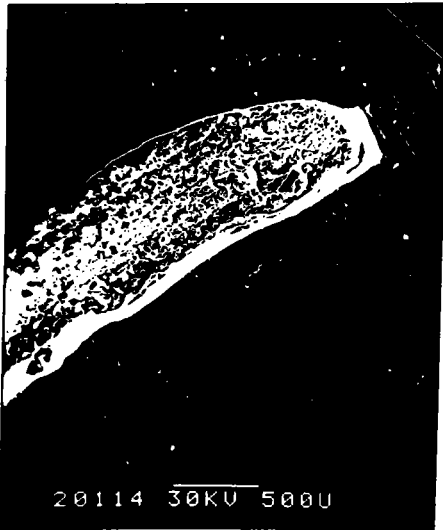


Rupture à l'interface Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ joint  
et dans le joint

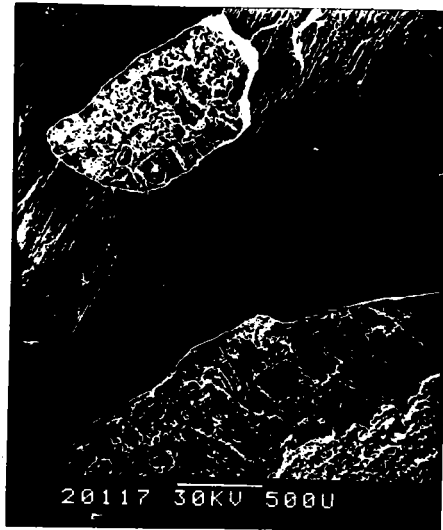
## PLANCHE 58

Fractophotographies des liaisons Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Al / alliage 6061.

N° 120

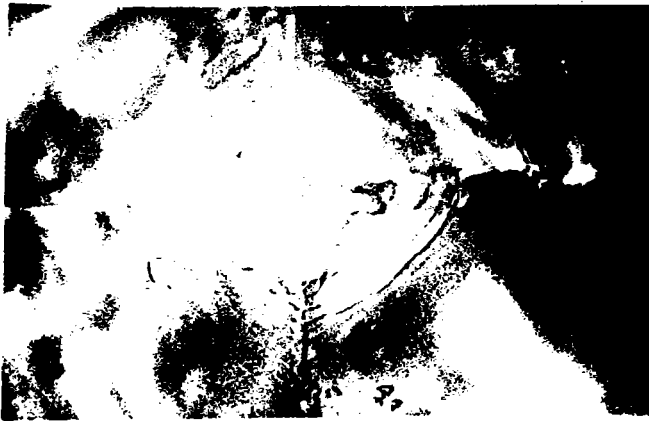


N° 121



N° 122

G = 300



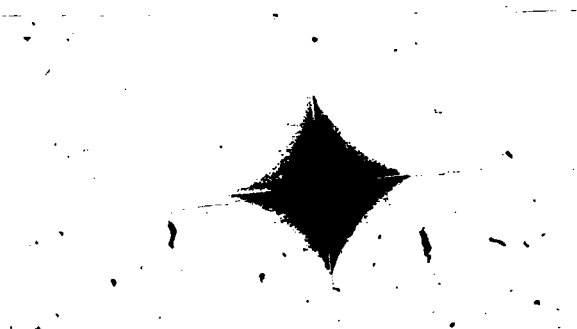
N° 123

G = 750



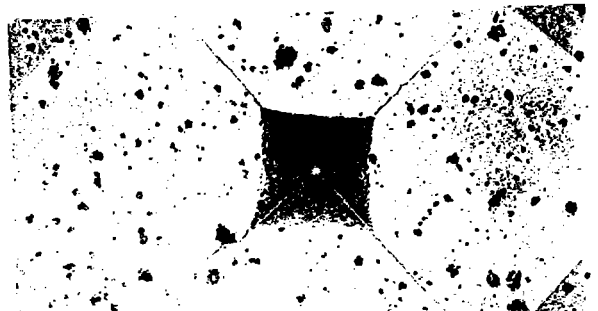
N° 124

G = 200



N° 125

G = 200



### PLANCHE 59

Fractophotographies des liaisons  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Al / alliage 6061 -  
 Indentation VICKERS des céramiques.



Les valeurs mesurées du facteur d'intensité critique de contraintes pour chacun des matériaux, en fonction de la méthode utilisée sont présentées tableau XXXVIII.

Nature de la céramique	Méthode de mesure du $K_{IC}$	Valeur du $K_{IC}$ MPa . m <sup>1/2</sup>
Vitrocéramique " zérodur "	Indentation VICKERS	0,7 à 1
	Flexion 4 points post - indentation	1,15 - 1,18
	Double torsion	0,60
	Préfiissuration de l'éprouvette D. C. D. C.	0,60
ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	Indentation VICKERS	4,9
ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	Indentation VICKERS	3,4
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Indentation VICKERS	5,6
Zircone P S Z	Indentation VICKERS	7,7
Zircone TZP	Indentation VICKERS	4,2

TABLEAU XXXVIII

Facteur d'intensité critique de contrainte de différents matériaux céramiques.

L'analyse des valeurs, du facteur d'intensité critique de contraintes, obtenues pour la vitrocéramique en fonction des différentes méthodes mises en oeuvre, révèle une dispersion des résultats. Ceci peut avoir plusieurs origines, dont l'une est la différence de distribution des défauts de surface entre les échantillons (défauts d'usinage, polissage). Le nombre minimum d'éprouvettes utilise est de vingt. Il existe un écart de l'ordre de 37 % entre la valeur  $K_{IC}$  déterminée par la méthode de flexion post - indentation et les autres. Cet écart peut être expliqué en considérant les effets parasites liés aux contraintes qui peuvent se développer lors d'un essai de flexion. Les causes d'erreurs sont au nombre de quatre.

a) Erreur sur le moment fléchissant due à un mauvais centrage de l'éprouvette ou des points d'application de la charge. Cet effet est important pour l'essai de flexion quatre points, il génère un moment fléchissant qui n'est pas constant. Celui - ci varie linéairement d'un point d'application de la charge à l'autre.

b) Mauvais centrage de l'échantillon générant une application de la charge non uniforme sur toute la largeur de l'échantillon et engendrant une sollicitation en torsion.

c) Concentration de contrainte au niveau des points d'application de la charge (cet effet est important pour une sollicitation en flexion trois points).

d) Développement de forces de frottement au niveau de points d'appui lors de la mise sous charge de flexion de l'éprouvette (ce problème peut être limité en utilisant des couteaux cylindriques libres en rotation selon un axe perpendiculaire à l'axe de l'échantillon).

Il est démontré /252/ que ces effets sont minimisés si les dimensions de l'échantillon sont telles que  $l/h > 10$  (h : épaisseur de l'éprouvette, l : distance entre appuis). Par contre les forces de frottement peuvent avoir une influence importante sur les résultats.

De par ailleurs une profondeur insuffisante des fissures médianes et radiales générées par l'indentation VICKERS pourrait expliquer l'écart constaté. L'observation microscopique (planche 60 - figures n° 130, 131) des fissures médianes et radiales après essai de flexion et du faciès de rupture ne semble pas révéler d'anomalies imputables à l'indentation. L'une des difficultés rencontrée lors de l'utilisation de l'éprouvette D.C.D.C. (Double Cleavage Drilled Compression) est l'obtention d'une propagation de fissure symétrique et linéaire. L'observation de la fissure générée lors de l'essai de fissuration de l'éprouvette ne révèle pas de particularités (planche 60 - figure n° 132).

Nous considérons, dans la suite des travaux, la valeur de  $K_{IC} = 0,73 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  pour la vitrocéramique " zérodur ". Ceci correspond aux valeurs du facteur d'intensité critique de contraintes présentées dans la littérature pour les produits verriers /239/.

La différence de  $K_{IC}$  qui existe pour les céramiques zircon + alumine (origine : céramiques et composites et trialite) peut être liée à une différence de composition chimique (%  $SiO_2$ , %  $Al_2O_3$ ,  $HfO_2$  ...). L' écart de  $K_{IC}$  observé entre le zircon TZP et PSZ s'explique par la différence de comportement et de renforcement à la résistance, à la fissuration de ces céramiques (influence de  $MgO$ , nature des phases cristallines, transformation de phase quadratique  $\leftrightarrow$  monoclinique de type martensitique générant des contraintes de compression au niveau du front de fissuration, précipitation de phase devant le front de fissure bloquant la propagation de fissures).

La transformation martensitique, qui se produit dans la zircon, s'effectue avec une augmentation de volume de l'ordre de 15 %. Cette variation de volume peut aussi générer des microfissures engendrant ainsi une diminution locale de contrainte, ce qui peut expliquer également l'augmentation du facteur d'intensité critique de contraintes et le renforcement de la céramique d'un point de vue mécanique.

La rupture différée observée pour le couple vitrocéramique " zérodur " / Al / Fe - Ni - Co est liée aux phénomènes de corrosion sous contrainte. En effet ces mécanismes ont été mis en évidence à basse température pour les verres sodocalciques, l'alumine,  $Si_3N_4$  par WIEDERHORN et EVANS en présence de vapeur d'eau, d'alcool, d'acétone. La durée de vie des assemblages va être liée à la sensibilité à la FCSC de la vitrocéramique, au niveau des contraintes résiduelles générées dans ce matériau. Il est donc nécessaire de déterminer la cinétique de corrosion sous contraintes, la durée de vie statistique pour un niveau de contraintes donné, et de définir un niveau de contraintes maximum ne devant pas être dépassé pour assurer la fiabilité fonctionnelle souhaitée.

A haute température, la fissuration est contrôlée par des réactions chimiques, les mécanismes de diffusion ou de façon plus fréquente par le glissement aux joints de grains. A basse température, l'existence d'une contrainte au niveau du front de fissure, les effets géométriques (rayon au fond de la fissure) peuvent favoriser les réactions de corrosion. Il est démontré que le phénomène de FCSC est décrit par un seuil de fatigue statique  $K_{IO}$  suivi par trois étapes de vitesses de propagation de fissure avant d'atteindre la rupture brutale. Ces phénomènes sont parfaitement décrits par la loi de PARIS :

$$V = \frac{da}{dt} = AK_I^N \text{ et par le diagramme (figure n° 83).}$$

A : coefficient  $A = A_0 \exp - \frac{E_A}{RT}$  ( $m \cdot s^{-1}$ )

$K_I$  : facteur d'intensité de contrainte.

N : coefficient cinétique de fissuration.

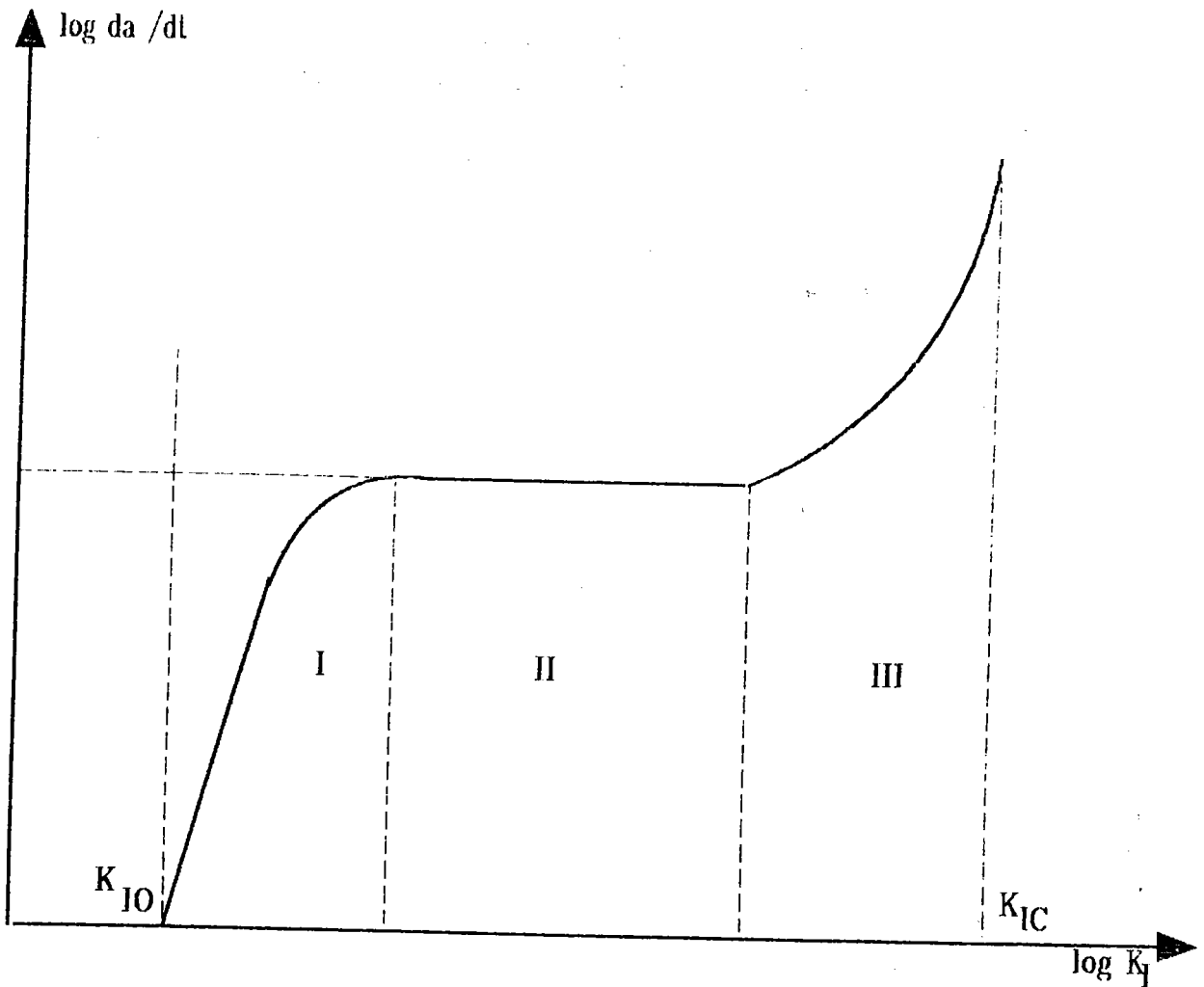


FIGURE 83

Diagramme  $\frac{da}{dt} = AK_I^N$ .

Les mécanismes de fissuration par corrosion sous contraintes génèrent la ruine du matériau pour une valeur  $K_I < K_{IC}$ . L'étude de la fissuration sous critique s'effectue avec l'éprouvette de double torsion. Nous distinguons quatre domaines de croissance de fissure sur le diagramme K - V (selon les matériaux et les conditions expérimentales) qui correspondent pour chacun d'eux à un régime différent de croissance des fissures.

a) Pour des valeurs de  $K_I \leq K_{I0}$  la croissance de fissure est nulle. Ceci est observé dans le cas des verres et des céramiques du type oxyde. Ce seuil inférieur permet de définir un niveau des contraintes pour lequel les sollicitations fonctionnelles peuvent s'effectuer en toute sécurité. En conséquence la loi  $V = \frac{da}{dt} = AK_I^N$  est exploitée pour les oxydes ( $10 \leq N \leq 100$ ) à partir du domaine I.

b) Dans la zone I de ce diagramme, la vitesse de croissance de la fissure est contrôlée par les réactions chimiques qui se produisent en fond de fissure. La cinétique de réaction peut être augmentée en fonction de différents paramètres liés à l'influence des effets de surfaces courbes. En effet, les conditions thermodynamiques d'une surface courbe sont différentes de celles pouvant exister au voisinage d'une surface plane. Les différents facteurs d'influence pour une surface concave sont :

- *Excès de concentration en lacunes sous la surface.*

$$(C - C_0) = \frac{-\gamma_s C_0 V_0}{RT} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (384)$$

$C_0$  : concentration en lacunes sous un plan.  
 $C$  : concentration en lacunes sous la surface.  
 $\gamma_s$  : énergie de surface.  
 $V_0$  : volume contenant les lacunes.  
 $R_1$  et  $R_2$  : rayons délimitant la surface  
 (ils sont considérés négativement dans le cas d'une surface courbe).

- *Existence de contraintes de traction sous la surface.*

$$\sigma = \gamma_s \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (385)$$

- *Diminution de la pression partielle au - dessus de la surface.*

$$P - P_0 = \frac{\gamma_s P_0 V_0}{RT} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (386)$$

$P_0$  : pression partielle au - dessus d'un plan.

Si on considère une fissure, le rayon en fond de fissure  $r \rightarrow 0$ , ceci amplifie ces phénomènes et active les mécanismes de diffusion, donc de réaction chimique en fond de fissure. En effet, si  $r \rightarrow 0$  :

$$\text{Lim}_{r \rightarrow 0} (C - C_0) = \frac{-\gamma_s C_0 V_0}{RT r} \rightarrow \infty \quad (387)$$

$r \rightarrow 0$

$$\text{Lim}_{r \rightarrow 0} \sigma = \frac{\gamma_s}{r} \rightarrow \infty \quad (388)$$

$r \rightarrow 0$

$$\text{Lim } (P - P_0) = \frac{\gamma_s C_0 V_0}{RT r} \rightarrow \infty \quad (389)$$

$$r \rightarrow 0$$

*- Adsorption d'atomes en tête de fissures.*

Le taux critique de relaxation de l'énergie dissipée lors de la fissuration ( $G_{IC}$ ) est relié au facteur d'intensité critique de contraintes. Les critères de propagation de fissures, définis par GRIFFITH pour une sollicitation en déformation plane, permettent d'exprimer la dimension de défaut critique initiant la fissure brutale selon les relations :

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \mu^2) \quad (390)$$

$$G_{IC} = 2 \gamma_s \quad (391)$$

$$K_{IC} = \frac{2 \gamma_s E}{1 - \mu^2} \quad (392)$$

avec  $E = 2 G (1 + \mu)$

$G$  : module de cisaillement.

$\mu$  : coefficient de POISSON.

$$K_{IC} = \sigma Y \sqrt{a_c} \quad (393)$$

$$a_c = \frac{(K_{IC})^2}{\sigma^2 Y^2} \quad (394)$$

$$a_c = \frac{2 G \gamma_s}{(1 - \mu) \sigma^2} \quad (395)$$

$\gamma_s$  : énergie de surface au niveau de la fissure.

$G$  : module de cisaillement.

$\sigma$  : contrainte nominale de sollicitation.

$\mu$  : coefficient de POISSON.

Lorsque la corrosion se produit, certaines espèces chimiques sont adsorbées à fond de fissures ce qui modifie l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) de la fissure. Si l'énergie de surface diminue, la dimension de défaut critique va diminuer et la variation  $\Delta\gamma_s$  va entraîner une diminution de défaut critique  $\Delta a_c$  donné par la relation :

$$\Delta_{ac} = \frac{2 G \Delta \gamma_s}{(1 - \mu) \sigma^2} \quad (396)$$

La propagation de défauts de dimension inférieure à la dimension de défaut critique apparent peut alors s'effectuer. Dans ce cas la cinétique de fissuration, à partir de ce type de défauts, est contrôlée par la vitesse d'adsorption des atomes sur les surfaces naissantes de la fissure.

*- Effet de confinement.*

Deux phénomènes peuvent être à l'origine du confinement des produits de réaction au fond de fissure.

a) La variation du pH (augmentation ou diminution en fonction de la nature des réactions chimiques). Dans le cas des matériaux du type verre sodocalcique une solution aqueuse située au fond de fissure devient fortement basique du fait de la formation de SiOH et des ions Na<sup>+</sup> et (OH)<sup>-</sup>.

b) L'augmentation de la solubilité des espèces présentes. Ceci est dû au fait que le rayon de courbure ( $r \rightarrow 0$ ) au fond de fissure.

Les mécanismes cités qui sont liés à la géométrie du fond de fissure, augmentent localement la contrainte au niveau du front de fissuration  $\sigma \rightarrow \sigma_R$ . Ils ne sont pas les seuls pouvant interagir avec la vitesse de propagation de fissure. Des phénomènes tels que l'augmentation des potentiels chimiques des espèces corrosives, la diminution de l'activité chimique du matériau à la surface du fond de fissures peuvent exister.

La cinétique de fissuration dans cette zone I est définie par la relation :

$$V_I = \frac{da}{dt} = A_I K_I N^I \quad (397)$$

c) Dans le domaine de la zone II, la vitesse de propagation de fissure est constante  $V_I = V_2$  ( $N \approx 0$ ), elle est contrôlée par la diffusion des espèces corrosives en front de fissuration.

d) Le domaine III existe pour des valeurs de  $K_I$  élevées  $K_I \rightarrow K_{IC}$ . La cinétique de fissuration est liée uniquement à l'action de la contrainte appliquée en front de fissure ou à des mécanismes intrinsèques (croissance thermiquement activée ou contrôlée par déplacement des dislocations, glissement aux joints de grains, fluage...). La vitesse de propagation de fissure est donnée par la relation :

$$V_{III} = A_{III} K_I^{N_{III}} \quad (398)$$

Pour des températures basses  $N \approx 100$  et à haute température  $N \approx 10$ .

Lorsque  $a = a_c$  ;  $\sigma = \sigma_c$  ;  $K_I = K_{IC}$  la croissance de la fissure devient catastrophique et induit la rupture brutale de la céramique.

Différents mécanismes de corrosion sont proposés dans la littérature.

*- Modèle de MICHALSKE et FRIEMAN.*

Le verre est composé de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  liés entre eux par des liaisons Si - O - Si. A fond de fissure et en présence d'une contrainte de traction, une liaison Si - O peut s'allonger, abaissant ainsi le taux de recouvrement des orbitales concernées. Il existe alors une disponibilité des atomes de silicium et d'oxygène pour former d'autres liaisons. Si une molécule d'eau se situe dans le fond de fissure au niveau de la liaison distendue, elle peut venir réaliser un pontage. Il y a un alignement de la molécule d'eau par interaction de type VAN DER WAALS entre les orbitales d'un atome d'oxygène ( $\text{O}_I$ ) et de silicium  $\text{Si}_I$  et interaction entre un atome d'hydrogène et d'oxygène  $\text{H}_I$  et  $\text{O}_2$  (schéma figure n° 84). Dans une seconde étape, il existe un transfert simultané d'un électron de l'atome  $\text{O}_I$  vers l'atome  $\text{Si}_I$  et d'un proton  $\text{H}_I$  vers  $\text{O}_{II}$ . Il se forme deux nouvelles liaisons  $\text{O}_I - \text{Si}_I$  et  $\text{H}_I - \text{O}_{II}$  et rupture de la liaison  $\text{Si}_I - \text{O}_{II}$  par découverture total des orbitales et réalignement selon celles de la molécule d'eau.



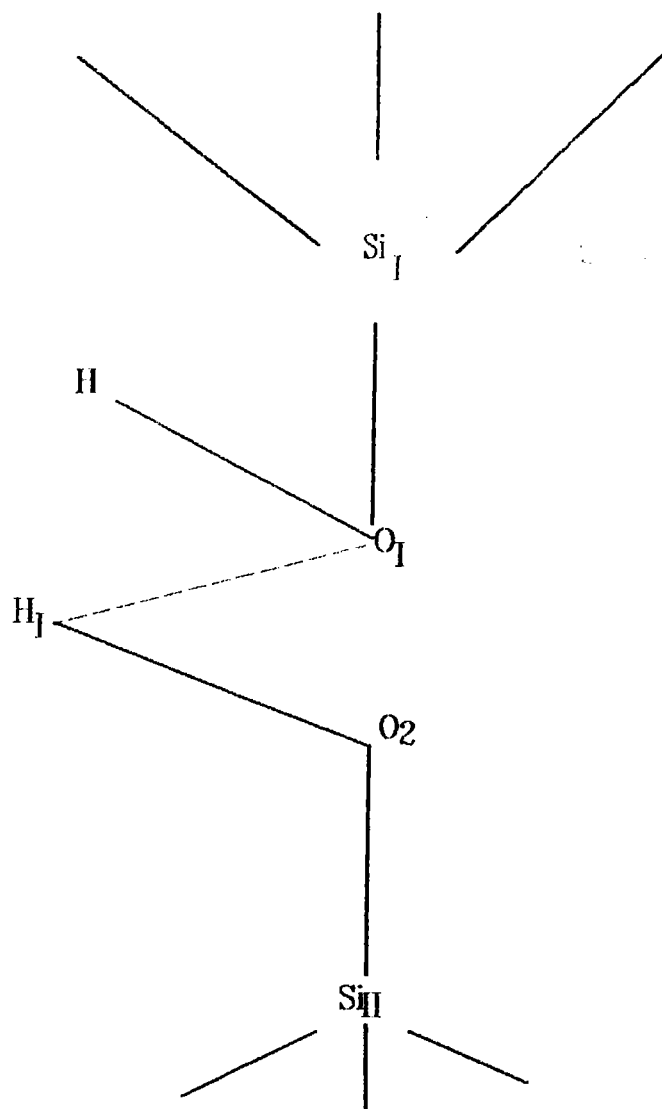


FIGURE 84

Schéma d'interaction de la molécule  $H_2O$  avec les liaisons Si - O - Si.

Au cours de la troisième étape du mécanisme (immédiatement après le transfert électronique réalisé dans la seconde étape) il y a alignement linéaire des regroupements Si - O - H en position normale par rapport à la surface de la fissure qui se propage ainsi de proche en proche (figure n° 85).

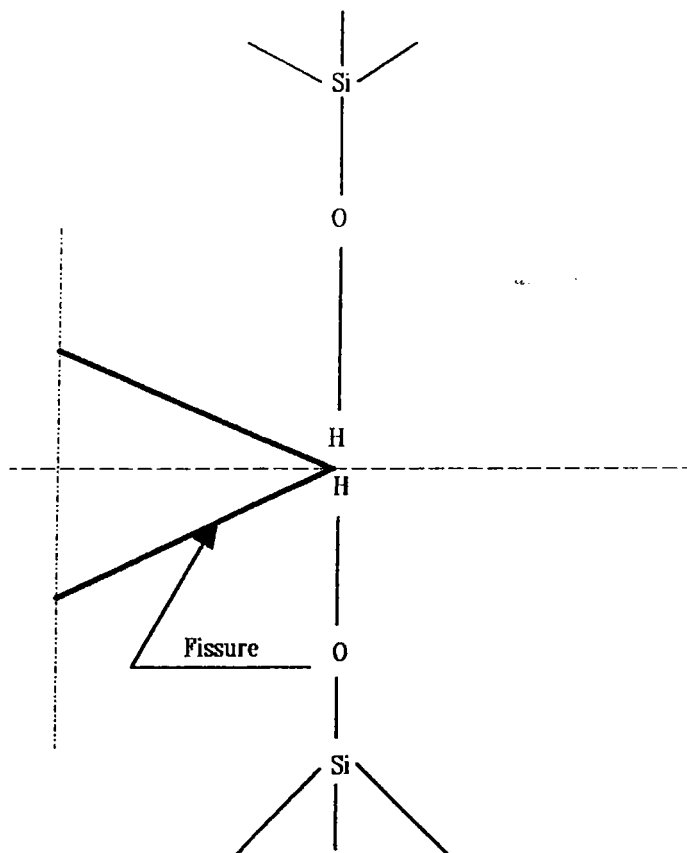
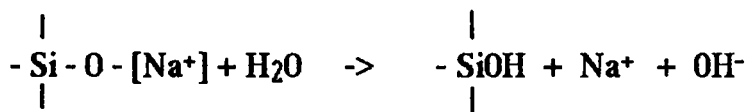


FIGURE 85

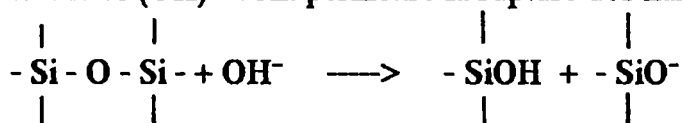
Schéma de la réaction et propagation de fissure.

- *Modèle de CHARLES.*

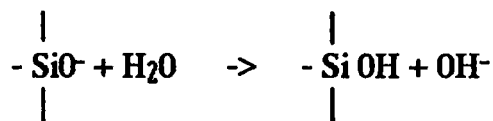
L'auteur considère qu'il existe une réaction d'hydrolyse des éléments alcalins et alcalino-terreux contenus dans le verre.



Les ions  $(\text{OH})^-$  vont permettre la rupture des liaisons fortes  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ .

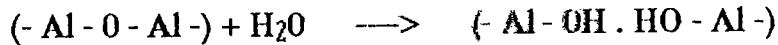


Cette réaction est favorisée par la présence d'une contrainte de traction locale, dans la mesure où l'énergie de liaison  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  va être diminuée du fait de la distorsion de la molécule. Les radicaux formés  $- \text{SiO}^-$  vont dissocier une molécule d'eau selon la réaction.



Cette réaction entraîne une augmentation du pH de l'eau située au niveau du fond de fissure.

Des modèles de réactions proches de celles - ci ont été proposées par LAWN pour le couple saphir / vapeur d'eau.



La cinétique de fissuration selon le modèle de CHARLES et HILLIG est définie pour une sollicitation de la fissure en milieu corrosif et sous une contrainte de traction appliquée aux lèvres de la fissure.

$$V = V_0 \exp - \frac{[ E_0^* - V \sigma^* + c \sigma^2 + \frac{\Gamma V_m}{2 \rho} ]}{R T} \quad (399)$$

$E^*$  : énergie d'activation de la réaction de corrosion superficielle sans contrainte.

$V^*$  : volume soumis à la corrosion.

$\Gamma$  : énergie de surface des produits de corrosion.

$V_m$  : volume molaire du verre.

$\sigma$  : contrainte locale.

$\rho$  : rayon de courbure à fond de fissure.

Ce modèle ne prend pas en compte l'augmentation locale de contrainte en fond de fissure due à l'augmentation de volume des produits de corrosion, les effets de diffusion de surface.

L'exploitation de l'éprouvette de double torsion, mise en oeuvre pour déterminer la courbe  $(K_I V)$ , s'effectue en utilisant un formalisme lié à la compliance  $(C)$  de l'éprouvette et sur les lois mécaniques régissant la torsion appliquée à chaque demi - éprouvette.

L'essai peut s'effectuer soit pour une vitesse de déplacement ou charge constante soit à déplacement constant ou relaxation de charge (figure n° 86).

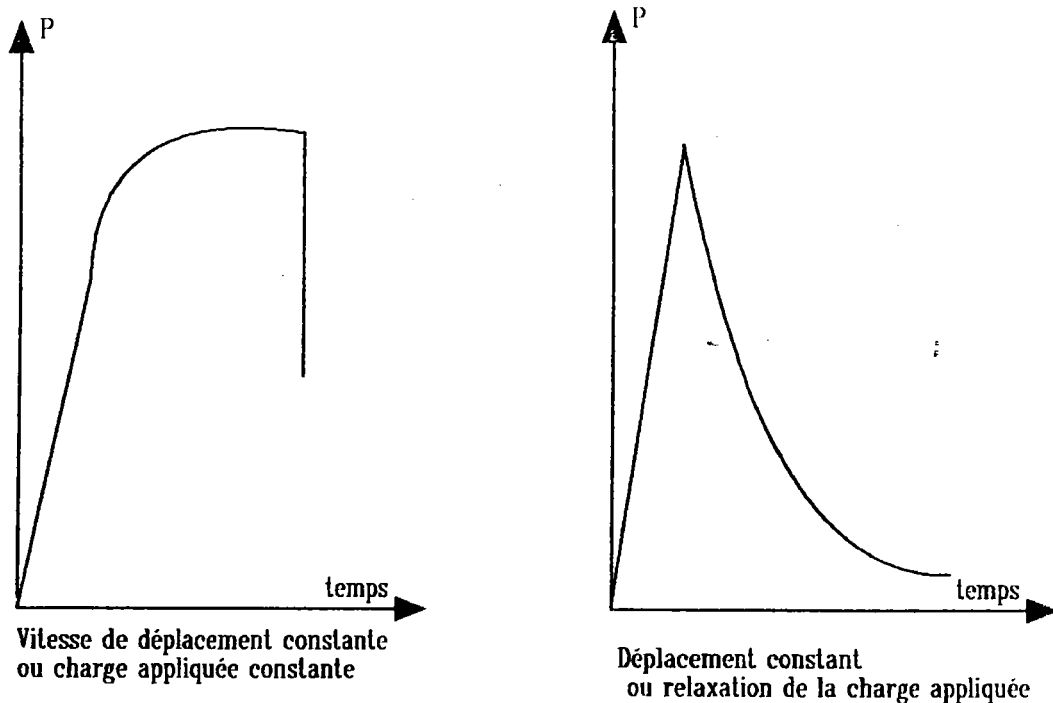


FIGURE 86

Conditions d'essai de double torsion  $P = f(\text{temps})$ .

SMITH et KINNEY proposent une expression empirique de la compliance de l'éprouvette de double torsion.

$$C = \frac{Y}{P} = Ba + D \quad (400)$$

$a$  : longueur de fissure.

$P$  : charge appliquée.

$Y$  : flèche au point d'application de la charge.

$$B = \frac{3 W^2}{W d^3 G} \quad (\text{d'après CLARK et KIES})$$

$G$  : module de cisaillement du matériau.

$D$  : coefficient déterminé expérimentalement.

$W_m$  : distance entre deux points d'appuis antagonistes.

$d$  : épaisseur de l'éprouvette.

$W$  : largeur de l'éprouvette.

La vitesse de propagation de la fissure dépend des conditions d'essai :

$$V = \frac{\frac{dY}{dt}}{BP} \quad (\text{vitesse de déplacement } \frac{dY}{dt} = \text{cte})$$

$$V = \frac{-Y}{B} \frac{1}{P^2} \frac{dP}{dt} \quad (\text{relaxation de charge } Y = \text{cte}) \quad (401)$$

La détermination du facteur d'intensité de contraintes ( $K_I$ ), en utilisant la courbe de relaxation de la charge ( $\frac{dP}{dt}$ ), nécessite que l'hypothèse de GRIFFITH sur la relation qui existe entre l'énergie critique de relaxation et le facteur d'intensité critique de contraintes soit vérifiée :

$$K_I = (E G_I)^{1/2} \quad \text{pour un état de contraintes planes} \quad (402)$$

$E$  : module d'élasticité du matériau.

TAPIN et DAVIDGE ont établi une relation entre la compliance de l'éprouvette  $D$  et le taux d'énergie de relaxation :

$$G_I = \frac{P^2}{2} \left( \frac{\partial C}{\partial S} \right) P \quad (403)$$

$$G_I = \frac{P^2 B}{2 d n} \quad (404)$$

$$K_I = \left[ \frac{3(1+\mu)}{W d_n d^3} \right]^{1/2} \cdot P W_m \quad (405)$$

$d_n$  : épaisseur de l'éprouvette au niveau de l'entaille initiale.

$d$  : épaisseur de l'éprouvette.

$W$  : largeur de l'éprouvette.

$\mu$  : coefficient de POISSON du matériau.

$W_m$  : distance entre deux appuis antagonistes.

$P$  : charge appliquée.

Les auteurs LAMON et BOUSSUGE montrent que le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  est indépendant de la longueur de la fissure ( $a$ ) si  $a < 0,75L$  ( $L$  : longueur de l'éprouvette de double torsion). En effet, cette indépendance est reliée au rapport  $\frac{dC}{da}$  ( $C$  : compliance de l'éprouvette).

TRANTINA montre, par analyse numérique par éléments finis, que l'indépendance du facteur d'intensité de contrainte ( $K_I$ ) par rapport à la longueur de fissure est vérifiée si :

$$0,55 W < a < L - 0,65 W \quad (406)$$

De ce fait, l'éprouvette de double torsion ne peut être considérée comme éprouvette à  $K_I$  constant que sous certaines conditions de facteur géométrique.

Les coefficients A et N de cinétique de fissuration, les coefficients de WEIBULL, la valeur de  $K_I$  permettent de déterminer la durée de vie d'une pièce soumise à une contrainte normale ( $\sigma_a$ ).

$$d_a = V dt = \frac{2 K_I dK_I}{\sigma_a^2 Y^2} \quad (407)$$

$$t = \int_{K_{IO}}^{K_{IC}} \frac{2 K_I dK_I}{V \sigma_a^2 Y^2} \quad (408)$$

Si  $K_I^*$  est la valeur du facteur d'intensité de contrainte lorsque le domaine (III) apparaît sur la courbe ( $K_I V$ , figure n° 87), l'expression de (t) peut s'écrire :

$$t = \frac{2}{\sigma_a^2 Y^2} \left[ \int_{K_{IO}}^{K_I^*} \frac{K_I dK_I}{V} + \int_{K_I^*}^{K_{IC}} \frac{K_I dK_I}{V} \right] \quad (409)$$

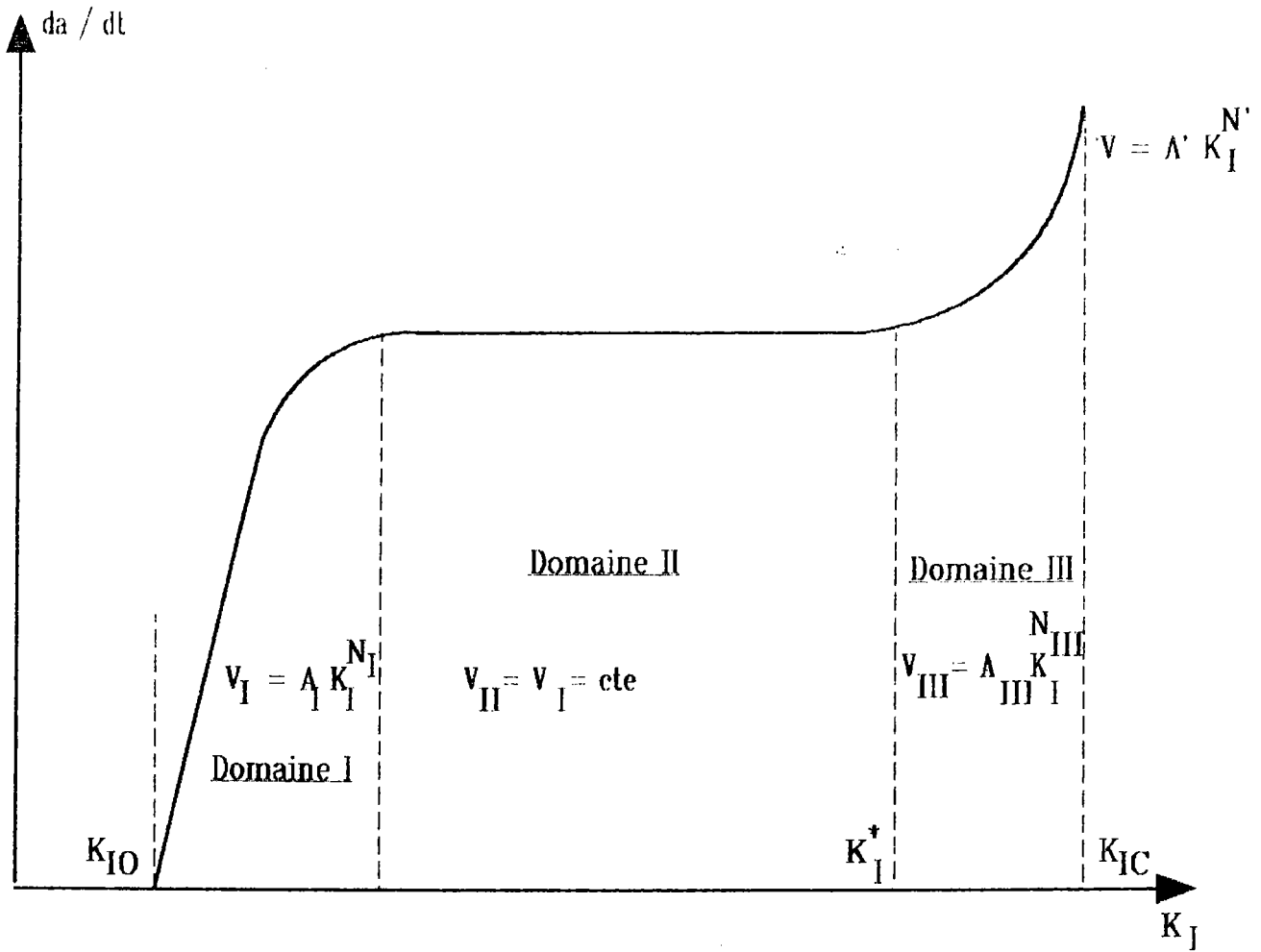


FIGURE 87

Diagramme (K<sub>I</sub>V).

$$t = \frac{2}{\sigma_a^2 y^2} \left[ \frac{K_I^{*2-N} - K_{IO}^{2-N}}{A(2-N)} + \frac{K_{IC}^{2-N'} - K_I^{*2-N'}}{A'(2-N')} \right] \quad (410)$$

Pratiquement  $K_{IC} \neq K_I^*$ ,  $N$  et  $N' > 10$  donc le terme  $\frac{K_{IC}^{2-N'} - K_I^{*2-N'}}{A'(2-N')}$  peut être négligé par approximation.

De par ailleurs, si l'on pose l'hypothèse que  $\sigma_a$  est suffisamment faible pour que l'on puisse comparer  $K_I^{2-N}$  à  $K_{IO}^{2-N}$ , l'expression de la durée de vie est donnée par la relation :

$$t = \frac{2 K_{IO}^{2-N}}{\sigma_a^2 Y^2 A (N-2)} \quad (411)$$

Il est donc nécessaire de déterminer  $K_{I0}$  en fonction de la dimension de défaut critique ( $a_0$ ).

$$K_{I0} = \sigma a Y \sqrt{a_0} \quad (412)$$

$$K_{I0} = K_{IC} \frac{\sigma a}{\sigma_R} \quad (413)$$

L'aspect aléatoire de la rupture des céramiques impose d'appréhender la contrainte de rupture  $\sigma_R$  d'un point de vue statistique, en analysant la fonction de distribution statistique  $\sigma_R$  (fonction de WEIBULL). Si on considère que la rupture est générée par des défauts de surface :

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[ - \int_S \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dS \right] \quad (414)$$

Si le défaut initial ( $a_0$ ) est situé dans le volume (V) :

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[ - \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \quad (415)$$

$m, \sigma_0$  : paramètres de WEIBULL.

$$F(\sigma) = P(\sigma) = 1 - \exp \left[ -S_E \left( \frac{\sigma_R}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (416)$$

$$F(\sigma) = P(\sigma) = 1 - \exp \left[ -V_E \left( \frac{\sigma_R}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (417)$$

La contrainte de rupture  $\sigma_R$  est donnée par la relation :

$$\sigma_R = \left[ L_n \frac{1}{1-P} \right]^{1/m} \frac{\sigma_0}{V_E^{1/m}} \quad (418)$$

$$\sigma_R = \left[ L_n \frac{1}{1-P} \right]^{1/m} \frac{\sigma_0}{S_E^{1/m}} \quad (419)$$



La durée de vie s'exprime :

- Pour une fissuration initiée à partir de défauts de surface :

$$t = \frac{2 \sigma_o^{N-2}}{\sigma_a^N y^2 A (N-2) K_{IC}^{N-2}} \left[ \frac{\text{Ln} \frac{1}{1-P}}{S_E} \right] \frac{N-2}{m} \quad (420)$$

- Pour une rupture générée par des défauts de volume :

$$t = \frac{2 \sigma_o^{N-2}}{\sigma_a^N y^2 A (N-2) K_{IC}^{N-2}} \left[ \frac{\text{Ln} \frac{1}{1-P}}{V_E} \right] \frac{N-2}{m} \quad (421)$$

A partir de ces expressions, il sera possible de tracer le diagramme, T.R.P. (temps, rupture, probabilité) qui est constitué, en coordonnées logarithmiques, par des droites de pente négative paramétrées par la probabilité P (figure n° 88).

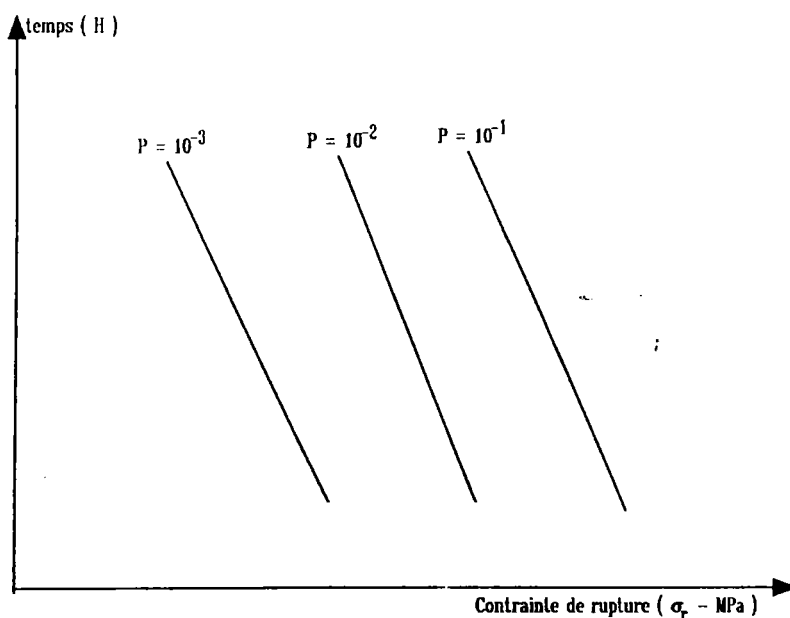


FIGURE 88

Schéma du diagramme T.R.P.

Nous avons déterminé les paramètres de durée de vie ( $\sigma_0$ ,  $m$ ,  $A$ ,  $N$ ) pour la vitrocéramique "zérodur" afin d'analyser la sensibilité de ce matériau à la fissuration lente en présence d'humidité (ceci en fonction des réactions proposées dans la littérature et de la composition chimique de cette vitrocéramique).

*Nota :* Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire céramique du centre des matériaux de l'Ecole des Mines de PARIS /208/.

Les paramètres de WEIBULL ont été déterminés à partir d'essais de flexion trois points sur des éprouvettes présentant un état de surface douci (brut de réception) et un état éclairci (poli au diamant  $2,5 \mu\text{m}$ ). Les dimensions des éprouvettes sont  $40 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ . Le nombre d'éprouvettes utilisées est : dix pour l'état brut de réception, vingt pour l'état éclairci. La vitesse d'application de la charge est imposée par la vitesse de descente de la traverse de la machine de compression (INSTRON) soit  $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$ . Nous n'avons pas observé une différence significative dans les résultats obtenus pour les différents états de surface des éprouvettes. De ce fait, nous avons considéré l'ensemble des résultats sans distinction particulière. Ceux - ci sont présentés tableau XXXIX.

Contrainte de rupture	Contrainte de seuil	Paramètre de dispersion de WEIBULL	Coefficient de corrélation de régression linéaire
$\sigma_R$ (MPa)	$(\sigma_0)$ (MPa)	(m)	(r)
(P = 0,5) 159	43,4	7,8	0,98

TABLEAU XXXIX

Coefficients de WEIBULL pour la vitrocéramique " zérodur ".

La détermination du diagramme (K<sub>I</sub>V), pour ce matériau, a été effectuée pour différentes conditions d'humidité : humidité relative rH  $\approx$  35 %, dans l'eau, atmosphère sèche contrôlée rH  $\approx$  16 %. La température est de 25°C pendant toute la durée de la manipulation quelle que soit la nature de l'atmosphère ambiante. Les dimensions de l'éprouvette de double torsion sont :

$$W = 37,88 \text{ mm}, \quad \sigma = \pm 0,03 \text{ mm}$$

$$d = 5,09 \text{ mm}, \quad \sigma = \pm 0,03 \text{ mm}$$

$$d_n = 3 \text{ mm}$$

$$W_m = 12,33 \text{ mm}$$

$$L = 120,03 \text{ mm}, \quad \sigma = \pm 0,03 \text{ mm}$$

Un vé est usiné au centre de l'éprouvette afin de permettre un guidage de la fissure et faciliter une propagation linéaire de celle - ci par rapport à l'entaille initiale. L'éprouvette est disposée sur un montage présenté planche 61 - figure n° 133. L'entaille est effectuée avec une meule diamantée d'épaisseur 0,5 mm. La profondeur de l'entaille est de 2,09 mm et sa longueur 0,5 à 1 mm. Cinq éprouvettes ont été analysées par nature d'atmosphère ou taux d'humidité. La vitrocéramique " zérodur " étant transparente, l'évolution de la longueur de fissure en fonction du temps est mesurée par méthode optique à l'aide d'un système complet de vidéoscopie. L'erreur absolue est de 0,6 à 0,7 mm. Cette méthode permet certainement une meilleure précision sur la détermination de la vitesse de propagation de la fissure par rapport à la technique de la compliance.

Les conditions de manipulation (variations de température, dilatation du montage) ne permettent pas la mesure de vitesses de fissuration inférieures à  $10^{-9}$  m . s<sup>-1</sup>. La vitesse de propagation de fissure est déterminée à partir de la

longueur de fissure mesurée en fonction du temps (planche 61 - figures n° 134, 135, 136) et de la courbe de relaxation de la charge (figure n° 89).

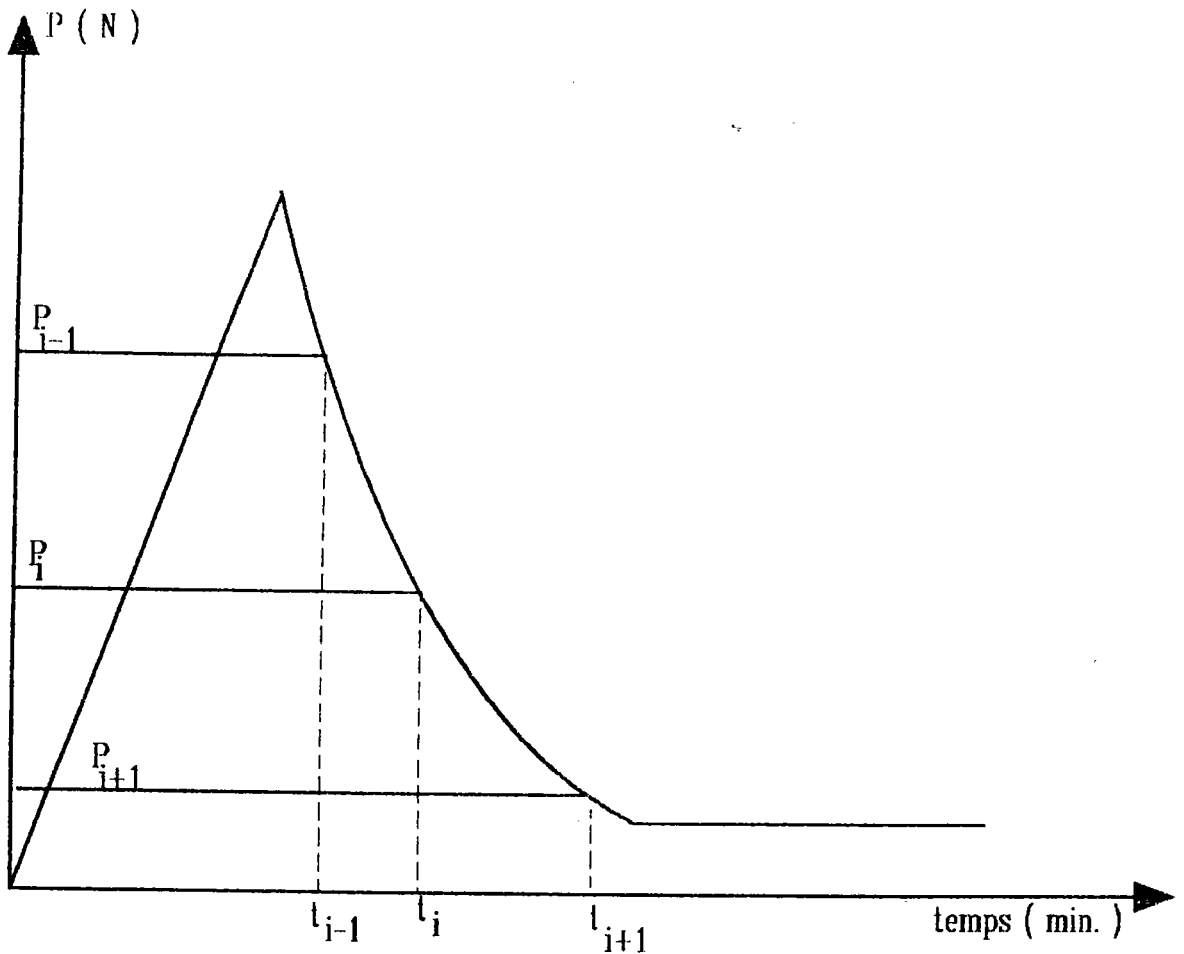


FIGURE 89

Courbe de relaxation.

Pour  $V_i$  défini au point  $P_i$  :

$$V_i = \frac{X_i - X_{(i-1)}}{t_i - t_{(i-1)}} \quad (422)$$

Le profil de la fissure est curviligne. Ceci est dû à la particularité de sollicitation et de la nature des contraintes au niveau du front de fissuration (Mode I + Mode III).

Les résultats (courbe  $K_{IV}$  - planches 62 - 63 - 64 - 65 - 66) montrent qu'il n'existe pas une différence très importante des valeurs du facteur d'intensité critique de contraintes, des coefficients de la cinétique de fissuration (A, N) en fonction du taux d'humidité ( $rH \approx 30$  à  $35$  % et dans l'eau industrielle). L'essai effectué dans une atmosphère contenant  $16$  % d'humidité indique une fragilité et

une sensibilité à la fissuration lente légèrement moins importante par rapport au comportement de la vitrocéramique en milieu humide. De ce fait, nous considérons les résultats d'une façon globale (courbe K<sub>IV</sub> - planche 67). Dans ces conditions les paramètres de fissurations lente pour la détermination de la durée de vie de la vitrocéramique et de l'assemblage sont :

$$K_{IC} = 0,61 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$$

$$A = 0,71 \text{ m} \cdot \text{s}^1$$

$$N = 16,8$$

$$r^2 = 0,90 \text{ (coefficient de corrélation de régression linéaire).}$$

A partir de ces valeurs et des paramètres de WEIBULL , le diagramme T.R.P. (planche 68) pour la vitrocéramique peut être établi en posant  $\sigma_a = \sigma_{\max}$ .

$$t = \frac{2 \sigma_0^{N-2}}{\sigma_a^N y^2 A (N-2) K_{IC}^{N-2}} \left[ \frac{L_n \frac{1}{1-P}}{S} \right]^{\frac{N-2}{m}} \quad (423)$$

$$\text{avec : } \sigma_0 = 43,4, (\text{Mpa}) \quad m = 7,8, \quad Y = \sqrt{\Pi}, \quad S = 240 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

où :

$$\log t = \log \psi (P) - N \log \sigma_a \quad (424)$$

$$\psi (P) = \frac{2 \sigma_0^{N-2}}{y^2 A (N-2) K_{IC}^{N-2}} \left[ \frac{L_n \frac{1}{1-P}}{S} \right]^{\frac{N-2}{m}} \quad (425)$$

Le diagramme T.R.P. montre que la durée de vie de la vitrocéramique n'excèdera pas une seconde pour  $\sigma = 50 \text{ MPa}$  et  $P = 10^{-3}$ . Pour une valeur de contrainte  $\sigma = 25 \text{ MPa}$  et  $P = 10^{-3}$ ,  $t = 70 \text{ h}$  et pour  $P = 10^{-2}$ ,  $t = 10 \text{ 400 heures}$ . Ceci confirme l'influence de l'environnement et des défauts de surface, mise en évidence expérimentalement, antérieurement, des contraintes résiduelles générées dans la vitrocéramique.

Dans le contexte de l'assemblage vitrocéramique - Al - alliage ferro - nickel, effectué par thermocompression, il est donc nécessaire d'obtenir un état mécanique de la surface de liaison et des zones soumises au champ de contraintes résiduelles tel que la dimension maximale de défaut soit inférieure à  $10 \mu\text{m}$  environ, et que le niveau de contraintes résiduelles de traction soit de 20 à 25 PMa. Pratiquement, on observe pour ces liaisons, une durée de vie supérieure à 10 000 heures /169/ pour des surfaces comportant des défauts de dimensions de l'ordre de  $7 \mu\text{m}$  et un niveau maximal théorique de contraintes résiduelles de

l'ordre de 87 MPa. Ceci n'est pas forcément contradictoire avec ce qui a été établi par le diagramme T.R.P., dans la mesure où il existe une distribution des contraintes résiduelles dans la vitrocéramique telle que la sollicitation en mode I pur n'existe certainement pas, il est nécessaire, dans ces conditions, de considérer une sollicitation en mode mixte (I + II). De par ailleurs, la valeur calculée du niveau des contraintes résiduelles (87 MPa) par méthode analytique, est globale. Elle est considérée d'un point de vue macroscopique. Il est nécessaire d'évaluer par analyse numérique et mesures physiques la répartition, nature et niveau des contraintes résiduelles afin de corrélérer d'une façon certaine le niveau des contraintes résiduelles, le mode de sollicitation et la durée de vie. En effet, le formalisme appliqué pour déterminer le diagramme T.R.P. concernant la vitrocéramique " zérodur " n'est applicable que pour une sollicitation en mode I. Dans le cas d'une sollicitation en cisaillement (mode II), si les points de coordonnées ( $\log t$ ,  $\log \tau_a$ ) sont alignés selon une droite, il existe une relation entre  $t$  et  $\tau_a$  telle que :

$$t = \alpha (P) \tau_a^{-N'} \quad (426)$$

Par analogie à ce qui a été établi pour une sollicitation en mode I, l'hypothèse de fissuration sous critique en mode II dans la vitrocéramique peut être établie par la loi empirique.

$$\frac{da}{dt} = A' K_{II} N' \quad , \quad K_{II} = \tau_a Y \sqrt{a} \quad (427)$$

A partir de cette hypothèse une relation entre  $\tau_a$  et  $\sigma_a$  peut être établie :

$$\frac{\alpha (P)}{\phi (P)} = \frac{\tau_a^{-N'}}{\sigma_a^N} \quad (428)$$

Cette relation d'équivalence entre  $\tau_a$  et  $\sigma_a$  peut être un moyen de comparaison au niveau des dégradations du matériau générées par les contraintes résiduelles  $T_{max}$  et  $\sigma_{max}$ . Pour une pièce réelle le niveau et la nature des contraintes résiduelles étant très difficiles à déterminer, les investigations effectuées sur le matériau permettent de définir des conditions optimales concernant la préparation des surfaces (rugosité, défauts d'usinage, etc..), le niveau de contraintes résiduelles maximal pouvant être supporté par la vitrocéramique et son interface (pour une sollicitation en mode I) et l'influence de l'atmosphère. Un autre paramètre est à considérer, c'est l'influence de la nature des réactions qui se produisent aux interfaces. En effet, la modification de composition chimique et de structure de la céramique à l'interface de mouillabilité ou de réaction peut modifier de façon importante le facteur d'intensité critique de contraintes et les coefficients de la cinétique de fissuration (augmentation de volume générée par la formation de nouvelles phases ou composés définis).

Nous avons essayé de déterminer l'influence des contraintes résiduelles et des modifications de nature physico - chimique de l'interface de liaison en vitrocéramique sur les paramètres de fissuration lente ( $K_{IC}$ ,  $N$ ,  $A$ ) en utilisant l'éprouvette de double torsion. Celle - ci comporte une liaison vitrocéramique " zérodur " / Al / Fe - Ni - Co réalisée par thermocompression. Les résultats sont inexploitable, la propagation de la fissure n'étant pas linéaire par rapport à l'axe de fissuration. Nous observons une déviation de la fissure soit dans la vitrocéramique, soit dans l'interface métallique. Ceci est dû à l'énergie élastique générée par les contraintes résiduelles issues de la contraction différentielle des matériaux. En effet, une partie de celle - ci est stockée dans la vitrocéramique et se libère en participant à la propagation de fissure. Le sens de déviation est difficile à interpréter dans la mesure où celui - ci n'est pas reproductible. Toutefois, il semble que la déviation de la fissure s'effectue plus facilement vers l'interface du joint métallique ce qui pourrait être significatif d'une interaction des contraintes résiduelles de traction sur la propagation de fissure.

Dans ces conditions, il paraît très difficile de réaliser une prédiction de durée de vie en prenant en compte tous les paramètres d'influence concernant l'interface de liaison céramo-métallique en utilisant l'éprouvette de double torsion.

#### V.6. Analyse de l'influence des contraintes résiduelles sur le facteur d'intensité de contraintes.

Les investigations effectuées avec l'éprouvette de double torsion pour le matériau vitrocéramique " zérodur " montre une influence de l'atmosphère de l'environnement sur la vitesse de fissuration de celui - ci (diagramme  $K_I - V$ ). Il n'a pas été possible de déterminer la cinétique de fissuration de la vitrocéramique, par essai de double torsion, pour le couple vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co réalisé par thermocompression et par conséquent le diagramme T.R.P.. Toutefois, il est nécessaire de connaître l'évolution du facteur d'intensité critique de contraintes en fonction du niveau des contraintes résiduelles générées dans la céramique et de la profondeur du champ de contraintes résiduelles. En effet, la sensibilité à la fissuration lente de la vitrocéramique à l'humidité (présence d'ions oxydriles  $(OH)^-$  et des contraintes résiduelles) n'est pas la seule cause de fissuration sous - critique de la vitrocéramique. La formation de composés fragiles, une évolution de la composition chimique de la vitrocéramique à l'interface de liaison, issues de ou des réactions qui se produisent entre la céramique et le métal d'apport, peuvent modifier le facteur d'intensité critique de contrainte, ceci d'autant plus que le niveau de contraintes résiduelles sera élevé (les réactions peuvent engendrer des défauts de stoechiométrie de la céramique qui seront à l'origine de distorsions locales du réseau cristallin de la céramique).

De part ailleurs, l'énergie élastique stockée dans la vitrocéramique ou céramique se dissipe en participant à la propagation de la fissure, ceci revient à considérer un défaut critique de dimension  $a'_c < a_c$ .

- $a_c$  : dimension de défaut critique initial de la vitrocéramique ou céramique.  
 $a'_c$  : dimension de défaut critique en présence de contraintes résiduelles.

Le facteur d'intensité critique de contraintes mesuré peut s'exprimer par la relation :

$$K_{IC} = K_a + K_r \quad (429)$$

- $K_a$  : facteur d'intensité de contrainte apparent .  
 $K_r$  : facteur d'intensité de contraintes résiduelles.

L'analyse de l'évolution du facteur d'intensité critique de contrainte de la vitrocéramique pour le couple vitrocéramique " zérodur " / Al / Fe - Ni - Co a été réalisée selon plusieurs méthodes.

*- Essai de flexion quatre points avec éprouvette entaillée.*

L'entaille est réalisée dans la vitrocéramique à une distance de 1 mm de l'interface de liaison avec une meule diamantée d'épaisseur 0,5 mm. Le niveau des contraintes résiduelles évaluées par méthode analytique est de 45 MPa environ. Le facteur d'intensité critique de contrainte est donné par l'expression polynômiale /253/.

$$K_{IC} = \frac{3PL\sqrt{a}}{BW^2} \left[ \alpha - \beta \left( \frac{a}{W} \right) + \gamma \left( \frac{a}{W} \right)^2 - \eta \left( \frac{a}{W} \right)^3 + \varepsilon \left( \frac{a}{W} \right)^4 \right] \quad (430)$$

$$\alpha = 1,99 ; \beta = 2,47 ; \gamma = 12,97 ; \eta = 23,17 ; \varepsilon = 24,80$$

- L : distance entre deux appuis antagonistes = 15 mm.  
 B : largeur d'éprouvette = 12 mm.  
 W : épaisseur de l'éprouvette = 12 mm.  
 a : profondeur de l'entaille = 1 mm.

La longueur de l'éprouvette est de 120 mm (planche 69, photo n° 137 - figure n° 90) /194/.



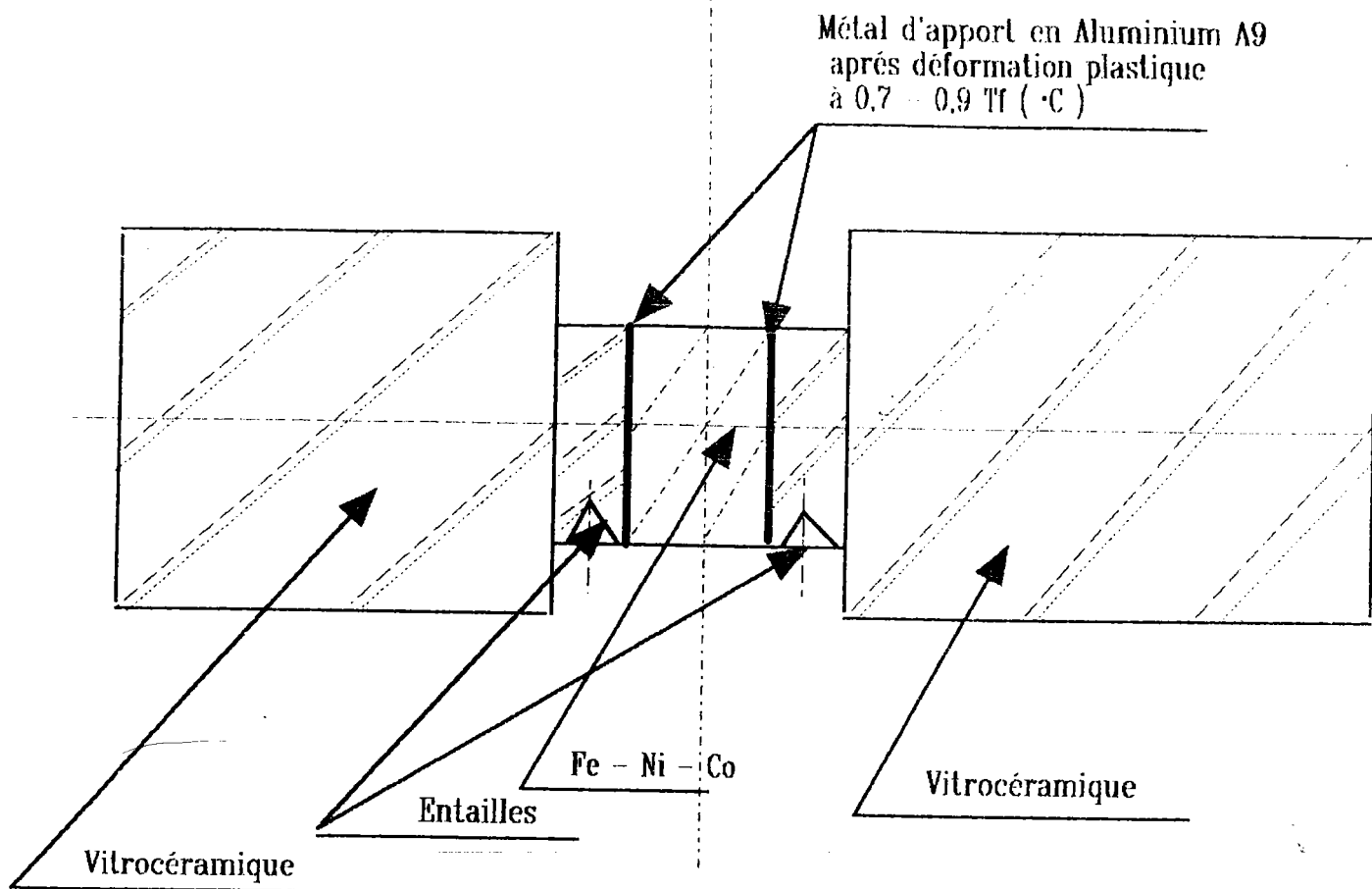


FIGURE 90

Eprouvette de flexion quatre points entaillée  
vitrocéramique / A9 / Fe - Ni - Co réalisée par thermocompression.

Vingt éprouvettes ont été assemblées. la rupture se produit systématiquement dans la vitrocéramique au niveau de l'entaille. L'analyse fractographique de l'éprouvette en vitrocéramique montre un faciès de rupture identique à celui observé antérieurement pour des pièces ayant subi une rupture différée (planche 69 - figures n° 138, 139, 140, 141, 142). Le faciès de rupture présente une zone lisse " zone miroir " contenant des lignes de WALLNER et une zone rugueuse.

#### - *Indentation VICKERS.*

Les empreintes d'indentation sont réalisées dans la vitrocéramique, sous une charge supérieure à la charge critique ( $P_C$ ), tous les dixièmes de millimètres.

Cette méthode a été utilisée pour certains couples étudiés et sur des couples zircon / acier, zircon / alliage cupro - aluminium à titre de comparaison vis - à - vis de l'influence de la composition chimique des céramiques et de leur comportement à la résistance à la fissuration en fonction du niveau des contraintes résiduelles lié à la différence du produit  $E_m \alpha_m$  et  $E_c \alpha_c$ .

Ces travaux reprennent ceux des auteurs EVANS, RÜHLE, MARSHALL, LAWN, " An indentation technique for measuring stress in tempered glass surfaces, J.A.C.S. ".

Les résultats sont présentés dans le tableau XXXX.

Méthode d'investigation	Couple	Technique de liaison	Distance à l'interface (mm)	$K_{IC}$ (MPa . m <sup>1/2</sup> )
Flexion 4 points avec éprouvette entaillée	vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co	thermocpression	1	0,49, $\sigma = \pm 0,05$
Indentation VICKERS	vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co	thermocpression	0,1	0,44 ± 0,1
			0,2	0,7
			0,3	0,7
			coeur	0,73
	Titane pôle T / Al / vitrocéramique	thermocpression	0,1	0,44
			0,2	0,96
			coeur	0,93
	Zr pôle C / Al / vitrocéramique	thermocpression	0,1	0,6
			0,2	0,86
			0,3	1,1
			à coeur	1
	Titane pôle C / Al / vitrocéramique	thermocpression	0,1	0,6
			0,2	1,1
			à coeur	1,1
	Titane pôle T / Al / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	thermocpression	0,1	1,3
			0,2	5
			à coeur	7,2
	Zircaloy pôle T / Al / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	thermocpression	0,1	1,44
			0,2	7
			à coeur	8,4
	Zr pôle C / Al / Zr <sub>2</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	thermocpression	0,1	1,1
			0,2	5
			à coeur	6
	Titane pôle central / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti 4 %)	0,1	0,93
0,2			3,5	
0,3			7	
à coeur			5	
Titane pôle T / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti 1,6 %)	0,1	3,6	
		0,2	4,8	
		0,4	4,8	
		à coeur	5	

Méthode d'investigation	Couple	Technique de liaison	Distance à l'interface (mm)	$K_{IC}$ (MPa . m <sup>1/2</sup> )
Indentation VICKERS	Zircaloy pôle C / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	brasage sous vide M. A. (ag - Cu - Ti 1,6 %) rupture de la liaison dans le joint brasé.	0,1	1,2
			0,2	4,7
			à coeur	5,7
	ZrO <sub>2</sub> TZP / acier XC18	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,1	1,4
			0,2	1,3
			0,4	1,36
			à coeur	4
	ZrO <sub>2</sub> PSZ / acier XC18	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,1	2,5
			0,2	2,3
			0,4	5,6
			à coeur	7,4
	ZrO <sub>2</sub> PSZ / acier XC18 (rupture de la liaison dans le joint brasé)	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,2	1,5
			0,4	5,8
			à coeur	7,2
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / acier XC18	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,1	1
			0,2	0,7
			0,4	0,7
			à coeur	5
	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - alliage cupro - aluminium	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,1	1,7
			0,2	0,7
0,4			5,7	
à coeur			4	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / alliage UA10N	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,1	1,5	
		0,2	0,63	
		0,4	2,6	
		à coeur	5,6	

Méthode d'investigation	Couple	Technique de liaison	Distance à l'interface (mm)	K <sub>IC</sub> (Mpa . m <sup>1/2</sup> )
Indentation VICKERS	Zircone PSZ / UA10N	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,1	1,6
			0,2	3,4
			0,3	4
			0,4	6,3
			à coeur	8
	Zircone PSZ / UA10N	brasage sous vide M. A. (Ag - Cu - Ti)	0,2	2,2
			0,4	7,3
			à coeur	6,6

TABLEAU XXXX

Mesure du facteur d'intensité critique des contraintes de la céramique en fonction de la distance par rapport à la face de liaison.

L'analyse des résultats montre :

a) Une diminution du facteur d'intensité critique de contraintes de la céramique sur une profondeur, pouvant atteindre 0,4 mm, par rapport à l'interface de liaison ou de mouillabilité, ceci quelle que soit la nature de la céramique, du substrat métallique, du métal d'apport et la technique de liaison (courbes  $K_{IC} = f \frac{D}{l}$  - figures n° 91,92). Il est mis en évidence qu'il existe une interaction de l'énergie élastique, issue des contraintes résiduelles et stockée dans la vitrocéramique ou dans la céramique, sur le processus de fissuration (dissipation de l'énergie élastique lors de la fissuration, diminution de la dimension critique de défaut).

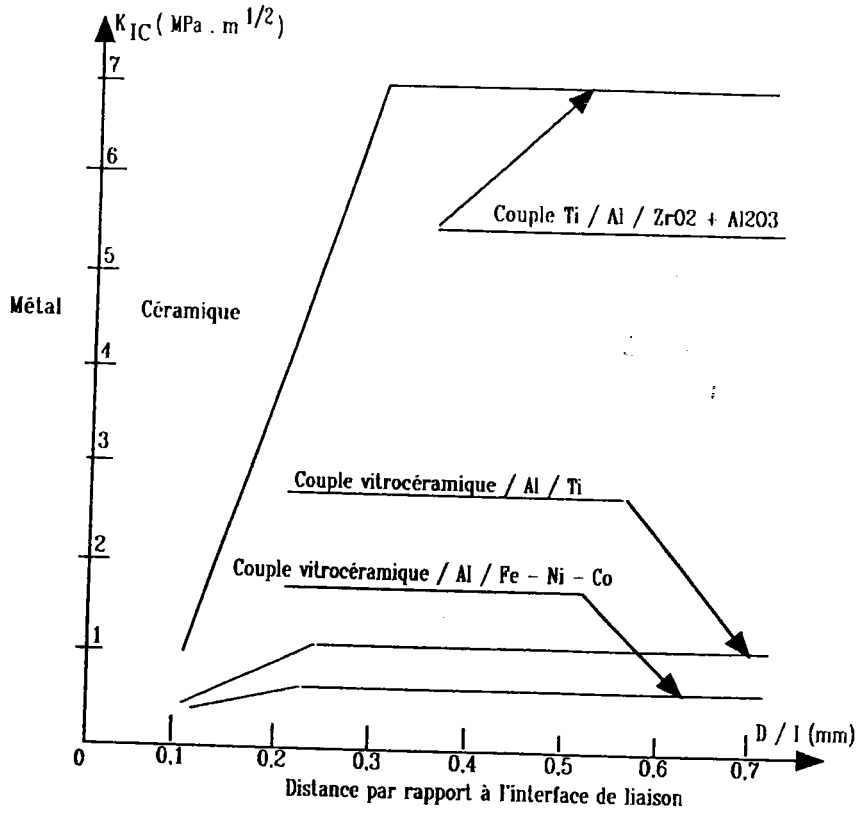


FIGURE 91

Courbe  $K_{IC} = f \frac{D}{l}$  (liaisons réalisées par thermocompression).

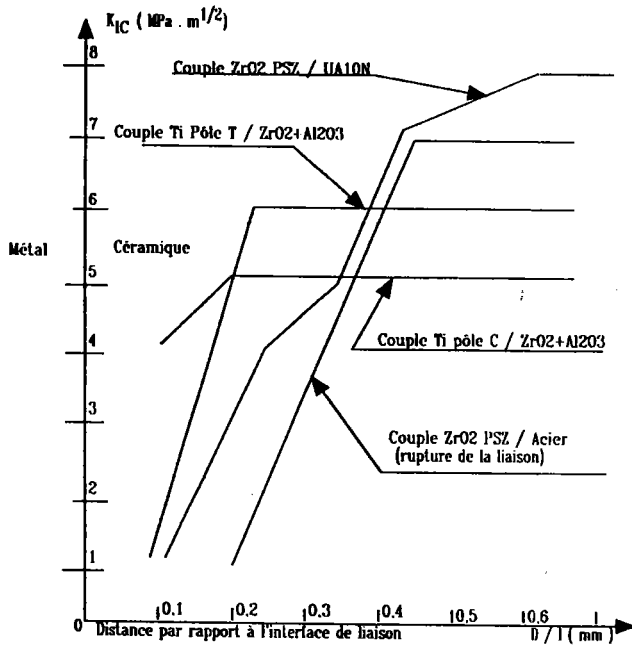


FIGURE 92

Courbe  $K_{IC} = f \left( \frac{D}{l} \right)$  (liaisons réalisées par brasage sous - vide).

*b)* Des mesures réalisées à 0,1 mm et 0,2 mm de la surface de la céramique, comportant uniquement le métal d'apport (Ag - Cu - Ti) après fusion, mettent en évidence une diminution du facteur d'intensité critique de contraintes (planche 71 - figures n° 151, 152) sur une profondeur de 0,1 mm. Ceci montre que la seule présence des contraintes résiduelles ne peut pas expliquer la diminution du  $K_{IC}$  de la céramique près de l'interface de mouillabilité. La modification de composition chimique, de structure cristallographique de la céramique, générées par la réaction du métal d'apport / céramique provoque aussi une diminution du facteur d'intensité critique de contraintes.

L'importance de cette évolution dépend de la nature et du volume des composés formés.

*c)* Pour les assemblages effectués par thermocompression, nous n'observons pas de différence du paramètre  $K_{IC}$  en fonction de la nature de la texture du substrat métallique (Ti, Zr, Zircaloy). La mesure du  $K_{IC}$  par la technique d'indentation ne peut pas permettre de distinguer une différence de comportement mécanique liée à des orientations cristallines préférentielles et donc à des variations du coefficient de dilatation et du module d'élasticité. Il faut considérer les différences de  $K_{IC}$  pour les couples comportant un substrat texturé en fonction de l'analyse critique de la mesure d'indentation et des phénomènes physiques pouvant perturber la propagation de fissure lors de l'indentation.

*d)* Il n'apparaît pas, à priori, d'influence de la technique d'assemblage sur l'évolution du  $K_{IC}$  de la céramique en fonction de la distance par rapport à la surface de liaison. Toutefois, il semble que la profondeur, pour laquelle le  $K_{IC}$  de la céramique évolue, soit plus importante lorsque la liaison est réalisée par brasage sous - vide.

*e)* Pour une indentation effectuée à une distance de 0,1 mm, les fissures radiales sont systématiquement déviées vers l'interface de liaison céramique / joint métallique selon un angle de 45 ° environ (planche 70 - figures n° 143 à 147, planche 71 - figures n° 151, 153, 154, planche 72 - figures n° 155, 156, 157, 159, planche 73 - figure n° 162, planche 74, figures n° 167, 169, 170).

Ceci peut s'expliquer par un effet de surface libre. Dans la mesure où l'indentation est réalisée très près de l'interface de liaison, il existe une solution de continuité d'un point de vue des propriétés mécaniques des matériaux (céramiques, joint brasé ou formé par thermocompression).

L'analyse de la formation des fractures de HERTZ et de la distribution des contraintes dans le champ de contraintes qui se développe lors de l'indentation, permet d'explicitier l'origine de la déviation des fissures radiales parallèles à l'interface de liaison, avec un angle systématique de l'ordre de 45 °, si l'indentation est réalisée suffisamment près de l'interface de liaison.

L'analyse de l'état de contrainte du matériau lors de l'indentation conduit à considérer deux natures de fracture ou de fissures d'indentation.

- La fracture Hertzienne qui se développe pour un contact purement élastique donné par un indenteur sphérique appliqué sur la surface d'un solide présentant une loi de comportement mécanique purement élastique et fragile.

- Les fissures internes semi-circulaires pour un contact plastique donné par un indenteur pointu ponctuel du type indenteur pyramidale (VICKERS) appliqué sur la surface d'un solide fragile.

Lors de l'indentation des matériaux fragiles, comme les céramiques avec un indenteur pointu (contact plastique), il existe en premier lieu une déformation plastique ou une densification en sous couche au niveau de la zone de contact ponctuel. Lorsque la charge augmente, il est observé une transition déformation plastique / rupture fragile.

L'état de contrainte élastique pour le contact développé sous un indenteur sphérique est donné par le tenseur de HUBER pour des coordonnées cylindriques.

$$\frac{\sigma_r}{P_m} = \frac{3}{2} \left[ \frac{1-2\mu}{3} \cdot \frac{a^2}{r^2} \left[ 1 - \left( \frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \right] + \left( \frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \frac{a^2 u}{u^2 + a^2 z^2} + \frac{z}{\sqrt{u}} \left[ (1-\mu) \frac{u}{a^2 + u} + (1-\mu) \frac{\sqrt{u}}{a} \operatorname{Arctg} \frac{a}{\sqrt{u}} - 2 \right] \right] \quad (431)$$

$$\frac{\sigma_\theta}{P_m} = \frac{3}{2} \left[ \frac{1-2\mu}{z} \cdot \frac{a^2}{r^2} \left[ 1 - \left( \frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \right] + \left( \frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \left[ 2\mu + (1-\mu) \frac{u}{a^2 + u} - (1+\mu) \frac{\sqrt{u}}{a} \operatorname{Arctg} \frac{a}{\sqrt{u}} \right] \right] \quad (432)$$

$$\frac{\sigma_z}{P_m} = -\frac{3}{2} \left( \frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \frac{a^2 u}{u^2 + a^2 z^2} \quad (433)$$

$$\frac{\tau_{rz}}{P_m} = -\frac{3}{r} \frac{r z^2}{u^2 + a^2 z^2} \frac{a^2 \sqrt{u}}{a^2 + u} \quad (434)$$

$$\frac{\tau_{r\theta}}{P_m} = \frac{\tau_{\theta z}}{P_m} = 0 \quad (435)$$

$P_m$  : pression moyenne appliquée sous l'indenteur  $P_m = \frac{P}{\Pi a^2}$

avec (P) la charge appliquée.

a : rayon de la surface de contact défini par l'expression :

$$a^3 = \frac{4}{3} \frac{K P R}{E_1} \quad (436)$$

P : charge appliquée à l'indenteur.  
R : rayon de l'indenteur sphérique.  
E<sub>1</sub> : module d'élasticité du solide indenté.

$$K = \frac{9}{16} \left[ (1 - \mu_1^2) + (1 - \mu_2^2) \frac{E_1}{E_2} \right] \quad (437)$$

$\mu_1$  : coefficient de POISSON du solide indenté.  
E<sub>1</sub> : module d'élasticité du matériau indenté.  
 $\mu_2$  : coefficient de POISSON de l'indenteur sphérique.  
E<sub>2</sub> : module d'élasticité du matériau constituant l'indenteur sphérique.

u est la partie de la racine positive de l'équation.

$$\frac{r^2}{a^2 + u} + \frac{z^2}{u} = 1 \quad (438)$$

$$u = \frac{1}{2} (r^2 + z^2 - a^2 + \sqrt{(r^2 + z^2 - a^2)^2 + 4 a^2 z^2}) \quad (439)$$

$$\frac{z}{\sqrt{u}} = \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2 + u}} \quad (440)$$

La contrainte en surface à l'extérieur de la surface de contact est définie par le tenseur de HUBER simplifié.

$$\sigma_r = P_m \left( \frac{1 - 2\mu}{2} \right) \frac{a^2}{r^2} = \frac{1 - 2\mu}{2\Pi} \cdot \frac{P}{r^2} \quad (441)$$

$$\sigma_\theta = -P_m \left( \frac{1 - 2\mu}{2} \right) \frac{a^2}{r^2} = -\frac{1 - 2\mu}{2\Pi} \cdot \frac{P}{r^2} \quad (442)$$

$$\sigma_z = 0$$

$$\tau_{rz} = \tau_{r\theta} = \tau_{\theta z} = 0$$

En surface  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  sont les composantes des contraintes principales. la contrainte de traction  $\sigma_r$  est maximale en surface le long du cercle de contact, soit le cercle de HERTZ. Lors de l'indentation élastique (contact élastique avec un indenteur sphérique), la rupture s'effectue sous l'action d'une contrainte en traction générant une fissure le long du cercle de HERTZ.



L'analyse du contact élastique indenteur / échantillon ne peut pas expliquer complètement et définir totalement le champ de contraintes lors de l'indentation réalisée sur la surface d'une céramique avec un indenteur pointu par contact plastique. En effet, la formation des fissures hertziennes pourrait être expliquée pour l'état de contraintes existant avant fissuration, en posant pour hypothèse que l'indenteur et l'échantillon présentent un comportement purement élastique.

Lorsque le contact devient plastique lors de l'indentation (indenteur cône ou pyramidal), le champ élastique initial de contraintes défini par BOUSSINESQ sous la charge ponctuelle peut expliquer la formation de fissures médianes. Ces considérations ne peuvent pas être appliquées à la formation de fissures radiales et latérales. Ces fissures sont initiées, après déformation plastique de la zone de contact, au niveau de la zone frontière du matériau déformé plastiquement par l'indenteur et de la zone élastique de l'ensemble du matériau, située au - delà de la zone plastique.

Les contraintes dans le cas du contact plastique sont telles que  $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$  soit :

$$\sigma_{11} = \frac{P}{\pi R^2} [f_{11}(\varnothing)] \mu \quad (443)$$

- P : effort appliqué à l'indenteur.
- R : distance du point d'application de l'effort.
- $f_{11}(\varnothing)$  : fonction de l'angle  $\varnothing$  de l'indenteur.
- $\mu$  : coefficient de POISSON du matériau indenté.

Deux contraintes principales  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{33}$  sont axisymétriques, la contrainte principale  $\sigma_{22}$  est annulaire.

L'unité de contrainte est donnée par la relation :

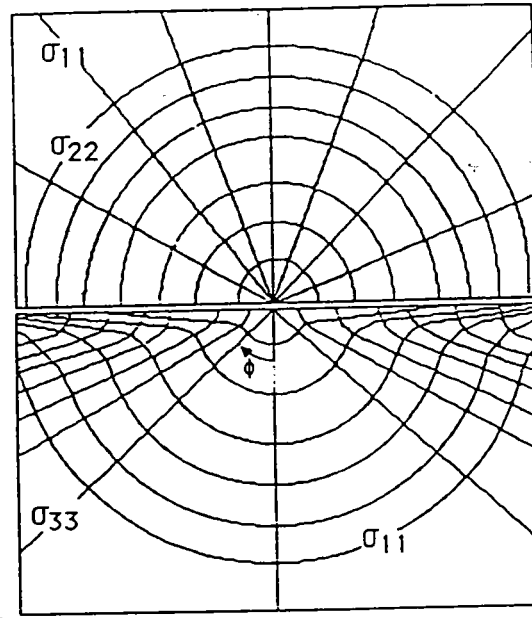
$$P_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad (444)$$

a : est le rayon de la zone de contact.

Les contraintes à symétrie axiale  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{33}$  sont soit toujours de traction ou de compression. La contrainte  $\sigma_{22}$  varie d'une composante de compression en surface à une composante en traction en profondeur du matériau. Le cône à la surface duquel  $\sigma_{22} = 0$  présente un angle au sommet de  $51,8^\circ$ .

La direction des contraintes principales est présentée selon l'analyse de BOUSSINESQ pour les contraintes de surface et en profondeur dans le matériau.

Contraintes en surface du matériau lors de l'indentation.



Contraintes en profondeur dans le matériau lors de l'indentation.

FIGURE 93

Réprésentation selon BOUSSINESQ  
de la direction des contraintes en surface et en profondeur du matériau.

La nature du champ de contraintes présenté explique le comportement du défaut médian lors du chargement de l'indenteur. Il peut être considéré que la fissure se propagera selon la direction de contrainte principale la plus faible qui sera en orientation normale par rapport à la contrainte de traction la plus intense. Dans ces conditions, après initiation sous le contact plastique de l'indenteur, la fissure peut se propager en profondeur dans le matériau selon la direction des contraintes  $\sigma_{33}$ , perpendiculairement à la direction des contraintes  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  qui sont égales dans l'axe de l'indenteur. Cette même fissure s'étend latéralement selon la direction de la contrainte  $\sigma_{11}$  sous l'action des contraintes  $\sigma_{22}$ .

La croissance latérale de la fissure est limitée par le cône pour lequel  $\sigma_{22}$  change de nature (traction  $\rightarrow$  compression). Pour une charge  $P$  donnée, la fissure est de géométrie approximativement circulaire et tangente à la surface du matériau indenté. En réalité, il est considéré que le champ de contrainte résultant est donné par la somme du champ de contraintes résiduelles irréversibles responsables du stade final de fissuration.

Pour la charge maximum, les contraintes résiduelles sont maximales. Elles sont constantes pendant le déchargement alors que l'intensité du champ des contraintes élastiques diminue, les contraintes de surface de compression devenant des contraintes en traction (ceci provoque l'ouverture de la fissure et

génère un défaut semi - elliptique de profondeur  $C$ , de longueur  $2 C$  à la surface du matériau). La composante de contrainte élastique pour la charge appliquée à l'équilibre lors de la formation de la fissure s'exprime en coordonnées cylindriques.

$$\sigma(r, \varnothing) = g(\varnothing) \frac{P}{r^2} \quad (445)$$

$g(\varnothing)$  est une fonction angulaire qui prend une valeur positive (contrainte de traction) pour  $\theta = 0$  et une valeur négative pour  $\theta = \pm 90^\circ$  dans le plan perpendiculaire au plan médian de fissuration.

Les deux modélisations d'indentation présentées et la nature, distribution des contraintes développées lors de l'indentation, pour chacune d'elles, ne suffisent pas pour expliquer complètement la déviation des fissures radiales selon un angle de  $45^\circ$ , lors d'une indentation réalisée à une distance très proche de l'interface de liaison (effet de surface libre). Il faut aussi considérer les effets de glissement générés par le frottement à l'interface indenteur / surface du matériau indenté et étant à l'origine de contraintes de cisson.

La nature des matériaux constituant l'indenteur et la céramique ou le solide indenté est différente. De ce fait, les caractéristiques mécaniques, le comportement élastique de l'indenteur et du matériau indenté seront différents.

Sous le contact Hertzien, la déformation élastique de l'indenteur et du solide indenté sera différente. Dans la mesure où il existe toujours un frottement à l'interface indenteur / matériau indenté au niveau du point de contact, la différence de déformation élastique des matériaux (indenteur et solide indenté) génère des cisaillements d'interface.

Deux cas sont à considérer en fonction de la nature du contact :

a) Glissement complet à l'interface indenteur / matériau indenté (cas du contact Hertzien).

Les théories de JOHNSON, WOODWARD déterminent les contraintes interfaciales de cisaillement devant être développées pour empêcher complètement le glissement (frottement infini), et la contrainte radiale superficielle à l'extérieur de l'aire de contact du fait des contraintes de cisson.

Il est ainsi défini que la contrainte radiale superficielle à l'extérieur de la surface de contact est déterminée par l'expression :

$$\sigma \text{ radiale superficielle} = \sigma_r \text{ HERTZ} + \sigma_r \text{ cisaillement.}$$

**b) Glissement partiel (cas réel).**

Ce cas correspond à l'interpolation qui est faite dans les théories développées par JOHNSON et WOODWARD entre le cas du glissement complet bloqué et le glissement total.

En effet, si on considère qu'il existe toujours un certain frottement interfacial, il est possible de déterminer les contraintes de cisaillement permettant l'obtention d'un glissement parfait et les contraintes radiales superficielles issues des contraintes de cissons.

Dans le cas du glissement parfait, à l'extérieur de la surface de contact, il existe la relation :

$$\sigma_r \text{ superficielle} + \sigma_r \text{ cisaillement} = \sigma_r \text{ HERTZ}$$

Pour le glissement complètement bloqué, les contraintes de cisaillement interfaciales sont définies par la relation :

$$\tau_r = -\frac{2}{3\Pi} K P_o \left[ (2 + \mu) (A - (A^2 - 1)^{1/2}) + \left( (1 - \mu) A r \sin\left(\frac{1}{A}\right) - \frac{A^2 - 1}{A^2} \right) \right] \quad (446)$$

$$K = \frac{(1 - 2\mu)_1 / G_1 - (1 - 2\mu)_2 / G_2}{(1 - \mu)_1 / G_1 + (1 - \mu)_2 / G_2} \quad (447)$$

$$P_o = \frac{3}{2} \frac{P}{\Pi a^2} \quad \text{pour le contact sphère / plan.}$$

$\mu_i$  : coefficient de POISSON du matériau de rang i.

$G_i$  : module de cisaillement du matériau de rang i.

$A = \frac{r}{a}$  avec r la coordonnée radiale d'un point courant, a le rayon de la surface de contact.

K correspond à un coefficient rendant compte de la différence des constantes élastiques des matériaux (indenteur / matériau indenté).

Dans le cas du glissement total :

$$\tau_r = \frac{4fP_o}{\Pi} \left[ \frac{1 - \mu_1}{A^2} \int_0^1 \frac{x^2 K^\circ(x) - E^\circ(x)}{(A^2 - x^2)^{1/2}} dx + \int_0^1 \frac{x^2 K^\circ(x) - E^\circ(x)}{(A^2 - x^2)^{3/2}} dx \right] \quad (448)$$

$K^\circ$  et  $E^\circ$  : sont des intégrales elliptiques complètes pouvant être déterminées numériquement.

$f$  : est le coefficient de frottement.

L'analyse des contraintes développées lors de l'indentation élastique et plastique peut permettre d'expliquer la déviation de la fissure radiale à 45° lorsque l'indentation est réalisée très près de l'interface de liaison. En effet, le métal ou alliage constituant le joint brasé ou thermocompressé présente des caractéristiques élastiques très différentes par rapport à celles des céramiques ou verre. Dans ces conditions, il existe une discontinuité des contraintes responsables du développement des fissures médianes. La différence de propriétés des matériaux (céramique / joint brasé ou thermocompressé) provoque une modification de la direction et nature des contraintes. La contraintes  $\sigma_{22}$  de compression en surface diminue ( $\sigma_{22} \rightarrow 0$ ), les contraintes de cisaillement en surface (effet du glissement du contact indenteur / matériau indenté) deviennent maximales, ce qui explique la déviation des fissures radiales selon une direction présentant un angle de 45° par rapport à l'axe d'indentation parallèle à la surface de liaison.

*d)* La filiation d'indentation peut perturber la mesure de la fissure, à cause d'une éventuelle interaction entre les fissures et du champ de contraintes élastiques développées par l'indentation sur la propagation de fissures (planche 74 - figures n° 171, 172, planche 75 - figures n° 173, 174, 175).

*e)* Le comportement à la fissuration de la céramique (zircone PSZ ou TZP) modifie l'interaction du champ des contraintes résiduelles sur la fissuration issue de l'indentation (planche 74 - figures n° 169, 170).

*h)* La mesure de la longueur de la fissure est très délicate. Nous avons observé une évolution de la longueur de la fissure en fonction du temps (planche 73 - figures n° 164, 165, 166, planche 75 - figure n° 174) pour des conditions de stockage dans l'atmosphère ambiante (couples zircone TZP / acier XC 18 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / UA10N). Nous attribuons ce phénomène aux mécanismes de fissuration lente (corrosion sous contraintes - FCSC).

Toutes ces observations montrent que l'analyse de l'évolution du facteur d'intensité critique de contraintes par indentation peut être intéressante afin d'évaluer l'influence du champ des contraintes résiduelles, mais il existe un nombre important de paramètres pouvant perturber la mesure.

L'évolution du facteur d'intensité critique des contraintes étant attribué à la présence des contraintes résiduelles, la mesure de la longueur de fissure générée par indentation peut permettre d'appréhender le niveau des contraintes résiduelles dans le champ des contraintes /254 -255/. En effet, la différence de longueur de fissure qui existe, pour une même céramique, entre les états observés avant et après liaison est liée à l'énergie élastique issue du champ des contraintes résiduelles ( $K_C = K_{\text{apparent}} + K_{\text{résiduel}}$ ). Le facteur d'intensité critique de contrainte en présence de contraintes résiduelles peut s'exprimer :

$$K_C = \sigma_R \sqrt{\Pi (\Delta l + l_0)} \quad (449)$$

$\Delta l + l_0$  :  $a_c$

$l_0$  : longueur de fissure du matériau avant liaison.

$\Delta l$  : variation de la longueur de fissure du matériau après liaison.

La relation permettant de calculer le  $K_{IC}$  d'une céramique indentée est :

$$K_{IC} = \mu (\cot g \varepsilon)^{2/3} \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} P^{3/2} C^{-3/2} \quad (450)$$

$\mu$  : coefficient déterminé par étalonnage (0,032).

$\varepsilon = 74^\circ$

$E$  : module de YOUNG du matériau céramique.

$H$  : dureté du matériau céramique.

$P$  : charge d'indentation.

$C$  : longueur du défaut médian (fissure radiale).

Il est possible de déterminer le niveau global macroscopique des contraintes résiduelles par mesure de la longueur de fissure d'indentation générée dans la céramique, après liaison, connaissant le facteur d'intensité critique de contraintes et la longueur de fissure avant liaison céramo - métallique.

La longueur de fissure  $l_0$  correspondant au  $K_{IC}$  de la céramique avant liaison est donnée par l'expression :

$$l_0 = \left[ \frac{\mu (\cot g \varepsilon)^{2/3} \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} P^{2/3}}{K_{ICi}} \right] \quad (451)$$

Il existe une relation entre le facteur d'intensité critique de contraintes initial du matériau  $K_{ICi}$  et le  $K_{ICR}$  de la céramique après liaison. MARSHALL et LAWN /256/ proposent :

$$K = \frac{\chi P}{C^{3/2}} + 2 m \sigma_R \left( \frac{C}{\Pi} \right)^{1/2} \quad (452)$$

$$\frac{P}{C^{3/2}} = \frac{P}{(C^{3/2})_0} \left( 1 - 2 m \frac{\sigma_R \sqrt{C}}{K_c \sqrt{\Pi}} \right) \quad (453)$$

$\sigma_R$  peut être déterminé avec l'expression :

$$\sigma_R = \left[ \frac{K_{IC}}{(\Pi \Omega C)^{1/2}} \right] \left[ 1 - \left( \frac{C_i}{C} \right)^{3/2} \right] \quad (454)$$

$\sigma_R$  : niveau global des contraintes résiduelles.

$K_{IC}$  : facteur d'intensité critique de contraintes initial de la céramique.

$c_i$  : longueur de fissure générée sur la surface de la céramique avant liaison.

$c$  : longueur de fissure formée sur la surface de la céramique après liaison.

$\Omega$  : coefficient géométrique  $\Omega = \frac{4}{\Pi^2}$

Nous avons évalué le niveau global des contraintes résiduelles engendrées dans la céramique en fonction de la distance par rapport à l'interface de mouillabilité ou de liaison, en considérant le facteur d'intensité critique de contraintes initial de la céramique, la longueur de fissure initiale et celle mesurée après indentation de l'éprouvette constituée par le couple céramo - métallique. L'indentation est réalisée sur une coupe micrographique polie jusqu'au diamant 2,5  $\mu\text{m}$  afin de limiter les effets de défauts de surface sur la fissuration d'indentation.

Les éprouvettes sont constituées par :

- Une tôle de dimension 1 mm x 15 mm x 15 mm et d'un substrat en céramique 10 mm x 10 mm x 10 mm pour les couples céramique / Ti, Zr, Zircaloy.

- Une lame Fe - Ni - Co ( $e = 0,3$  mm) et d'un matériau de base en vitrocéramique (diamètre 20 mm, épaisseur 10 mm. Le niveau de contrainte déterminé par le calcul analytique /169/ pour ce couple réalisé par thermocompression est de l'ordre de 30 MPa.

- Un cylindre métallique de diamètre 20 mm, hauteur 20 mm et d'une lame en céramique de diamètre 20 mm, hauteur 5 mm pour les couples céramique / acier ou alliage cupro - aluminium UA10N.

Les résultats sont présentés tableau XXXXI.

Couple	Technique de liaison	$K_{IC}$ initial de la céramique (MPa . m <sup>1/2</sup> )	Défaut initial $C_i$ (.10 <sup>-6</sup> m)	Défaut après liaison $C$ (.10 <sup>-6</sup> m)	D / I (mm)	$\sigma_R$ (MPa)
Zircone TZP / acier XC18	brasage sous vide (M.A. : Ag-Cu-Ti)	4	131	274	0,1	142
				280	0,2	143
				270	0,4	142
Zircone PSZ / acier XC18	brasage sous vide (M.A. : Ag-Cu-Ti)	7,4	98,5	233	0,1	310
				226	0,2	309
				119	0,4	147
Zircone PSZ / acier XC18 (après rupture de la liaison)	brasage sous vide (M.A. : Ag-Cu-Ti)	7,2	100	412	0,2	275
				116	0,4	117
ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - U A I O N	brasage sous vide (M.A. : Ag-Cu-Ti)	8	92	118	0,1	200
				169	0,2	324
				147	0,3	293
				110	0,4	158
Titane pôle T / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	brasage sous vide (M.A. : Ag-Cu-Ti)	5	128	180	0,1	131
				140	0,2	47
				140	0,4	47



Couple	Technique de liaison	K <sub>IC</sub> initial de la céramique (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Défaut initial	Défaut après liaison	D / l (mm)	σ <sub>R</sub> (MPa)
			C <sub>i</sub> (.10 <sup>-6</sup> m)	C (.10 <sup>-6</sup> m)		
Titane Pôle C / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	brasage sous vide (M.A. : Ag-Cu-Ti)	5	140	519	0,1	166
				204	0,2	133
Titane pôle T / Al / zérodur	thermocpression	1	120	206	0,1	35
Titane pôle C / Al / zérodur	thermocpression	1,1	106	174	0,1	39
Zirconium pôle C / Al / zérodur	thermocpression	1	115	166	0,1	30
				130	0,2	13
Fe - Ni - Co / Al / zérodur	thermocpression	0,73	118	222	0,1	26
Zircaloy pôle T / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	thermocpression	8,4	99,5	355	0,1	334
				106	0,2	72
Zirconium pôle C / zircone	thermocpression	6	122	456	0,1	213
				143	0,2	94
Titane pôle T / ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	thermocpression	5	124	384	0,1	183
				135	0,2	45

**TABLEAU XXXXI**

**Evaluation du niveau de contraintes résiduelles  
à partir des mesures de K<sub>IC</sub> effectuées par indentation.**

Les critiques formulées sur la mesure du facteur d'intensité critique des contraintes par indentation sont à considérer pour l'évaluation, par cette même méthode, du niveau des contraintes résiduelles générées dans la céramique. La mesure peut être très imprécise en fonction des conditions de manipulation (mesure de la longueur de la fissure, interaction de la fissure avec des défauts de surface ou de volume, interaction de la fissure avec un champ de contrainte élastique issu d'une transformation de phase produite lors de l'indentation, interaction fissure / champ électrostatique...). Il est souhaitable d'effectuer une empreinte d'indentation par éprouvette pour tracer la courbe  $\sigma_R = f\left(\frac{D}{l}\right)$ . La filiation d'indentation augmente les risques d'erreur sur la mesure.

L'analyse des résultats (figures n° 94 - 95) montre :

Pour le matériau céramique en zircon.

- Un niveau de contraintes résiduelles incluses dans la céramique  $ZrO_2$  (PSZ) supérieur par rapport celui qui est évalué dans la céramique  $ZrO_2$  (TZP), pour une même géométrie d'éprouvette et de nature de substrat métallique. Ceci peut s'expliquer par le comportement à la fissuration de la zircon (transformation de phase sous tension, microfissuration /257 -262/).

Pour tous les couples de liaison céramo - métallique.

- L'évolution du niveau de contraintes résiduelles en fonction de la distance par rapport à l'interface est identique à ce qui est observé lors de l'évaluation du  $K_{IC}$  par rapport à l'interface de mouillabilité ou de liaison. Toutefois les valeurs de contraintes calculées, à partir des longueurs de fissures, ne doivent pas être considérées en terme de valeurs absolues du fait des imprécisions de mesure sur la longueur de fissure.

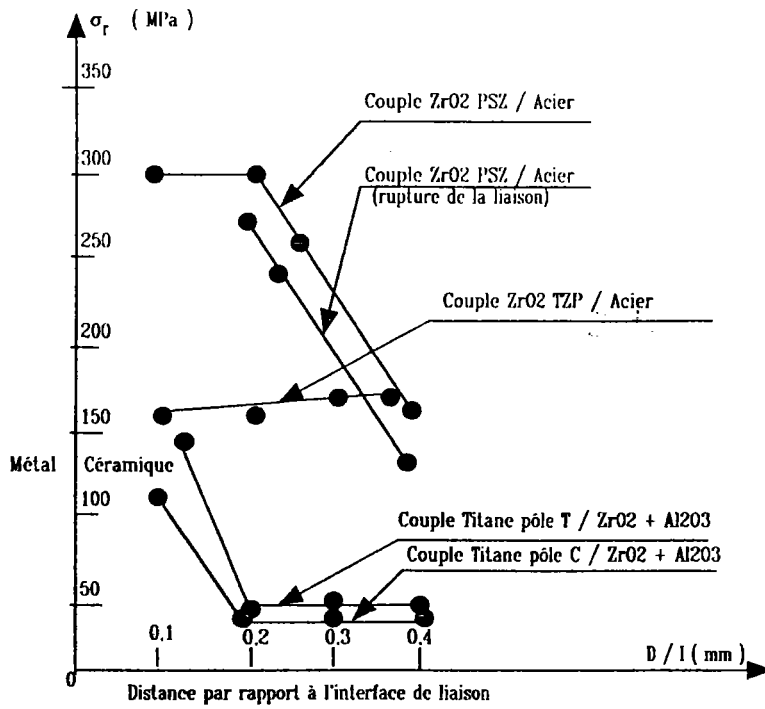


FIGURE 94

Courbe  $\sigma_R = f\left(\frac{D}{l}\right)$  (liaisons effectuées par brasage sous vide).

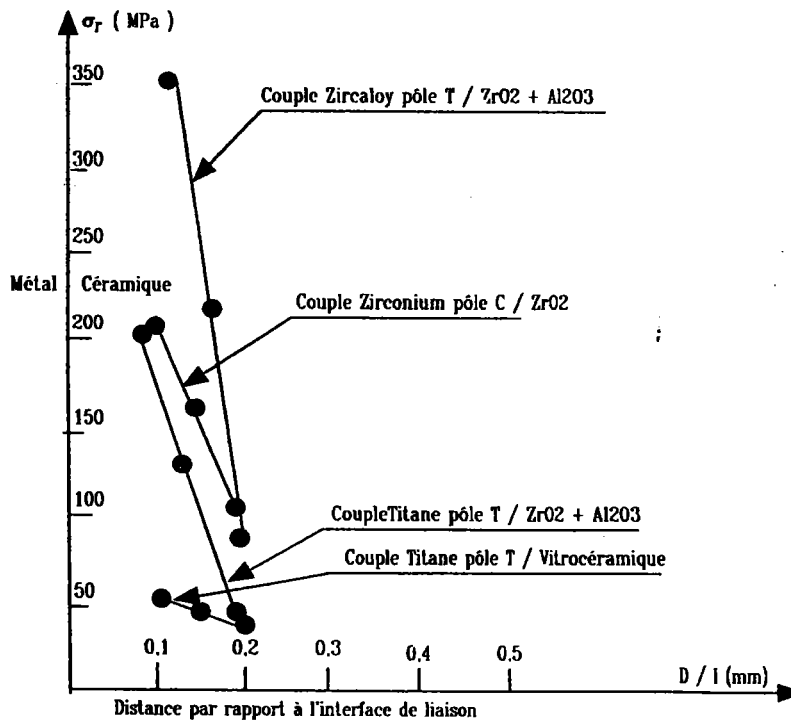


FIGURE 95

Courbe  $\sigma_R = f\left(\frac{D}{l}\right)$  (liaisons effectuées par thermocompression).

## V.7. Conclusions.

Les différentes investigations réalisées dans le but d'analyser le comportement mécanique des assemblages céramo - métalliques permettent d'affirmer :

- Une influence très importante, sur la résistance aux chocs thermiques, des défauts présents sur la surface de la céramique et de la distribution des contraintes résiduelles générées dans la céramique (contraction différentielle des matériaux). Les contraintes résiduelles sont assimilables à un effet de chocs thermiques pour des matériaux fragiles comme les céramiques.

- La sensibilité à la fissuration lente de la vitrocéramique " zérodur " et des liaisons vitrocéramique " zérodur " / Al / Fe - Ni - Co (assemblages effectués par la technique de thermocompression) en présence d'humidité.

- La difficulté de déterminer précisément et de prévoir d'un point de vue statique le comportement mécanique des liaisons en fonction de la composition chimique des céramiques, de la nature des réactions aux interfaces, de la nature du métal de base et de la technique de liaison.

- La détermination de la durée de vie de la céramique (diagramme T.R.P.), pour des conditions de vitesse de fissuration de la céramique (diagramme  $V = AKN$ ) tracé à partir des résultats d'essais de double torsion peut permettre d'appréhender les conditions de contraintes résiduelles et d'atmosphère pour une probabilité de durée de vie souhaitée.

- La réaction du métal d'apport (Ag - Cu - Ti) avec la céramique ( $ZrO_2$  - PSZ) affecte le comportement à la fissuration de la céramique. Ceci met en évidence l'influence de la modification de composition chimique de la céramique (et peut être de sa structure) sur les paramètres de fissuration. Cette nature d'interaction peut aussi se produire avec d'autres céramiques.

- L'éprouvette de double torsion ne permet pas de déterminer la cinétique de fissuration de la céramique pour un assemblage céramo - métallique (déviation de la fissure vers l'interface métallique).

- Les essais de flexion quatre points réalisés avec une éprouvette entaillée, les mesures de  $K_{IC}$  effectués par la technique d'indentation semblent assez bien adaptés à l'analyse de l'évolution du comportement mécanique de la céramique dans le contexte des assemblages céramique / alliage métallique.

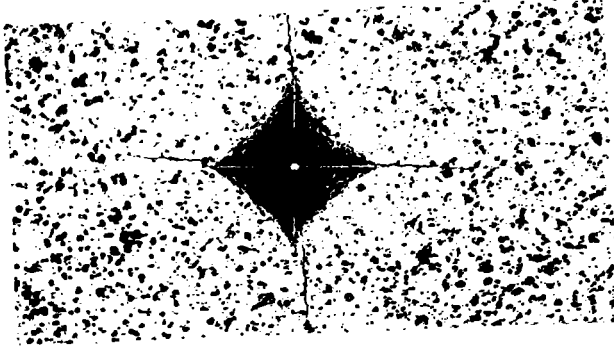
- La méthode d'indentation permet d'évaluer le niveau global macroscopique des contraintes résiduelles générées dans la céramique. Toutefois, la mesure est délicate du fait des interactions qui peuvent exister en fonction des conditions de manipulation. Cette technique met en évidence l'interaction du champ de contraintes résiduelles et des défauts de surface sur le comportement à la fissuration de la céramique.

- Une diminution importante du facteur d'intensité critique de contraintes près de la surface de liaison quelle que soit le couple étudié. Le gradient de  $K_{IC}$  et de niveau de contraintes résiduelles dans la céramique semble moins important pour les liaisons réalisées par thermocompression. Le niveau des contraintes résiduelles dans la céramique est maximum à 0,1 mm de la surface de liaison quelle que soit la technique de liaison et la géométrie du couple étudié.

- Il n'a pas été mis en évidence une différence, d'un point de vue macroscopique, dans le comportement à la fissuration des céramiques en fonction de la texture des métaux de base pour les différents couples étudiés.

N° 126

G = 200



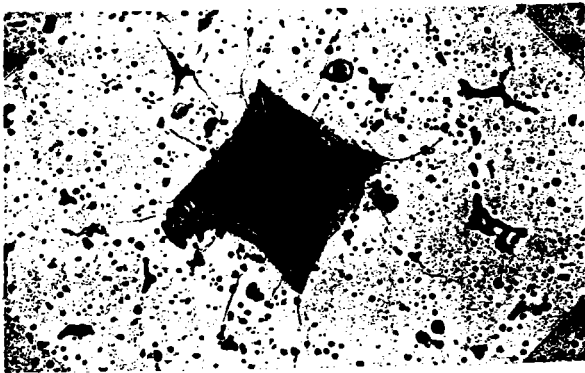
N° 127

G = 500



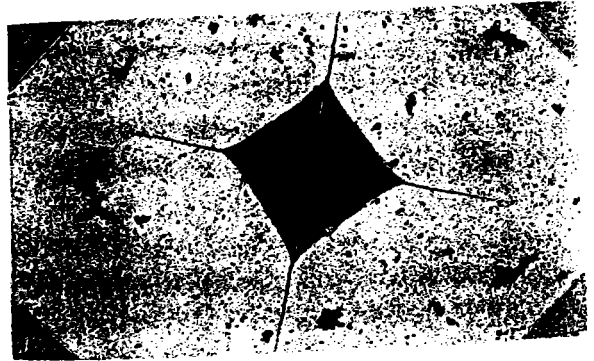
N° 128

G = 200



N° 129

G = 200

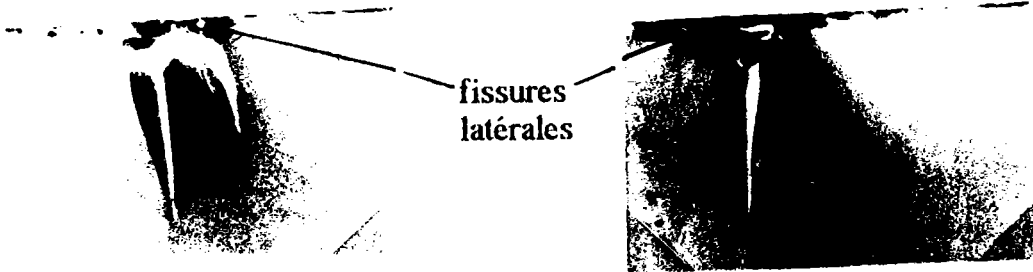


N° 130

G = 57

N° 131

G = 57



N° 132

G = 73

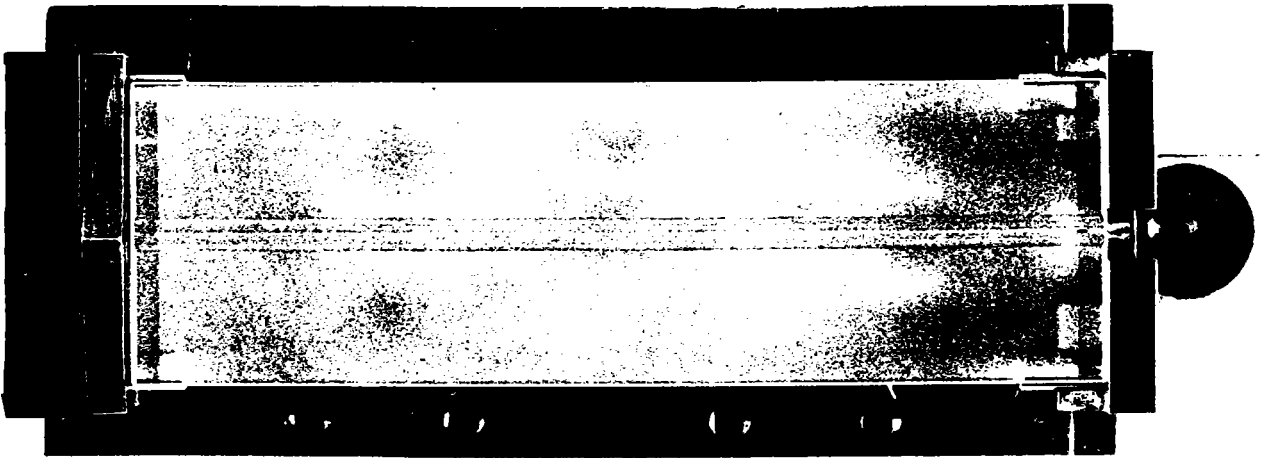


fissuration de l'éprouvette D.C.D.C.

### PLANCHE 60

Indentation VICKERS des céramiques - fissures médianes et radiales sur une éprouvette de flexion post-indentation.

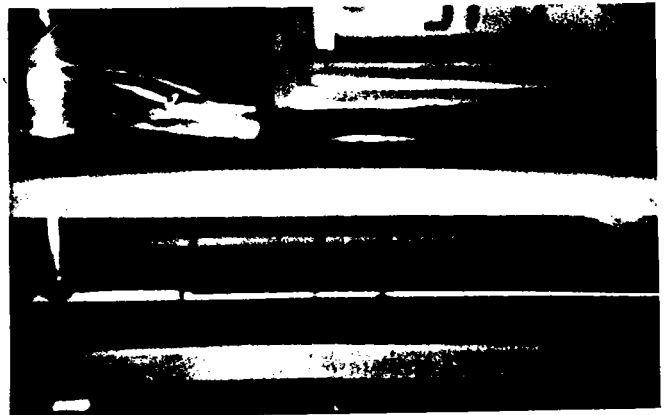
N° 133



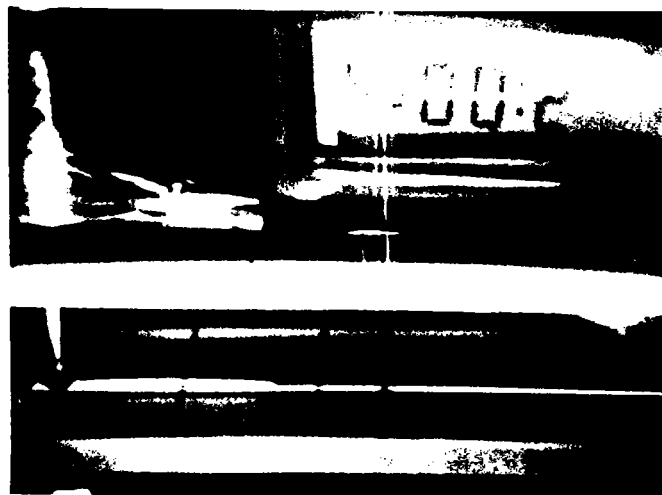
N° 134



N° 135



N° 136



## PLANCHE 61

Essai de double torsion effectué sur la vitrocéramique "zérodur".

Log  $K_I$

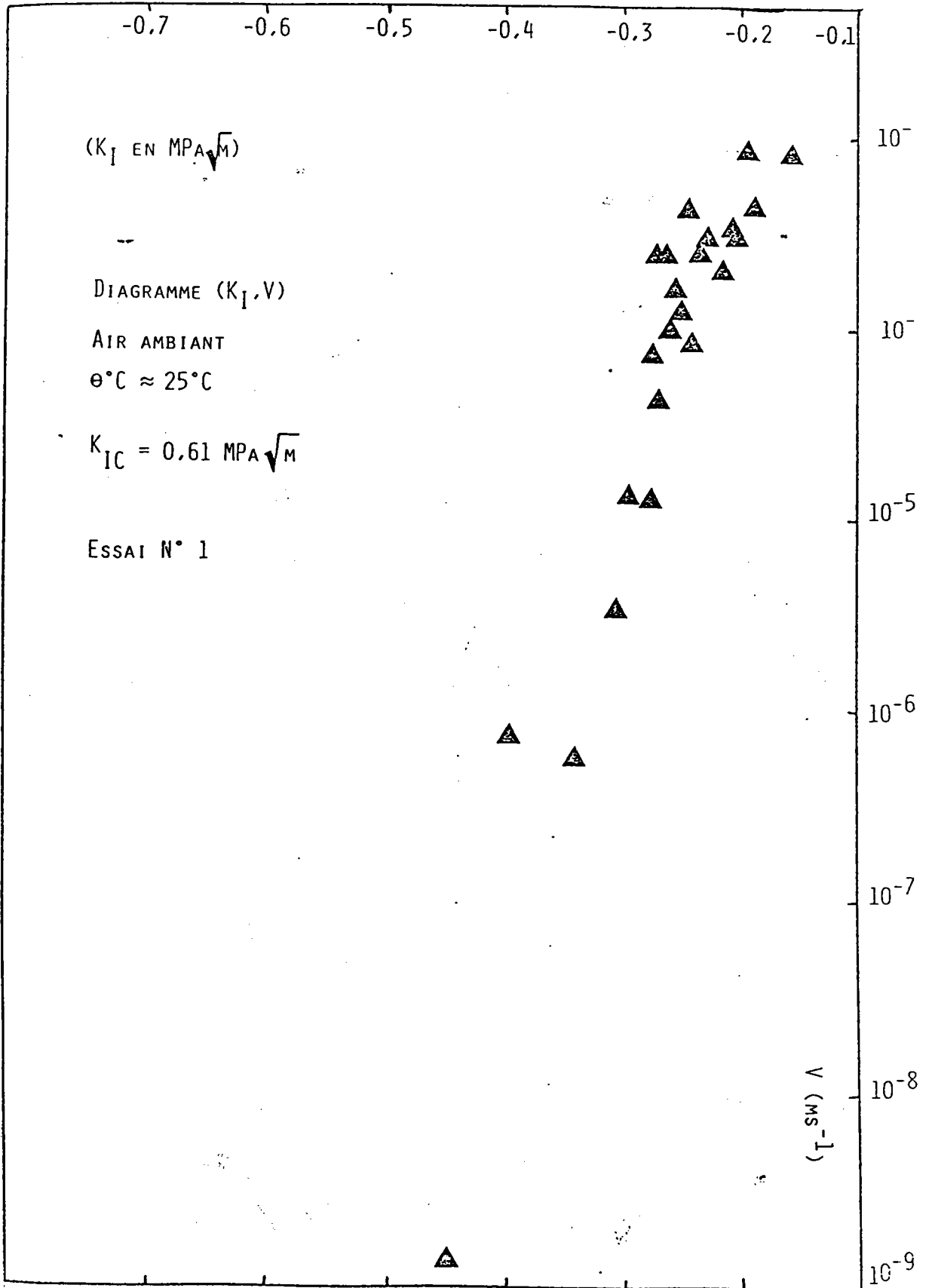


PLANCHE 62



LOG  $K_I$

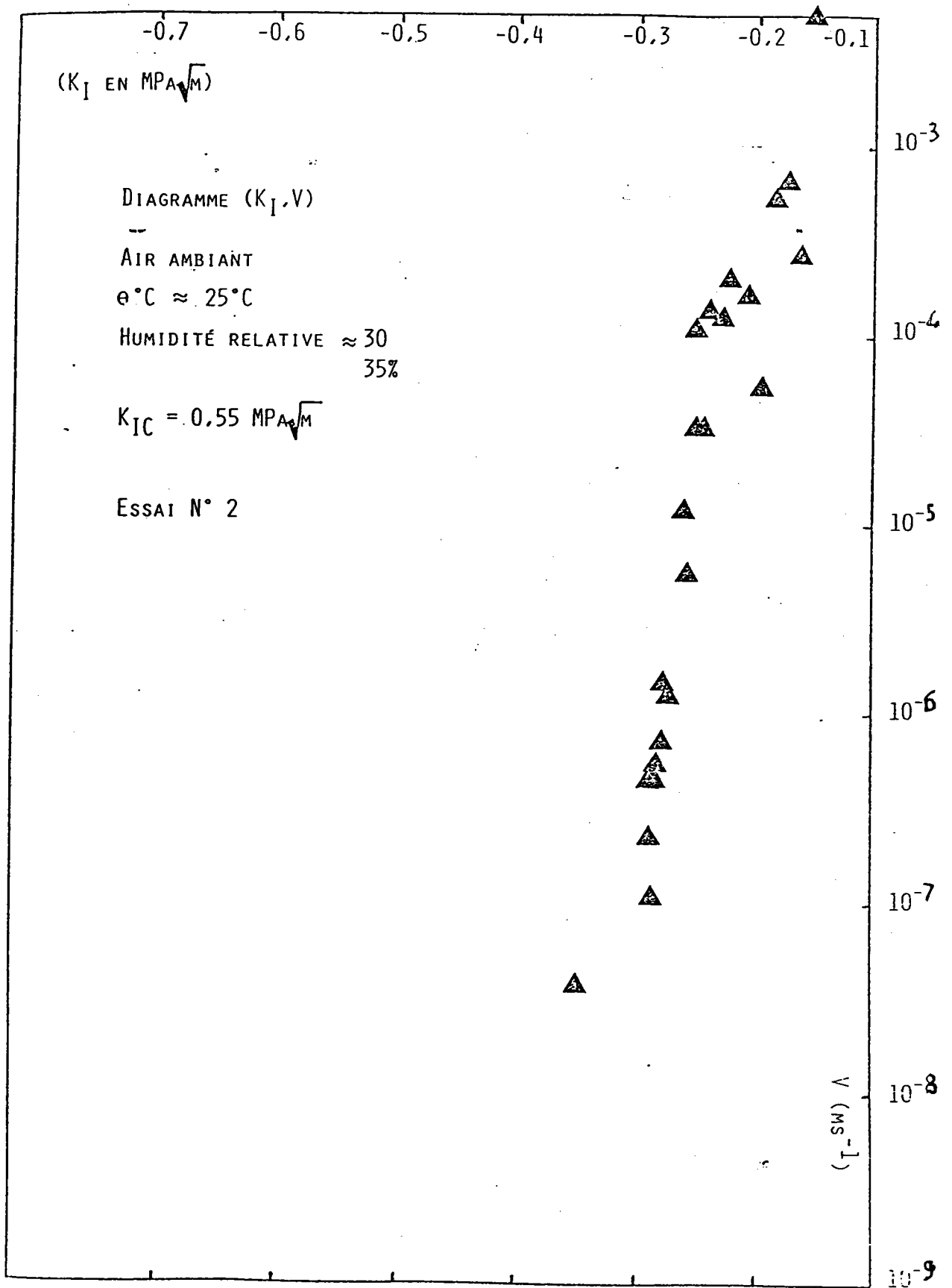


PLANCHE 63

LOG  $K_I$

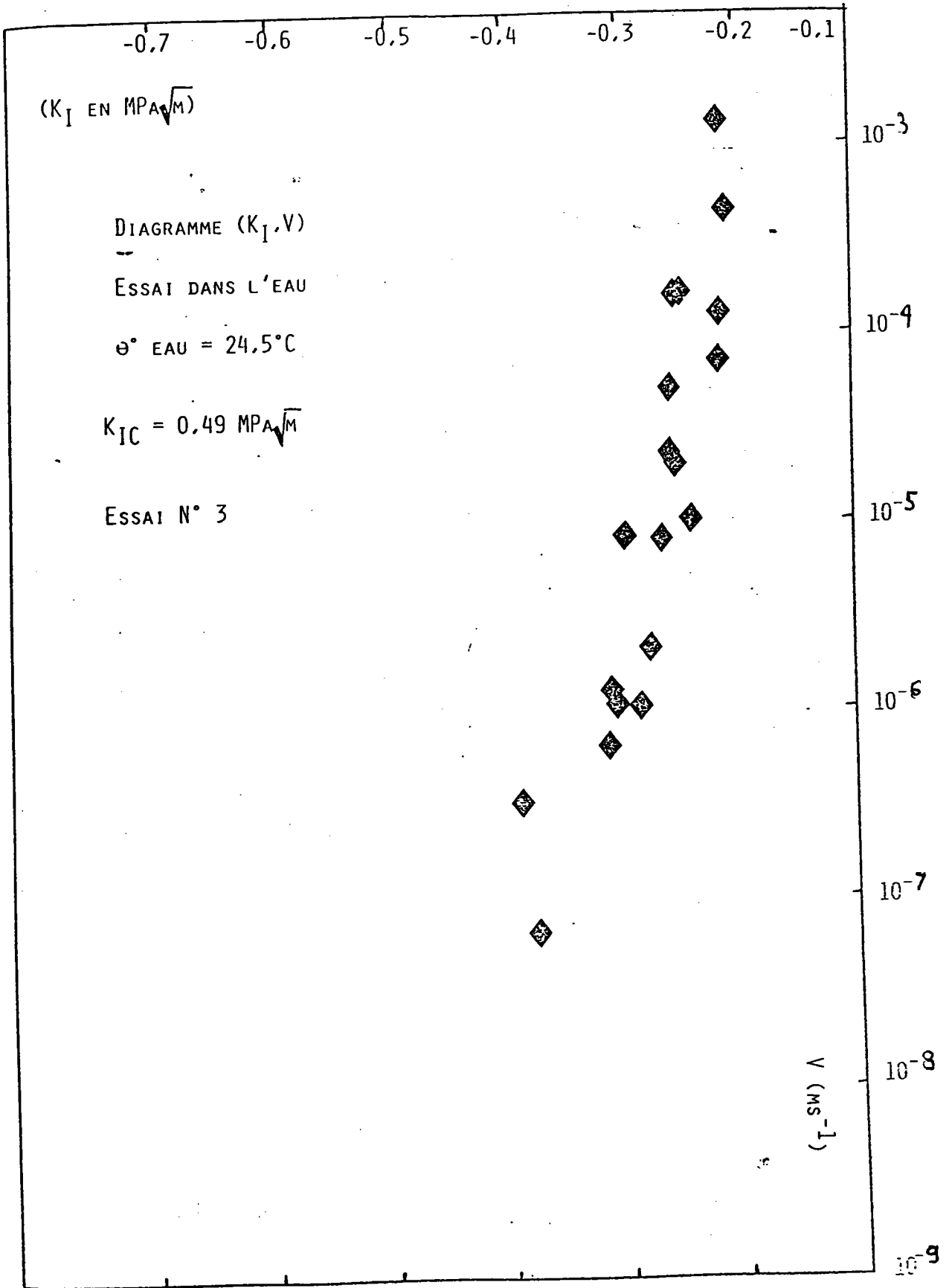


PLANCHE 64

LOG  $K_I$

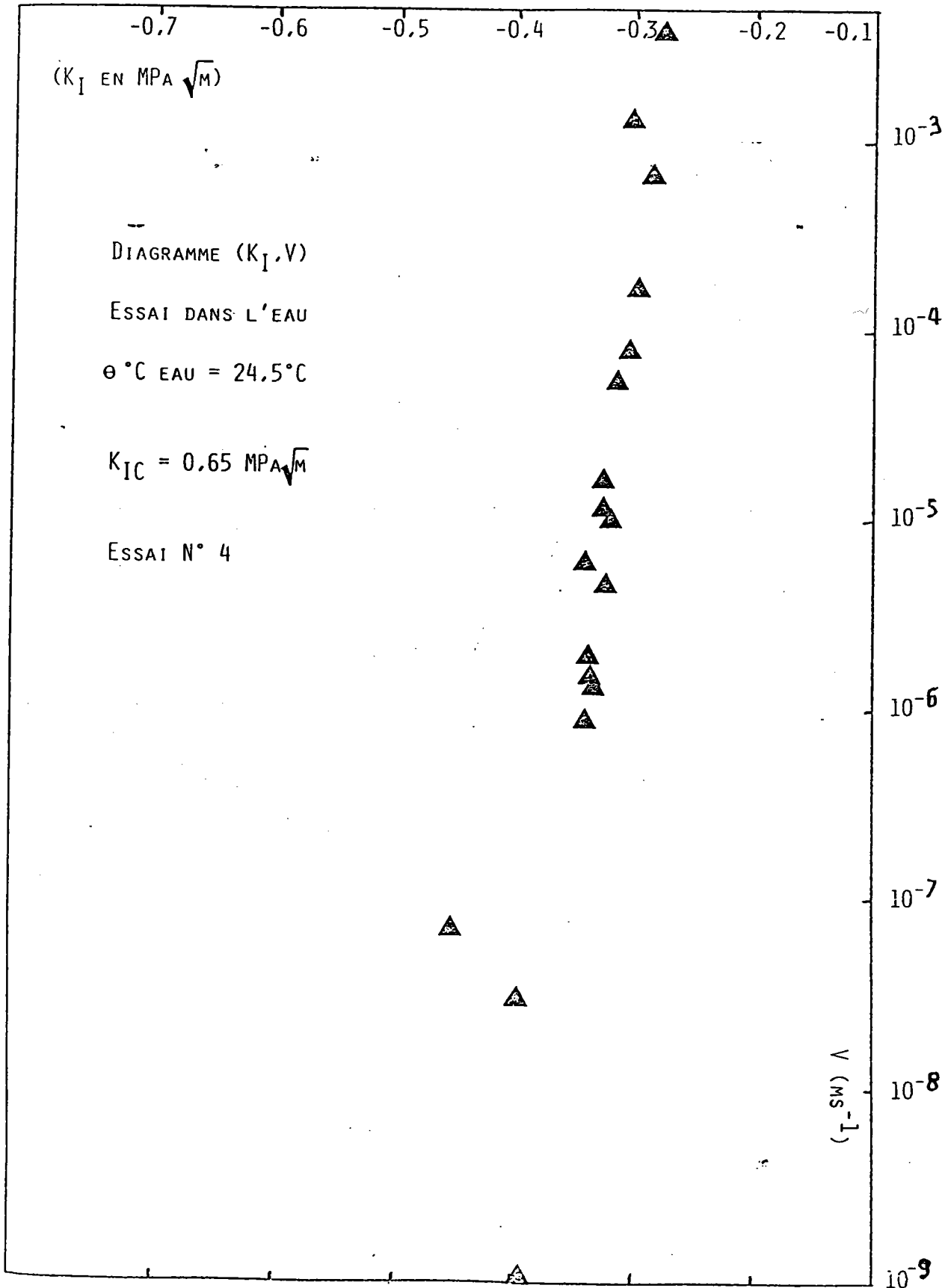


PLANCHE 65

Log  $K_I$

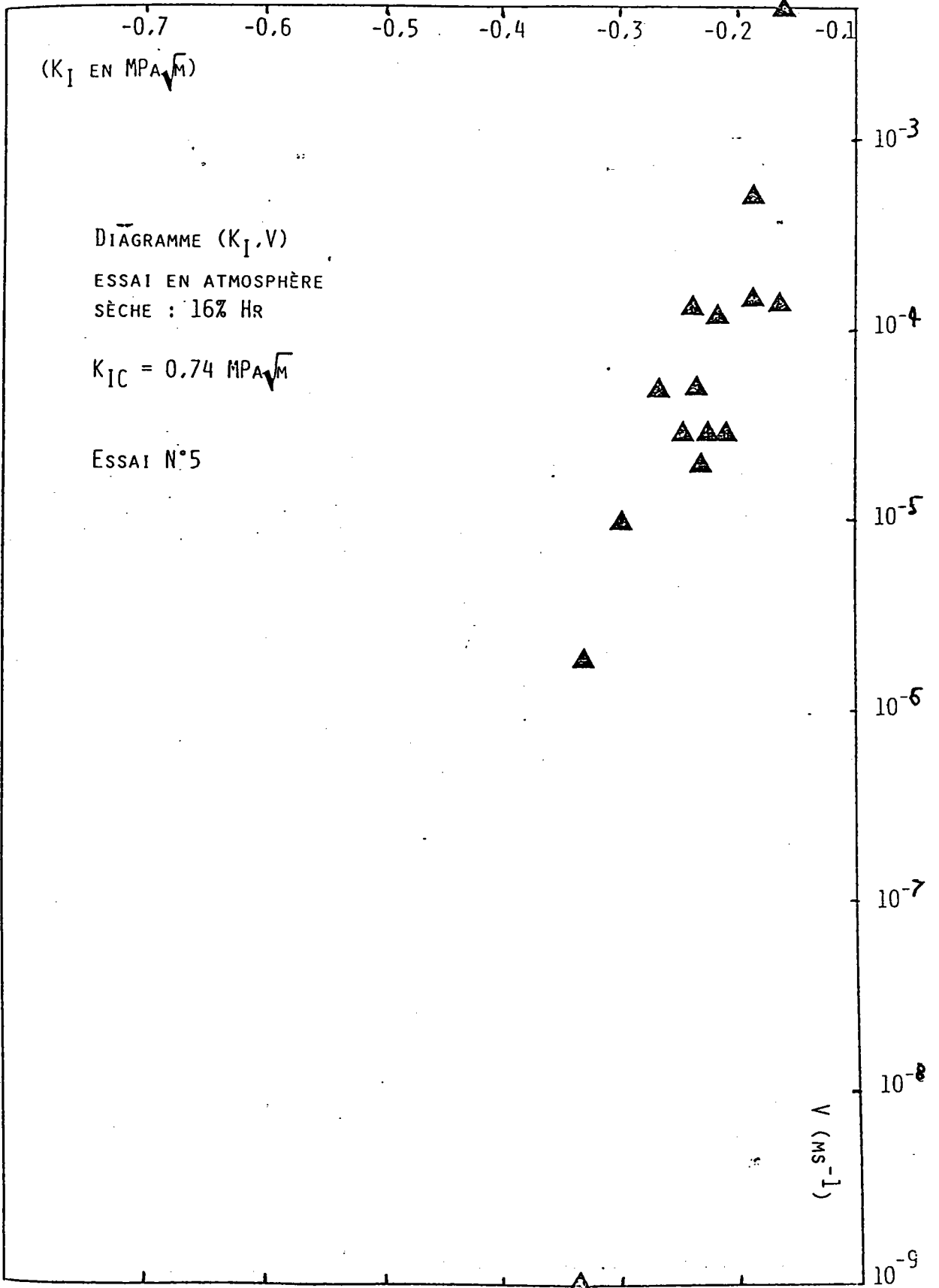


PLANCHE 66

Log  $K_I$

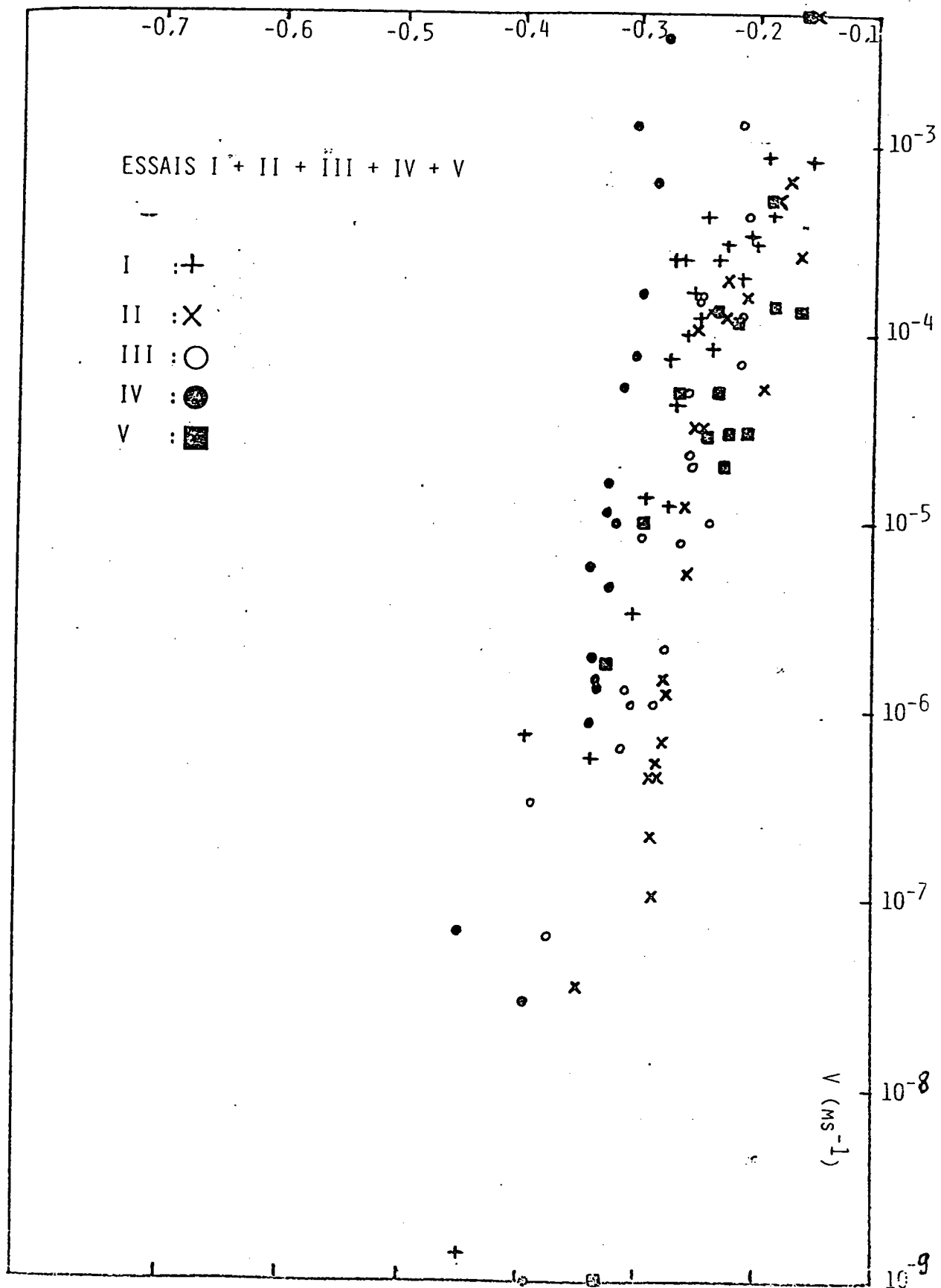


PLANCHE 67

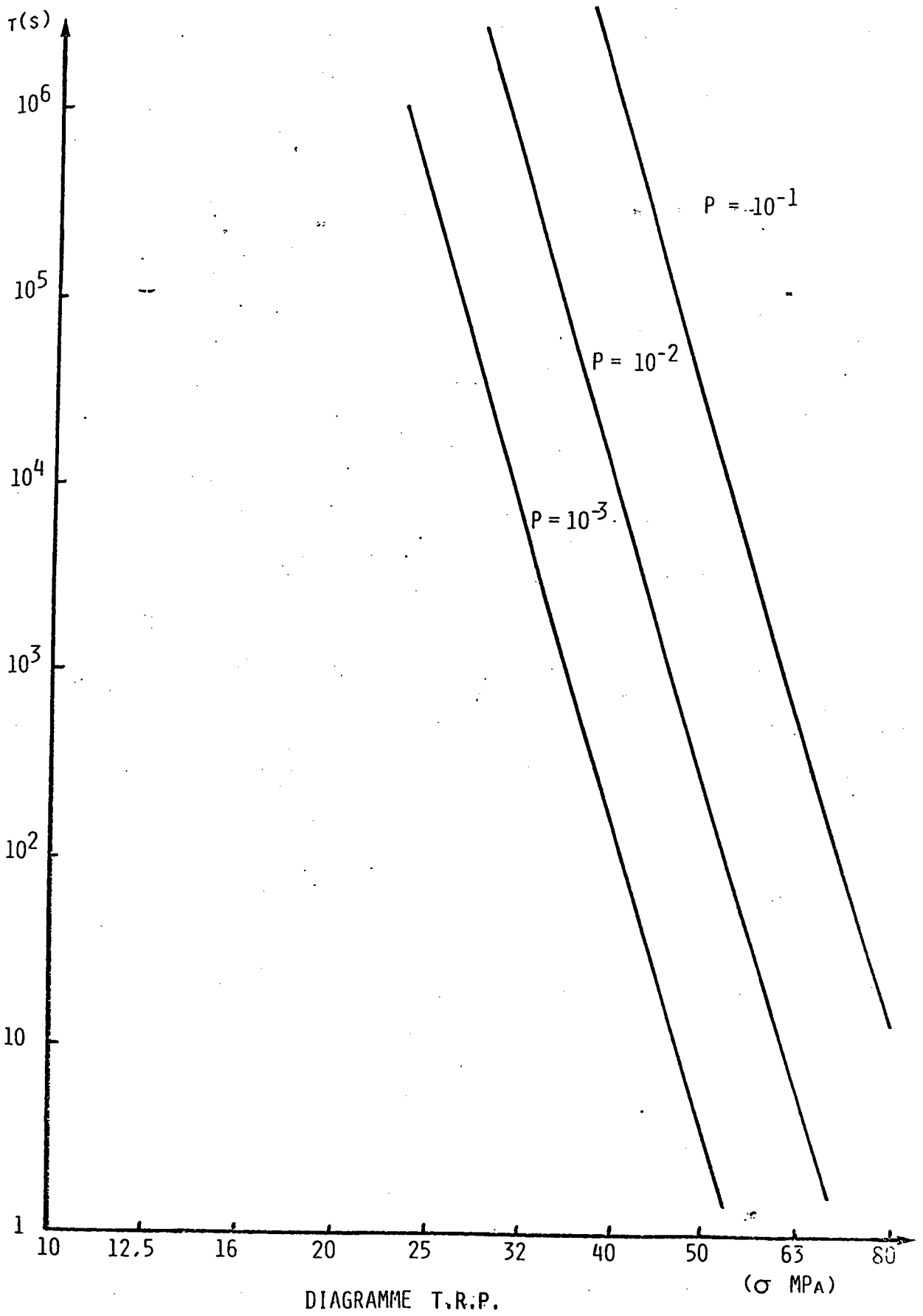
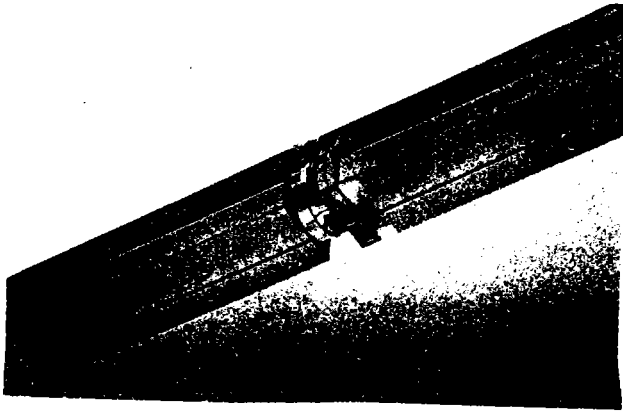


PLANCHE 68

N° 137

Eprouvette de flexion entaillée

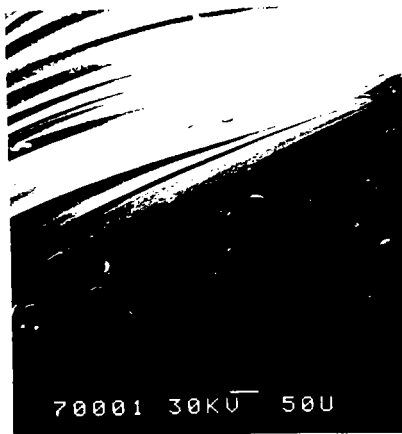


N° 138



Initiation de la fissuration

N° 139



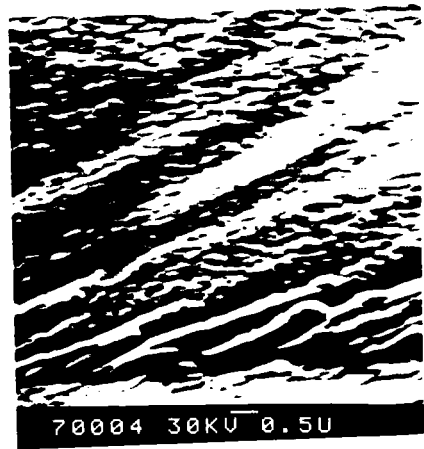
Lignes de WALLNER

N° 140



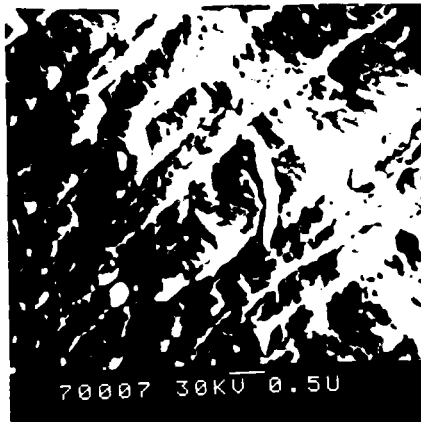
Zone lisse

N° 141



Lignes de WALLNER

N° 142

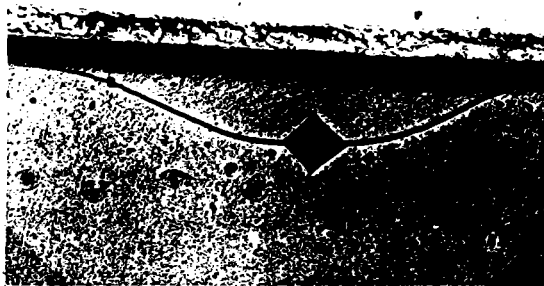


Lignes de WALLNER

PLANCHE 69

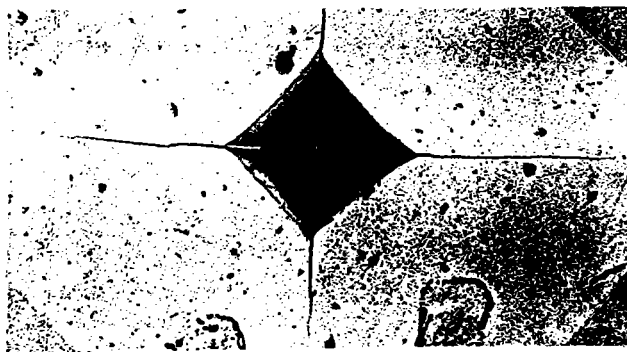
Examens fractographiques de l'éprouvette de flexion quatre points entaillée.

N° 143 D/l = 0,10 mm G = 50



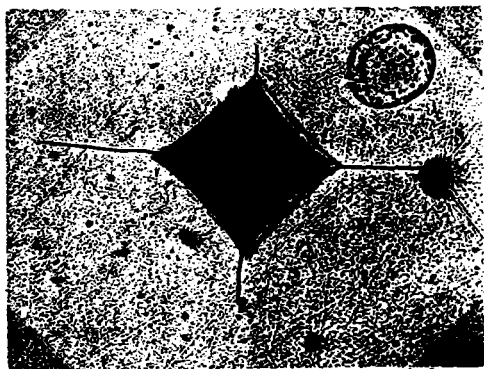
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ag - Cu - Ti  
Ti Pôle C

N° 144 D/l = 0,20 mm G = 200



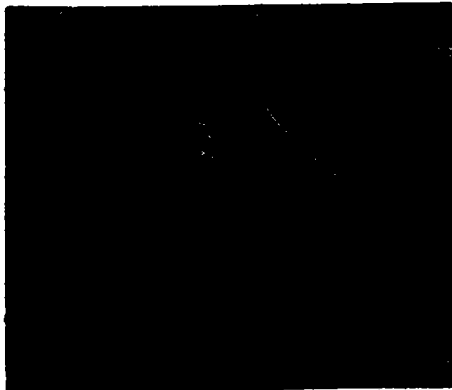
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ag - Cu - Ti  
Ti pôle C

N° 145 D/l = 0,30 mm G = 200



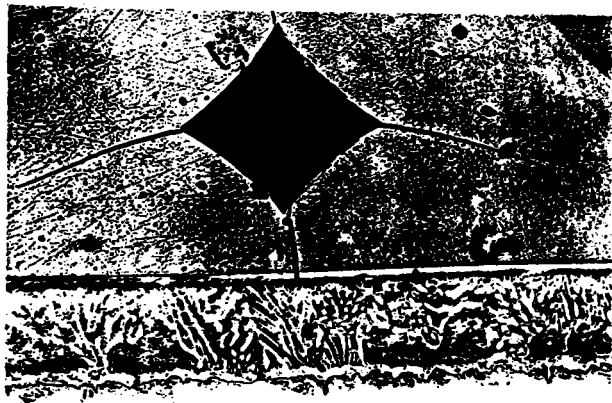
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ag - Cu - Ti  
Ti pôle C

N° 146 à coeur G = 200



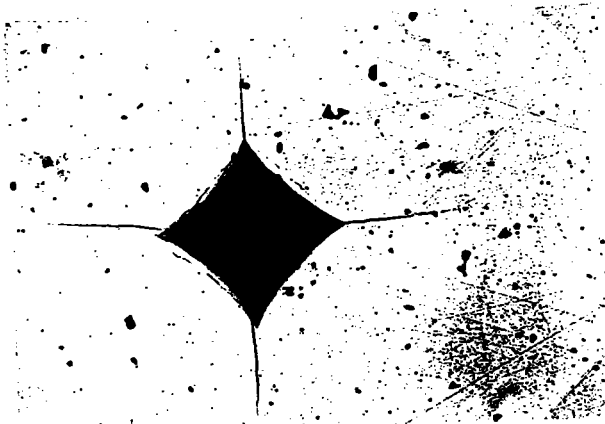
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ag - Cu - Ti  
Ti pôle C

N° 147 D/l = 0,10 mm G = 100



Titane pôle T / Ag - Cu - Ti /  
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

N° 148 D/l = 0,2 mm G = 200



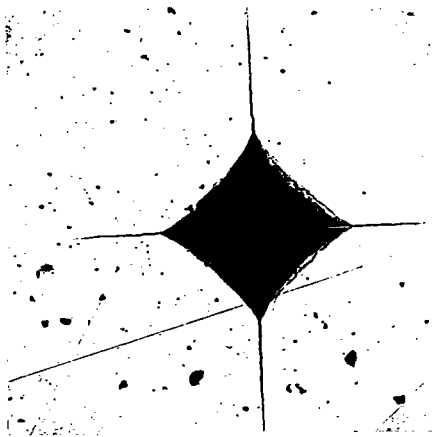
Titane pôle T / Ag - Cu - Ti /  
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## PLANCHE 70

Indentation VICKERS de la céramique à partir de l'interface de liaison.



N° 149 D/I = 0,4 mm G = 200



Ti pôle T / Ag - Cu - Ti /  
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

N° 150 à coeur G = 200



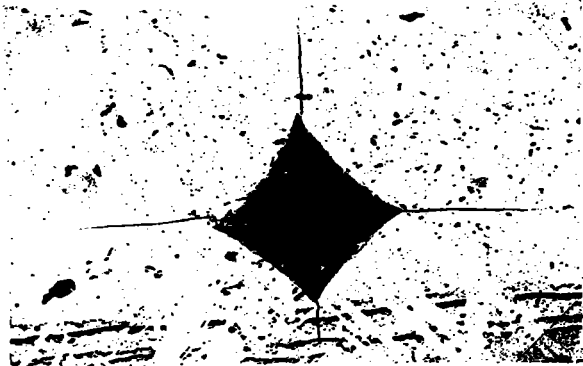
Ti pôle T / Ag - Cu - Ti /  
ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

N° 151 D/I = 0,1 mm G = 50



ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / zircaloy (Ag - Cu - Ti)  
Rupture de la liaison dans le joint brasé

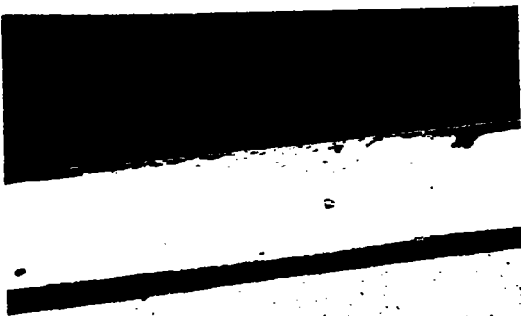
N° 152 D/I = 0,2 mm G = 200



ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / zircaloy (Ag - Cu - Ti).  
Rupture de la liaison dans le joint brasé

Thermocompression (joint Al)

N° 153 D/I = 0,1 mm G = 50



ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ti pôle T

N° 154 D/I = 0,1 mm G = 100



Ti pôle T / ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

PLANCHE 71

Indentation VICKERS de la céramique à partir de l'interface de liaison.

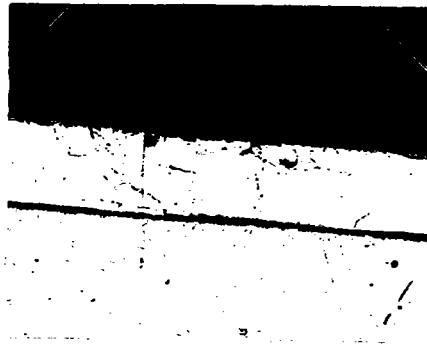
Thermocompression

N° 155 D/I = 0,10 mm G = 100



Zircaloy pôle T / ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

N° 156 D/I = 0,1 mm G = 50



Zr pôle C / ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

N° 157 D/I = 0,10 mm G = 200



titane pôle T / vitrocéramique

N° 158 D/I = 0,2 mm G = 200



titane pôle T / vitrocéramique

N° 159 D/I = 0,1 mm G = 300



titane pôle C / vitrocéramique

N° 160 D/I = 0,10 mm G = 300



titane pôle C / vitrocéramique

PLANCHE 72

Indentation VICKERS de la céramique à partir de l'interface de liaison.

N° 161 D/I = 0,2 mm G = 300



thermocompression

titane pôle C / vitrocéramique

N° 162 D/I = 0,1 mm G = 200



thermocompression

zirconium pôle C / vitrocéramique

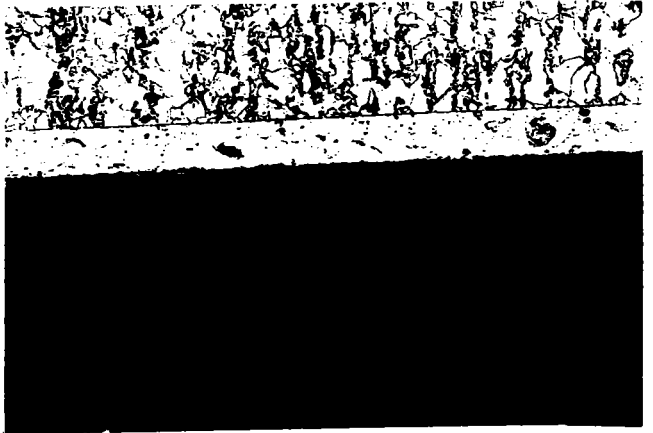
N° 163 à coeur G = 200



thermocompression

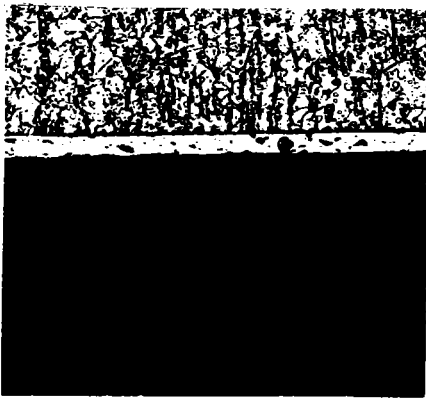
Zirconium pôle C / vitrocéramique

N° 164 D/I = 0,1 mm G = 100



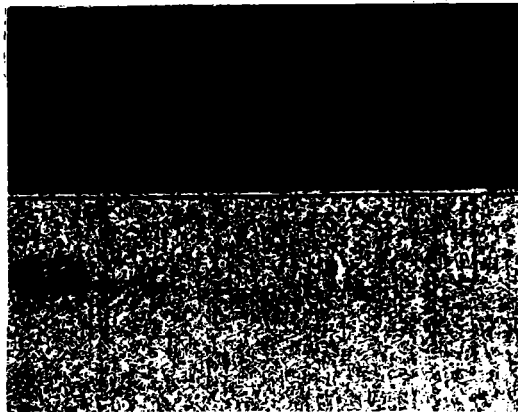
zircone TZP / acier XC 18

N° 165 D/I = 0,1 mm G = 50



zircone TZP / acier XC 18

N° 166 D/I = 0,1 mm G = 15



zircone TZP / acier XC 18

### PLANCHE 73

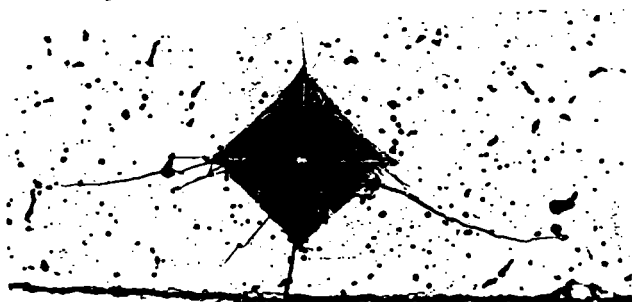
Indentation VICKERS de la céramique à partir de l'interface de liaison.

N° 167 D/I = 0,2 mm G = 50



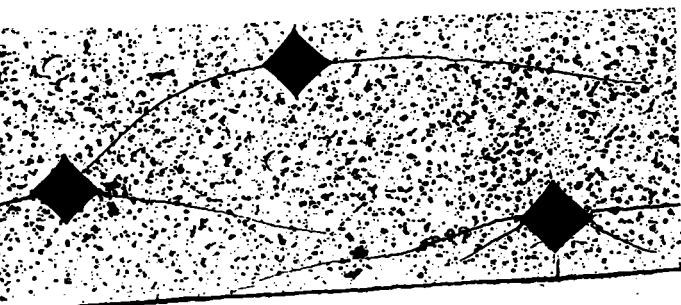
UA10N / ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

N° 169 D/I = 0,1 mm G = 150



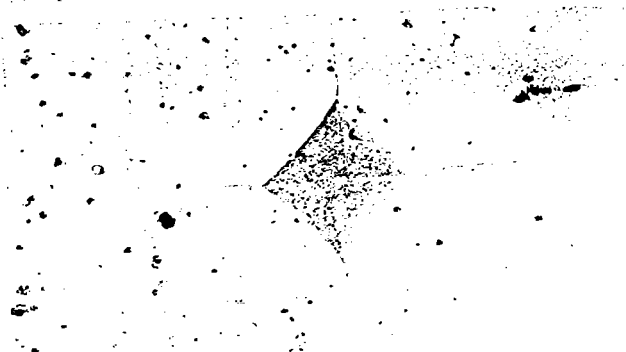
zircone PSZ / acier XC 18  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

N° 171 D/I = 0,1 à 0,3 mm G = 75



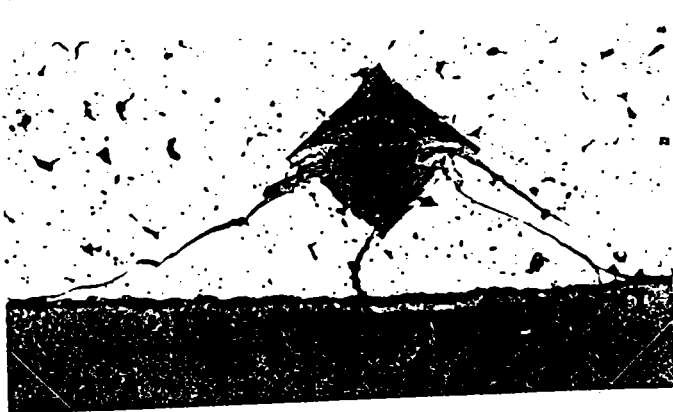
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / acier XC 18  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

N° 168 D/I = 0,4 mm G = 200



UA10N / ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

N° 170 D/I = 0,2 mm G = 100



zircone PSZ / acier XC 18  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti - In)

N° 172 D/I = 0,1 à 0,2 mm G = 75

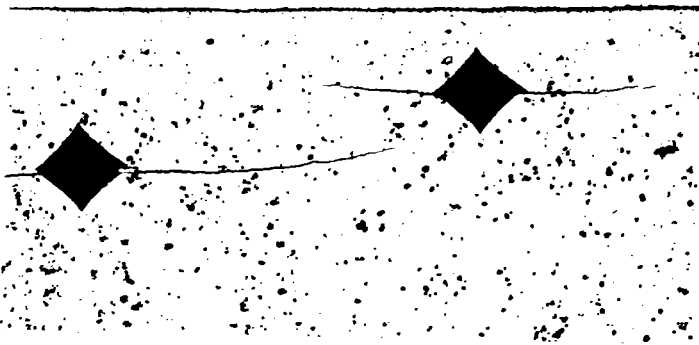


Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / acier XC 18  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

### PLANCHE 74

Indentation VICKERS de la céramique à partir de l'interface de liaisons.

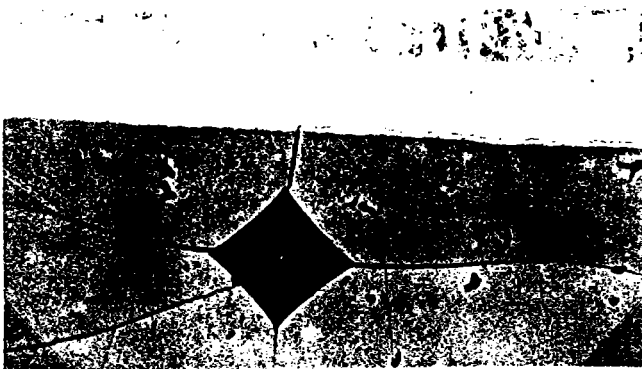
N° 173 D/l = 0,1 à 0,2 mm G = 100 N° 174 D/l = 0,1 à 0,2 mm G = 100



Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / UA1ON  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / UA1ON  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

N° 175 D/l = 0,1 mm G = 150



Zircone TZP / acier XC 18  
(métal d'apport : Ag - Cu - Ti)

Attaque micrographique de l'acier : nital 3%

## PLANCHE 75

Indentation VICKERS de la céramique à partir de l'interface.

## CHAPITRE VI

## PERSPECTIVES.

## VI - PERSPECTIVES.

### VI.1. Introduction.

L'étude, que nous avons réalisée, révèle des difficultés à obtenir des assemblages entre céramiques et alliages métalliques pour certains couples. Les problèmes rencontrés sont liés essentiellement :

- Aux contraintes résiduelles générées dans la céramique et à l'interface de liaison, issues de la contraction différentielle des matériaux.
- A la sensibilité à la fissuration lente (cas étudié pour l'assemblage métal / vitrocéramique " zérodur ") en présence d'humidité.
- A la fragilisation des céramiques du fait de la modification de composition chimique (défaut de stoechiométrie, formation d'une nouvelle phase) ou / et de structure cristalline. Ceci est lié à la réaction métal d'apport / céramique.

Dans ces conditions la fragilité intrinsèque de la céramique est augmentée et nous montrons qu'il est très difficile de déterminer une durée de vie statistique fiable pour un couple céramique / métal. Il est donc nécessaire de mieux connaître la distribution des contraintes résiduelles engendrées dans la céramique, la nature des composés formés, les modifications de structure au niveau de la surface de liaison et dans la céramique, les conséquences de ces évolutions sur la durée de vie des assemblages avec une meilleure précision par rapport aux résultats que nous avons obtenus.

Afin d'appréhender la durée de vie des assemblages, il est indispensable :

- D'évaluer la distribution des contraintes résiduelles macroscopiques, pour un couple céramique / métal donné, par calcul numérique.
- D'analyser les contraintes résiduelles d'un point de vue microscopique.
- De déterminer, dans la céramique, le profil de concentration des éléments de réaction et de caractériser la structure des constituants formés.
- De déterminer la cinétique de fissuration de la céramique (fatigue statique) après liaison.

La fragilité intrinsèque des céramiques et des liaisons céramo - métallique impose d'effectuer des contrôles non destructifs afin d'assurer la qualité et la fiabilité des assemblages.

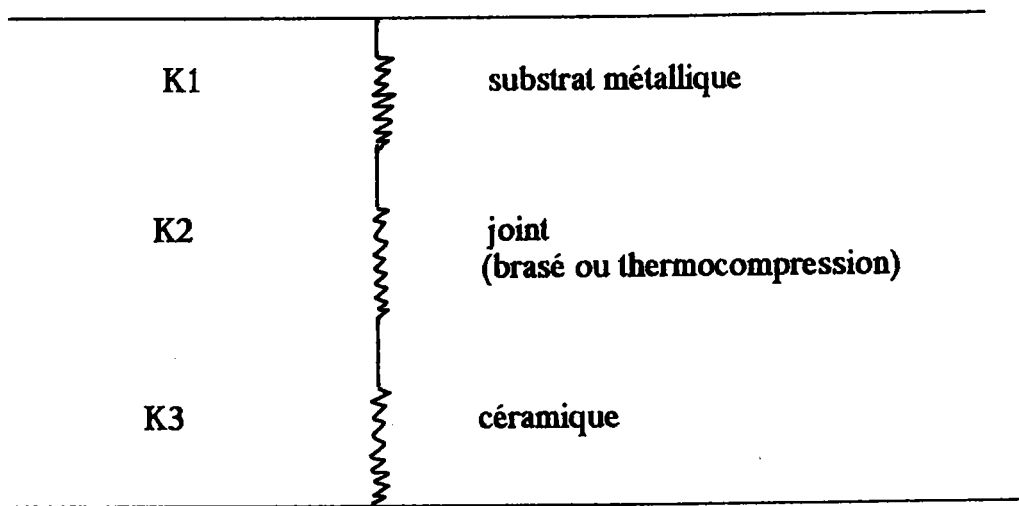
Nous avons essayé d'évaluer les techniques pouvant être utilisées pour certains couples que nous avons étudiés.

## VI.2. Analyse des contraintes résiduelles.

Le niveau global macroscopique des contraintes résiduelles générées à l'interface de liaison céramique / métal peut être représenté avec une approximation par l'équation :

$$|\sigma| = \frac{E_1 \cdot E_2 \cdot \Delta T [\alpha_1 (1 + \mu_1) - \alpha_2 (1 + \mu_2)]}{E_2 (1 - \mu_1) + E_1 (1 - \mu_2)} \quad (455)$$

L'ensemble céramique / métal peut être assimilé à des ressorts de raideur différente associés en série.



$$F_1 = k_1 x_1 ; F_2 = K_2 x_2 ; F_3 = K_3 x_3.$$

L'énergie potentielle pouvant être associée à chaque ressort est :

$$W_1 = 1/2 K_1(x_1)^2 ; W_2 = 1/2 K_2(x_2)^2 ; W_3 = 1/2 K_3(x_3)^2 \quad (456)$$

L'énergie potentielle totale du système est :

$$W_t = W_1 + W_2 + W_3 \quad (457)$$

Si l'épaisseur du joint brasé est très faible, on peut supposer que celui-ci n'intervient pas. L'énergie stockée dans la céramique et à l'interface de liaison est donc directement proportionnelle à la raideur du substrat métallique et du joint.

Dans les conditions de liaison, les matériaux de base sont considérés purement élastiques, le joint ne devient élastique qu'à partir d'une certaine température en fonction de sa loi de comportement thermomécanique (celui-ci est viscoplastique et plastique pour des températures comprises entre 0,5 et 0,9  $T_F$ ).



De ce fait, plusieurs méthodes sont envisageables pour analyser les contraintes résiduelles à partir du moment où elles donnent accès soit à la déformation de la céramique ou du substrat métallique, soit à des grandeurs physiques permettant de déterminer la matrice des déformations ou des contraintes.

Nous distinguons :

- Les méthodes macroscopiques qui donnent accès à la déformation due aux contraintes résiduelles (photoélasticimétrie laser /167/, méthode du trou incrémental /263/, méthode du type SAXE - MENAGER).

- Les méthodes ultrasonores utilisent les relations entre les vitesses de propagation d'ondes longitudinales (ondes de compression) ou d'ondes transversales (ondes de cisaillement) et les caractéristiques élastiques, physiques des matériaux ( $E, \mu, \rho$ ). En effet, si nous considérons la loi de HOOKES.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (458)$$

En exploitant la dépendance de la vitesse de propagation des ondes au module d'élasticité, la variation de fréquence et d'amplitude des ondes sur la surface, la déformation au point de mesure peut s'exprimer en fonction de la vitesse de propagation /264 - 265 - 266/.

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \left(1 + \frac{C}{2E} \varepsilon\right) \quad (459)$$

$$\varepsilon = \frac{2(V\sqrt{E\rho} - 2E)}{C} \quad (460)$$

Des techniques mettant en jeu les ondes de surfaces de RAYLEIGH /267/ ou l'émission acoustique /268 - 269/ peuvent être utilisées.

- Les méthodes de diffraction de rayonnements ou de particules /270/, qui du fait de leur faible longueur d'onde ( $\lambda \sim$  à la distance interréticulaire du réseau cristallin des alliages métalliques ou des céramiques) permettent de déterminer les déformations microscopiques et de définir la matrice de déformation locale. Ceci peut permettre d'accéder aux contraintes résiduelles d'interfaces par couches successives. La diffraction neutronique impose une intégration en volume beaucoup plus importante que les rayons X (l'énergie des neutrons étant plus importante). L'analyse des contraintes résiduelles, dans les alliages métalliques et à l'interface des liaisons céramique - métal, est souvent réalisée par diffraction de rayons X /271 à 278/.

L'analyse microscopique des contraintes résiduelles dans les matériaux cristallisés utilise la diffraction des rayons X dans le réseau cristallin, qui est régie par la loi de BRAGG.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (461)$$

Ces contraintes élastiques provoquent une distorsion de la maille cristalline, ce qui modifie la distance interréticulaire  $d_{(H,K,L)}$  des familles de plans (H, K, L) de la maille. La variation  $\Delta d$  générée par celles - ci est caractérisée par une évolution angulaire ( $\Delta\theta$ ) de diffraction de BRAGG.

$$\Delta\theta = - \operatorname{tang} \theta \frac{\Delta d}{d} \quad (462)$$

Les déformations liées aux contraintes élastiques sont définies par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = - \operatorname{cotg} \theta \Delta\theta \quad (463)$$

$\varepsilon$  : déformation du réseau dans une direction.

$\theta$  : angle de diffraction de BRAGG.

$d$  : distance interréticulaire.

La famille des plans (H, K, L) concernée par la diffraction de BRAGG étant bien connue dans la mesure où l'échantillon coupe le plan horizontal faisant un angle  $\psi$  par rapport à la normale de l'échantillon (figure n° 94), il est possible de déterminer les contraintes principales ( $\sigma_1, \sigma_2$ ) et les déformations pour le plan cristallographique concerné.

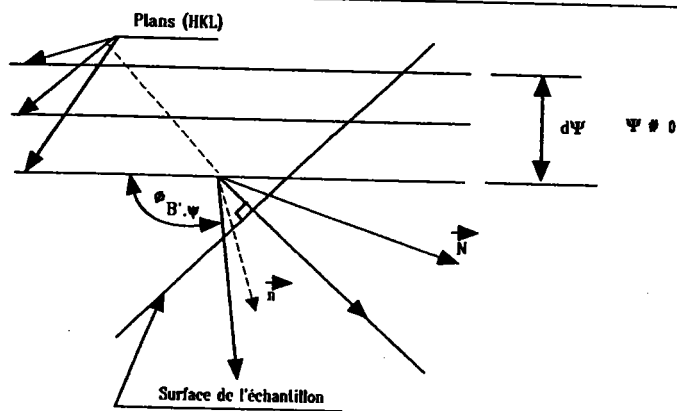
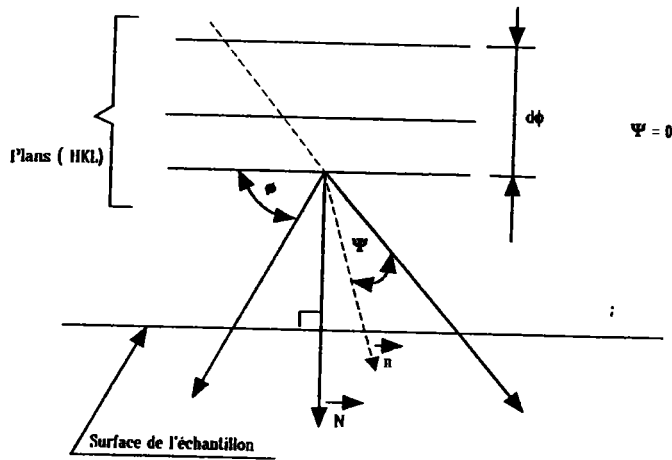
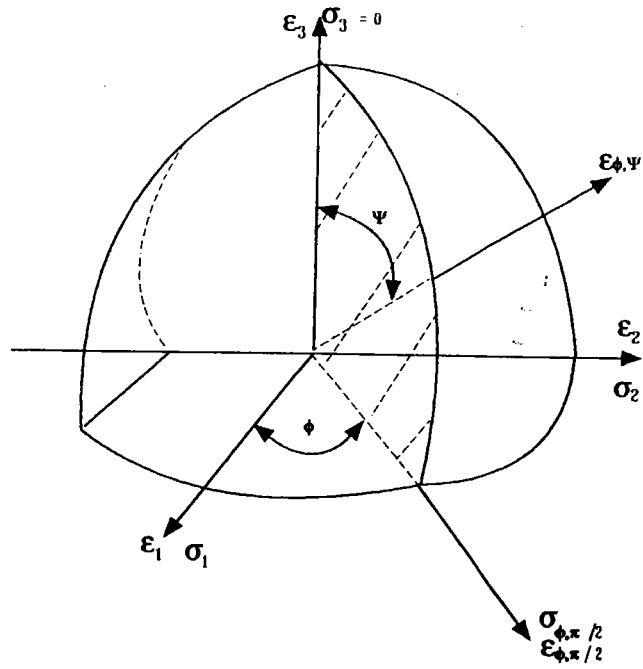


FIGURE 94

Définition des angles  $\psi$  et  $\phi$  pour la mesure de  $\epsilon$  par diffraction X.

La direction de mesure est définie par l'angle azimutal  $\varphi$  correspondant à la contrainte principale  $\sigma_1$ . Les composantes  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  font un angle  $\Pi / 2$  entre elles donc :

$$\sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi \quad (464)$$

La variation de distance interréticulaire est définie par une équation linéaire de la théorie élastique.

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\varphi,\psi} = \varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{1}{2} S_2 (\sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \psi + S_1 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (465)$$

$S_1$ ,  $S_2$  sont les coefficients de Voigt d'élasticité.

$$S_1 = -\frac{\mu}{E} \quad , \quad \frac{1}{2} S_2 = \frac{\mu + 1}{E}$$

La déformation par rapport à l'angle azimutal  $\varphi$  est donnée par l'équation :

$$\frac{\partial \varepsilon_{\varphi,\psi}}{\partial \sin^2 \psi} = \frac{1}{2} S_2 (\sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi) = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\varphi \quad (466)$$

L'analyse s'effectue par la méthode dite par réflexion, l'échantillon est positionné sur un goniomètre afin de permettre l'orientation de celui-ci par rapport au faisceau incident et au détecteur. Il subit une rotation par rapport à sa normale à la surface, ce qui permet d'intégrer toutes les familles de plans (H, K, L) concerné (figure n° 95).

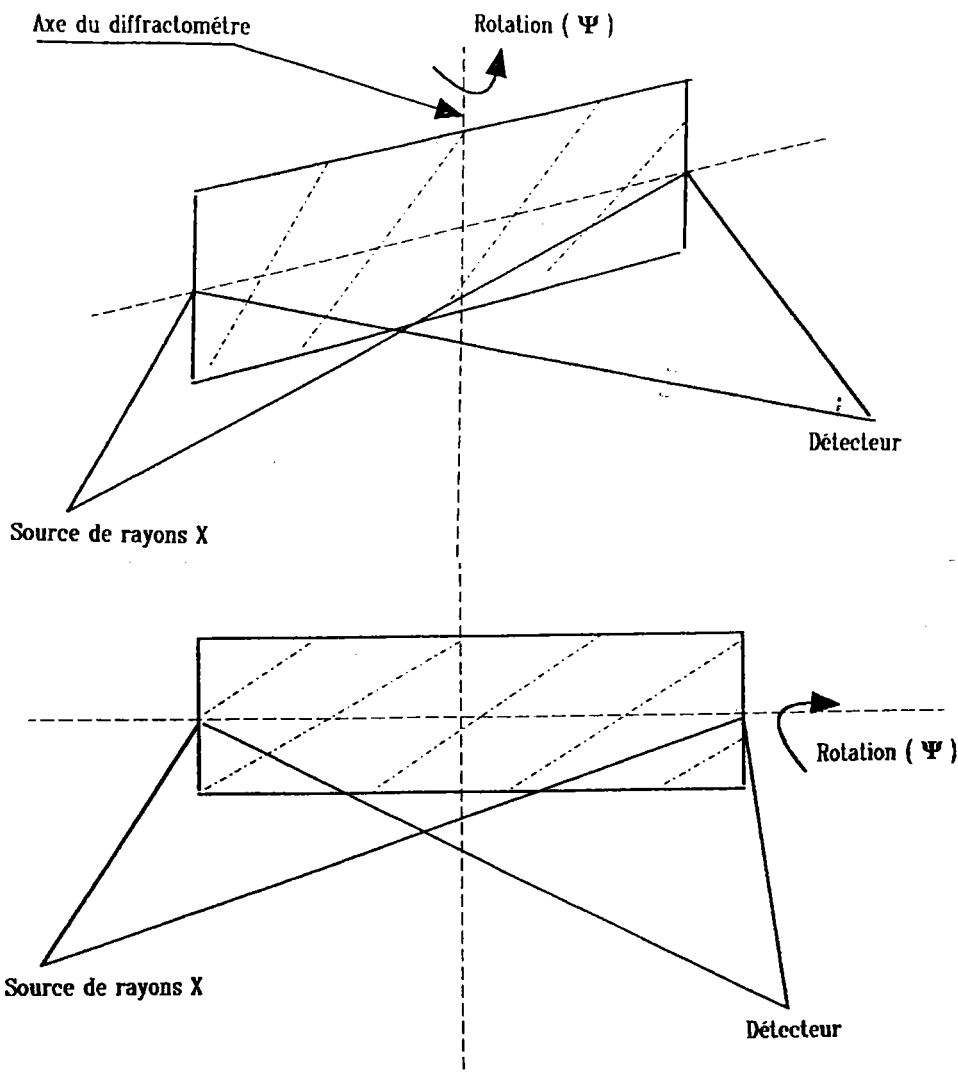
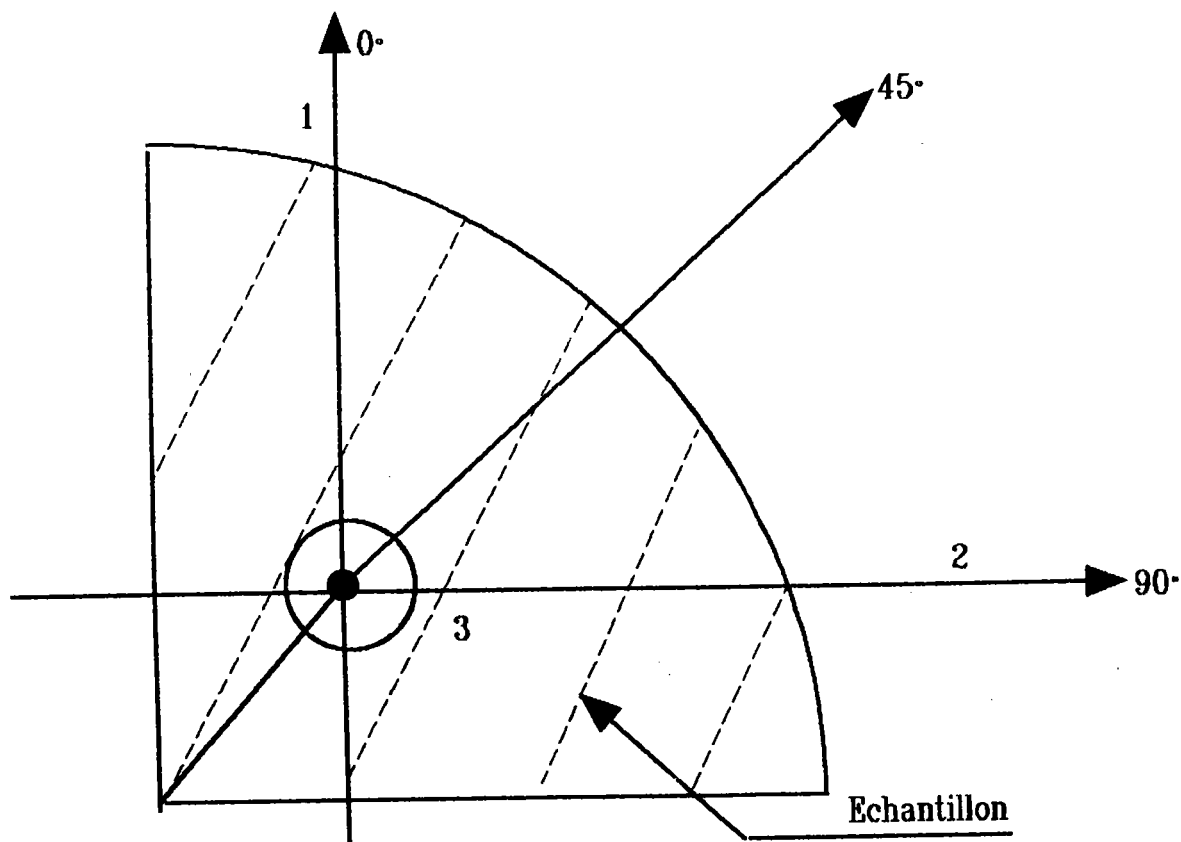


FIGURE 95

Orientation de l'échantillon sur le goniomètre par rapport à l'axe du faisceau incident et du détecteur.

Cette méthode présente des limites liées à des facteurs cristallographiques, issus de la distribution des contraintes (effet des contraintes triaxiales). Il est nécessaire que les contraintes soient uniformément réparties dans l'échantillon analysé, que celui-ci soit homogène et isotrope. En effet la présence de texture issue d'une déformation du fait de la symétrie du système cristallin du matériau ou modification de texture dans l'échantillon du fait d'une transformation de phase /279 - 280 - 281 - 282/ provoque une anisotropie du module de YOUNG, une diminution de l'intensité du spectre de rayon X diffracté. Ceci est une source d'erreur lors de la détermination de la matrice des contraintes résiduelles par diffraction X. Il est donc nécessaire, soit d'analyser la texture de l'échantillon et de déterminer les coefficients de la fonction de distribution des orientations cristallographiques afin de prendre en compte les effets de la texture dans le calcul des contraintes résiduelles à partir des mesures réalisées par diffraction X, soit d'analyser les contraintes résiduelles en fonction de la texture /283 - 284/.

Des analyses de contraintes résiduelles ont été effectuées (travaux menés par Messieurs LEBRUN et LEBAUDY - ENSAM PARIS) sur un couple  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / acier obtenu par brasage sous vide (métal d'apport : Ag - Cu - Ti). L'éprouvette est constituée d'un cylindre en acier (XC 38) de diamètre 30 mm, d'épaisseur 10 mm et d'une pastille en nitrure de silicium  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  de diamètre 30 mm, d'épaisseur 2,7 mm. L'analyse est effectuée en un point de la surface de la céramique (soit à 2,7 mm de l'interface de liaison) et selon trois directions contenues dans le plan de la céramique ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  - figure n° 96) afin de déterminer la matrice des contraintes résiduelles pour le point de mesure. L'antécathode utilisée est en cuivre ( $\lambda K_\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ ), la famille de plan diffractant est d'indices (3, 2, 3) pour lequel l'angle de diffraction  $2\theta = 141,5^\circ$  (le module de YOUNG de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est 331 GPa et  $\mu$  0,27).



**FIGURE 96**

**Schéma des directions d'analyse des contraintes résiduelles.**

Si on pose l'hypothèse que  $\sigma_{33} = 0$ , la matrice des contraintes s'exprime :

$$\begin{array}{l}
 \text{(MPa)} \\
 \left| \begin{array}{ccc} \sigma_{11} & \sigma_{21} & \sigma_{31} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccc} 1 & -73 & -7 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccc} 31 & 19 & 4 \end{array} \right| \\
 \left| \begin{array}{ccc} \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{32} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} -73 & 43 & -8 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{ccc} 19 & 31 & 4 \end{array} \right| \\
 \left| \begin{array}{ccc} \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccc} -7 & -8 & 0 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccc} 4 & 4 & 13 \end{array} \right|
 \end{array}$$

Ces mesures sont réalisées à 2,7 mm de l'interface de liaison et en un seul point. La connaissance de la répartition des contraintes dans la céramique nécessite d'effectuer la cartographie dans un plan de la céramique, couche par couche, jusqu'à atteindre la zone d'interaction de la liaison.

Du fait du mode d'élaboration des céramiques (frittage) ou des vitrocéramiques (coulée) l'anisotropie de ces matériaux n'est pas importante. Il n'existe pas de texture initiale pour ces matériaux (figures de pôles effectuées sur la vitrocéramique après recuit à 500 °C et 750 °C et sur le nitrure de silicium  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  - planches 76 - 77 - 78 - 79 - travaux réalisés au laboratoire LM2P - Université de METZ). Toutefois, du fait des réactions aux interfaces (oxydo - réduction, échange, addition) des orientations préférentielles de certains plans cristallographiques peuvent apparaître à l'interface de la céramique. De par ailleurs l'anisotropie du métal de base et du joint brasé ou thermocompressé, si elle existe, va provoquer une dissimilitude des contraintes résiduelles au niveau de l'interface de liaison et dans la céramique.

### VI.3. Evaluation de la distribution des contraintes résiduelles générées dans la céramique par analyse numérique par éléments finis.

Pour un couple céramo - métallique donné, la distribution des contraintes résiduelles est reliée directement aux propriétés élastiques des matériaux (céramiques, métal de base, joint), à la loi de comportement de ceux - ci en fonction de la température et au facteur géométrique (K) ou facteur de concentration de contraintes ( $K_t$ ) des différents éléments d'assemblage. L'évaluation des contraintes radiales (figure n° 97), issues de la contraction différentielle des matériaux, peut être réalisée par des méthodes de calcul analytique pour des géométries simples présentant des symétries (cylindre par exemple).

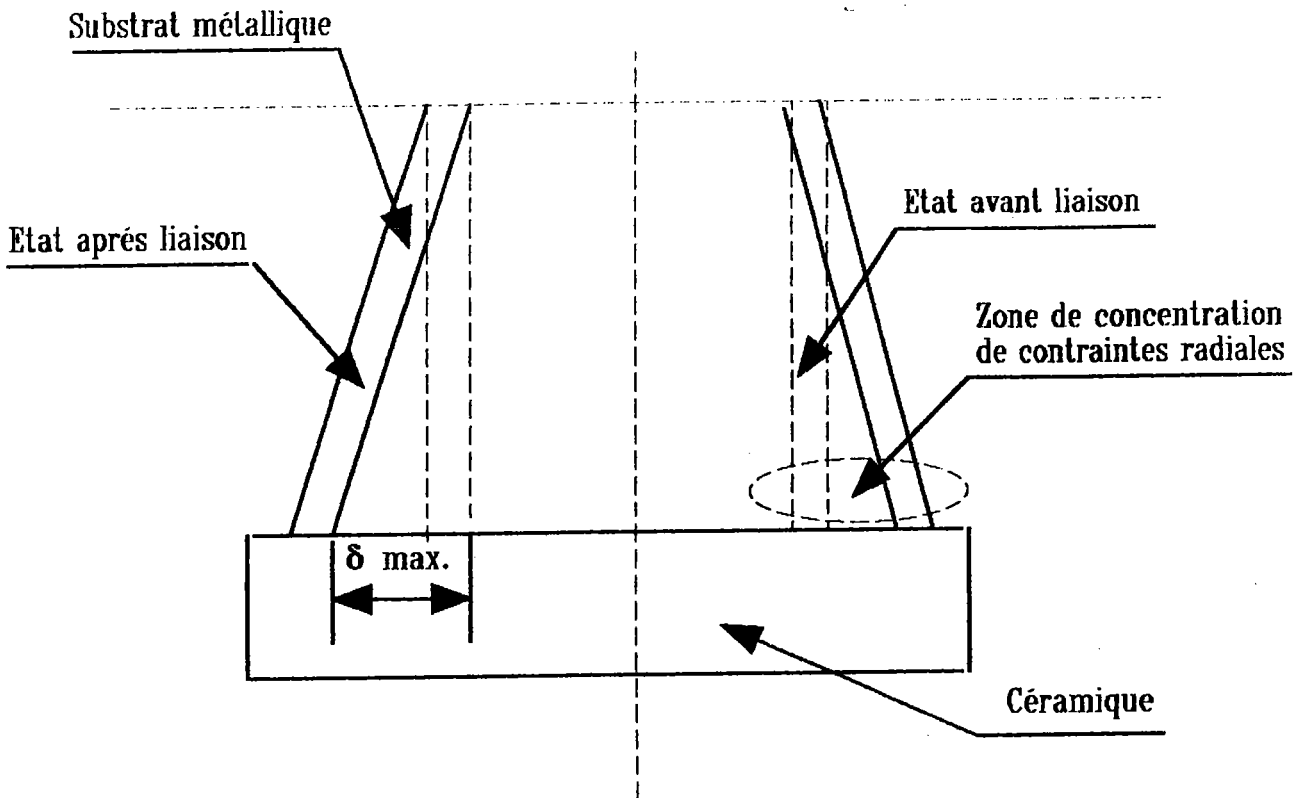


FIGURE 97

Schéma de l'évolution de l'état mécanique d'un assemblage céramique / métal.

Nous avons établi, pour une configuration présentant une symétrie cylindrique, une méthode de calcul analytique afin de déterminer le niveau maximum des contraintes résiduelles et l'énergie élastique correspondante. Du fait de la symétrie, chaque partie d'un même matériau constituant l'assemblage, est décomposée en cylindres pour lesquels sont déterminés les efforts tranchants générés par la contraction du matériau en fonction de  $\Delta T$  (figure n° 98). Tous les cylindres sont ensuite couplés en considérant un coefficient de couplage donné par la relation /167/.



$$\lambda_{ij} = \frac{(SGa)_j}{(SGa)_i} \quad (467)$$

$$(a)_i = \frac{[2(1 + \mu_i)]^{1/2}}{Re(i)} \quad (468)$$

Re : rayon extérieur du cylindre.

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (469)$$

S : section de l'élément considéré ou surface de liaison.

$$\Delta T = T_R - T_e$$

$T_e$  est la température pour laquelle tout le système peut être considéré purement élastique (matériaux de base, joints et phases formées).

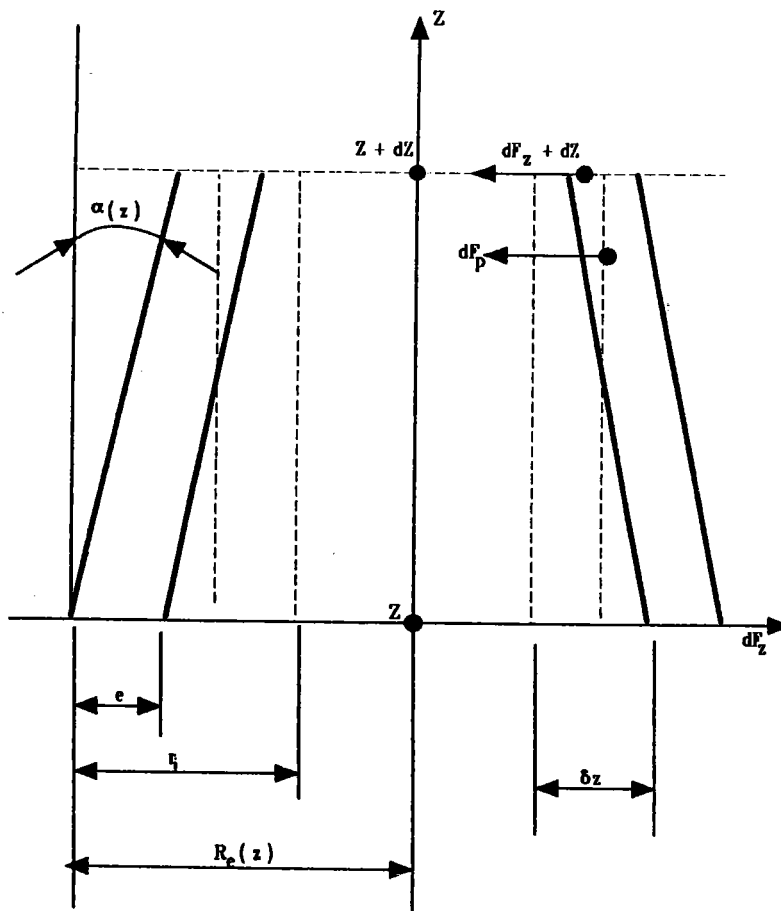


FIGURE 98

Schéma des efforts tranchants induits lors de la contraction des matériaux.

$$\text{avec } \alpha \sim \text{tg} \alpha = -\frac{d\delta}{dz} \quad (470)$$

$$\sigma(z) = -G \frac{d\delta}{dz} \quad (471)$$

$$\sigma_{\max} = (Ga)_i \frac{\text{th}(az)_i + \lambda_{ij} \text{th}(az)_j}{1 + \lambda_{ij} \text{th}(az)_i \text{th}(az)_j} \delta_{\max} \quad (472)$$

$$\sigma_{\max} = K_{\text{eq}} \cdot \delta_{\max} \quad (473)$$

$$\delta_{\max} = \text{Re } \bar{\alpha} \Delta T \quad (474)$$

$K_{\text{eq}}$  : raideur équivalente constituée par deux cylindres superposés.

Si les deux cylindres présentent les mêmes caractéristiques mécaniques et géométriques,  $\lambda_{ij} = 1$  et  $K_{\text{eq}} = G S_a [(\text{th}(z_i + z_j))]$ .

L'énergie élastique totale du système est donnée au niveau de la liaison, par la relation :

$$E = \frac{1}{2} \frac{(\sigma_{\max} \cdot S)^2}{K} = \frac{1}{2} K \delta_{\max}^2 \quad (475)$$

$S$  : surface de liaison.

$K$  : raideur du système.

Cette méthode permet de déterminer la contrainte maximale globale d'un point de vue macroscopique.

L'analyse numérique par éléments finis peut permettre d'appréhender la distribution des contraintes et de déterminer les contraintes principales  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , de cisaillement  $\sigma_g$ , la contrainte équivalente de VON MISES. Les moyens de calculs mis en oeuvre sont importants, mais le calcul numérique permet d'accéder à un nombre plus élevé d'informations et une définition géométrique optimisée des différents éléments d'assemblage, vis - à - vis du facteur de forme, du comportement mécanique de la liaison et des interfaces céramo-métallique. Toutefois, les transformations de phases, les réactions physico - chimiques, l'évolution des contraintes résiduelles en fonction des transformations de phases ou traitements thermiques ne sont pas pris en considération. Ceci constitue un premier terme d'approximation de la méthode d'analyse numérique des contraintes résiduelles par éléments finis. Cette méthode de calcul numérique est appliquée aux problèmes de mécanique des milieux continus (fluides, solides thermiques, conduction, magnétisme) qui sont gouvernés par des équations similaires (conservation du flux  $\text{div } \sigma = 0$ ,  $\text{div } i = 0$ ,  $\text{div } q = 0$ ). Dans le contexte de la mécanique des solides élastoplastiques, c'est la loi de NAVIER qui est considérée ( $\lambda + \mu$ )  $\text{grad div } u + \mu \Delta u = 0$ .

Avec la méthode de calcul des contraintes et des déformations par éléments finis on considère une structure découpée en éléments de maille présentant une géométrie simple (triangle à 3 noeuds, rectangle à 4 noeuds, rectangle à 8 noeuds /285 - 286/). Le mode de calcul est le suivant :

1) L'ensemble est découpé en éléments soit triangulaires, soit carrés, soit rectangulaires. Il est parfois nécessaire de changer la géométrie de l'élément de maille en fonction de la forme de la pièce à l'aide d'une maille de transfert.

2) Le calcul des fonctions de déplacement, des déformations, des contraintes, est effectué pour chaque élément de maille, en utilisant la loi de comportement.

La sommation effectuée sur l'ensemble des mailles décrivant la structure (considérée dans un plan) permet de connaître la répartition, la nature et le niveau des contraintes et des déformations. La technique de calcul utilise en général la méthode d'approximation de GAUSS. Les contraintes et les déformations sont calculées aux points de GAUSS, les forces et les déplacements sont calculés aux noeuds. Le découpage en éléments introduit une erreur due à une approximation, plus ou moins importante des contours de la structure. Il est donc nécessaire d'utiliser des éléments suffisamment petits. A l'erreur pouvant être générée par le maillage s'ajoute le résidu issu de l'interpolation et de l'utilisation d'algorithmes non linéaires. Les valeurs de contraintes calculées ne peuvent servir que d'indication. Plusieurs codes de calcul peuvent être utilisés.

Dans le contexte des assemblages céramo-métallique, la grande difficulté est de connaître la loi de comportement exacte du joint (joint brasé ou thermocompressé). Toutefois, des calculs peuvent être effectués en posant des hypothèses sur la loi de comportement mécanique des matériaux en fonction de la température. L'épaisseur du joint étant généralement faible, le maillage de celui-ci présente souvent une source d'erreur. Toutefois il est possible d'analyser l'influence de :

- La géométrie de l'assemblage (liaison simple face, double face) /167/.

- La présence de couches intermédiaires (multicouches de compliance) situées entre le métal de base et la céramique qui sont destinées à absorber une partie des contraintes résiduelles soit par plasticité ou élasticité /286/.

- La nature et orientation des contraintes /271 - 288 - 289 - 290/.

La distribution des contraintes résiduelles a été analysée pour des assemblages céramo - métalliques réalisés selon la technique de brasage réactif sous vide et pour l'ensemble vitrocéramique / alliage Fe - Ni - Co effectué par thermocompression avec un joint en aluminium (pour ce couple, nous avons utilisé le programme de calcul " zébulon " interne au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de PARIS) /208/.

Analyse des contraintes pour le couple vitrocéramique (zérodur) Fe - Ni - Co.

Le maillage de l'ensemble est présenté (planche 80). Les conditions limites posées sont :

- La loi de comportement du substrat métallique Fe - Ni -Co et de la vitrocéramique est considérée purement élastique (figure n° 99).

Les propriétés élastiques sont prises comme étant indépendantes de la température.

$$\varepsilon_{(ij)} = \varepsilon_{el(ij)} + \varepsilon_{pl(ij)} + \varepsilon_{Th(ij)} \quad (476)$$

$$\varepsilon_{el(ij)} = \frac{1 + \mu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\mu}{E} \sigma_{el} \delta_{ij} \quad (477)$$

$$\varepsilon_{Pl(ij)} = \frac{\lambda}{\partial} \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} \quad (478)$$

$$\varepsilon_{th(ij)} = \alpha \Delta t \delta_{ij} \quad (479)$$

$$\lambda_{ij} = \sqrt{\frac{2}{3} \varepsilon_{pl(ij)} \varepsilon_{pl(ij)}} \quad (480)$$

$$\delta_{ij} = 1, \text{ si } i = j \quad ; \quad \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$f(\sigma) = s_{II} = \sqrt{\frac{3}{2} s_{ij} s_{ij}} = \sigma_0 \quad (481)$$

$$s_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{\sigma_{el}}{3} \delta_{ij} \quad (482)$$

La plasticité du joint en aluminium est considérée parfaitement isotrope et indépendante de la température. La contrainte équivalente imposée au joint en aluminium est de 100 MPa. Cette valeur est interpolée entre la limite élastique d'un état écroui et recuit déterminé expérimentalement pour des fils en aluminium A9 ou AS1.

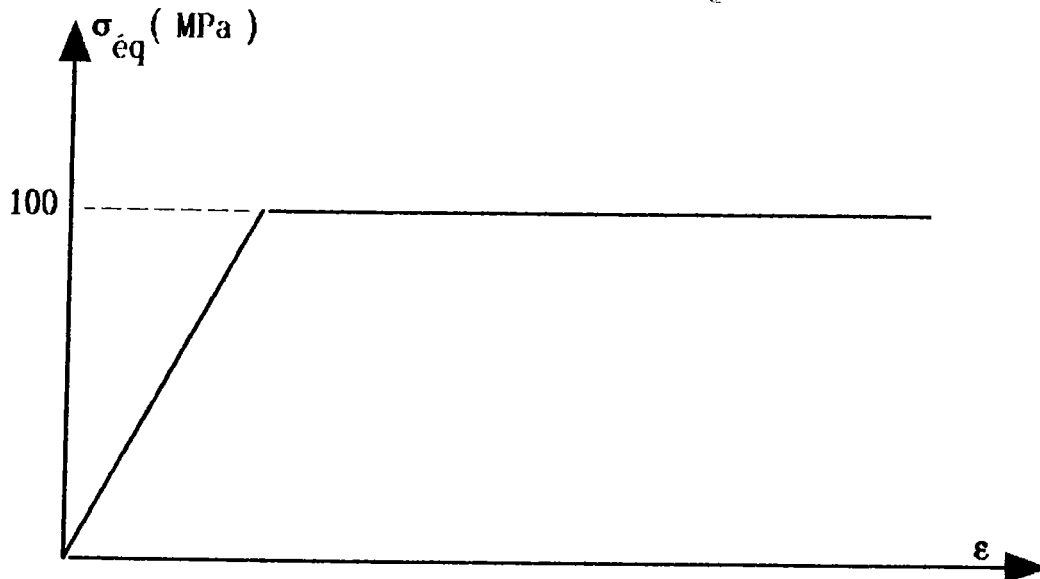


FIGURE 99

Représentation de l'hypothèse posée sur la loi de comportement de l'aluminium.

Les éléments de maille primaires sont formés soit par des rectangles à 8 noeuds, soit par des triangles à 6 noeuds. Ils sont axisymétriques bidimensionnels (le déplacement  $u$  est linéaire,  $\sigma$  et  $\varepsilon$  sont quadratiques). Le chargement est purement thermique ( $\Delta T = 20 - 500^\circ\text{C}$ ). L'analyse des résultats s'effectue essentiellement dans la zone d'interface de liaison. Les courbes de niveau isocontraintes montrent une répartition des contraintes et champ de contraintes thermiques semblable à celui qui a été observé par photoélasticimétrie.

L'analyse de l'angle d'orientation des contraintes par rapport à l'axe montre qu'il existe des contraintes normales dans la vitrocéramique à l'interface de liaison, au niveau du bord extérieur des substrats. Nous déterminons une évolution du signe des contraintes. Elles sont en compression à l'intérieur de la structure, lorsque l'on se rapproche de l'axe de symétrie de l'ensemble.

Les contraintes considérées sont  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\tau_{\text{max}}$ ,  $\sigma$  équivalente.

$$\sigma_{\text{eq}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 ]^{1/2} \quad (483)$$

Le niveau des contraintes dans la zone de liaison de la vitrocéramique varie de 20 à 60 MPa (des exemples d'isocontraintes et de distribution des contraintes sont présentés **planches 81 - 82** pour ce couple). Les niveaux de contraintes résiduelles déterminés par le calcul numérique corroborent, pour la valeur minimum, le niveau de contraintes macroscopiques évaluées par la technique d'indentation.

Analyse des contraintes résiduelles pour les couples céramique / métal réalisés par brasage réactif sous vide.

Les couples concernés sont :

- Zircone PSZ ou TZP / alliage UA10N.
- Zircone PSZ ou TZP / acier (faible concentration en carbone).
- Nitrure de silicium / acier (faible concentration en carbone).
- Nitrure de silicium / alliage UA10N.

Les conditions limites imposées sont :

La céramique et le métal de base sont purement élastiques pendant tout le cycle thermique de brasage. L'écart thermique ( $\Delta T$ ) considéré est de 300°C, on suppose que le joint présente un comportement viscoplastique ou plastique entre la température de brasage ( $T_B$ ) et 300°C et élastique entre 300°C et la température ambiante. Les éléments de maille sont axisymétriques bidimensionnels. La cartographie des contraintes résiduelles est présentée pour les différents couples explorés (**planches 83 - 84 - 85 - 86 - 87 - 88**). L'analyse des résultats montre qu'il existe des contraintes de traction au bord de l'éprouvette, et des contraintes de compression au coeur. La comparaison que nous pouvons effectuer, entre les valeurs de contraintes, évaluées par la technique d'indentation, pour les couples zircone / acier XC 18 (avec toutes les précautions qu'il faut prendre dans l'exploitation de ces résultats) et les résultats de calcul numérique, montre bien l'approximation du calcul vis - à - vis des changements de structure ou de comportement mécanique imputable à des évolutions de structure et de propriétés mécaniques. En effet, pour le couple zircone / acier XC 18, le niveau maximum des contraintes résiduelles dans la zone de liaison est proche de celui évalué par la technique d'indentation pour la zircone TZP, mais il est environ deux fois plus faible si on considère la zircone PSZ. Ceci peut s'expliquer dans la mesure où les propriétés mécaniques élastiques et le coefficient moyen de dilatation linéaire sont identiques pour les deux natures de zircone TZP, les effets de corrosion de la céramique générés par la réaction métal d'apport / céramique ne sont pas pris en compte dans la procédure de calcul.

L'analyse des contraintes résiduelles, générées dans la céramique, par calcul numérique peut permettre de déterminer la géométrie et les différents paramètres dimensionnels agissant sur le facteur de forme d'un ensemble réalisé

par brasage, thermocompression, soudage diffusion, insertion à la coulée, fretage. Toutefois, si ce mode de calcul permet d'avoir une bonne représentation de la répartition et nature des contraintes, la connaissance de la valeur absolue de la distribution des contraintes est difficile d'accès sans prendre en compte la loi de comportement mécanique, en fonction de la température, de tous les matériaux constituant l'ensemble céramo - métallique. Ceci impose de disposer de programmes de calcul bien adaptés au problème des assemblages céramo - métallique.

#### VI.4. Analyse physico - chimique des interfaces.

Nous avons montré que l'adhésion entre céramiques et alliages métalliques, obtenue par les techniques de brasage réactif sous vide et de thermocompression, s'expliquait par les réactions qui se produisent entre les deux interfaces de mouillabilité (brasage sous vide) ou de contact mécanique et réactionnel (thermocompression).

Les réactions à l'interface métal d'apport / céramique et métal d'apport / métal de base dépendent de la nature des matériaux mis en présence, de la technologie de liaison, des paramètres de liaison (température, temps, contrainte appliquée). Toutefois, il peut exister des réactions communes à différentes technologies.

Dans le cas du brasage, les phénomènes de dissolution du métal de base dans le métal d'apport peuvent être importants en fonction de la solubilité des éléments de l'un dans l'autre. Celle - ci dépend de la température, de la cinétique de dissolution et de diffusion (ceci peut aussi être observé pour des métaux ou alliages intermédiaires, ou des dépôts appelés multicouches de compliance, positionnés entre le métal de base et la céramique afin de limiter les contraintes résiduelles générées dans la céramique). Cette réaction engendre des ségrégations chimiques importantes dans le joint et peut être à l'origine de la formation de phases intermétalliques ou de composés définis fragiles à l'interface de dissolution et dans la zone de cristallisation du joint brasé (§ II).

De part ailleurs, ces réactions de diffusion et de dissolution qui se produisent entre le métal de base et le métal d'apport peuvent être à l'origine de ségrégations chimiques dont la nature de celles - ci modifiera les réactions entre le métal d'apport et la céramique.

Les réactions mises en jeu lors de la thermocompression sont différentes de celles du brasage au niveau des deux interfaces. Les mécanismes réactionnels s'établissent à l'état solide, ce qui implique que la profondeur sur laquelle ils se produisent sera beaucoup plus faible par rapport à ce qui pourra être observé dans le contexte du brasage (technique pour laquelle il peut se produire des réactions en phase vapeur, des effets de capillarité aux joints de grains).

Les conséquences de la modification de composition chimique aux interfaces (métal de base, céramique) et dans le joint (brasé ou formé par thermocompression) sont importantes vis - à - vis du comportement mécanique

et physico - chimique de la liaison (résistance à la corrosion, résistance aux chocs thermiques, fatigue thermo-mécanique, conduction thermique ...). Il est donc nécessaire de connaître la nature des produits de réaction, le profil de concentration des différents éléments réactionnels au niveau des interfaces et dans le joint de liaison afin d'essayer de modéliser les réactions chimiques aux interfaces, l'influence de celles - ci sur le comportement de l'assemblage en fonction des sollicitations mécaniques et la prédiction de durée de vie de la liaison céramique / métal pour un couple donné.

Il existe plusieurs techniques de microanalyses ou d'analyses de surfaces pouvant être utilisées, mettant en jeu l'interaction de faisceau de particules chargés ( $e^-$  ou ions $^-$ ) / matière /291 - 292 - 293/. Le choix de la technique d'analyse spectrométrique est guidé par la sensibilité latérale et en profondeur des méthodes utilisées, des possibilités de préparation des échantillons. Celles - ci présentent souvent de grandes difficultés du fait de la fragilité des assemblages céramo-métalliques, de la différence de caractéristiques mécaniques et physiques des matériaux. De part ailleurs, certaines techniques comme la microanalyse par microsonde électronique sont difficilement envisageables au niveau de l'interface céramique / joint dans la mesure où la profondeur de réaction est souvent très faible. La profondeur d'interaction des électrons et la résolution latérale pour cette méthode est liée à l'énergie du faisceau incident d'électrons et à la masse volumique du matériau. Elles sont données par les relations suivantes /291 - 292/.

La profondeur d'interaction du faisceau d'électrons (pour des tensions d'accélération comprises entre 10 KeV et 30 KeV).

$$R (\mu\text{m}) = \frac{4120}{\rho} E ( 1,2625 - 0,0954 \text{Ln}E ) \quad (484)$$

E : tension d'accélération des électrons en MeV.

$\rho$  : masse volumique du matériau analysé.

R = 2 à 3  $\mu\text{m}$  pour les céramiques.

Interaction latérale du faisceau d'électrons.

$$D (\mu\text{m}) = R (\mu\text{m}) + T_s (\mu\text{m}) \quad (485)$$

$T_s$  : dimension du spot formé par le faisceau électronique.

Une autre difficulté est liée aux propriétés diélectriques des céramiques. En effet, le bombardement de la surface d'une céramique par des particules chargées (électrons ou ions /294/) va provoquer la formation d'une couche superficielle de charges électrostatiques qui va engendrer une exaltation des spectres d'analyse. Il est alors nécessaire de réaliser, sous vide ou par pulvérisation cathodique, un dépôt conducteur (en général de graphite ou d'alliage or - palladium ou d'or).



L'analyse du profil de concentration des éléments de réaction à l'interface de la céramique peut être réalisée par les techniques suivantes.

- Microanalyse par microscopie électronique à transmission /295 à 304/. Cette méthode nécessite la préparation d'une lame mince par action mécanique et par bombardement ionique. La présence de contraintes résiduelles, la différence de vitesse d'abrasion ionique entre les matériaux constituant l'éprouvette à analyser, rendent très délicate cette opération.

- Microanalyse par spectrométrie AUGER /305 - 306/.

L'analyse des matériaux isolants comme les céramiques et les verres, par spectrométrie AUGER, pose le problème du chargement électrostatique de la surface explorée par le faisceau incident d'électrons, lorsque le taux d'électrons secondaires émis par rapport au flux d'électrons incidents est inférieur à 1. Cette valeur d'équilibre peut parfois être atteinte en augmentant l'énergie du faisceau d'électrons primaires et en choisissant un angle d'incidence rasante. Un dépôt d'or ou de carbone peut être réalisé afin d'assurer l'écoulement des charges.

- Microanalyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires /307 - 311/.

Dans ce cas l'effet des charges électrostatiques formées sur la surface à analyser perturbe le spectre de courant ionique des éléments pulvérisés (exaltation du profil). La neutralisation des charges surfaciques de l'échantillon peut être obtenue selon différents procédés.

- Dépôt d'une grille métallique.

- Mise en place de l'échantillon sur une feuille métallique percée de trous (l'analyse s'effectue au travers des trous).

- Compensation du potentiel induit par les charges électrostatiques en faisant varier la tension du porte - échantillon.

- Bombardement électronique de la surface de l'échantillon à l'aide d'un canon électronique de charges positives.

Toutefois l'écoulement des charges électrostatiques est très difficile à réaliser pour un échantillon massif dont la surface est bombardée par un faisceau d'ions primaires.

Une technique d'analyse par bombardement de la cible à analyser par des particules neutralisées permet d'éviter les phénomènes de charges électrostatiques formées sur les isolants /312/.

L'analyse quantitative peut être réalisée, en stabilisant le courant d'émission ionique des ions pulvérisés, par saturation de la surface analysée avec l'oxygène et l'utilisation d'étalon choisi en fonction de la matrice contenant les éléments à analyser. Le pourcentage de l'élément (B) analysé est donné par la relation :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes B}}{\text{Nombre d'atomes étalon}} = K_1 \frac{I_B}{I_{\text{étalon}}} \quad (486)$$

La concentration en atomes par unité de volume est donnée par l'expression :

$$C_B = K \frac{I_B}{I_{\text{étalon}}} C_{eM} \quad (487)$$

$C_{eM}$  : concentration de l'élément constituant l'étalon dans la matrice analysée.

$K$  : coefficient déterminé avec l'étalon et dépendant du rendement ionique.

La concentration des éléments par unité de volume peut être déterminée à partir de la vitesse de pulvérisation.

$$C_B = K I_B V_P \quad (488)$$

$I$  : courant de pulvérisation.

$V_P$  : vitesse de pulvérisation déterminée à partir de la mesure de la profondeur du critère de pulvérisation.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser d'étalon.

Cette méthode d'analyse par pulvérisation en profondeur permet d'obtenir une bonne résolution en profondeur (50 à 100 Å environ). Toutefois les conditions de manipulation sont très délicates. Il est nécessaire de déterminer celles - ci pour chaque cas d'éprouvette analysée.

Nous avons effectué des microanalyses sur les couples  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / acier,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Ti, zircon / titane, zircon / zirconium obtenus par brasage et l'ensemble Fe - Ni - Co / vitrocéramique réalisé par thermocompression.

Analyse des profils de concentration pour les couples  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / acier -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Ti - zircon / titane - zircon / zirconium.

L'analyse semi - quantitative effectuée avec une microsonde dispersive en énergie, nous a permis de déterminer qualitativement le profil de concentration des éléments contenus dans le métal d'apport, au niveau des interfaces ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  et acier ou titane, zircon et titane ou zirconium).

Les profondeurs de réaction aux interfaces (pour le métal d'apport et les conditions de brasage utilisées) sont suffisamment importantes pour permettre l'évaluation du profil de concentration par cette méthode /313 - 314 - 315/.

Pour le couple acier / Ag - Cu - Ti / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (planche 89 - figure n° 176), l'analyse des profils de concentration en argent, cuivre, et titane montre que :

- Il existe un gradient de concentration de l'argent dans l'acier sur une profondeur de 2 μm environ. Cet élément ne semble pas réagir avec la céramique (planche 89 - figure n° 177). Ceci peut s'expliquer par l'analyse du diagramme d'équilibre des phases binaires montrant qu'il n'existe pas de solubilité de l'argent dans le silicium (figure n° 100)

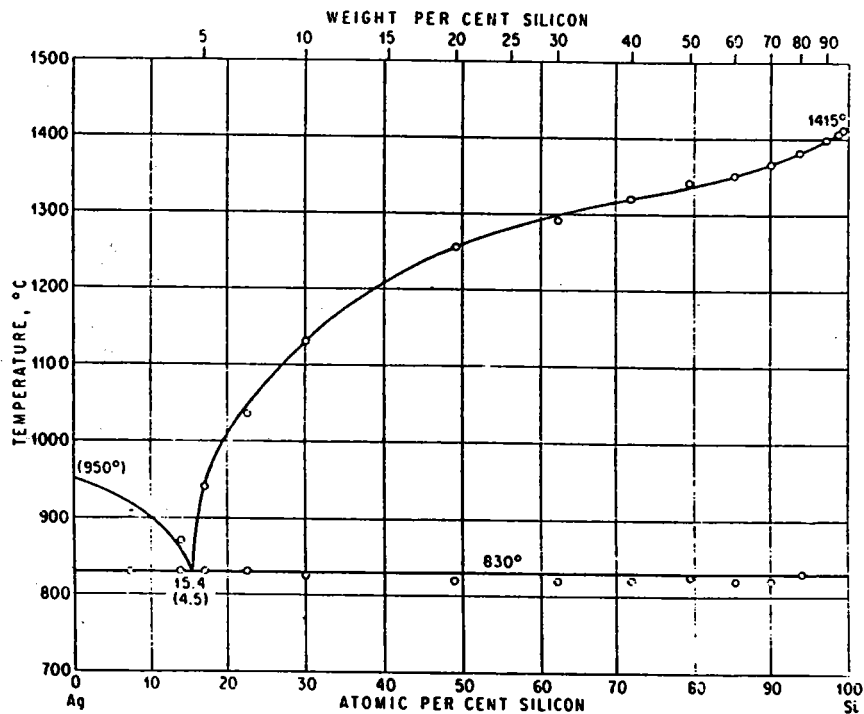


FIGURE 100

Diagramme d'équilibre Ag - Si.

- Le cuivre et le titane présentent un profil de concentration dans la zone de réaction de la céramique et de l'acier (planche 89 - figure n° 178).

Ces résultats sont qualitatifs, toutefois nous observons une discontinuité des profils de concentration en Ag, Cu, Ti ce qui indique des ségrégations chimiques importantes. La concentration en argent semble plus élevée à l'interface de l'acier, par rapport à celle pouvant être évaluée en fonction de l'intensité de la raie à l'interface de la céramique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il semble qu'il existe une démixtion de phase, particulièrement pour la phase riche en argent.

Pour le couple titane / Ag - Cu - Ti /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nous observons une concentration importante en titane au niveau des deux interfaces (planche 89 - figure n° 179). Celle - ci est nulle dans la zone de cristallisation du joint brasé. Il n'existe pas de gradient de concentration en élément argent au niveau des deux interfaces (planche 89 - figure n° 180) alors que la concentration en cuivre présente un profil pouvant s'expliquer par la réaction du cuivre avec le nitrure de silicium et le titane (planche 89 - figure n° 181). Ces observations confirment la réaction du titane et du cuivre avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , du titane et l'acier, ce qui génère une ségrégation chimique de ces éléments dans la zone de cristallisation du joint brasé. Ces informations sont tout à fait insuffisantes, il est nécessaire de déterminer la nature et la structure des phases formées afin d'évaluer l'incidence des réactions aux interfaces de liaison sur le comportement mécanique de la liaison. Pour les couples Ti / Ag - Cu - Ti /  $\text{ZrO}_2$  des analyses par diffraction de rayons X (anticathode en cuivre,  $\lambda = 1,542$ ) ont permis de mettre en évidence les composés  $\text{TiCu}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  (fiches ASTM - 25 - 1144, 25316, 7 - 114). Ces analyses ont été effectuées avec un diffractomètre comportant un goniomètre d'EULER utilisé pour l'analyse de la texture des matériaux (travaux réalisés au Laboratoire de Métallurgie des Matériaux Polycristallins de la Faculté des Sciences de METZ). L'influence de ces réactions, sur le facteur de densité d'orientation des plans cristallographiques de surface et en conséquence sur l'interaction des contraintes résiduelles locales, peut être importante pour la durée de vie des liaisons, si il existe des relations d'épitaxie entre les composés formés et l'interface de liaison ou des relations d'orientations locales.

Les profils de concentration déterminés par microanalyse, à la microsonde à énergie dispersive, pour les couples titane pôle T / joint brasé / zirconium et zirconium pôle T / joint brasé / zirconium montrent (planches 90 - 91) :

- Une ségrégation de titane très importante dans la zone de réaction de la zirconium.

- L'élément de base du métal d'apport (argent) se situe dans la zone de cristallisation du joint brasé (zone centrale).

- Pour le couple titane / zirconium, il existe une certaine quantité de titane dissoute dans l'argent, et pour le couple zirconium / zirconium, il est observé une dissolution de zirconium dans l'argent.

- Il est observé une légère ségrégation de l'élément cuivre près de l'interface en céramique et dans la zone de réaction de la céramique.

- La présence de cuivre est observée dans les métaux de base en titane et en zirconium.

Ces résultats confirment la réactivité du titane vis - à - vis de la céramique en zircone, il existe une certaine activité du cuivre vis - à vis de la zircone mais moins importante que celle du titane.

La réaction du cuivre et de l'argent vis - à - vis du zirconium et du titane, prévue par les diagrammes thermodynamiques d'équilibre de phases binaires, se vérifie du fait de la présence du cuivre et d'argent dans la zone de dissolution du métal de base située à l'interface du joint brasé. Ceci confirme les investigations métallographiques et les résultats obtenus par diffraction X (diagrammes  $\theta - 2\theta$ ).

#### Analyse des profils de concentration pour le couple vitrocéramique " zérodur " / Fe - Ni.

D'après la littérature le profil de concentration de l'aluminium n'a pas été mis en évidence dans les verres assemblés par thermocompression. Nous avons réalisé des investigations par spectrométrie AUGER et spectrométrie d'émission d'ions secondaires à l'interface du joint en aluminium et de la vitrocéramique. L'interface joint aluminium / métal de base Fe - Ni - Co a été analysée pour déterminer le profil en aluminium dans l'alliage Fe - Ni - Co. Dans le but d'augmenter la sensibilité de la mesure effectuée par spectrométrie AUGER, nous avons préparé l'échantillon par polissage en réalisant une inclinaison très importante au niveau de la surface de liaison (figure n° 101).

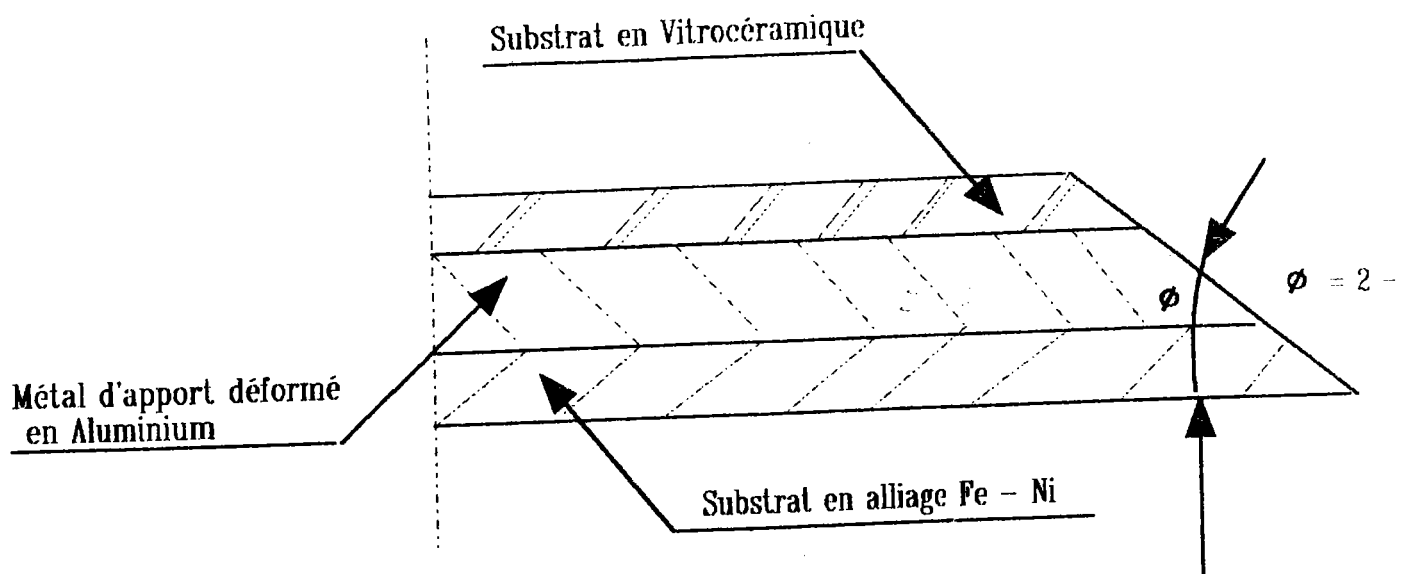


FIGURE 101

Schéma du plan d'analyse de la liaison par spectrométrie AUGER.

L'analyse est effectuée après nettoyage de l'échantillon par abrasion ionique avec des ions d'Argon (durée : 5 heures). La vitesse d'abrasion est de  $5 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  pour la vitrocéramique et de  $10 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  pour le métal de base. La dimension du spot de faisceau d'électron est de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  environ au maximum. La profondeur atteinte est de  $1500 \text{ \AA}$  environ. Une analyse sur un échantillon en vitrocéramique ne comportant pas de liaison a été réalisée pour référence. Les résultats obtenus après chaque érosion ionique montrent que :

- La concentration en aluminium est très instable. Elle varie entre 50 % et 65 %, parfois entre 35 % et 45 % pour certaines zones. Les concentrations en aluminium et en silicium ne correspondent pas à celles déterminées sur l'échantillon de référence en zérodur. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'aluminium et le silicium sont des éléments voisins. Les niveaux d'énergie concernés par l'émission d'électrons AUGER sont Al :  $3s^2 3p^1$ , Si :  $3s^2 3p^2$ . Le rendement de pic d'émission d'électrons secondaires est identique pour ces deux éléments. Afin de vérifier l'hypothèse d'une interférence de pic d'émission ou de diffusion de l'aluminium sous le faisceau d'électrons, due à la présence de charges électrostatiques sur la surface de la vitrocéramique, l'analyse a été réalisée pour une exposition de quinze minutes sous le faisceau d'électrons (énergie  $3\text{KeV}$ ,  $I = 0,3 \text{ }\mu\text{A}$ ). La concentration de l'aluminium varie de 50 % à 100 %. Ceci vérifie l'hypothèse de la diffusion de l'aluminium sous le faisceau électronique. Les meilleurs résultats obtenus pour l'échantillon de référence en vitrocéramique peut s'expliquer par l'accumulation des ions  $\text{Ar}^+$ , utilisés lors de l'abrasion, dans le cratère d'abrasion favorisant ainsi l'écoulement des charges électrostatiques. La diffusion sous le faisceau électronique est alors limitée.

- Les problèmes rencontrés et générés par l'influence des charges électrostatiques formées sur la surface de la vitrocéramique, ne permettent pas d'analyser l'interface de liaison Al / vitrocéramique par spectrométrie AUGER.

- L'analyse de l'interface Fe - Ni / Al peut être effectuée par microanalyse à énergie dispersive ou à sélection de longueur d'ondes. Un profil de concentration de l'aluminium dans l'alliage Fe - Ni est déterminé sur une profondeur de 4  $\mu\text{m}$  environ (planche 92 - spectre 9). Des examens en microscopie électronique à balayage montrent cette couche de réaction (planche 93 - figure n° 184). L'observation de l'interface zérodur / aluminium ne révèle pas d'anomalies dans la zone de contact (planche 93 - figure n° 185). L'assemblage a été réalisé par thermocompression à 520 °C, avec un palier thermique de 30 minutes sous la contrainte de déformation du joint ( $\sigma_d = 20$  MPa), (les analyses par spectrométrie AUGER ont été effectuées au Laboratoire du Centre des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de PARIS).

Dans le but d'évaluer la cinétique de réaction à l'interface Al / Fe - Ni - Co nous avons réalisé des éprouvettes SiC / Al / Fe - Ni - Co par thermocompression sous vide, en effectuant un palier thermique à la température de déformation plastique du joint, sous ou sans la contrainte de déformation, pour des temps de 30 minutes, 3 heures, 24 heures, 100 heures. Le choix de la céramique SiC se justifie par le fait que celle - ci présente des caractéristiques mécaniques ( $K_{IC}$ , contrainte de rupture) supérieures à celles de la vitrocéramique, ce qui limite le risque de rupture de la liaison et ne perturbe pas les investigations à l'interface Al / Fe - Ni - Co. Le profil de concentration de l'aluminium a été déterminé par microanalyse à la microsonde à sélection de longueur d'ondes (correction de Z.A.F. effectuée avec le logiciel CAMECA).

L'évolution de la profondeur de diffusion, de l'aluminium dans l'alliage Fe - Ni - Co, pour la température de liaison (500 °C) en fonction de la durée du palier thermique (l'influence de l'application de la contrainte n'apparaît pas prépondérante) est présentée tableau XXXXII.

Durée du palier thermique à 500°C (H)	Profondeur de diffusion ( $\mu\text{m}$ )	K ( $\mu\text{m} \cdot \text{H}^{-1}$ )
0,5	5 - 6	7,1 - 8,5
3	15 - 13 - 11	8,6 - 7,3 - 6,5
24	42 - 36 - 32	8,6 - 7,3 - 6,5
100	87 - 73 (profil de concentration planche 94)	8,7 - 7,3

**TABLEAU XXXXII**

**Evolution de la profondeur de diffusion de l'aluminium dans l'alliage Fe - Ni - Co à 500 °C en fonction du temps.**

La vitesse de croissance de la couche de réaction K est de  $7,6 \mu\text{m} \cdot \text{H}^{-1}$  pour les conditions de thermocompression mises en oeuvre ( $T^\circ\text{C} = 500^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_d = 50 \text{ MPa}$ ), ceci correspond à un coefficient de diffusion moyen de l'aluminium dans l'alliage Fe - Ni - Co de : ( $D_{500^\circ\text{C}} = 7,2 \cdot 10^{-11} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La réaction à l'interface Al / Fe - Ni - Co est régie par les lois de la diffusion. L'évolution de la zone de réaction est définie par une relation parabolique (planche 95).

$$x = K \sqrt{t} \quad (489)$$

x : profondeur de la couche de réaction en ( $\mu\text{m}$ ).

K : vitesse de croissance de la couche de réaction en  $\mu\text{m} \cdot \text{H}^{-1}$ .

t = durée du palier à la température d'assemblage (H).

L'analyse de la concentration de l'aluminium dans l'alliage Fe - Ni - Co par rapport au diagramme d'équilibre de phase Al - Fe montre que la couche formée est constituée essentiellement du composé défini  $\text{Al}_3\text{Fe}$  (planche 96). Les observations de cette zone par microscopie électronique à balayage montrent une fragilité très importante du composé formé (planche 93 - figure n° 186). Ceci montre l'importance de la durée du palier thermique, à la température de



déformation du métal d'apport. En effet, l'interface de liaison sera d'autant plus fragile que l'épaisseur du composé défini sera importante. La caractérisation de ce constituant peut être effectuée par diffraction X. Nous avons déterminé, dans la zone de liaison Al / substrat métallique, par analyse des diagrammes de diffraction X ( $\theta - 2\theta$ ) des composés définis de même type ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , fiches ASTM 26 - 39 et 2 - 1093) pour les couples vitrocéramiques " zérodur " / Al / Ti ou Zr réalisés par thermocompression.

La méthode d'analyse de surface par spectrométrie d'émission d'ions secondaires présentant une sensibilité d'analyse en profondeur de l'ordre de 50 Å à 100 Å, nous avons essayé d'évaluer le profil de concentration en aluminium dans la vitrocéramique avec cette technique d'investigation (travaux réalisés par Messieurs SCHERRER et WEBER à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de NANCY), le matériel utilisé est le microanalyseur (CAMECA IMS 300). L'analyse est qualitative. Les conditions expérimentales sont :

- Epreuve permettant d'effectuer l'analyse selon des tranches successives (figure n° 102).

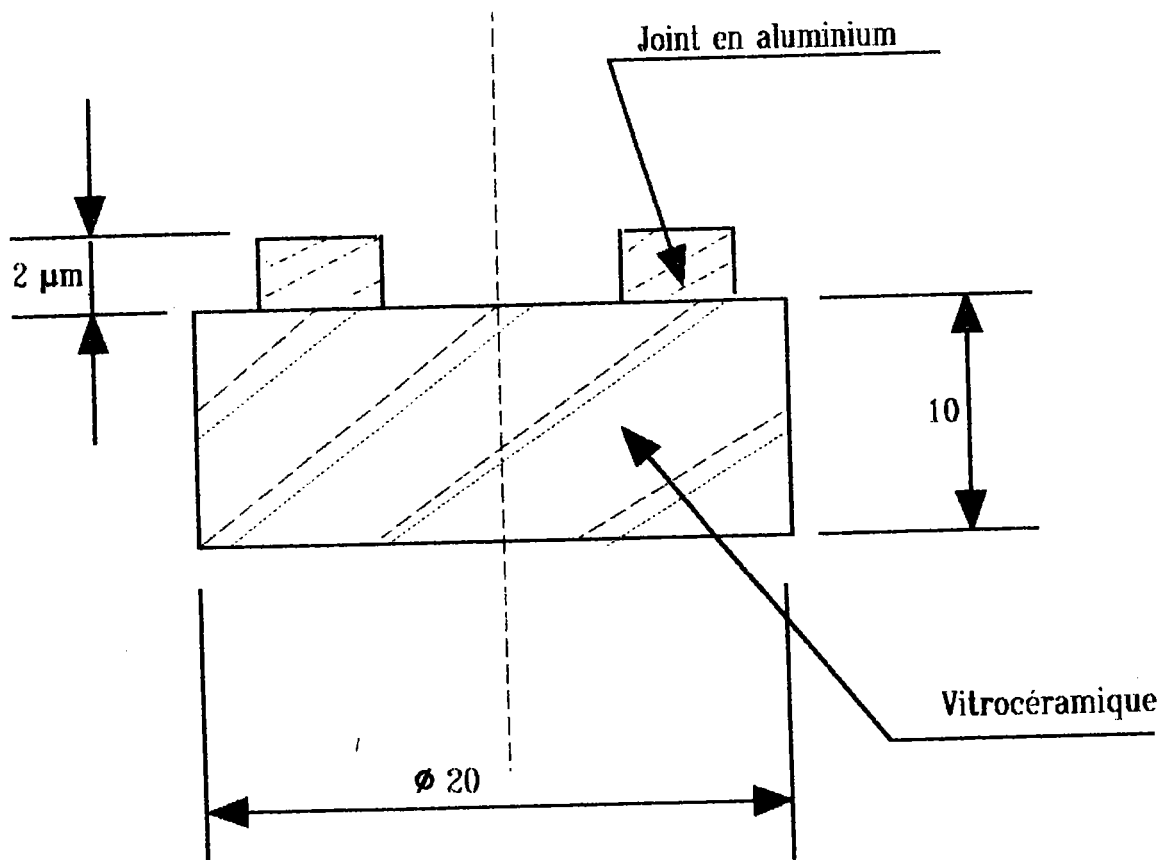


FIGURE 102

Epreuve pour microanalyse SIMS.

- Le profil de concentration est déterminé en fonction de la profondeur d'éléments contenus dans la vitrocéramique  $Al^+$ ,  $Si^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Na^+$ ,  $P^+$ .

- Bombardement avec des ions neutralisés ( $Ar^0$ ) l'énergie 10 KeV.

- Vitesse de pulvérisation moyenne dans l'aluminium  $2 \text{ \AA} \cdot S^{-1}$ .

- Vitesse de pulvérisation moyenne dans la vitrocéramique  $1 \text{ \AA} \cdot S^{-1}$ .

- Profondeur du cratère formé 1 à 2  $\mu m$ . Il est éliminé par polissage afin de réaliser l'analyse en profondeur et essayer d'atteindre l'interface de liaison de proche en proche. Cette manipulation est délicate présente le risque de perturber les couches superficielles de l'interface de liaison. De par ailleurs, l'état de surface de la vitrocéramique avant liaison, la modification de la rugosité en fond de cratère lors du bombardement des particules neutralisées (planche 97 - figures n° 187, 188, 189, 190, 191) peuvent altérer le profil de concentration. L'évolution de la concentration des différents éléments analysés en fonction de la profondeur ( $Al^+$ ,  $Si^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Na^+$ ,  $P^+$ ) est présentée (planches 98, 99, 100, 101).

L'interface peut se définir à partir de la moitié de la hauteur du spectre de silicium et s'étend sur 2000  $\text{\AA}$  environ. L'exploitation des courbes, nombre de coups / distance (A) montre :

- Les différents éléments constituant la vitrocéramique n'ont pratiquement pas diffusés dans le joint en aluminium. Le signal de l'aluminium varie de façon continue (la remontée initiale du signal est due à l'oxydation superficielle qui provoque une exaltation de celui - ci). Le niveau du signal de l'aluminium dans la vitrocéramique est exalté par la présence d'oxygène dans le matériau.

- Il existe un pic important de phosphore à l'interface de liaison sur une profondeur de 1500  $\text{\AA}$  à 2000  $\text{\AA}$  environ.

Ceci permet de poser une hypothèse concernant la formation de constituants du type  $Al - Al_2O_3 SiO_2$ , ou  $Al_2O_3, 3P_2O_5$  (diagrammes d'équilibres de phases (planches 102, 103, 104) par réaction d'oxydo - réduction qui peut se produire entre l'aluminium et le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) contenu dans la vitrocéramique. Toutefois, ces résultats sont largement insuffisants pour nous permettre de modéliser les réactions à l'interface  $Al / vitrocéramique$  " zérodur ". Il serait nécessaire d'analyser l'évolution de la structure et la morphologie des phases formées (observation par microscopie électronique à transmission et microdiffraction électronique).

## VI.5. Contrôles non destructifs des assemblages céramo - métalliques réalisés par brasage et thermocompression.

La fiabilité d'un assemblage quelle qu'il soit peut être définie comme étant la probabilité de fonctionnement de celui - ci sans défaillance, pour des

conditions de sollicitations données (contraintes statiques ou dynamiques, fatigue thermomécanique, atmosphère ambiante, chocs thermiques...), pour un intervalle de temps défini. Cette notion est étroitement liée à la qualité initiale des matériaux et de la liaison.

Deux natures de défauts sont recherchés :

- Les défauts de liaison (manque de mouillage du métal d'apport sur les surfaces de brasage) et de compacité de la zone de liaison (retassures, soufflures dans les joints brasés).

- Les fissures générées dans le joint brasé ou dans les matériaux de base.

Les assemblages d'alliages métalliques réalisés par brasage peuvent être contrôlés par radiographie X ou gammagraphie et par ultrasons focalisés en immersion (en général dans l'eau). Ces méthodes permettent de localiser les défauts de mouillage du métal d'apport sur les surfaces de brasage et les fissures éventuelles, soit par différence de coefficient d'absorption d'un rayonnement électromagnétique, soit par l'augmentation de l'impédance acoustique /316/.

Les contrôles des assemblages céramo - métallique sont beaucoup plus complexes que celui des liaisons brasées homogènes ou hétérogènes d'alliages métalliques. En effet, du fait de la différence de nature des liaisons chimiques qui assurent la cohésion des céramiques et des alliages métalliques, il existe une différence qui peut être importante des propriétés physiques (vitesse de propagation des ondes  $V_L$  et  $V_T$ , absorption des rayons X et  $\gamma$ ... en fonction du numéro atomique des éléments constitutants la céramique) entre les matériaux. De par ailleurs, le mode d'élaboration des céramiques génèrent des défauts de volume et de surface dans la céramique, et l'épaisseur du joint brasé ou thermocompressé peut être hétérogène. En conséquence, il sera souvent difficile de déterminer l'interface de liaison, la nature exacte du défaut, et l'interface concernée (défaut dans le joint, défaut joint / céramique ou joint / substrat métallique) avec les moyens de contrôles conventionnels d'investigation par ultrasons sans étalonnage réalisé avec une éprouvette de référence.

La fragilité intrinsèque des céramiques, la présence des contraintes résiduelles dans la céramique et à l'interface de liaison pouvant provoquer la fissuration de l'assemblage céramique / métal en fonction de la population des défauts de surfaces ou de volume, la propagation de défauts initiaux de volume ou de surface sous l'action des phénomènes de corrosion sous contraintes si ceux - ci peuvent s'établir, imposent de connaître l'état initial de la céramique /317/. Il existe des techniques de contrôle des céramiques mises en oeuvre industriellement. Les méthodes recensées dans la littérature sont :

- Ressuage fluorescent (si la céramique n'est pas sensible à la fissuration sous - critique en présence du révélateur) /318/.

- Analyse de la fréquence ou de l'amplitude d'ondes ultrasonores longitudinales réfléchies dans la céramique /319 - 328/.

- Emission acoustique /339 - 340/.
- Microscopie acoustique à balayage assistée ou non par laser /329 - 338/.
- Tomographie /341/.
- Radiographie X.
- Analyse d'ondes de surfaces /342/.

Les contrôles non destructifs des assemblages céramo - métallique seront effectués selon les mêmes techniques que celles utilisées pour les céramiques. Toutefois, la dimension des pièces, la nature des matériaux de base, le rapport des épaisseurs ec / em peuvent engendrer des difficultés pour l'obtention d'une bonne sensibilité de mesure et d'interprétation des résultats.

Lorsque la géométrie de l'assemblages le permet, nous proposons un type de procédure de contrôle.

- Ressuage fluorescent.
- Etanchéité à l'hélium.
- Radiographie X sur un assemblage de référence comportant des trous calibrés qui permettront l'étalonnage en fréquence de l'onde longitudinale ultra sonore réfléchi, lors du contrôle par ultrasons en immersion (planche 97 - figures n° 192, 193), ou sur des éprouvettes à jeu variable (planche 97 - figure n° 194).
- Contrôle par ultrasons focalisés en immersion (fréquence des transducteurs comprise entre 10 et 100 MHz) ou microscopie acoustique à balayage. L'exploitation des investigations est réalisée à partir des enregistrements de type C - SCAN ou de cartographies obtenues par traitement du signal recueilli (exemples présentés planche 105). Les défauts de liaison apparaissent par différence de contraste ou changement de couleur en fonction de l'intensité du signal.
- Examens micrographiques sur l'assemblage de référence afin d'effectuer une corrélation avec les résultats d'interprétation des contrôles non destructifs.

Les méthodes de contrôles non destructifs doivent être adaptées à la nature de l'interface céramique / joint. L'observation de la zone de liaison a été effectuée par microscopie acoustique à balayage, pour un couple vitrocéramique / aluminium réalisé par thermocompression /343/ (travaux mis en oeuvre par Monsieur FEVRIER au Laboratoire de MARCOUSSIS). L'éprouvette est constituée par une pastille en vitrocéramique " zérodur " de diamètre 20 mm, d'épaisseur 3 mm et d'une rondelle en alliage Fe - Ni - Co de diamètre 10 mm, d'épaisseur 0,7 mm. Le substrat en vitrocéramique présente un défaut initial de dimensions 30  $\mu$ m x 15  $\mu$ m sur la surface de liaison polie. Le joint en aluminium

présente une épaisseur de 0,1 mm et une largeur de 3 mm. Les conditions expérimentales sont :

- Le rayon de courbure de la lentille de focalisation est de 10 mm.
- Le champ exploré par le transducteur est de 1 mm.
- La fréquence d'excitation du transducteur est de 100 MHz.

La focalisation initiale du transducteur est effectuée dans le plan de la vitrocéramique de façon à obtenir la réflexion maximum sur le fond du substrat en vitrocéramique, ce qui donne la position  $x = 0, y = 0$  (figure n° 103).

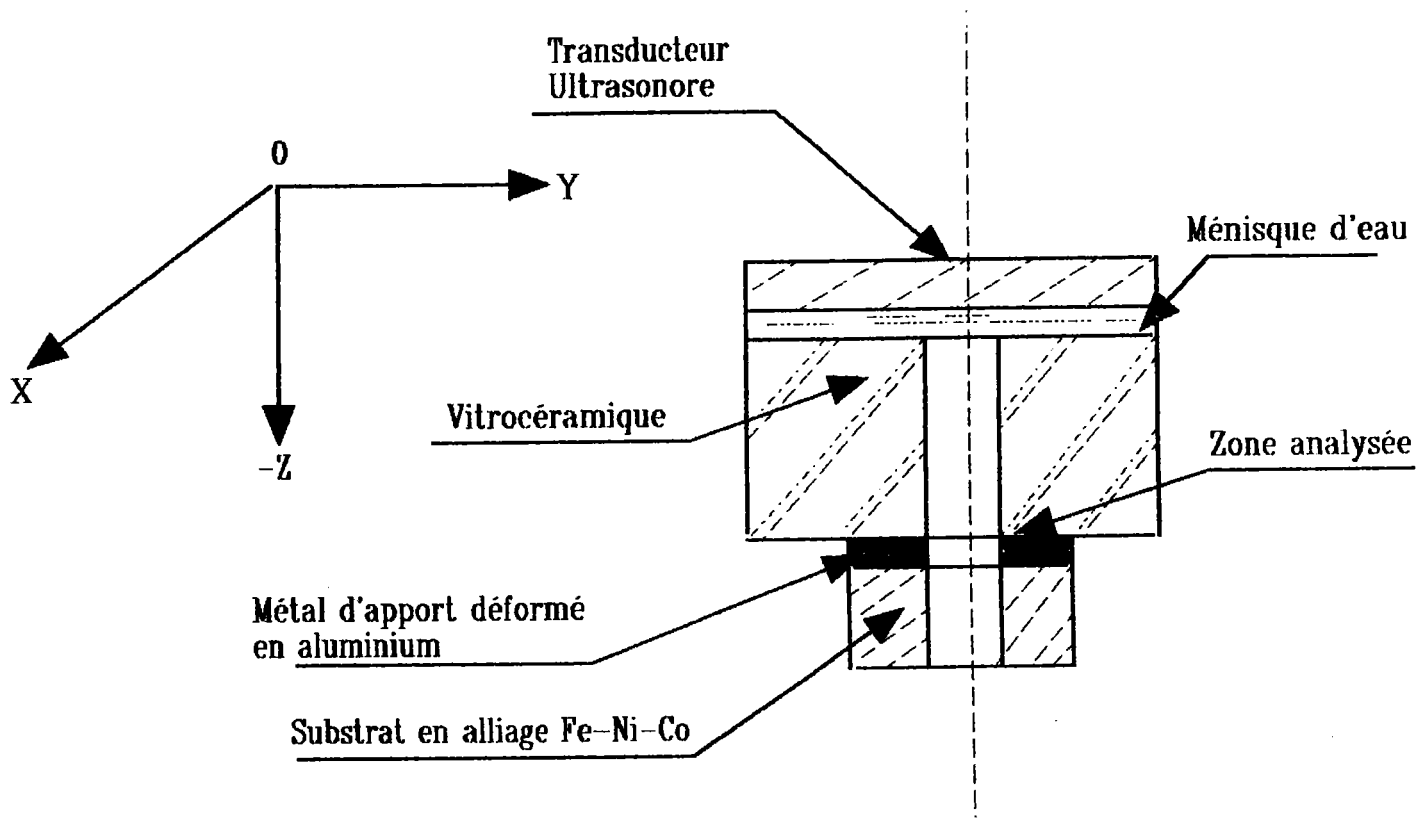


FIGURE 103

Schéma du positionnement de l'échantillon lors de l'analyse par microscopie acoustique à balayage /343/.

La vitesse de propagation des ondes ultrasonores est mesurée dans la vitrocéramique.

$$V_L = \frac{E}{\rho} \left[ \frac{(1 - \mu)}{(1 + \mu)(1 - 2\mu)} \right]^{1/2} \quad (490)$$

$$V_L = 6682 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_T = \frac{E}{\rho} \left[ \frac{1}{2(1+\mu)} \right]^{1/2} \quad (491)$$

$$V_T = 3883 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$E$  : module de YOUNG 95 GPa.

$\mu$  : coefficient de POISSON 0,245.

$\rho$  : masse volumique 2,53 g . cm<sup>3</sup>.

Le schéma de principe du microscope acoustique à balayage est présenté planche 106.

Pour la position  $x = 0$  ;  $y = 0$ , nous observons le défaut initial sur la surface de la céramique. Celui-ci n'a pas évolué (planche 107 - figure n° 195). Nous observons également à ce niveau la zone centrale du joint (zone de pression hydrostatique) appelée zone neutre. Le défaut disparaît lorsque l'on se déplace en altitude, il s'agit donc d'un défaut de surface. Pour les positions, du transducteur d'ondes ultrasonores, dans le plan en  $x = - 1,6 \text{ mm}$ ,  $y = - 8,3 \text{ mm}$  et  $x = -2,3 \text{ mm}$ ,  $y = - 10,4 \text{ mm}$ , aucun défaut de surface n'est observé. Il est mis en évidence la zone centrale du joint déformé qui correspond à la zone de contact initial et de pression hydrostatique. Cette zone est très perturbée et présente une différence de contraste importante (planche 107 - figures n° 196, 197). La zone d'adhésion saine est uniforme (planche 108 - figure n° 198).

## VI.6. Conclusions.

Les différentes investigations réalisées dans le but d'essayer de mieux appréhender les paramètres de durée de vie des liaisons céramo - métallique pour différents couples montrent que :

- Les techniques d'analyse par diffraction X des contraintes résiduelles, bien que donnant des renseignements sur la valeur des contraintes sont délicates d'exploitation, dans la mesure où certains critères métallurgiques (texture...) peuvent perturber les résultats.

- Le calcul numérique par éléments finis, si il peut permettre d'évaluer la nature et répartition des contraintes, peut ne pas donner accès à la valeur absolue des contraintes résiduelles, en fonction de la méthode de calcul mise en oeuvre (élastique, plastique, viscoélastique, thermique). La loi de comportement des matériaux en fonction de la température doit être bien connue. De part ailleurs, les évolutions de caractéristiques mécaniques ou des contraintes résiduelles en fonction des transformations de phase si il en existe pendant le refroidissement de l'assemblage ne sont pas considérées. Toutefois, cette approche permet d'évaluer la géométrie optimale de l'ensemble céramique / métal vis - à - vis de la répartition et nature des contraintes résiduelles, de la répartition des raideurs. Elle peut guider dans le choix des matériaux de base, et déterminer des couples, des configurations d'assemblages permettant l'obtention d'un niveau minimal de

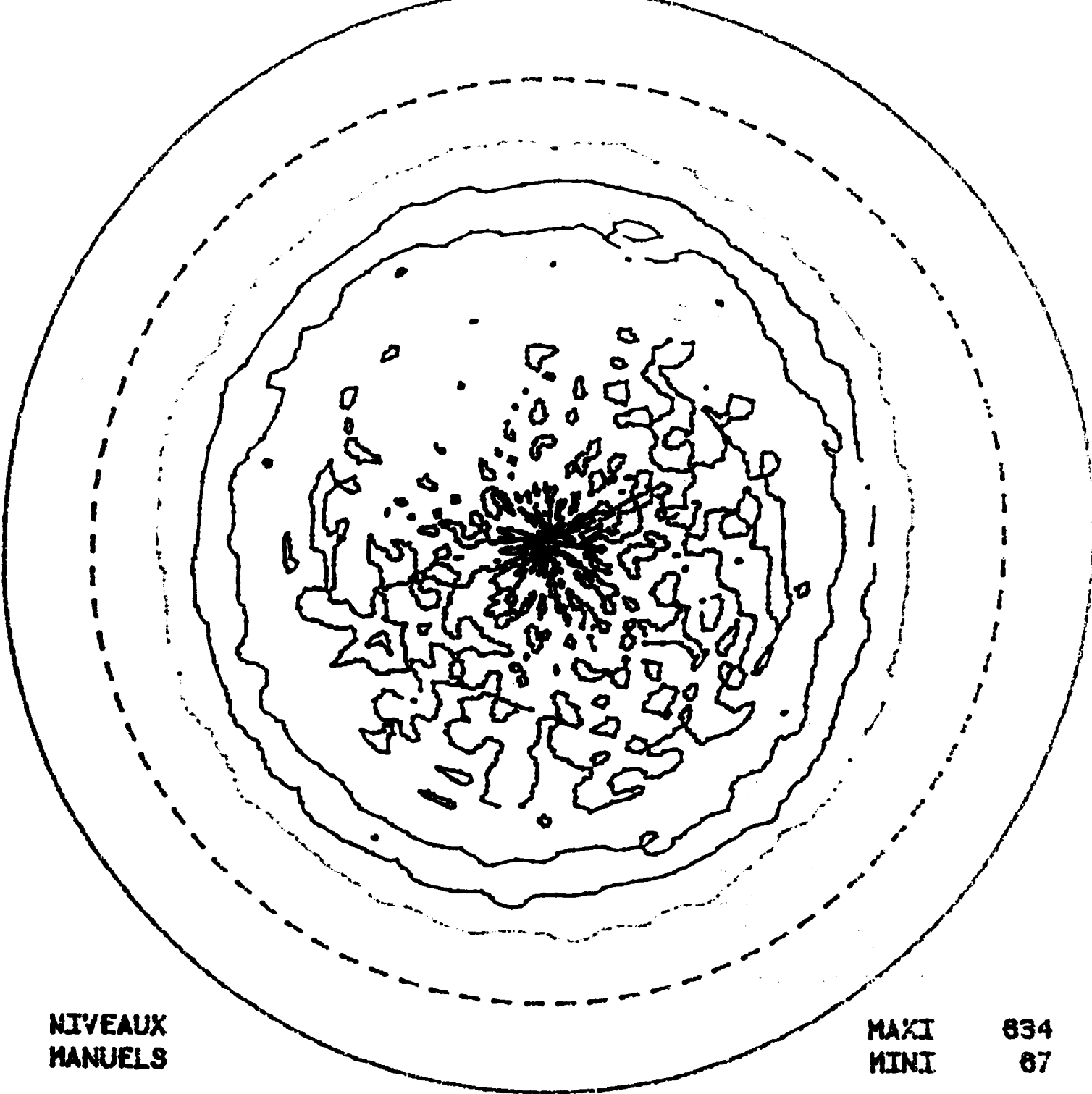
contraintes résiduelles, avec un champ de contraintes réduit.

- Les investigations de microanalyse réalisées montrent que l'interface substrat métallique / joint ne présente pas de problèmes particuliers, nous avons pu déterminer le profil de concentration de l'aluminium dans le fer pour des couples vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co ( $x = K \sqrt{t}$ ,  $K = 7,6 \mu\text{m H}^{-1}$ ) et le profil qualitatif de concentration à l'interface joint brasé / métal de base. Il est mis en évidence des ségrégations chimiques.

L'analyse de l'interface céramique / joint présente des difficultés dans la mesure ou dans certains cas la profondeur de réaction est très faible (vitrocéramique / aluminium), il existe des charges électrostatiques sur la surface de la céramique qui perturbent la mesure. La préparation des échantillons, permettant d'utiliser certaines techniques de microanalyse, est difficile à cause des contraintes résiduelles générées dans la céramique ou vitrocéramique (observations et microanalyse par SEMT).

Les microanalyses effectuées par microsonde à énergie dispersive semble montrer un profil de concentration du titane et du cuivre dans la céramique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur une profondeur pouvant atteindre  $2 \mu\text{m}$ . Pour le couple réalisé par thermocompression, la profondeur de réaction à l'interface Al / vitrocéramique est très faible. Nous avons évalué un profil de concentration du phosphore sur une profondeur de  $1500 \text{ \AA}$  à  $2000 \text{ \AA}$ . Ceci nous permet de poser l'hypothèse d'une réaction d'oxydo - réaction à l'interface avec la formation de composés du type Al -  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$ , ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{P}_2\text{O}_5$ .

- Les contrôles non destructifs des assemblages céramo - métalliques peuvent être effectués selon les méthodes classiques (radiographie X, ultrasons focalisés avec immersion et microscopie acoustique à balayage, ressuage fluorescent). Toutefois des méthodes d'investigations comme la microscopie acoustique à balayage, la tomographie peuvent permettre d'accéder et d'analyser les surfaces de liaisons avec une meilleure fiabilité.



**NIVEAUX  
MANUELS**

**MAXI 634  
MINI 87**

**NIVEAU 5 = 550**

**DECLIN MAXI = 80**

**NIVEAU 2 = 250**

**PAS EN DECL = 2.5**

**NIVEAU 3 = 350**

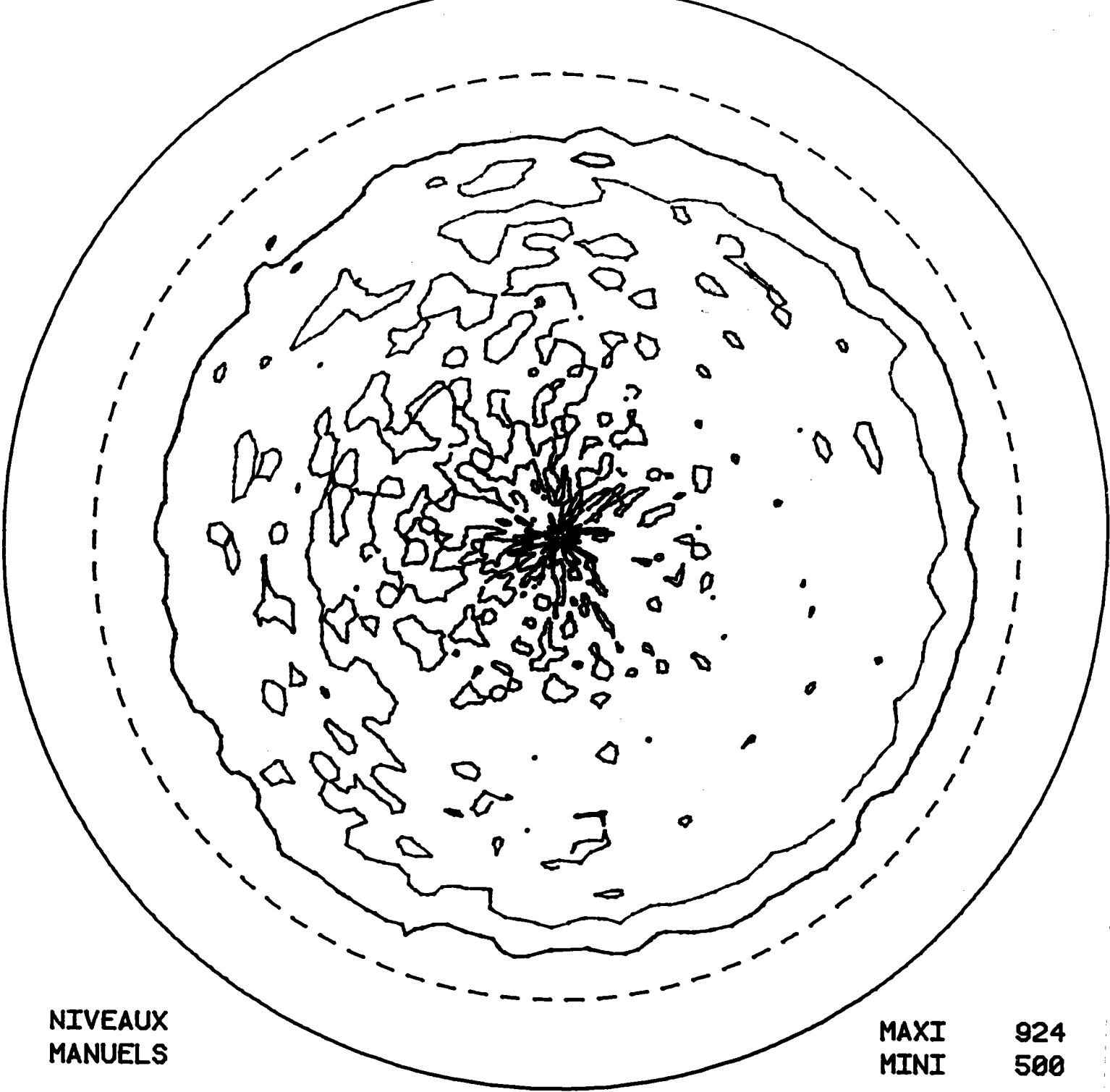
**PAS EN AZIM = 5**

**NIVEAU 4 = 450**

**PLANCHE 76**

Figure de pôle de la vitrocéramique "zérodur" selon le plan (220) avant recuit.





NIVEAUX  
MANUELS

MAXI 924  
MINI 500

NIVEAU 2 = 700

DECLIN MAXI = 80

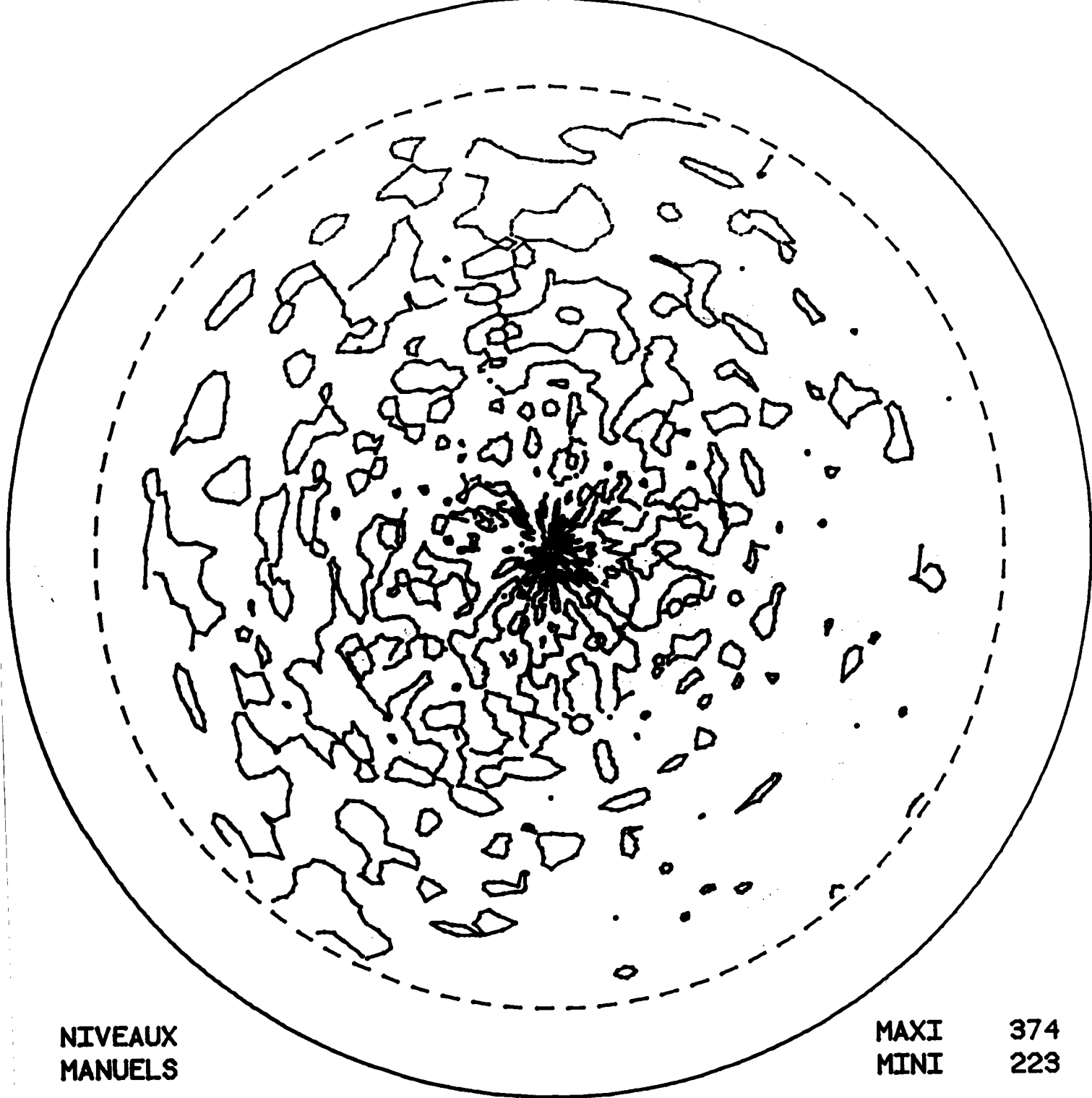
NIVEAU 3 = 800

PAS EN DECL = 2.5

PAS EN AZIM = 5

PLANCHE 77

Figure de pôle de la vitrocéramique "zérodur" selon le plan (220) après recuit.



NIVEAUX  
MANUELS

MAXI 374  
MINI 223

NIVEAU 2 = 300

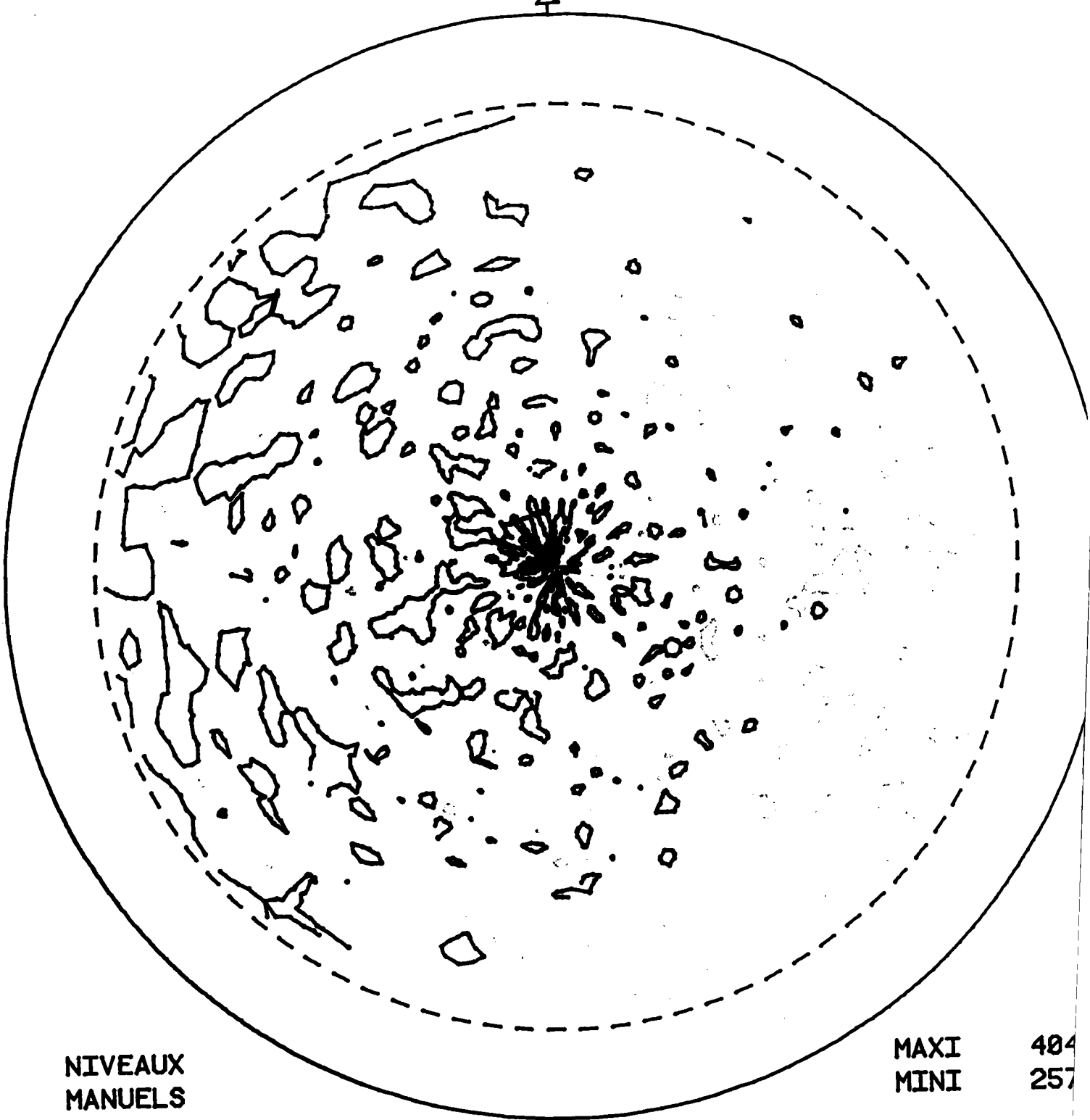
DECLIN MAXI = 80

PAS EN DECL = 2.5

PAS EN AZIM = 5

PLANCHE 78

Figure de pôle de la céramique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  selon le plan (200).



NIVEAUX  
MANUELS

MAXI 404  
MINI 257

NIVEAU 2 = 350

DECLIN MAXI = 80

PAS EN DECL = 2.5

PAS EN AZIM = 5

PLANCHE 79

Figure de pôle de la céramique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  selon le plan (210).

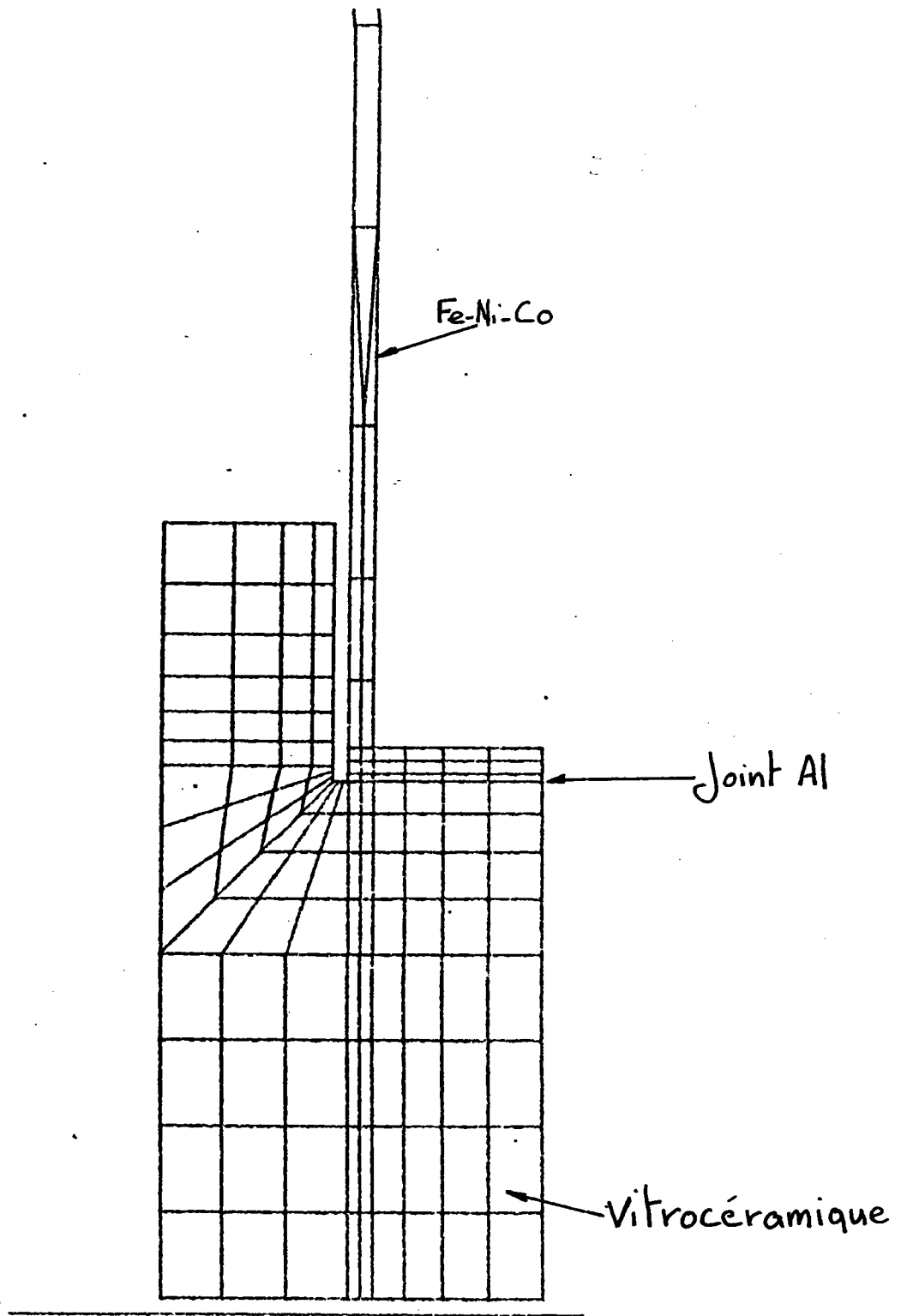
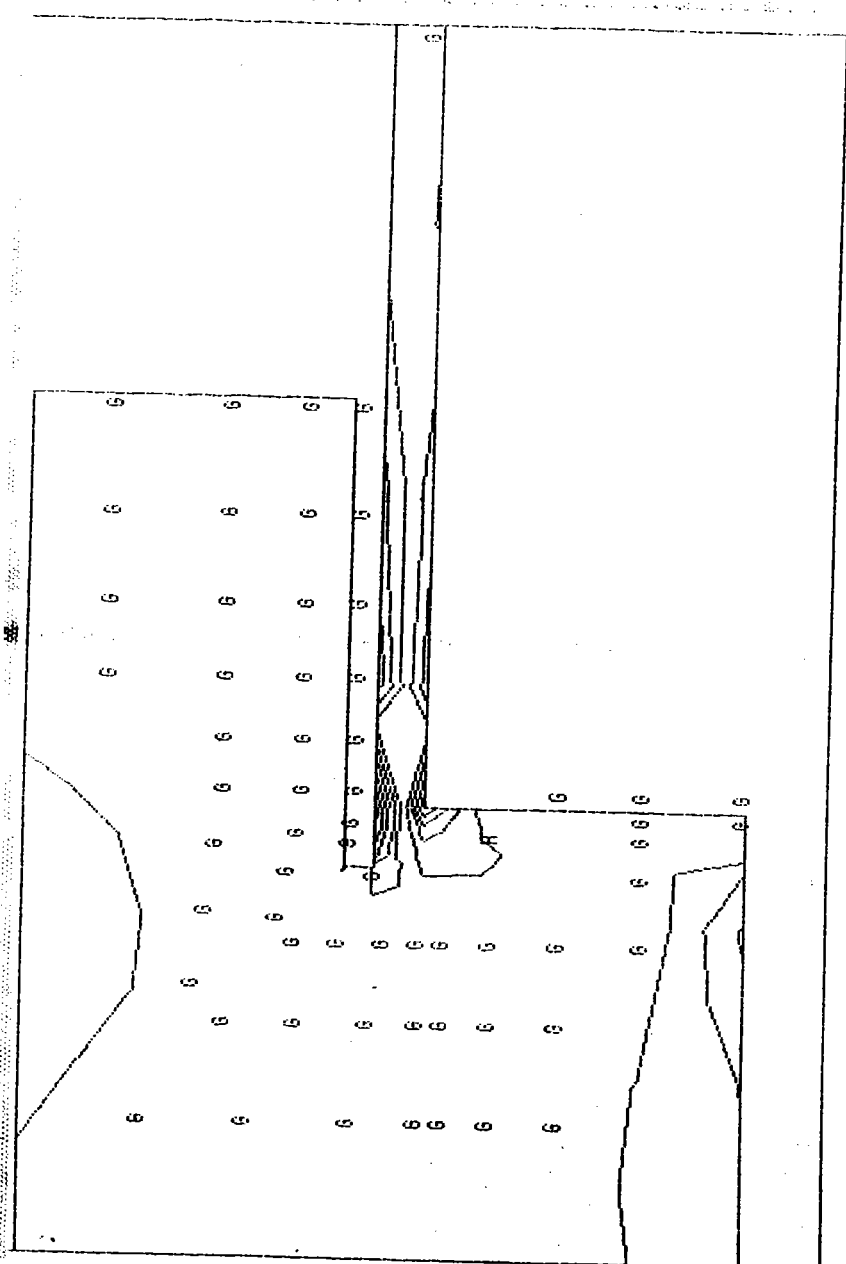


PLANCHE 80

Maillage de l'ensemble vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co.

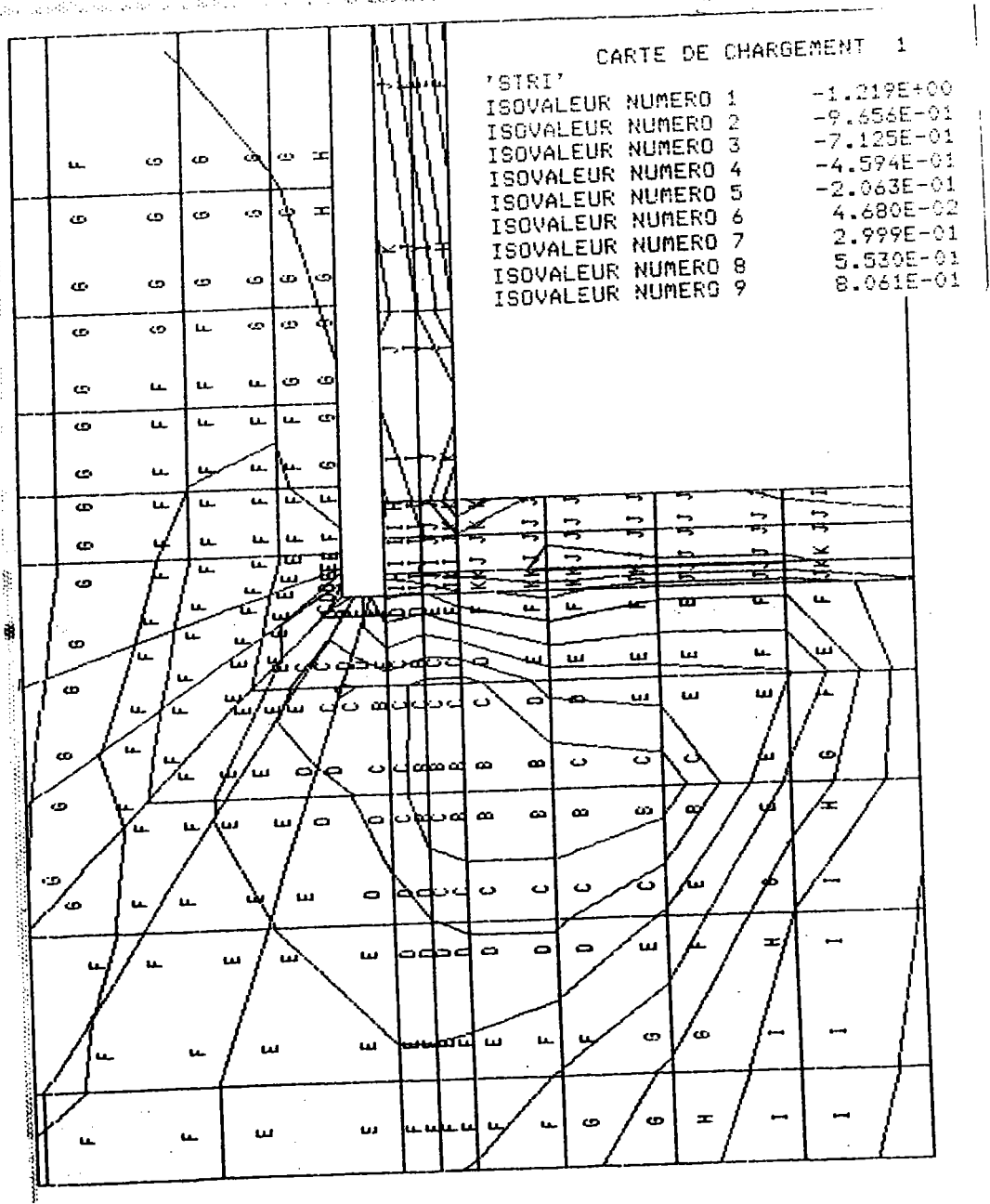


DATE DE CHARGEMENT 17

'BY'Y'  
 VALEUR MINIMALE=-245.031E  
 -2.450E+02 KSK -2.029E+02  
 -2.029E+02 KDK -1.607E+02  
 -1.607E+02 KDK -1.184E+01  
 -1.184E+02 KSK -7.640E+01  
 -7.640E+01 KFK -3.424E+01  
 -3.424E+01 KSK 7.916E+00  
 7.916E+00 KHK 5.007E+01  
 5.007E+01 KIK 9.223E+01  
 9.223E+01 KJK 1.344E+02  
 1.344E+02 KKK 1.765E+02  
 MAJ PNB MOY PNB= 176.547

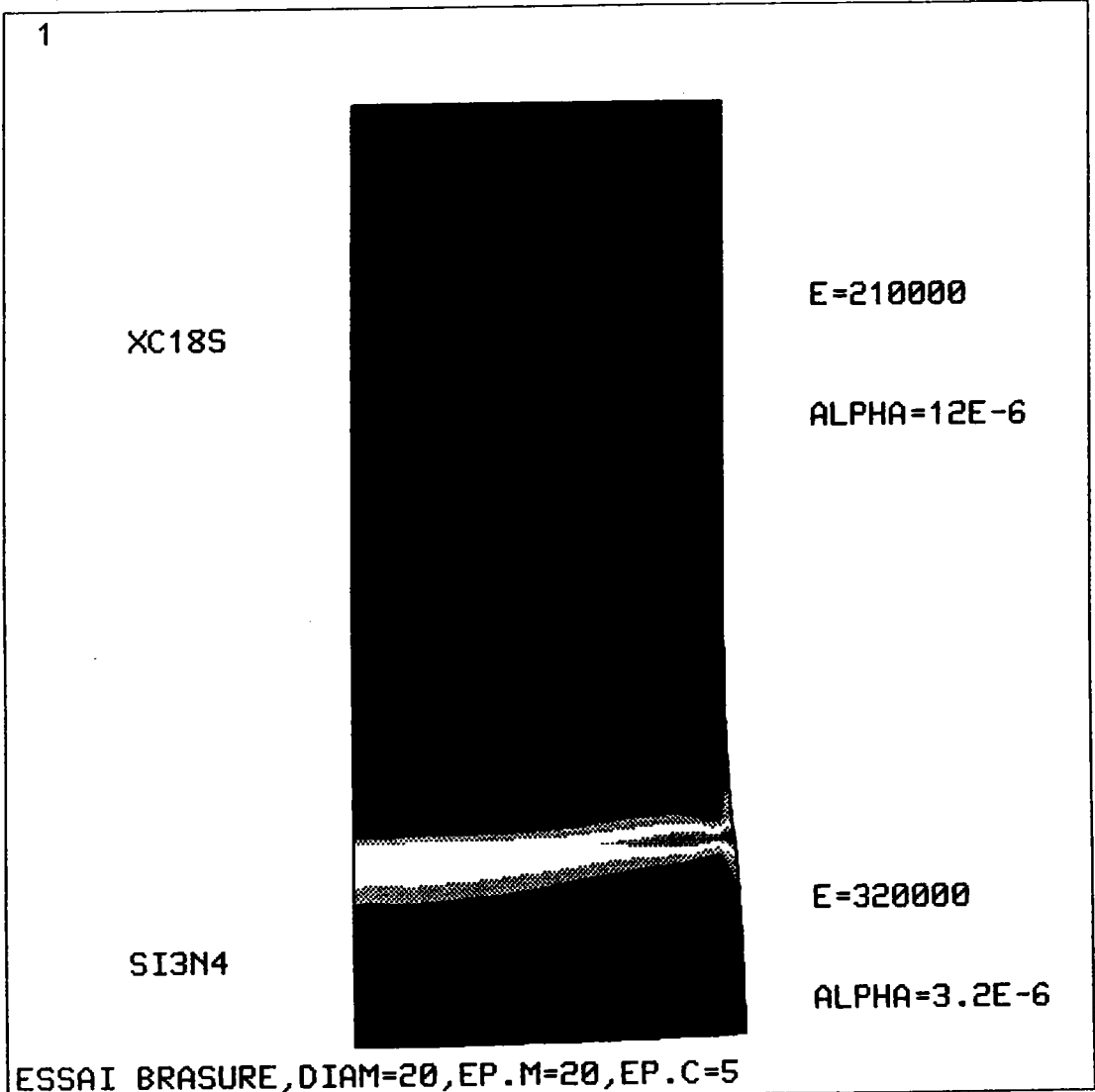
PLANCHE 81

Cartographie des isocontraintes assemblage vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co.



**PLANCHE 82**

**Cartographie des isocontraintes assemblage vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co.**



ANSYS 4.3A  
 JUN 14 1989  
 16:35:40  
 POST1 STRESS  
 STEP=1  
 ITER=1  
 SIGE (AVG)  
 DMX =0.100432  
 SMN =3.276  
 SMX =873.754

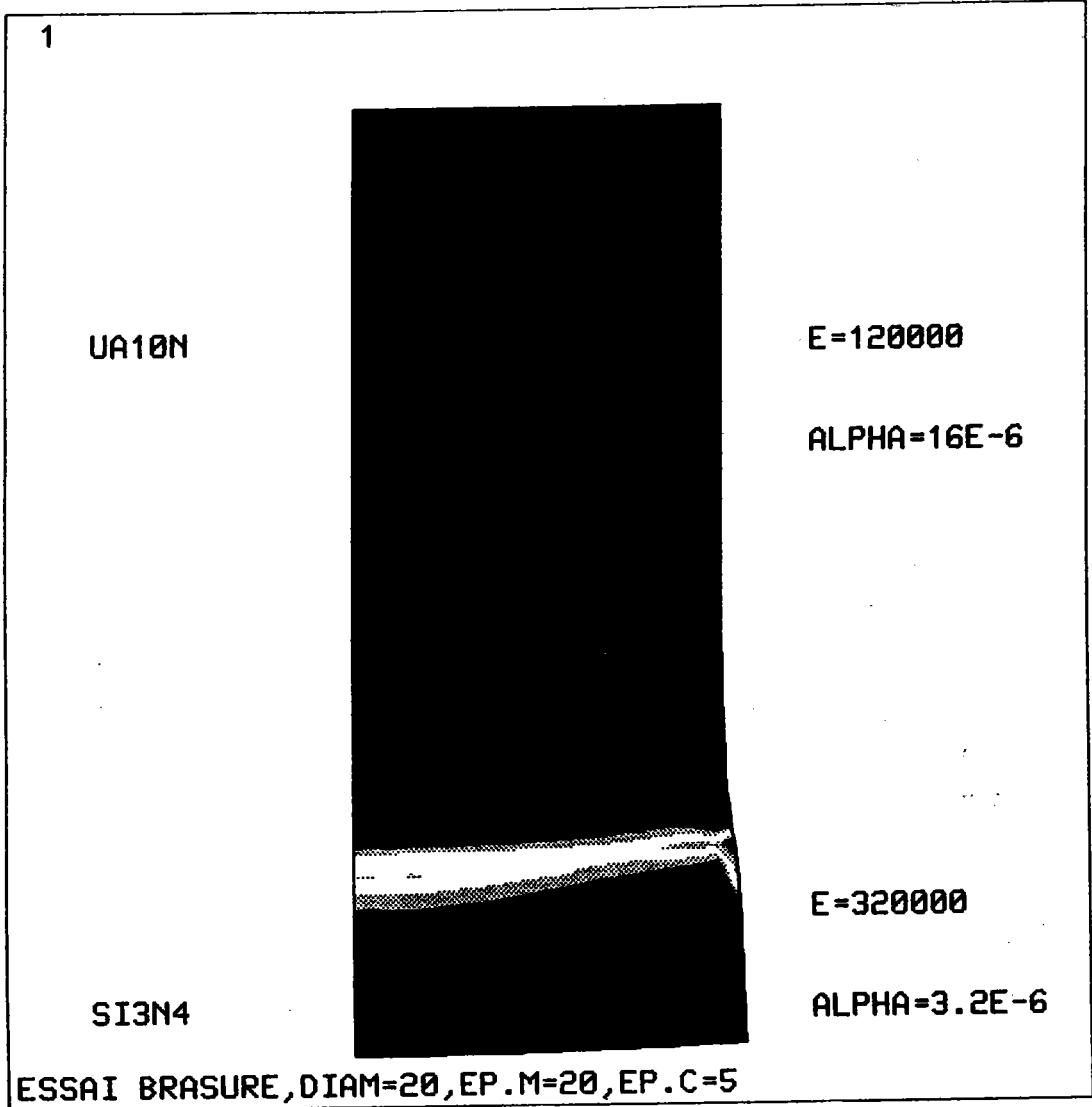
ZV =1  
 DIST=13.75  
 XF =5  
 YF =12.5

EDGE

█	99.996
█	196.716
█	293.436
█	390.155
█	486.875
█	583.595
█	680.315
█	777.034
█	873.754

PLANCHE 83

Distribution des contraintes.



ANSYS 4.3A  
 JUN 14 1989  
 16:22:00  
 POST1 STRESS  
 STEP=1  
 ITER=1  
 SIGE (AVG)  
 DMX =0.13303  
 SMN =3.192  
 SMX =987.552

ZU =1  
 DIST=13.75  
 XF =5  
 YF =12.5

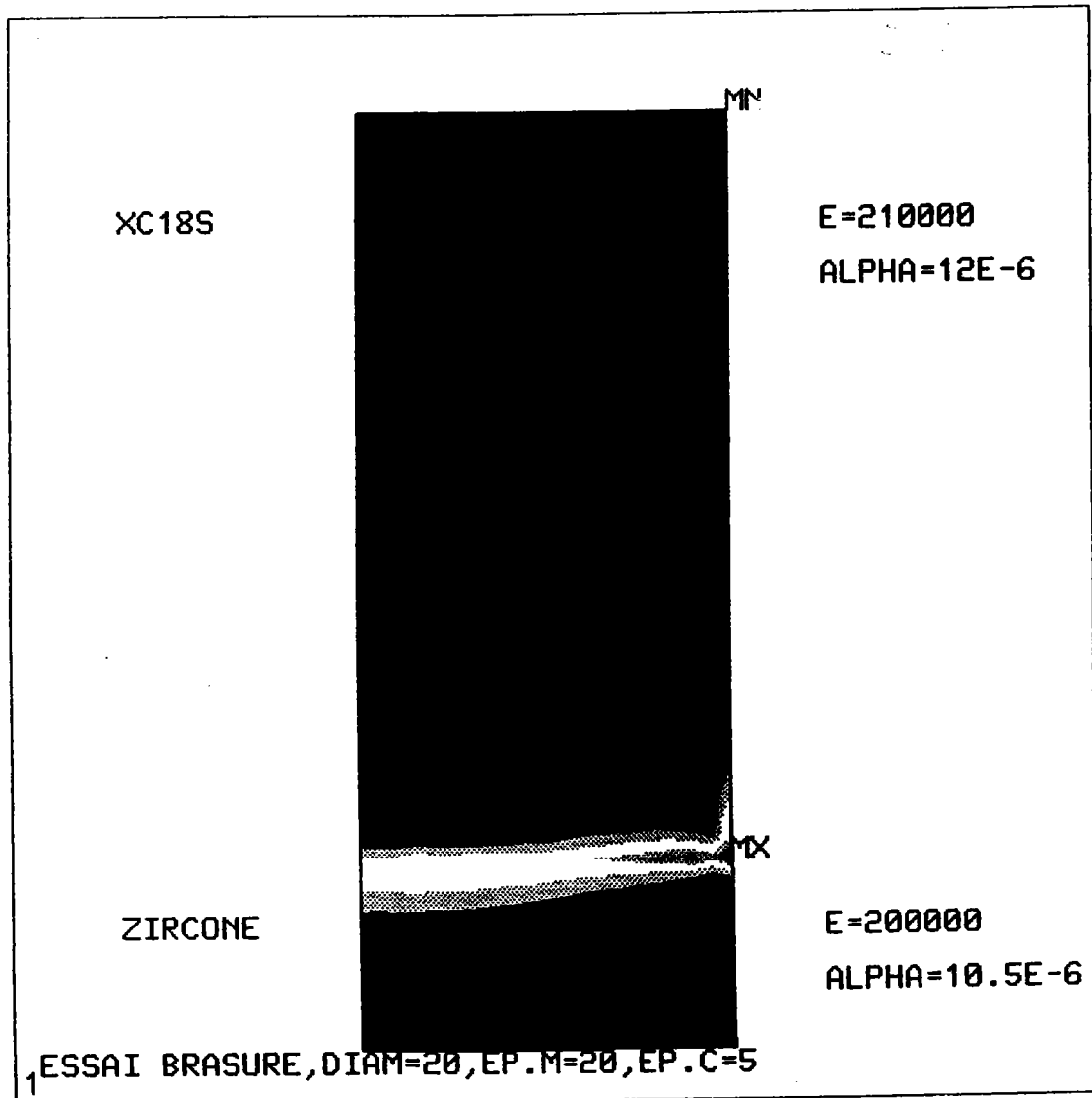
EDGE

█	112.566
█	221.939
█	331.312
█	440.685
█	550.059
▨	659.432
□	768.805
▨	878.178
█	987.552

PLANCHE 84

Distribution des contraintes.





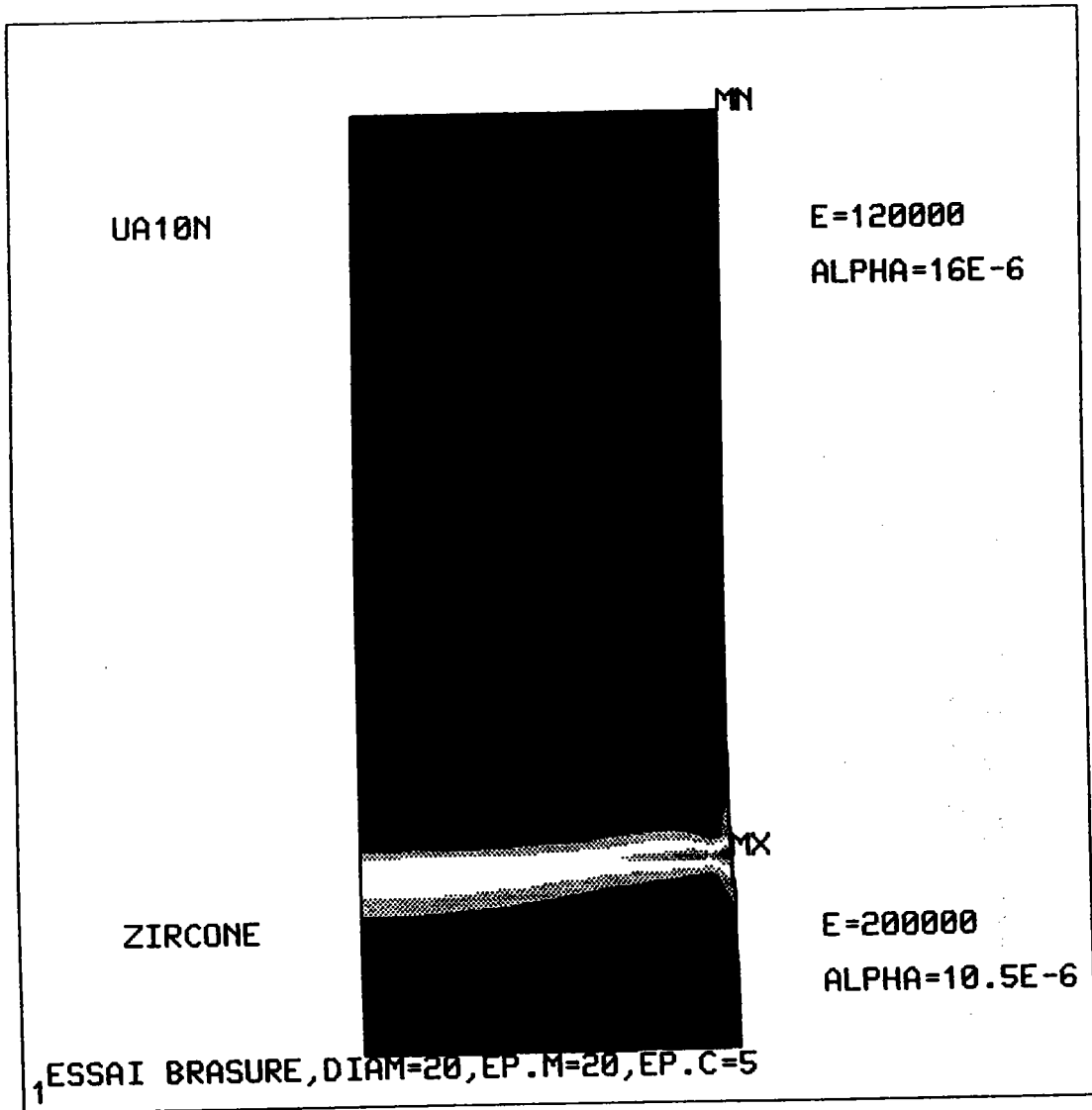
ANSYS 4.3  
JUN 1 1989  
13:46:10  
POST1 STRESS  
STEP=1  
ITER=1  
SIGE (AVG)

ZU=1  
DIST=13.8  
XF=5  
YF=12.5  
EDGE  
MX=117  
MN=.473

■	13.4
■	26.4
■	39.4
■	52.4
■	65.4
■	78.4
■	91.4
■	104
■	117

PLANCHE 85

Distribution des contraintes.



ANSYS 4.3  
 JUN 1 1989  
 13:58:27  
 POST1 STRESS  
 STEP=1  
 ITER=1  
 SIGE (AVG)

ZU=1  
 DIST=13.8  
 XF=5  
 YF=12.5  
 EDGE  
 MX=326  
 MN=1.2

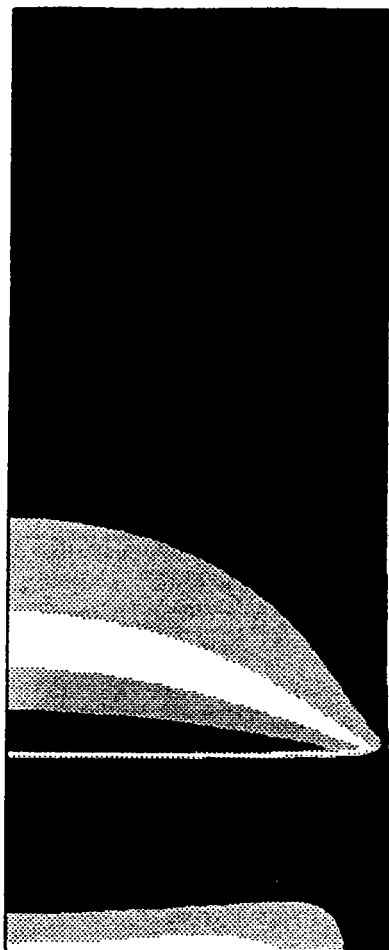
■	34
■	71
■	108
■	145
■	182
■	219
■	256
■	293
■	326

PLANCHE 86

Distribution des contraintes.

1

UA10N



CONTRAINTE

SUIVANT OX

ANSYS 4.3A  
 JUN 8 1989  
 15:59:29  
 POST1 STRESS  
 STEP=1  
 ITER=1  
 SX (AVG)  
 S GLOBAL  
 DMX =0.149715  
 SMN =-228.171  
 SMX =207.563

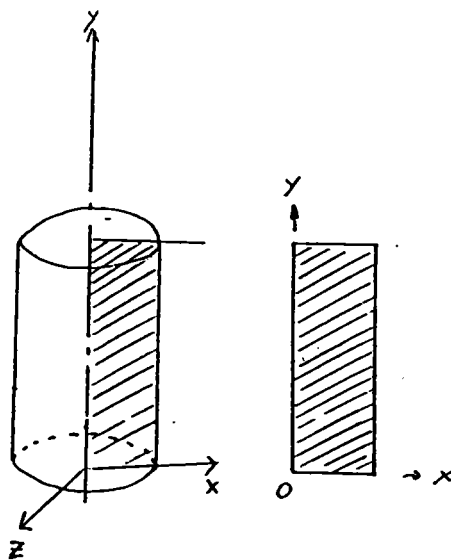
ZU =1  
 DIST=13.75  
 XF =5  
 YF =12.5

EDGE

█	-179.756
█	-131.341
█	-82.927
█	-34.512
█	13.903
█	62.318
█	110.733
█	159.148
█	207.563

ZIRCON

ESSAI BRASURE, DIAM=20, EP.M=20, EP.C=5



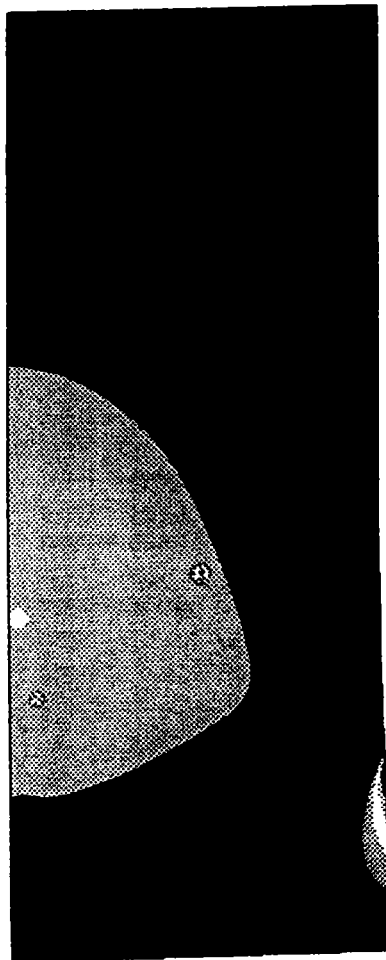
### PLANCHE 87

Distribution des contraintes.

1

UA10N

ZIRCONE



CONTRAINTES

SUIVANT OY

ANSYS 4.3A  
 JUN 8 1989  
 15:53:41  
 POST1 STRESS  
 STEP=1  
 ITER=1  
 SY (AUG)  
 S GLOBAL  
 DMX =0.149715  
 SMN =-192.544  
 SMX =212.118

ZU =1  
 DIST=13.75  
 XF =5  
 YF =12.5  
 EDGE

█	-147.581
█	-102.619
█	-57.656
█	-12.694
█	32.268
▨	77.231
□	122.193
▨	167.155
█	212.118

ESSAI BRASURE, DIAM=20, EP.M=20, EP.C=5

### PLANCHE 88

Distribution des contraintes.

N° 176

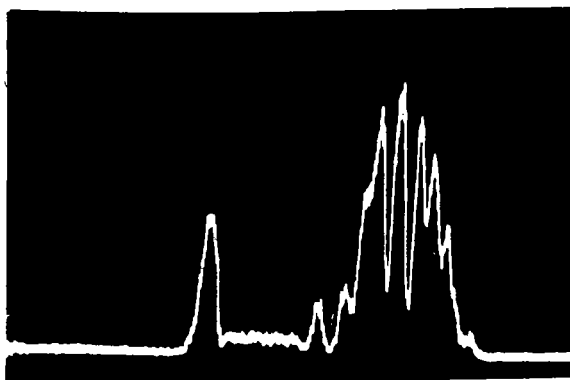
G = 800



Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Joint brasé Acier

N° 177

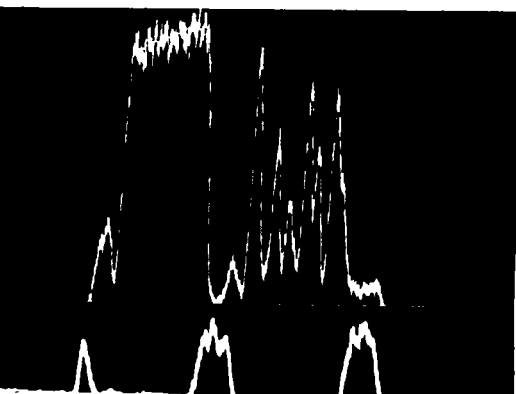
G = 200



Distribution de la raie L $\alpha$  de l'élément Ag.  
E = 30 KeV - Couple acier / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

N° 178

G = 800



E = 30 KeV - Couple acier / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

N° 179

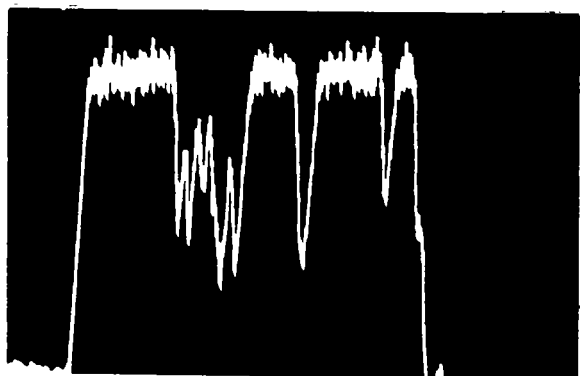
G = 800



Titane joint Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
Raie K  $\alpha$  du titane  
E = 30 KeV

N° 180

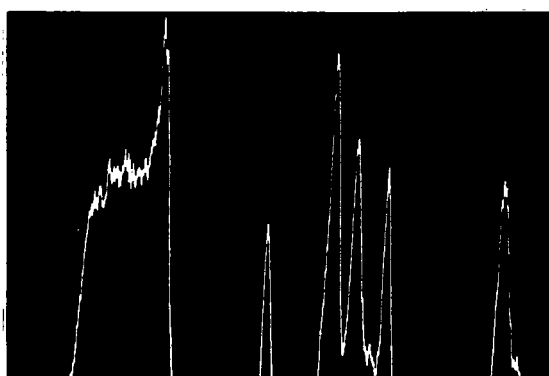
G = 800



Raie L $\alpha$  de l'argent  
Couple titane / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E = 30 KeV

N° 181

G = 800



Raie K  $\alpha$  du cuivre  
Couple titane / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E = 30 KeV

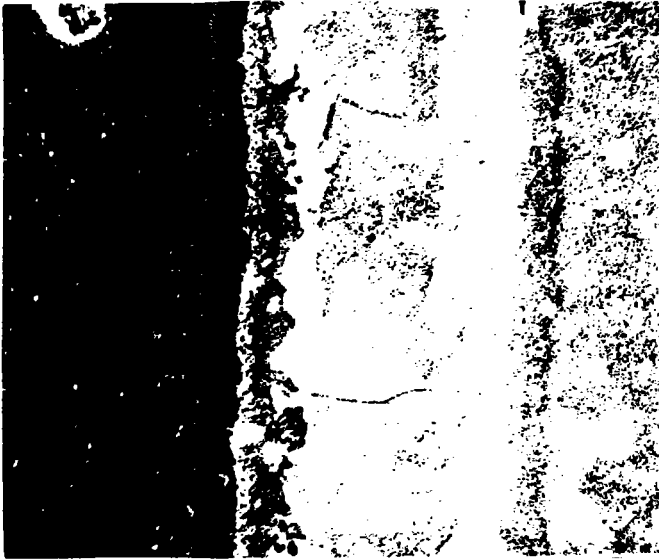
### PLANCHE 89

Profil de concentration Ag - Cu - Ti aux interfaces de liaison.

N° 182

G = 200

ZrO<sub>2</sub>



Zr pôle T

POINT	ZR-L	TI-K	AG-L	CU-K	TOTAL
1	99.52	0.00	0.00	0.48	100.00
2	99.64	0.00	0.00	0.36	100.00
3	99.54	0.00	0.00	0.46	100.00
4	99.51	0.00	0.00	0.49	100.00
5	99.50	0.00	0.00	0.50	100.00
6	99.60	0.00	0.00	0.40	100.00
7	99.43	0.00	0.00	0.57	100.00
8	99.45	0.00	0.00	0.55	100.00
9	99.11	0.00	0.00	0.88	99.99
10	32.42	59.05	0.03	8.50	100.00
11	16.87	9.59	59.77	13.76	99.99
12	19.48	0.55	46.35	33.62	100.00
13	30.42	0.33	17.18	52.06	99.99
14	33.72	0.00	10.58	55.71	100.01
15	40.47	0.00	0.65	58.88	100.00
16	76.34	0.00	0.00	23.66	100.00
17	99.39	0.00	0.00	0.61	100.00
18	99.72	0.00	0.00	0.28	100.00

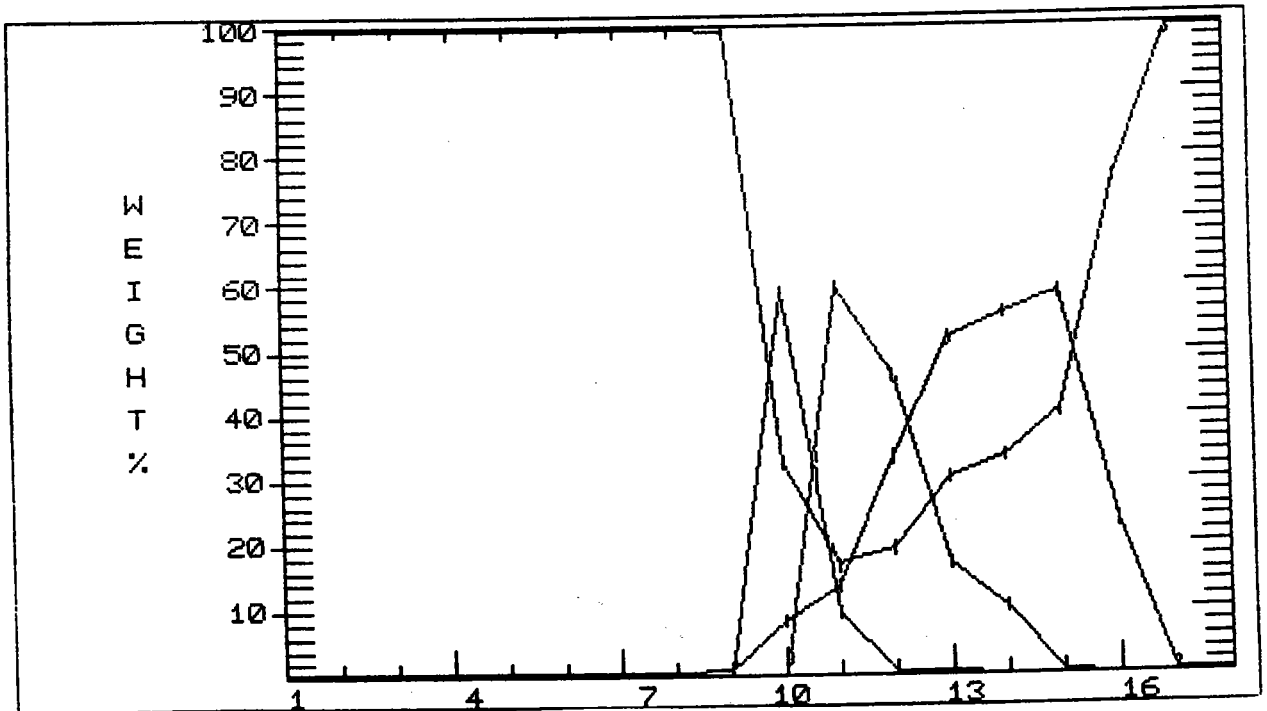


PLANCHE 90

Profil de concentration des éléments Ag - Ti - Cu - Zr  
pour le couple ZrO<sub>2</sub> / Zr pôle T.



Ti pôle T

POINT	ZR-L	TI-K	AG-L	CU-K	TOTAL
1	99.41	0.00	0.00	0.58	99.99
2	99.22	0.00	0.00	0.78	100.00
3	99.40	0.00	0.00	0.60	100.00
4	99.14	0.00	0.00	0.86	100.00
5	99.57	0.00	0.00	0.43	100.00
6	99.44	0.00	0.00	0.56	100.00
7	99.44	0.00	0.00	0.56	100.00
8	99.60	0.00	0.00	0.40	100.00
9	99.46	0.00	0.00	0.54	100.00
10	99.09	0.00	0.00	0.91	100.00
11	14.75	81.10	1.84	2.32	100.01
12	10.00	0.00	85.10	4.90	100.00
13	10.27	0.00	84.52	5.21	100.00
14	10.66	0.18	82.59	6.57	100.00
15	10.32	41.46	3.52	44.70	100.00
16	8.13	84.78	0.67	6.42	100.00
17	7.39	90.75	0.00	1.86	100.00
18	7.73	90.98	0.00	1.29	100.00
19	7.64	91.89	0.00	0.47	100.00
20	7.42	92.29	0.00	0.29	100.00

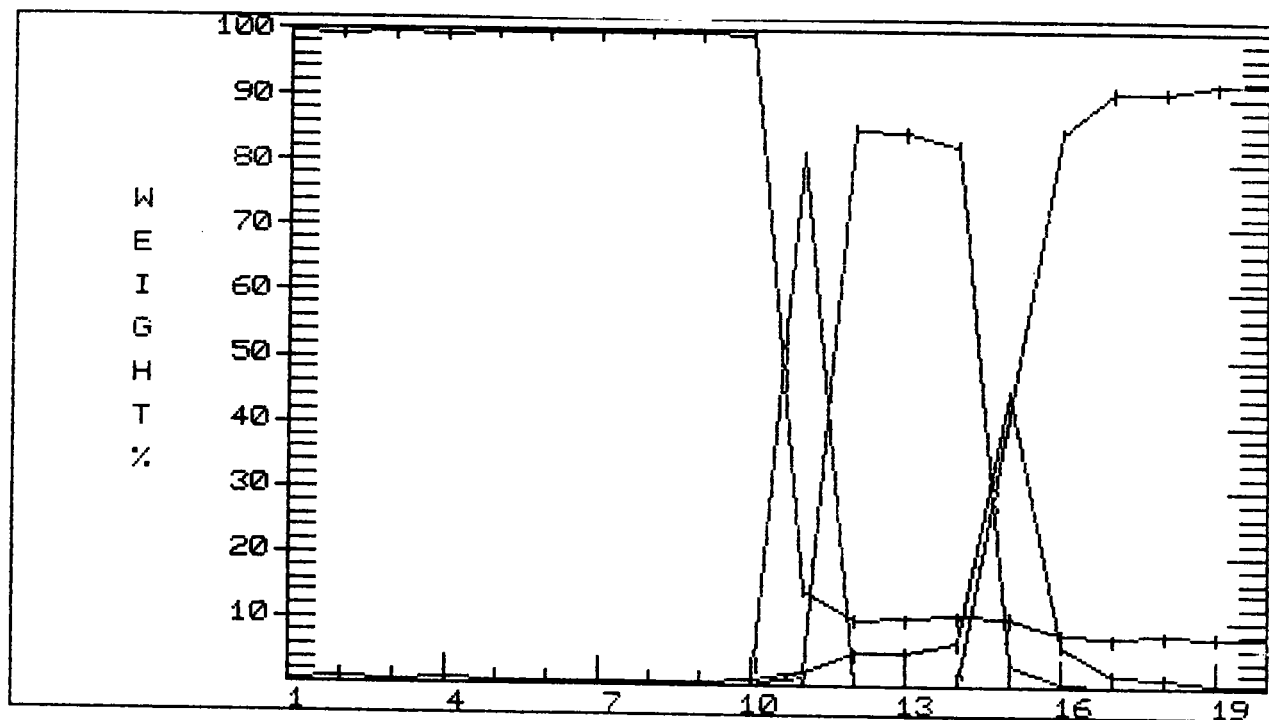


PLANCHE 91

Profil de concentration des éléments Ag - Ti - Cu - Zr pour le couple zircon / titane pôle T.

0eV

1000eV

SPECTRE 7  
ECH. II

$E_p \sim 5 \text{ KeV}$   
 $i_T \sim 2,6 \mu\text{A}$

$E_{\text{mult}} = 1150 \text{ V}$

1300eV

1700eV

pas de Al  
pas de Si

0eV

1300eV

1700 eV

SPECTRE 8  
ECH. II

pas de Si

mêmes  
conditions

1000eV

S Cl

Fe

Ni

O

C

0eV

1000eV

SPECTRE 9  
ECH. II

passage joint/  
INVAR

O

Fe

Ni

C

O

1300eV

1700eV

pas de Si

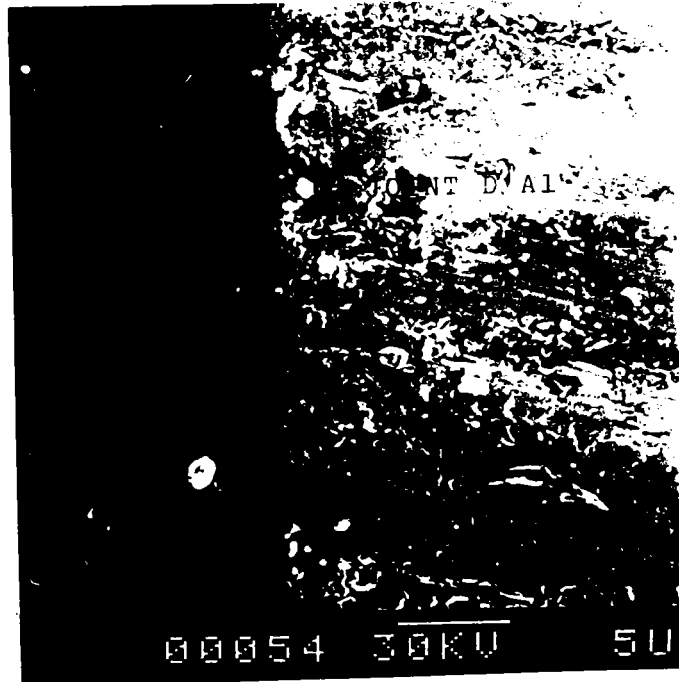
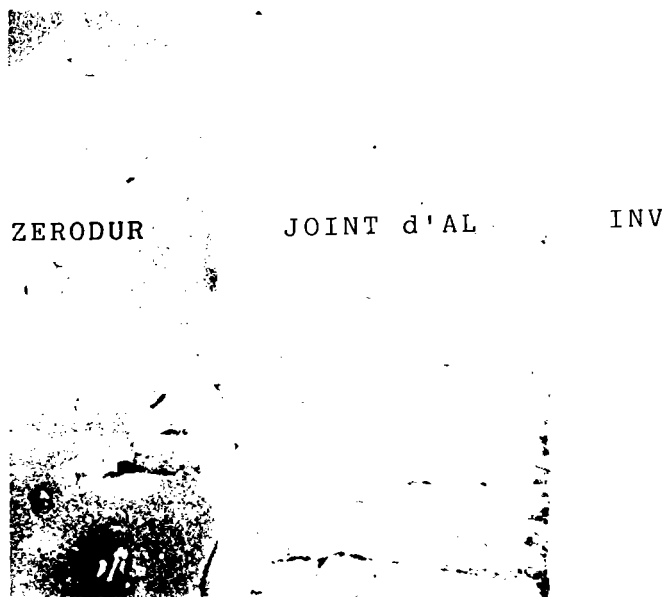
Al PLANCHE 92

Spectres d'analyse par spectrométrie AUGER  
aux interfaces de liaison vitrocéramique / Al / invar.



N° 184

N° 185



00050 30KV 50U

00054 30KV 5U

N° 186

G = 640



SiC

Aluminium

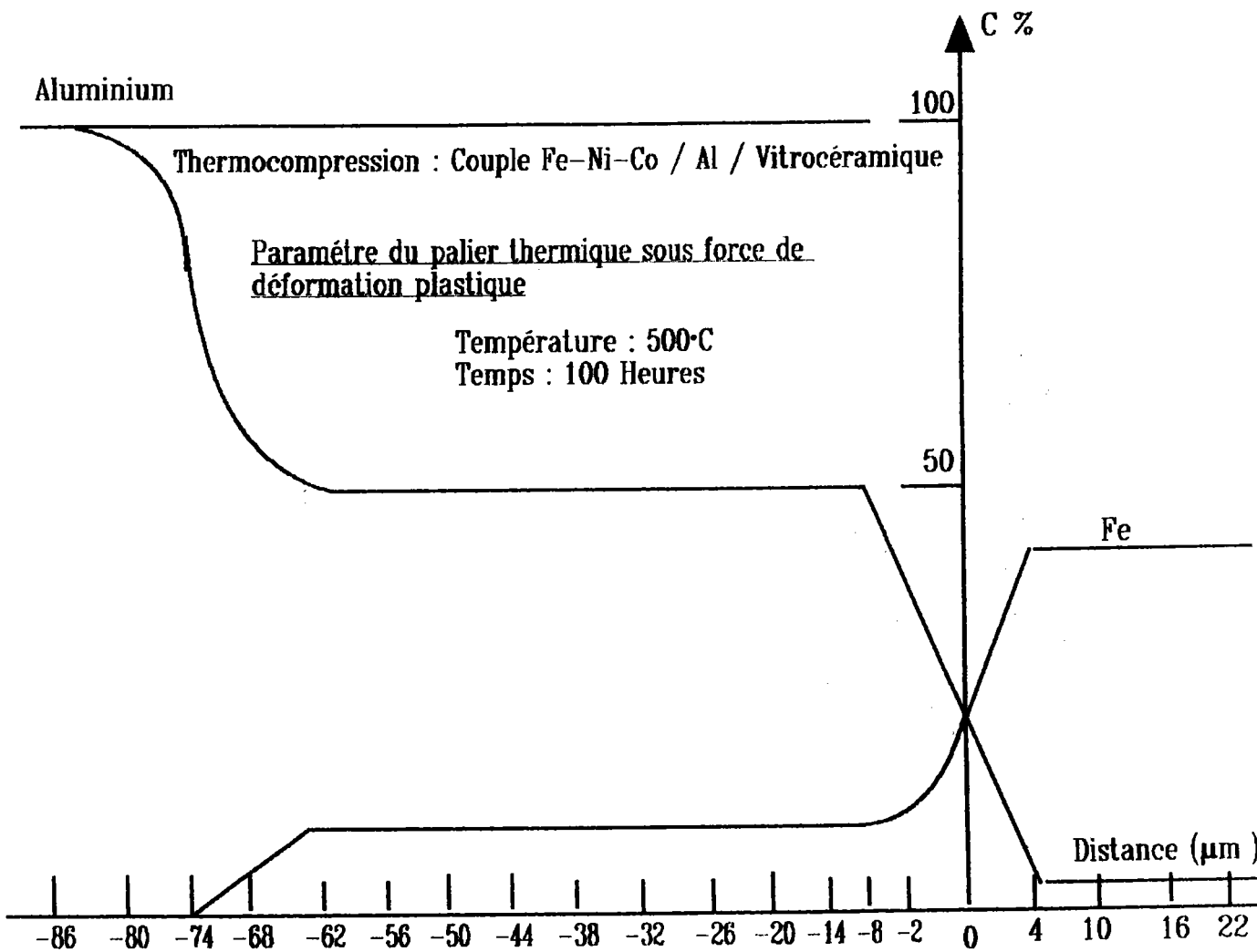
zone de réaction

Fe - Ni - Co

Assemblage SiC / Al / Fe - Ni - Co réalisé par thermocompression (500 °C - 100 heures ,  $\sigma_d = 50$  MPa).

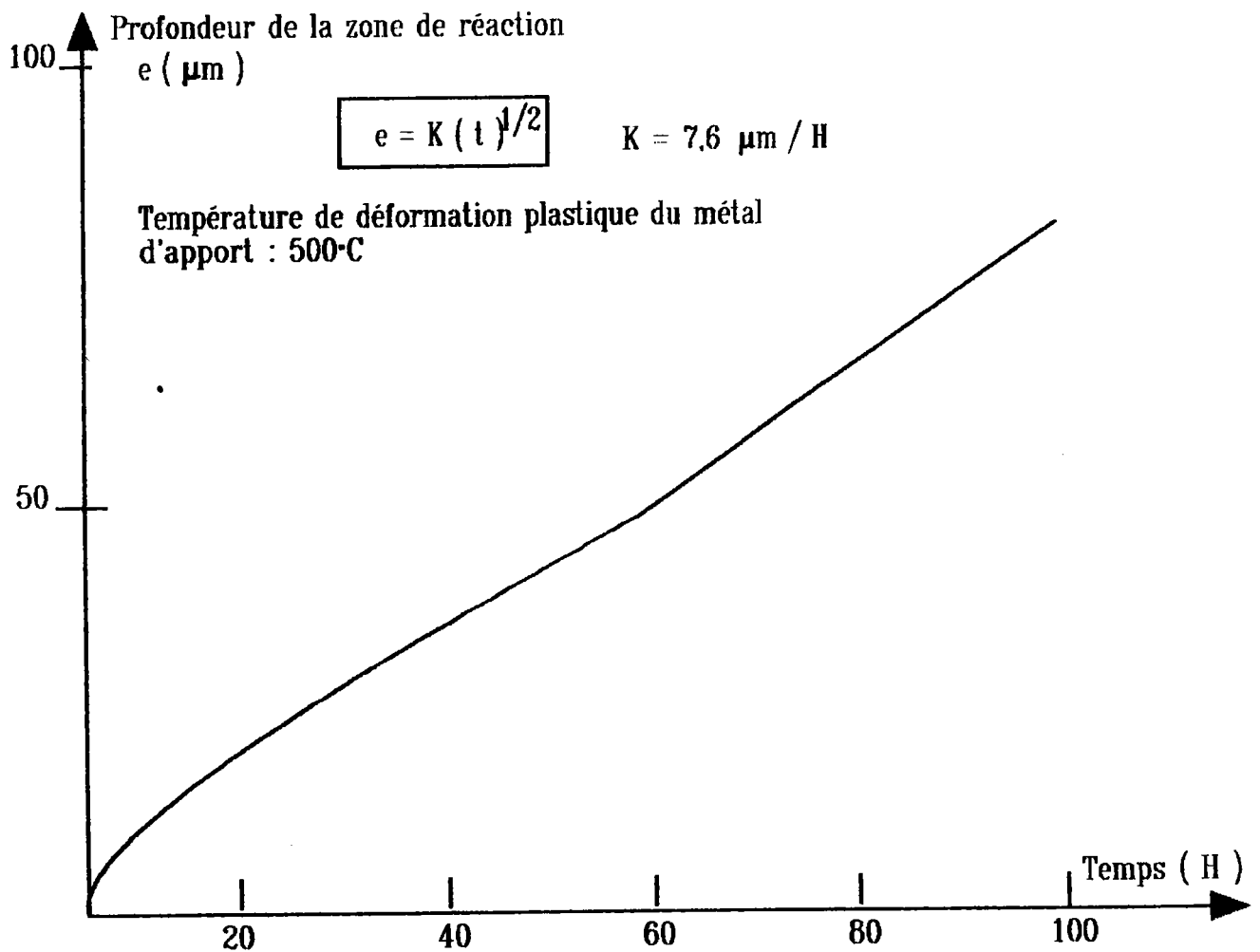
PLANCHE 93

Microphotographies électroniques des échantillons analysés par spectrométrie AUGER.



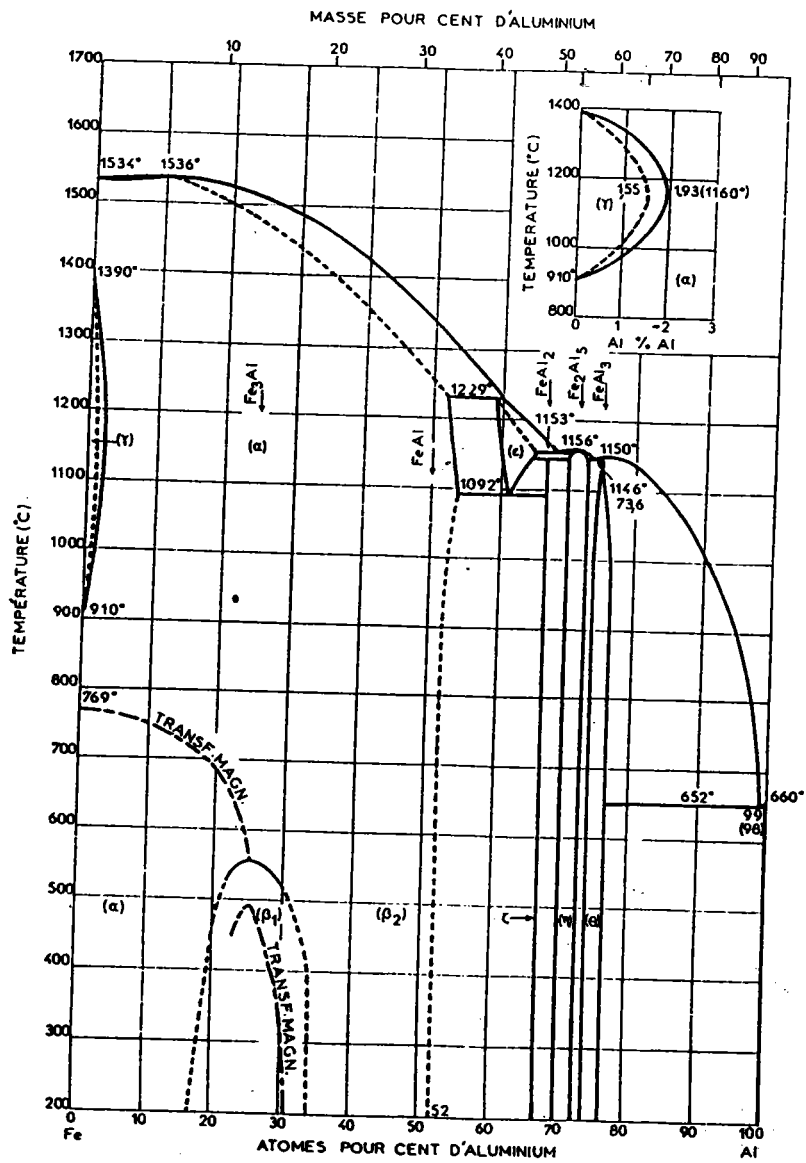
**PLANCHE 94**

**Profil de concentration à l'interface de liaison Al / Fe - Ni - Co  
Fe - Ni - Co / A5. T = 500°C - t = 100 h.**



### PLANCHE 95

Courbe de cinétique de diffusion de l'aluminium  
dans le métal de base Fe - Ni - Co.  
Couple Fe - Ni - Co / Al.  $T = 500^\circ\text{C}$ .



- ε : c. c. complexe
- ζ : rh.
- η : m.
- θ : m.
- (Al) : c. f. c.

## PLANCHE 96

Diagramme d'équilibre Fe - Al.

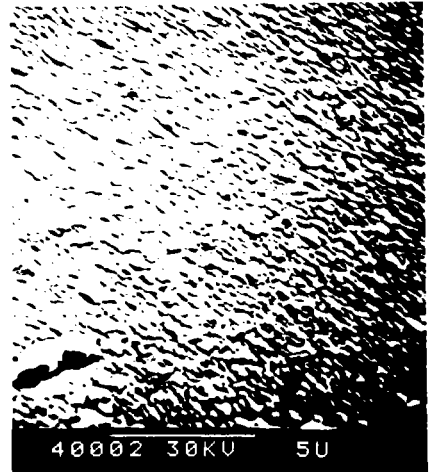
N° 187



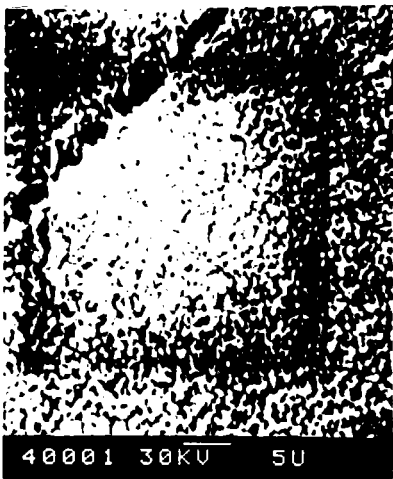
N° 188



N° 189



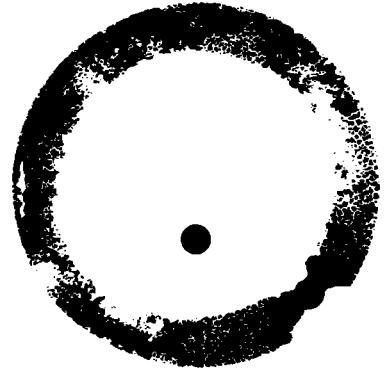
N° 190



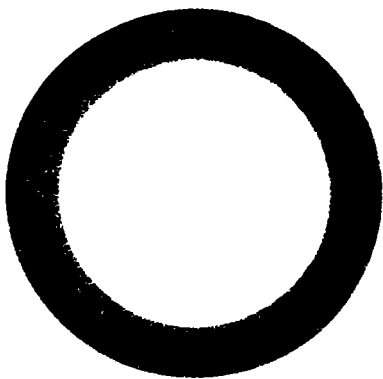
N° 191



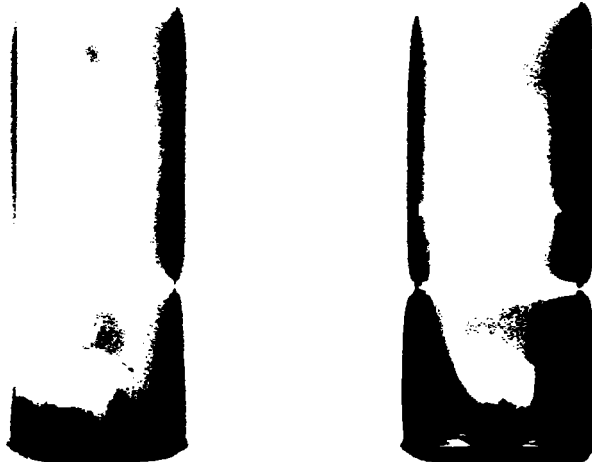
N° 192



N° 193



N° 194



### PLANCHE 97

Rugosité au niveau du cratère formé dans la vitrocéramique par bombardement avec Ar<sup>0</sup>.

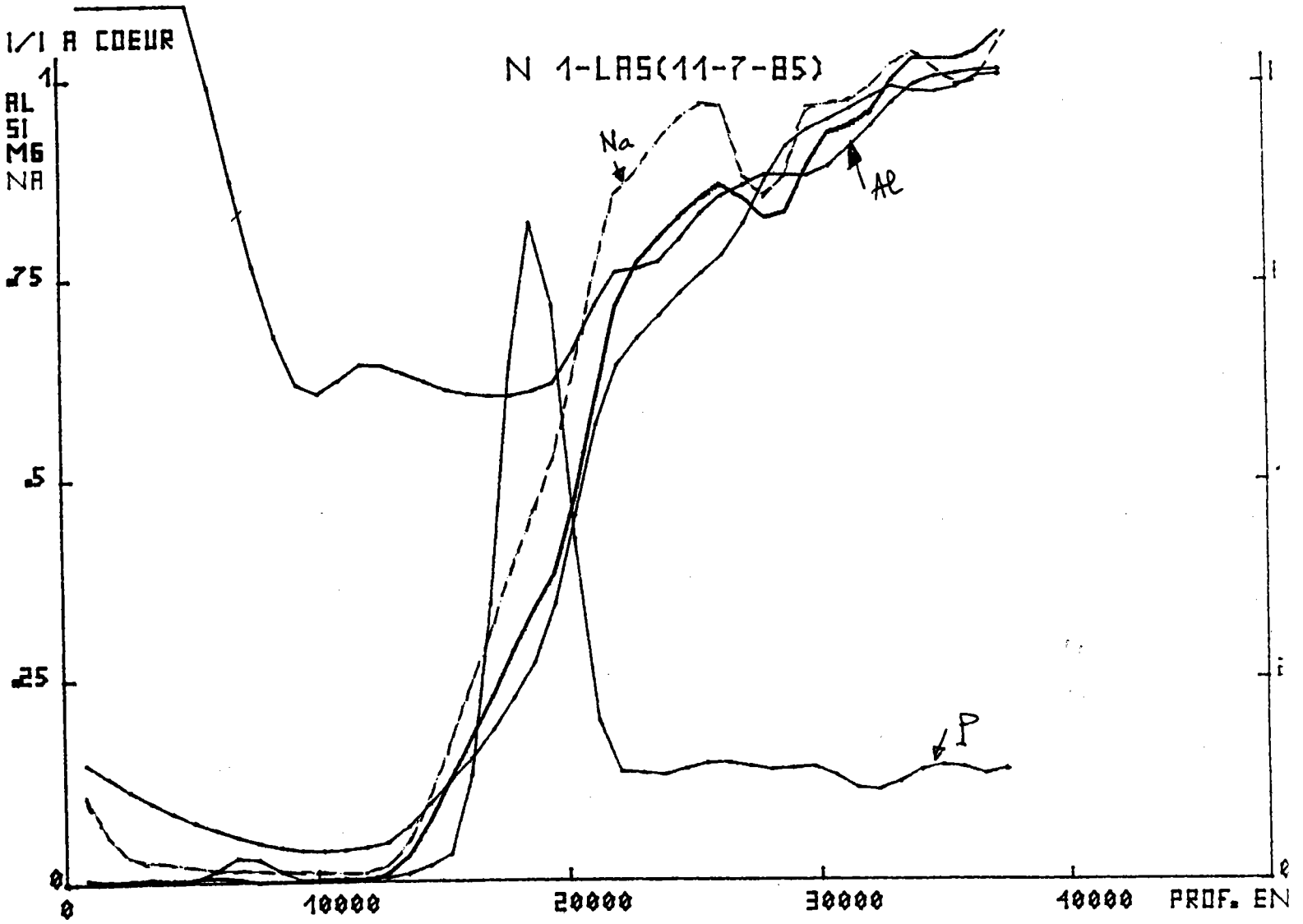


PLANCHE 98

Profils de concentration déterminé par S I M S.

NB. DE COUPS

N 1-LAS(11-7-85)

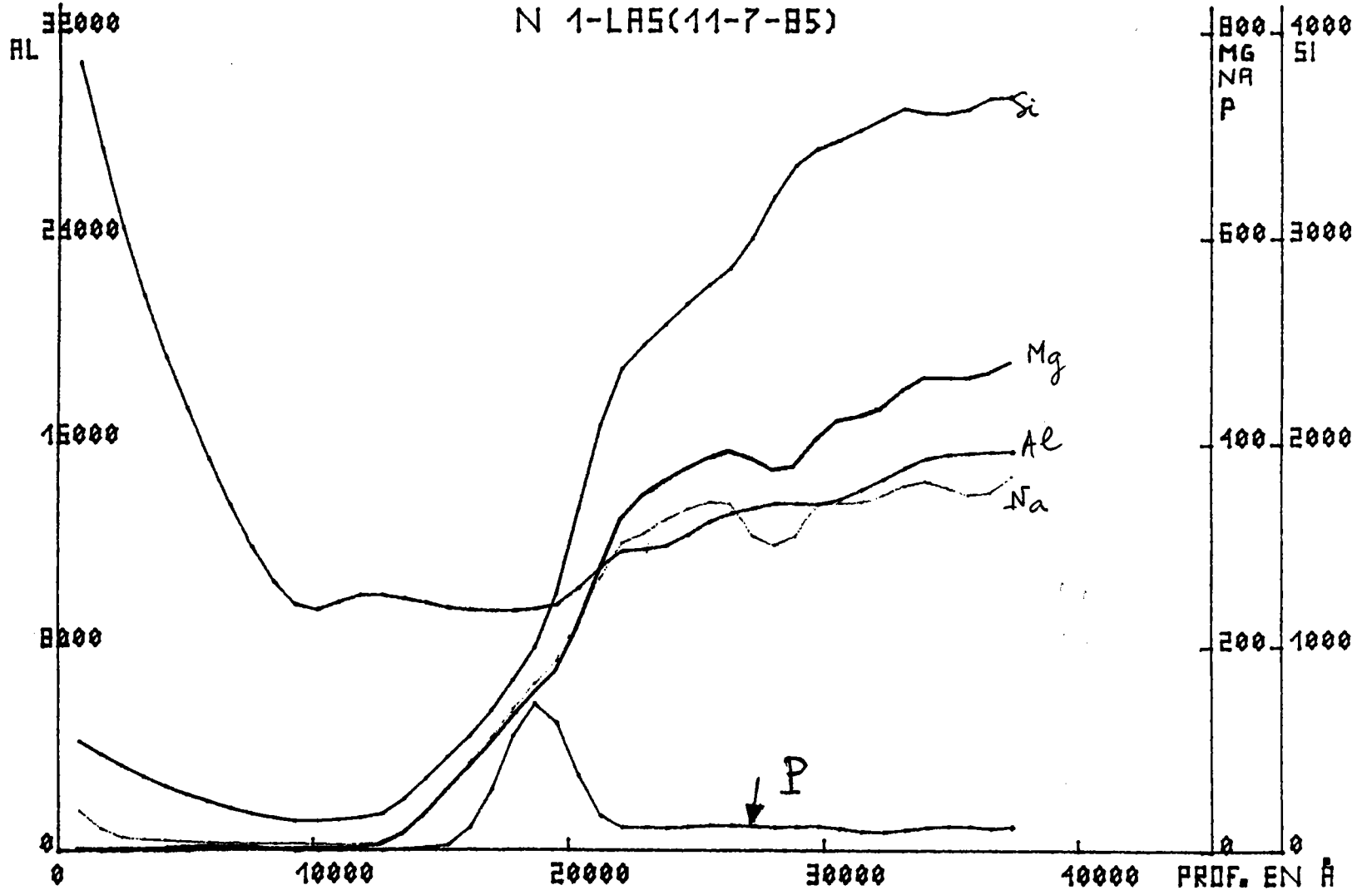


PLANCHE 99

Profils de concentration déterminé par S I M S.

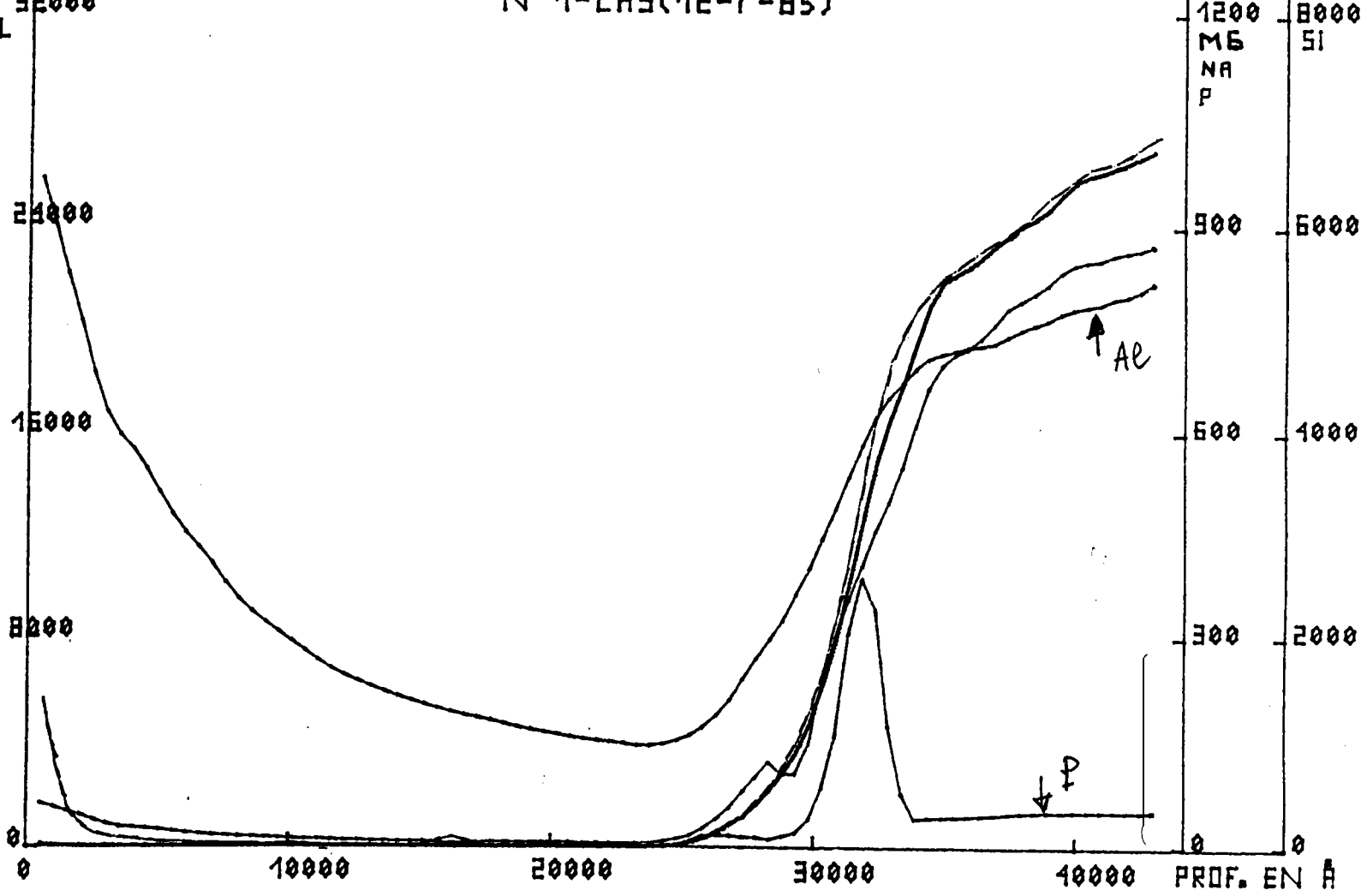
NB. DE COUPS

N 1-LA5(12-7-85)

AL

1200 MS  
8000 SI  
NA  
P

PLANCHE 100



Profils de concentration déterminé par SIMS.



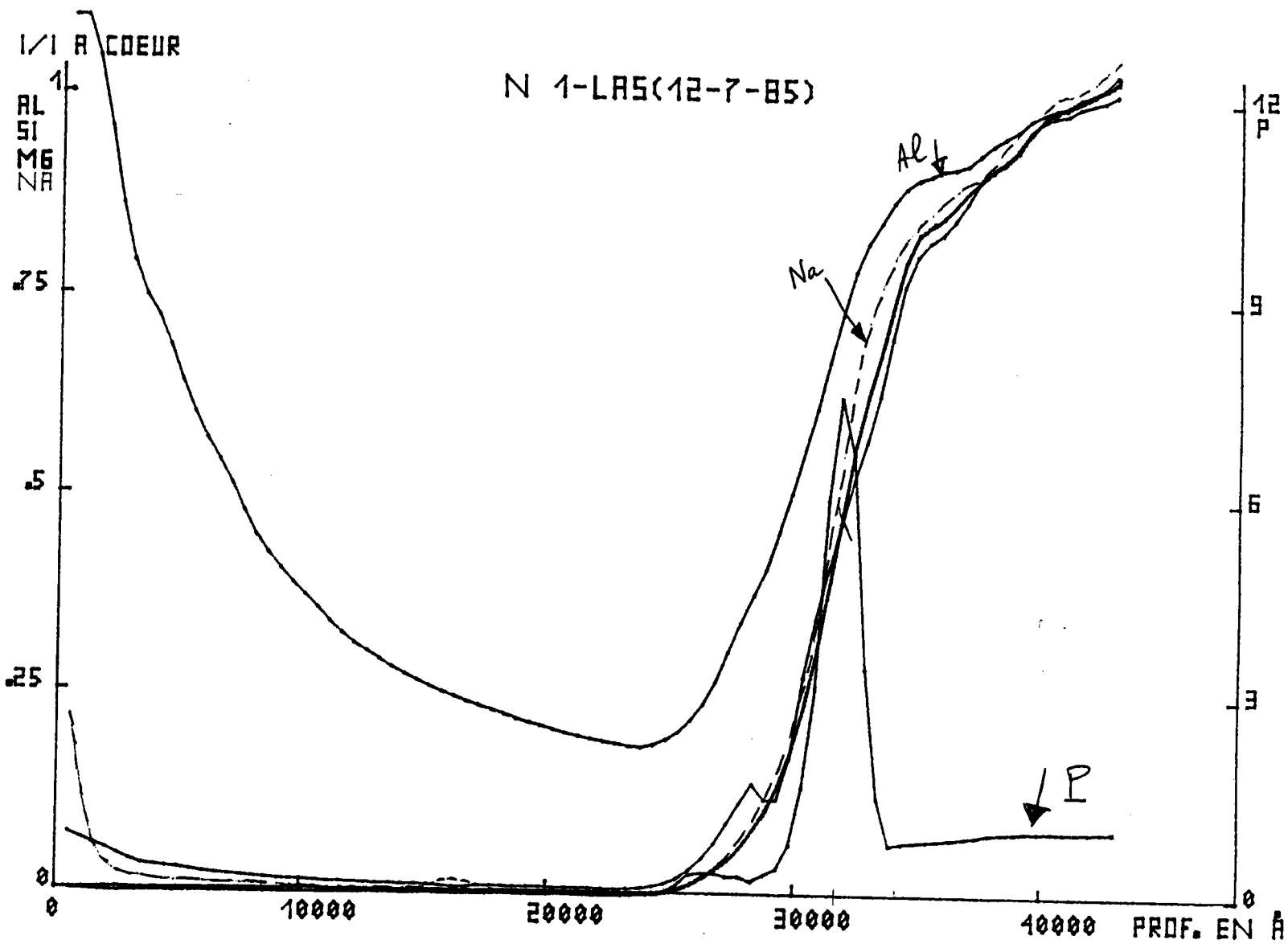
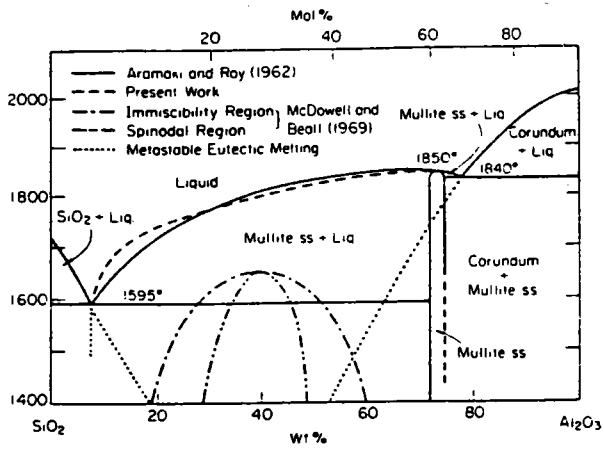


PLANCHE 101

Profils de concentration déterminé par SIMS.

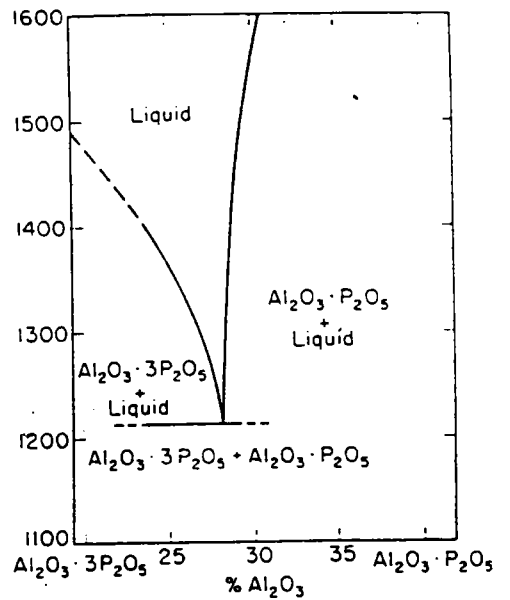
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**



—System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Revised phase diagram superimposed on earlier diagram proposed by Aramaki and Roy<sup>1</sup> with metastable immiscibility proposed by McDowell and Beall.<sup>2</sup> Metastable eutectic melting is also shown.

R. F. Davis and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [10] 525 (1972).

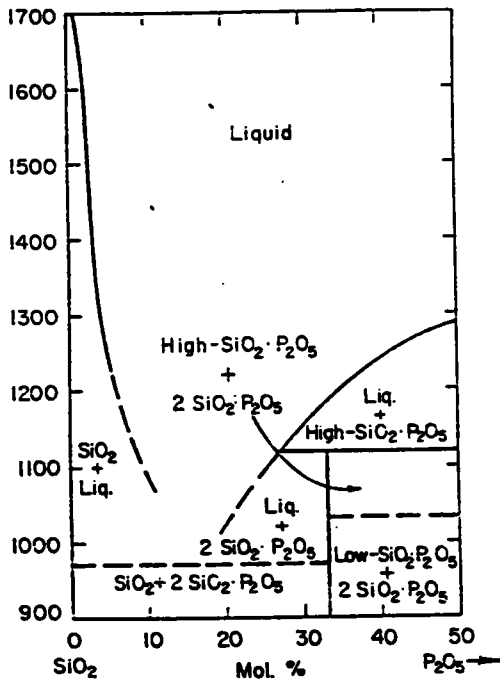
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**



—System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

P. E. Stone, E. P. Egan, Jr., and J. R. Lehr, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 [3] 92 (1956).

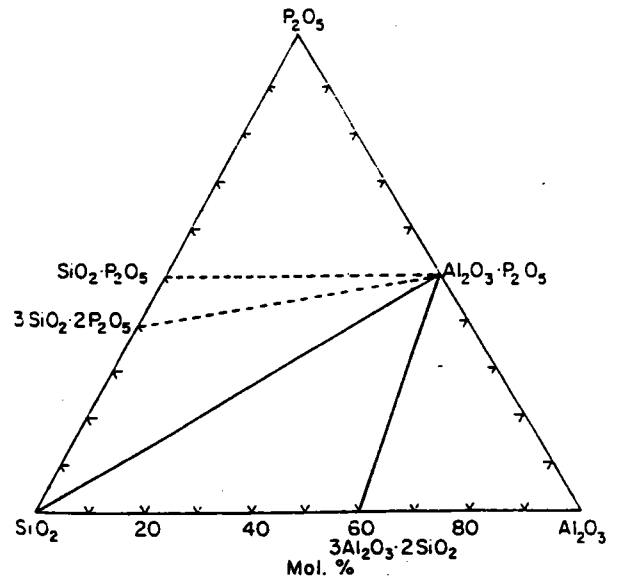
**SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**



—System SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

T. Y. Tien and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 [9] 424 (1962).

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**



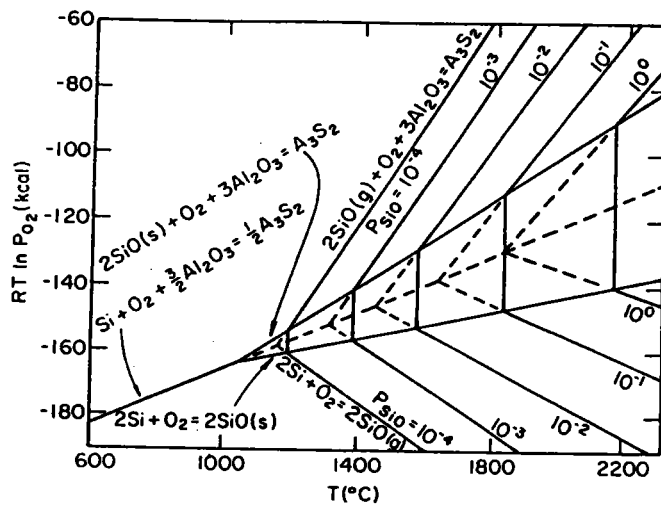
—System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; compatibility triangles at 800° to 1410°C for region less than 50 mol. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dotted lines indicate possible joins.

P. Robinson and E. R. McCartney, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 [11] 590 (1964).

**PLANCHE 102**

**Diagramme d'équilibres de phases.**

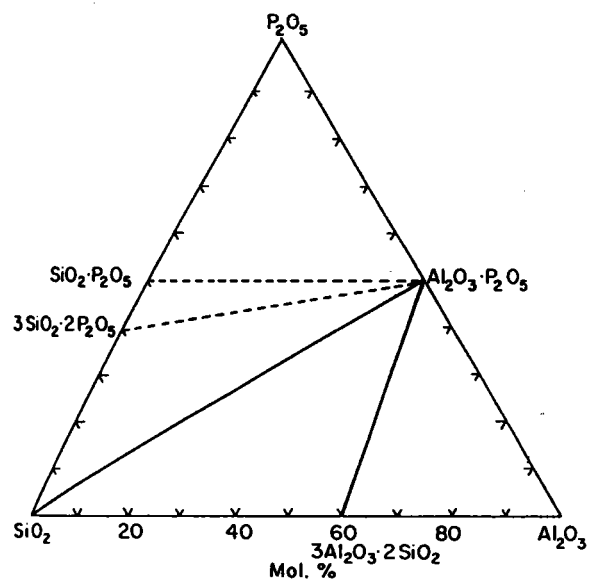
**Al-Si-O**



**PLANCHE 103**

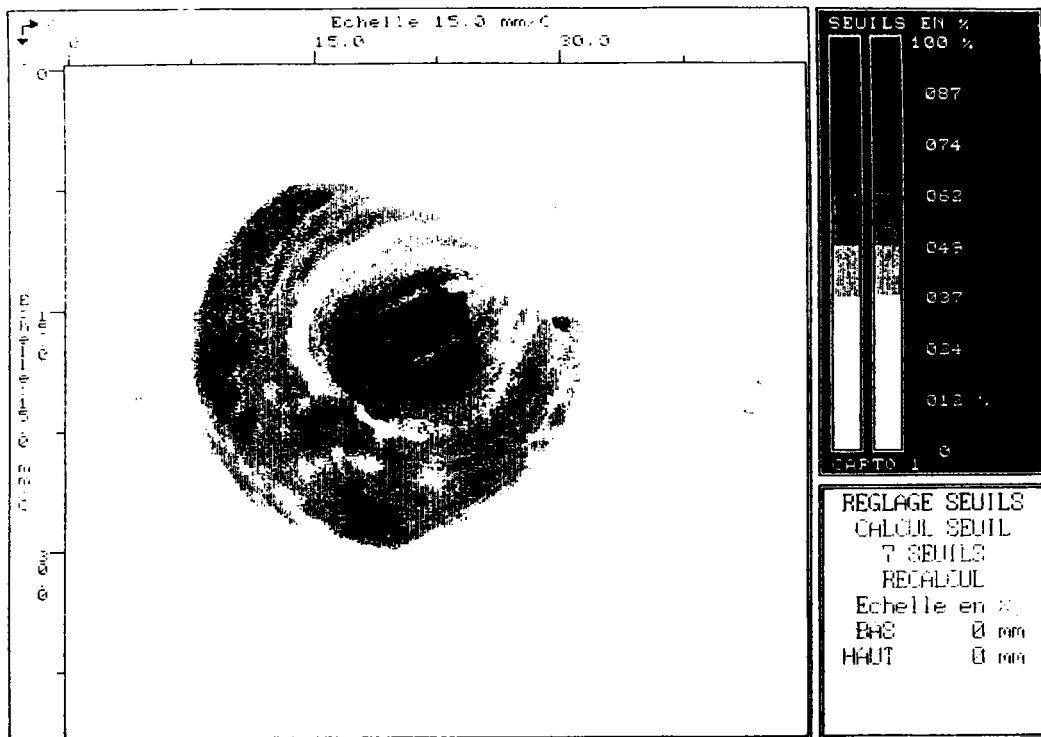
**Diagramme d'équilibre de phases.**

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$



## PLANCHE 104

Diagramme d'équilibre de phase.



AIDE F3-COUPES (C) curseur (Z) agn

MAXIMUM : 100% HE X = 42.95MM Y = 46.79MM

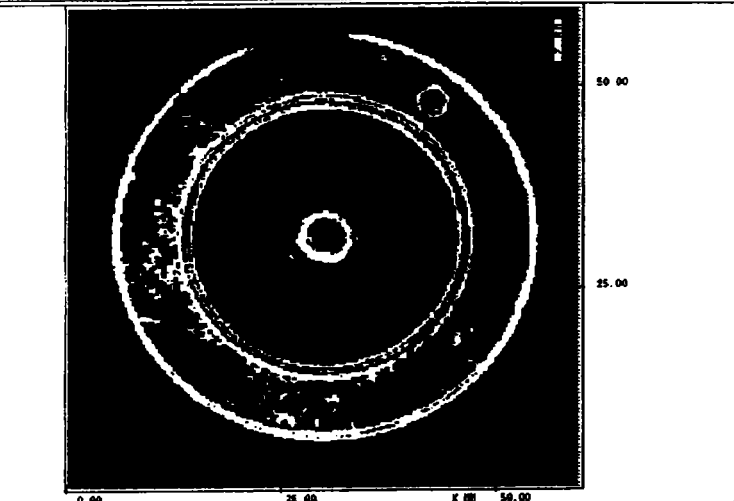
SEUILS: 24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -4.1

FICHER : : ESSA16

PHASE : 1

MODE : R

REFER. : MAXI



(S) -> REFERENCE-CURSEUR F1-AIDE F2-MAX F3-COUPES

MAXIMUM : 100% HE X = 41.73MM Y = 46.68MM

APP. CURS : 100% HE X = 41.73MM Y = 46.67MM

8 SEUILS: 24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -24.0 -9.2

FENETRE

F3-COIN H.P.

F3-COIN H.P.

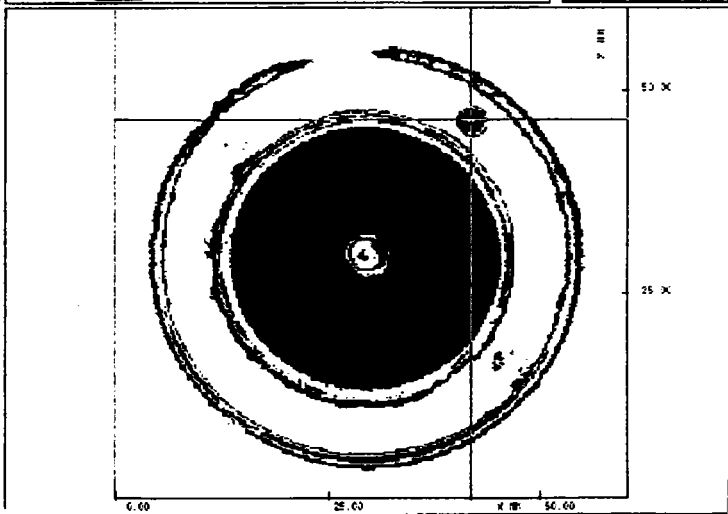


PLANCHE 105

Cartographie C - SCAN des défauts de liaisons céramique / métal réalisées par brasage réactif.

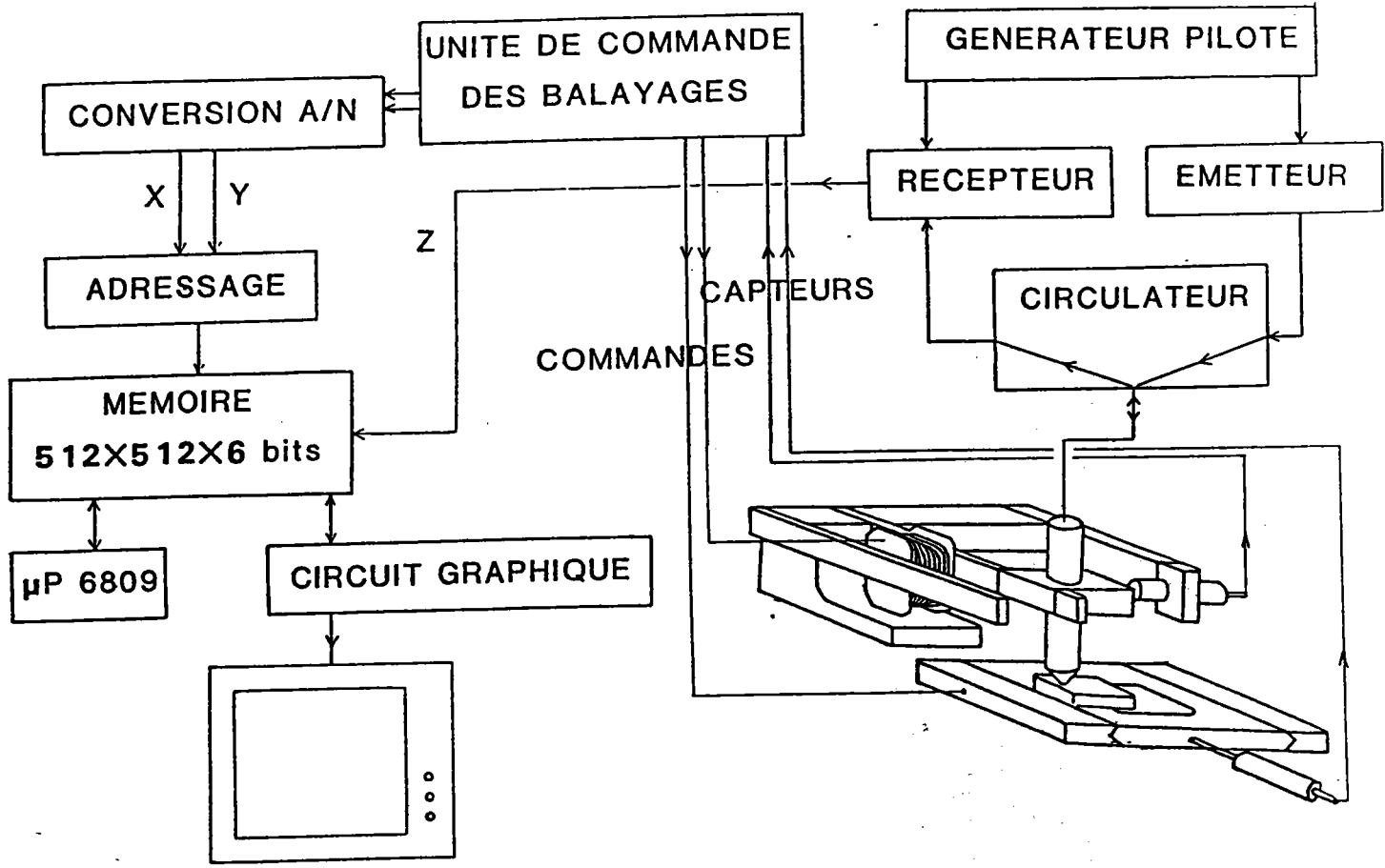
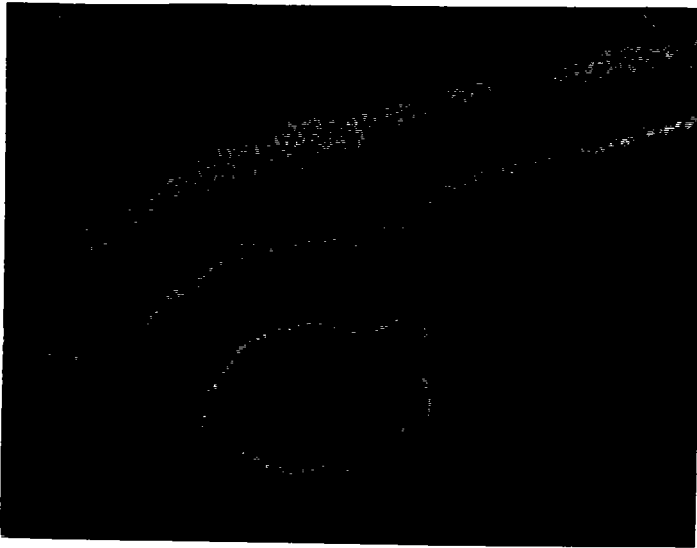


PLANCHE 106

Schéma de principe du microscope acoustique à balayage.

N° 195

G = 100



position  $x = 0$  ;  $y = 0$ .

Zone centrale du joint en aluminium déformé.

Zone d'adhésion saine.

Défaut initial situé sur la surface de la vitrocéramique.

N° 196

G = 100



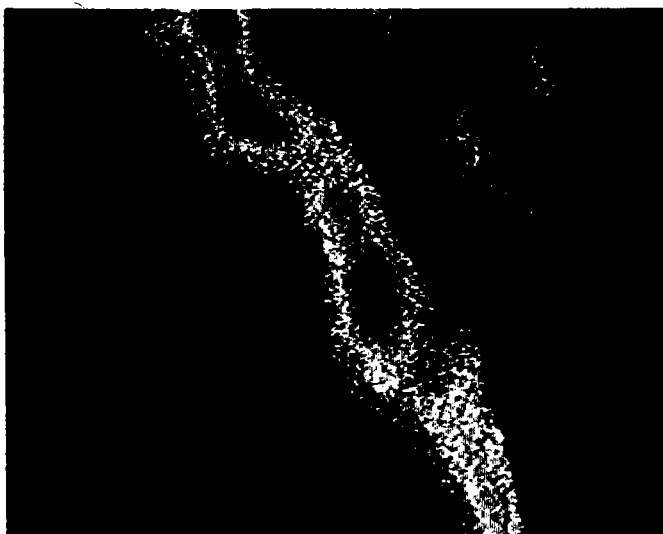
position  $x = - 1,6 \text{ mm}$  ;  $y = - 8,3 \text{ mm}$ .

Zone centrale du joint.

Zone d'adhésion saine.

N° 197

G = 100



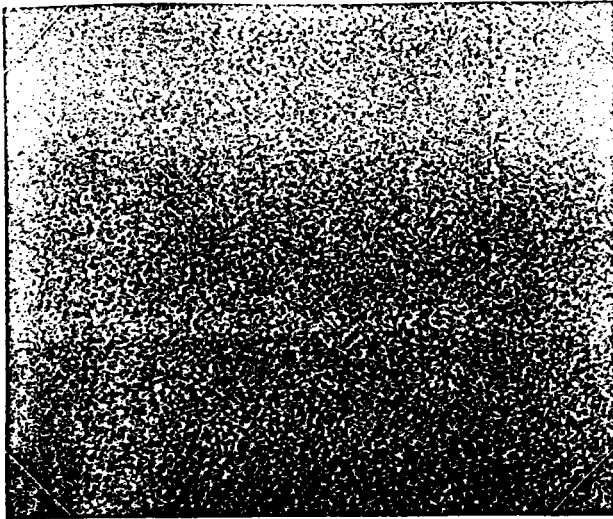
Position  $x = - 2,3 \text{ m}$  ;  $y = - 10,4 \text{ mm}$ .

Zone d'adhésion saine.

Zone centrale du joint.

## PLANCHE 107

Examens par microscopie acoustique à balayage  
de la liaison vitrocéramique / Al / Fe - Ni - Co.



Zone d'adhésion saine de la liaison.

### PLANCHE 108

Examens par microscopie acoustique à balayage de liaison vitrocéramique / Al.



## CHAPITRE VII

### CONCLUSIONS GENERALES.

## VII. CONCLUSIONS GENERALES.

L'adhésion entre une céramique et un alliage métallique peut être modélisée selon trois concepts :

- Aspects thermodynamiques et mécaniques pour lesquels il peut être démontré que l'énergie d'adhésion, entre les deux solides, est équivalente à l'énergie élastique nécessaire à la propagation d'une fissure à l'interface de la liaison céramique / métal.

- Aspects réactionnels :

- oxydo - réduction.
- réaction d'échange ou d'addition.
- liaison sur des défauts de structure de la céramique (chaînes pendantes, lacunes d'oxygène...).
- liaison sur les défauts de surfaces (marches, terrasse, défauts électroniques...).
- diffusion.
- évaporation - condensation.
- échanges électroniques.

- Aspects électriques :

pour lesquels les interactions électrostatiques à l'interface céramique / métal (ions / électrons, défauts chargés / électrons) permettent d'assimiler l'énergie d'adhésion à l'énergie nécessaire pour séparer deux plaques de condensateur. L'analyse du diagramme des niveaux d'énergie de l'interface céramique / métal montre que la continuité du solide au niveau de cette interface implique un recouvrement partiel des bandes d'énergie des matériaux (bande de conduction pour le substrat métallique, bande de valence pour la céramique). Dans ces conditions, la mouillabilité d'un métal liquide sur une céramique, donc l'énergie d'adhésion métal / céramique dépend de la largeur de la bande interdite de la céramique.

Plusieurs techniques permettent de réaliser l'assemblage entre une céramique et un alliage métallique.

- Les liaisons mécaniques (insertion à la coulée, frettage) qui sont utilisées dans des cas particuliers.

- Les méthodes de brasage qui sont les plus souvent utilisées industriellement, car elles peuvent permettre une bonne adaptation des paramètres de liaison aux conditions de fabrication en série. Elles sont utilisées dans l'industrie électronique particulièrement .

- Le soudage diffusion (par pressage uniaxial ou isostatique).

- Les liaisons réalisées à l'état solide par thermocompression (mises en oeuvre dans l'industrie électronique et pour la réalisation d'ensembles électro-optiques).

Nous avons choisi d'étudier les interactions mécaniques et physico-chimiques dans la zone de liaison céramo - métallique pour deux technologies :

- Le brasage sous vide réactif à cause de son développement industriel.
- La thermocompression du fait de la potentialité de cette technologie.

Ces deux méthodes d'assemblage nécessitent d'interposer un métal d'apport entre les deux surfaces à assembler. Il est alors indispensable de connaître les réactions expliquant l'adhésion au niveau de chacune des interfaces (métal / métal - métal / céramique).

La liaison par brasage est obtenue par fusion du métal d'apport, la thermocompression est réalisée en déformant plastiquement le métal d'apport à une température de  $0,5 - 0,9 T_F$  ( $T_F$  : température de fusion du métal d'apport).

La première étape de liaison dans le cas du brasage est liée à l'interaction électrostatique entre le métal d'apport liquide et les surfaces solides (substrat métallique, substrat céramique). Celle-ci conditionne la mouillabilité du métal d'apport à l'état liquide sur la surface des matériaux. Toutefois la nature des liaisons chimiques assurant la cohésion des alliages métalliques et des céramiques sont différentes (liaisons covalentes, ioniques, iono-covalentes pour les céramiques). La mouillabilité du métal d'apport liquide sur la surface de la céramique présente des difficultés en l'absence de réactions chimiques ou autres permettant de diminuer l'énergie superficielle de la surface de liaison en céramique.

Il existe des réactions différentes entre les deux interfaces formées par les couples métal d'apport / métal de base et métal d'apport / céramique. Nous avons mis en évidence la dissolution de l'interface du métal de base dans le métal d'apport pour certains couples réalisés en utilisant le métal d'apport réactif constitué par un alliage Ag - Cu - Ti (le titane étant l'élément réactif avec la céramique). Les couples concernés sont : Ti /  $ZrO_2$ , Ti / SiC, Ti /  $Si_3N_4$ ,  $Si_3N_4$  / acier,  $Si_3N_4$  / alliage cupro - aluminium, acier / zircone partiellement stabilisée ou totalement stabilisée.

La dissolution du métal de base peut être très importante en fonction de sa composition chimique et de celle du métal d'apport. Elle peut être à l'origine de la formation de composés fragiles (composés définis ou phases intermétalliques) et de la fissuration du joint brasé. Nous avons observé ce phénomène pour certains couples Ti ou Zr ou alliage zircaloy 2 / Ag - Cu - Ti / céramique.

Dans le cas des liaisons réalisées par thermocompression avec un métal d'apport en aluminium pour différents couples (vitrocéramique " zérodur " / alliages ferro - nickel,  $Si_3N_4$  / alliage d'aluminium 6061,  $Si_3N_4$ , SiC,  $ZrO_2$  / Ti, Zr

ou alliage zircaloy 2) nous montrons qu'il existe une adhésion primaire mécanique, que la contrainte de rupture et l'étanchéité à l'hélium de la liaison sont liées au rapport de déformation plastique du métal d'apport  $\frac{b}{h}$  ( $b$  : largeur du joint,  $h$  : épaisseur du joint). Celui-ci est lié à la température et à la contrainte de déformation plastique. Le rapport  $\frac{b}{h} \geq 15$  permet d'obtenir les caractéristiques de liaisons optimales. Une valeur du rapport  $\frac{b}{h} \leq 9$  ne permet pas d'atteindre une liaison présentant de bonnes caractéristiques d'adhésion. Ceci est dû à l'influence de la rugosité et aux défauts de planéité de la surface de liaison sur la formation mécanique du joint. La vitesse de déformation plastique est un paramètre important ( $10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'aluminium est une valeur expérimentale et précisée dans la littérature). En effet, la déformation plastique rapide du joint permet de rompre la couche d'oxyde présente sur la surface du métal d'apport, créant ainsi des sites actifs de métal pur pouvant réagir avec la surface de la céramique et du métal de base. Ceci est particulièrement vérifié pour les métaux d'apport dont les oxydes sont thermodynamiquement stables en fonction de la température, ce qui est le cas de l'aluminium. La contrainte de déformation plastique du métal d'apport à la température comprise entre  $0,5 - 0,9 T_F$  est faible pour les métaux ou alliages dont les oxydes sont instables thermodynamiquement en fonction de la température, ou en présence d'hydrogène. Elle est comprise entre 20 et 100 MPa pour le métal d'apport en aluminium en fonction de la géométrie initiale du joint (torique, circulaire à section hexagonale, carrée, rectangulaire...).

La nature, la profondeur de réaction à l'interface joint / métal de base, joint / céramique sont fonction de la nature des matériaux en présence, de la technologie utilisée (brasage réactif, brasage eutectique direct, thermocompression). Si l'interaction initiale électrostatique nécessaire à la mouillabilité du métal d'apport est un préalable à l'adhésion physique entre le métal d'apport et les matériaux de base, l'adhésion réactionnel est liée à la stabilité thermodynamique des produits formés lors de la réaction. Les techniques de microanalyse permettant de mettre en évidence le profil de concentration des éléments du métal d'apport dans les matériaux de base sont difficiles à exploiter au niveau de l'interface céramique / métal d'apport, les profondeurs de réaction étant très faibles (quelques milliers d'angstroems à  $1 - 2 \mu\text{m}$ ).

Pour des couples  $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Ti}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{acier}$  réalisés par brasage, nous avons déterminé un profil de concentration d'éléments issu du métal d'apport (Ti, Cu) à l'interface de la céramique sur une profondeur de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  (valeur qualitative) et d'argent, cuivre, titane à l'interface de l'acier. Il existe une dissolution importante du titane dans le métal d'apport qui s'explique par l'analyse des diagrammes d'équilibre de phases en fonction des conditions de brasage. Les réactions métal d'apport / métal de base peuvent perturber les réactions à l'interface céramique / métal d'apport à cause des ségrégations chimiques générées par les mécanismes de formation du joint brasé ou par des réactions se produisant entre certains éléments issus du métal de base et présentant une grande réactivité avec la céramique. Il peut exister parfois une

démixtion de phases dans la zone de cristallisation du joint brasé. Ces investigations ont été effectuées avec une microsonde à énergie dispersive (la céramique étant métallisée).

Dans le cas de la thermocompression, il peut se former des phases liquides en fonction des éléments en présence. Ces réactions sont prévisibles, en général, par les diagrammes thermodynamiques d'équilibre de phases. On distingue les liaisons réactives (liaisons avec formation de nouvelles phases ou de constituants), les liaisons non réactives (liaisons sans formation de phases nouvelles, de composés définis ou de constituants). Les liaisons formées par mécanisme non réactif ou pour lequel la profondeur de réaction est très faible affectent moins la céramique par rapport aux liaisons formées par mécanisme réactif.

Nous avons choisi d'analyser les interfaces Fe / Al et vitrocéramique / Al pour le couple vitrocéramique zérodur / Al / Fe - Ni - Co effectué par thermocompression. Des conditions de liaisons pour différentes durées de palier thermique, à la température et sous la contrainte de déformation plastique du joint, nous ont permis d'évaluer la cinétique de réaction et la nature du composé formé ( $x = k (t)^{1/2}$ ;  $k = 7,6 \mu\text{m} \cdot \text{H}^{-1}$ ) au niveau de l'interface Fe / Al. La couche essentiellement constituée du composé défini  $\text{Al}_3\text{Fe}$  est très fragile. Il est donc nécessaire de limiter au maximum la profondeur de celle-ci afin d'obtenir une liaison Al / Fe qui ne soit pas trop fragile. Les caractéristiques mécaniques de l'interface Al / Fe vont être affectées par la présence de ce composé. Le principal problème posé pour l'analyse du profil de concentration à l'interface vitrocéramique / Al est lié à la présence de charges électrostatiques, sur la surface de la vitrocéramique, générées par le bombardement de celle-ci par un faisceau d'électrons ou ions lors de la mise en oeuvre des techniques d'analyse de surface (spectrométrie AUGER, spectrométrie d'émission d'ions secondaires). Des investigations effectuées, à l'interface Al / vitrocéramique, par spectrométrie d'émission d'ions secondaires générés par le bombardement de la surface de la vitrocéramique avec des ions d'argon neutralisés  $\text{Ar}^0$ , ont permis de déterminer un profil de concentration en phosphore à l'interface joint Al / vitrocéramique sur une profondeur de 1500 à 2000 Å. Ces investigations sont insuffisantes pour permettre une modélisation réactionnelle pour ce couple. Toutefois, la vitrocéramique contenant du pentoxyde de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_5$  nous supposons qu'un composé du type Al -  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{P}_2\text{O}_5$  pourrait être formé. Il serait nécessaire d'analyser la morphologie et la structure des phases formées, à l'interface vitrocéramique - joint en aluminium par microscopie électronique à transmission et microdiffraction électronique afin d'essayer de modéliser les interactions au niveau de cette interface. La grande difficulté réside dans la préparation des lames minces (200 Å  $\approx$ ) nécessaires à cette investigation.

Le principal problème pouvant être rencontré pour l'obtention d'assemblages entre céramiques et alliages métalliques fiables, est lié essentiellement à la fragilité intrinsèque des céramiques ( $K_{IC}$  faible 4 - 10  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , pour la vitrocéramique  $K_{IC} = 0,7 - 1 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ), aux contraintes résiduelles engendrées par la contraction différentielle des matériaux et aux

mécanismes de fissuration sous contraintes qui peuvent en découler, à la corrosion de la surface de la céramique générée par la réaction du métal d'apport avec celle - ci.

Il est nécessaire de déterminer, le facteur d'intensité critique des contraintes de la céramique, la contrainte de rupture par analyse statistique de WEIBULL, la sensibilité à la fissuration lente et la probabilité de durée de vie de la céramique en fonction de A, N (loi de PARIS  $V = A KN$ ), le niveau de contraintes résiduelles  $\sigma_R$ ,  $K_{IC}$  et les paramètres de WEIBULL  $m$ ,  $\sigma_0$  pour un couple céramique / métal considéré.

Les investigations permettant d'établir pour la céramique, les courbes  $V = AKN$  et de prédiction de durée de vie par essai de double torsion peuvent être réalisées avant liaison. Il est impossible d'exploiter cette éprouvette pour un assemblage. D'autres éprouvettes peuvent être utilisées (flexion entaillée ou indentée, double compression à fissures symétriques - D.C.D.C.) pour déterminer le facteur d'intensité critique de contraintes des céramiques. La technique d'indentation permet aussi d'accéder à cette valeur. Nous montrons par cette méthode, que pour les couples céramique / alliage métallique étudiés, le facteur  $K_{IC}$  de la céramique diminue jusqu'à une profondeur pouvant atteindre 0,4 mm à partir de la surface de liaison. Celle - ci est plus faible pour les couples assemblés par thermocompression. Il semble que les résultats obtenus, pour les céramiques  $ZrO_2$  comportant uniquement le métal d'apport de brasage, confirment la fragilisation de cette céramique dans la zone de réaction. Ceci peut s'expliquer par la modification de composition chimique de la céramique (défaut de stoechiométrie), ou / et un changement de structure cristalline provoquant une variation de volume. Ce problème n'a pas été rencontré pour le même couple ( $ZrO_2 / Ti$  ou UA10N ou Zr) réalisé par thermocompression, la nature du métal d'apport étant différente et la profondeur de réaction faible. Le brasage réactif avec le métal d'apport (Ag - Cu - Ti) altère la céramique  $ZrO_2$  (stabilisée totalement ou partiellement avec MgO ou CaO ).

Il faut analyser avec prudence les résultats d'indentation, car ceux - ci sont délicats à effectuer et à interpréter à cause des nombreuses interactions possibles (fissures / fissures, fissures / défauts, zones de contraintes en compression induites par transformation de phase éventuelle). La méthodologie d'indentation doit être bien définie en fonction de la nature de la céramique (charge critique, état de surface de l'échantillon...). Toutefois, la comparaison de la longueur de fissuration mesurée sur une céramique avant et après liaison permet d'évaluer le niveau global macroscopique des contraintes résiduelles.

L'énergie élastique, liée aux contraintes résiduelles se dissipe en participant à la fissuration de la céramique. La différence de longueur de fissure observée sur la céramique avant et après liaison correspond à la différence de  $K_{IC}$  mesurée. L'énergie élastique attribuée aux contraintes résiduelles peut être reliée au  $\Delta K_{IC}$  donc aux contraintes résiduelles globales. Une étude critique de l'essai d'indentation devrait permettre une meilleure interprétation des résultats. Nous montrons par les différentes investigations réalisées que la fissuration des

céramiques ou vitrocéramiques (fissuration sous critique) est liée à la population de défauts de surface présents sur la céramique et à la réaction de celle-ci vis-à-vis de l'atmosphère environnante.

Les calculs numériques par éléments finis permettent d'évaluer la répartition et nature des contraintes résiduelles pour une géométrie, une configuration d'assemblage et un couple de matériaux de base et d'apport donnés. L'exploitation de la valeur absolue des contraintes est délicate dans la mesure ou il est nécessaire de connaître la loi de comportement exacte de tous les matériaux en fonction de la température, ce qui n'est pas toujours simple. De par ailleurs, le calcul ne prend pas en compte les évolutions de caractéristiques mécaniques ou d'état de contraintes résiduelles à des transformations de phases. Le niveau des contraintes résiduelles défini par le calcul, est aussi fonction de la loi de comportement mécanique imposée au système (élastique, élasto-plastique, viscoélastique, thermique). Toutefois, ces calculs peuvent être utilisés pour optimiser le choix des matériaux, la configuration des assemblages vis-à-vis de la distribution des contraintes résiduelles.

L'analyse des contraintes résiduelles d'un point de vue microscopique peut être analysée par diffraction de rayons X. Les contraintes macroscopiques peuvent être déterminées par extensométrie. Ces mesures sont délicates. En effet, certains paramètres comme l'anisotropie des matériaux, particulièrement des alliages métalliques, peuvent perturber la mesure (différence de propriétés élastique en fonction des directions cristallographiques et des orientations préférentielles). La texture des matériaux de base influence le comportement mécanique des assemblages et du coefficient de diffusion des éléments réactifs avec les matériaux de base.

L'étude de l'influence de la texture initiale des métaux de base sur la cinétique de réaction métal d'apport / métal de base, particulièrement pour les mécanismes de diffusion (différence du coefficient de diffusion en fonction des orientations cristallographiques préférentielles) et sur le comportement mécanique statique, dynamique, thermomécanique des assemblages doit être approfondi, ainsi que la texture du joint brasé issue de la solidification.

L'accommodation des matériaux vis-à-vis des contraintes résiduelles peut être réalisée en interposant entre le métal de base et la céramique des multicouches, constitués de matériaux présentant soit une loi de comportement mécanique élastique pour tout le domaine thermique du cycle d'assemblage, soit plastique et élasto-plastique pour certains domaines de températures appartenant à l'intervalle de températures du cycle thermique de liaison. Le but de ces multicouches étant de dissiper le maximum d'énergie élastique générée dans le système, lors du refroidissement, afin de limiter au maximum l'énergie pouvant être stockée dans la céramique et susceptible de participer à la propagation d'un défaut de surface ou de volume. Le cas idéal est représenté par un cisaillement infini de l'interface de liaison céramo-métallique, permettant de dissiper l'énergie élastique par cisaillement de l'interface de liaison.

Les multicouches peuvent être constitués par :

- Un matériau purement élastique, dans le domaine de température du cycle thermique de liaison, présentant un coefficient de dilatation, un module d'élasticité et un coefficient de POISSON proches des valeurs, de ces mêmes caractéristiques, de la céramique.

Un matériau présentant une loi de comportement purement plastique dans tout le domaine de températures de liaison. Dans ce cas, la plastification du matériau permet de dissiper l'énergie élastique générée par l'encastrement issu de la liaison et de la contraction différentielle des matériaux.

- Un matériau présentant une loi de comportement plastique pour un domaine de températures appartenant à l'intervalle de températures du cycle thermique de liaison, puis une loi de comportement élasto - plastique pour un domaine de température inférieur. Dans ce cas, dans tout le domaine de température pour lequel le matériau présente une loi de comportement mécanique plastique, l'énergie élastique du système peut être dissipée en participant à la plastification puis au fluage, éventuellement, en fonction de la nature et de la loi de comportement du matériau de compliance.

- Un empilement de matériau de nature différente présentant chacun, une des lois de comportement mécanique statique présentée.

Les matériaux multicouches peuvent se présenter sous une forme monolithique ou sous la forme de dépôts successifs réalisés selon différentes techniques (électrolytique, plasma, C. V. D., P. V. D., ...).

Les métaux d'apport réactifs avec les céramiques sont élaborés par fusion sous vide et corroyage (laminage ou colaminage) par des sociétés, soit d'origine américaine ou allemande. Ces techniques d'élaboration peuvent limiter le choix des alliages constituant les métaux d'apport au niveau de la composition chimique de ceux - ci, vis - à - vis de la réactivité des éléments contenus dans les métaux d'apport, avec la céramique. Il serait intéressant de déposer les alliages ou métaux purs et éléments d'addition formant les métaux d'apport (plasma, électrochimie, laser, ...). Ceci permettrait une plus grande disponibilité dans le choix des éléments réactifs et des métaux d'apport en fonction des conditions de sollicitations fonctionnelles des assemblages.

Les résultats obtenus et la définition de la fiabilité d'un assemblage impose de mettre en œuvre des contrôles non destructifs des assemblages et de la céramique (avant et après liaison).

Différentes méthodes sont envisageables en fonction de la nature des matériaux de base et d'apport, de la géométrie de l'ensemble. On distingue les principales techniques.



- Le ressuage fluorescent (détection des défauts de surface).
- La radiographie X.
- Le contrôle par ultrasons focalisés en immersion.
- La microscopie acoustique à balayage.
- Le contrôle de l'étanchéité.
- Thermographie.
- Tomographie compton.
- Neutronographie.

Les principaux défauts pouvant être mis en évidence sont :

- Défauts de surface de la céramique (porosités ouvertes, fissures plates, écaillage).

- Défauts de volume de la céramique (porosités, inclusions, fissures).

- Défauts d'assemblages (fissures cohésives dans la céramique, fissure dans le joint de liaison brasé ou thermocompressé). Les défauts possibles dans le joint brasé sont multiples (défauts de mouillage aux interfaces de liaison, retassures et soufflures dans la zone de cristallisation du joint brasé, fissure adhésive d'interface de liaison, fissure dans le joint brasé initiée dans la zone de réaction matériau de base / joint brasé ou dans la zone de cristallisation du joint brasé). Pour les joints thermocompressés, les principaux défauts sont du type fissure du joint, manque de contact physique, fissuration de la céramique.

Les investigations par microscopie acoustique à balayage semblent bien adaptées au contrôle des liaisons réalisées par thermocompression.

Bien que les problèmes posés par la liaison entre une céramique et un alliage métallique présentent une similitude quelle que soit la technique mise en oeuvre, il sera nécessaire de considérer chaque couple de matériaux en fonction de la méthode d'assemblage et des conditions de liaison.

Nous proposons un synoptique permettant d'évaluer la compatibilité d'assemblage d'un couple céramo - métallique et sa fiabilité fonctionnelle par rapport aux conditions de sollicitations.

- Analyse de la structure et optimisation du choix des matériaux, de la géométrie et de la configuration de l'assemblage par calcul numérique.
- Caractérisation mécanique de la céramique ( $\sigma_B$ ,  $m$ ,  $\sigma_0$ ,  $K_{IC}$ , sensibilité à la fissuration lente).
- Contrôles non destructifs de la céramique.
- Contrôle du substrat métallique (état métallurgique, caractéristiques mécaniques, propriétés physiques du type  $\bar{\alpha}$ , composition chimique).

- Contrôle du métal d'apport.

Analyse de la mouillabilité des métaux d'apport sur les matériaux de base, ou réactivité selon la technique d'assemblage utilisée.

- Réalisation des liaisons.
- Contrôles non destructifs des assemblages.
- Caractérisation mécanique des liaisons.
- Analyses physico - chimiques des interfaces de liaisons.  
Interprétation par rapport à la durée de vie des assemblages.
- Analyse des contraintes résiduelles.
- Analyse et prévisions de durée de vie des assemblages.
- Essais fonctionnels.

L'analyse expérimentale des paramètres d'influence peut être réalisée selon les méthodes des plans d'expérience (carré latin, factorielle, logarithmique). Ceci présente l'intérêt d'évaluer les interactions et l'importance de l'influence des paramètres expérimentaux d'un point de vue statistique avec un nombre réduit d'éprouvette.

Ce sont les essais fonctionnels qui qualifieront la qualité de la liaison, mais toutes les investigations antérieures permettront de mieux appréhender les paramètres de fiabilité des assemblages en fonction des conditions de sollicitations.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

1. MAUGIS D.  
Aspects mécaniques de l'adhésion.  
5<sup>ème</sup> école d'été Méditerranéenne - PISA 1983 - p. 299
2. MAUGIS D.  
Mécanismes physiques de l'adhésion des solides.  
Le vide - janv./fév./mars 1977 - n° 186 - pp. 1-19
3. MAUGIS D.  
Microscopic aspects of adhesion and lubrication.  
Editeur J. M. GEORGES - Adherence of Solids - 1982 - pp. 221-252
4. MAUGIS - BARQUINS  
J. Physique - Appl. Phys. - 1978 - n° 11
5. BARQUINS - MAUGIS  
J. Mec. - Théor. Appl. - 1982 - n° 1 - p. 331
6. KENDALL  
J. Phys. - Appl. Phys. - 1975 - n° 8 - p. 1149
7. JOHNSON  
In the Mechanics of the contact between deformable bodies.  
Editeur de PATER et KALKER DELFT UNIVERSITY PRESS -  
1975 - pp. 26-40
8. FULLER - TABOR  
Proc. Roy. Soc. - A - 1975 - pp. 327-345
9. LASCAR G.  
Liaison vitrocéramique - vitrocéramique par technique d'adhérence  
moléculaire et soudure par transformation de phase.  
L'Industrie Céramique - fév. 1986 - n° 802 - pp. 115-118
10. HOLT, SMITH, GUSSENHOVEN  
Research on optical contact bonding.  
Device Development Corporation - Final Report - 5 mai 1963
11. BARBER  
A theoretical study of optical contact of vitreous silica.  
NASA Report - 21 avril 1972

12. HILL R.  
The mathematical theory of plasticity.  
CLARENDON - 1950
13. TABOR D.  
The Hardness of metals.  
CLARENTON PRESS - 1951
14. GILMAN J.J.  
In the science and hardness testing and its research application.  
ASM - 1973 - pp. 51-74
15. JOHNSON K.L.  
Journal Mechanical Physics Solids - 1970 - n° 18 - p. 115
16. MAUGIS D. , DESALAS, ANDARELLI G., HEURTEL A., COURTEL R  
ASLE Trans. - ASLE / ASME Lubrification - Conf. BOSTON - oct. 1976
17. ANDERSON O.L.  
Wear - 1960 - n° 3 - p. 253
18. CONRAD H., RICE L.  
Metal. Trans. Int. - 1970 - p. 3019
19. MILNER D.R., ROWE G.W.  
Metallurgical Rev. - 1962 - n° 7 - pp. 433-480
20. TYLECOTE R.F.  
The solid phase welding of metals.  
EDW. ARNOLD LONDRES - 1968
21. GILBREATH W.P.  
In adhesion or cod welding of materials in space environments.  
ASTM, STP - 1967 - n° 431 - pp. 128-148
22. BOWDEN F.P., ROWE G.W.  
Proc. Roy. Soc. A. - 1956 - n° 233 - p. 429
23. BUCKLEY D.H.  
A LEED - Study of the adhesion of gold to copper aluminium alloys.  
NASA - TND - août 1969 - n° 5 - p. 351
24. BUCKLEY D.H.  
J. Adhesion Int. - 1969 - p. 264
25. GITTINS A., SELLARS C.M.  
Met. Sci. J. - 1972 - n° 6 - p. 118

26. LE FLUAGE DES METAUX.  
Collection IRSID - OTUA - Edition 1980
27. GITTUS J.  
Creep viscoelasticity and creep fracture in solid.  
Applied Science Publishers L. T. D. - 1975 - pp. 134-146.
28. POIRIER J.P.  
Plasticité à haute température des solides cristallins.  
Edit. EYROLLES - pp. 96-98
29. DE GENNES P.G.  
Adhésion, une liste de questions. Adsorption et adhésion .  
5 ème Ecole d'été méditerranéenne - PISA - Les Editions de Physique -  
FRANCE - 1983 - pp. 1-10
30. ASHBY M.F.  
Acta - Met. - 1974 - n° 22 - p. 275
31. BEKAERT S.A.  
Voile de fibres métalliques fritté et méthode de fabrication de ce voile.  
Brevet n° 7612449 - 30 avril 1980
32. BOUZEL H.P.  
In structure and properties of metal surfaces.  
Ed. SHIMODAIVA MARUZEN, TOKYO - 1973 - pp. 248-328
33. PERDEREAU J., RHEAD G.E.  
Surface Sci - 1967 - n° 7 - p. 175
34. DELAMARE F.  
Scripta Met. - 1974 - n° 8 - p. 991
35. HENRION J., RHEAD G.E.  
In diffusion processes.  
GORDON AND BREACH - 1970 - p. 381
36. DELAMARE F., RHEAD G.E.  
Surface Sci. - 1971 - n° 28 - p. 267
37. BIBERIAN J.P., RHEAD G.E.  
Compt. Rend. Ac. Sci - 1975 - n° 280 - p. 489
38. ROUX H., PIQUET A. , UZAN R. , DRECHSLER M.  
Surface Sci. - 1976 - n° 59 - p. 97
39. GERMAN R.M., MUNIR Z.A.  
Met. Trans. - 1976 - n° 7 A - p. 1873

40. JOHNSON D. L.  
New method of obtaining volume, grain boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data.  
J. Appl. Phys. - 1969 - vol. 40 - n° 1
41. DERBY B., WALLACH E.R.  
Diffusion bonds in iron a low - alloy steel.  
J. of M. Sci. - 1984 - n° 19 - pp. 3149-3158
42. DERBY B., WALLACH E.R.  
Diffusion bonds in copper.
43. HUET M., HOURCADE M., HOCHEID B.  
Soudage diffusion Zircaloy 4 / Acier Z2CN 18 - 10 avec interposition de métaux intermédiaires.  
Mémoires et Etudes Scientifiques - juin 1988 - pp. 313-325
44. VEYRAC M., HOURCADE M., HOCHEID B.  
Réalisation de jonction Zr - Ta par soudage diffusion.  
Influence des paramètres température, temps, pression, rugosité et optimisation des conditions de soudage.  
Mémoires et Etudes Scientifiques - mars 1986 - pp. 137-147
45. SCHWARTZ M.  
Modern metal joining techniques.  
WILEY INTERSCIENCE A DIVISION OF JOHN WILEY AND SONS - NEW- YORK - Diffusion Welding - chap. 9 - pp. 370-472
46. DOLGOVS Y.U., SIDOKHINE F.Y. U.  
La formation du joint brasé.  
Publications de la Soudure Autogène - 32 bd de la Chapelle - 75018 - PARIS - p. 24.
47. KANETKAR C.S., KACAR A.S., STEFANESCU D.M.  
The wetting characteristics and surface - Tension of some Ni based alloys on yttria, hafnia, alumina and zirconia substrates.  
Metallurgical Transactions A. - july 1988 - vol. 19 A - pp. 1833-1839
48. NAKA M., OKAMOTO I.  
Wetting of silicon nitride by copper titanium or copper zirconium alloys.  
Transactions of J.W.R.I. - 1985 - vol. 14 - n° 1 - pp. 29-34
49. ZISMAN W.  
In " Contact angle, wetability and adhesion ".  
Edition F.M. FOWKES, Advances in chemistry series - American Chemical Society, WASHINGTON D.C. - 1964 - n° 43 - p. 1

50. **MODERN METAL JOINING TECHNIQUES.**  
WILEY - Interscience a division of JOHN WILEY and SONS -  
NEW-YORK - Vacuum Brazing - chap. 8 - p. 285
51. **LEGER L.**  
Mouillage et diffusion.  
Annales de Chimie - 1987 - pp. 175-184
52. **BENARD J., MICHEL A., PHILIBERT J., TALBOT J.**  
Métallurgie générale - Maîtrise ès sciences. - Certificat de métallurgie -  
MASSON Editeurs.
53. **SCHWARTZ M.M.**  
Interpretive report on the mechanical properties of brazed joints.  
W.R.C. Bulletin - n° 340 - p. 1-55
54. **LESGOURGUES J.**  
Brasage, brasage diffusion et soudage diffusion du titane et de ses alliages.  
L'Aéronautique et l'Astronautique - 1981 - n° 87-2 - pp. 69-78
55. **LASCAR G.**  
Brasage sous vide des alliages d'aluminium.  
Recueil des communications - 4 ème JNS - pp. 43-51
56. **LASCAR G.**  
Assemblage entre céramiques et alliages métalliques par brasage sous vide  
et thermocompression.  
Recueil des Communications - 4 ème JNS - pp. 132-141
57. **KUCHER T.L.**  
Le problème de la diffusion dans un solide en voie de volatilisation.  
Fisika Tviordovo tela - 1961 - n° 2
58. **TOSHIO E., KENJI I., HIROYUKI F.**  
Effects of ultrasonic vibration on diffusion welding of aluminium.  
Transactions of J.W.R.I. - 1986 - vol. 15 - n° 2 - pp. 117-124
59. **BIENVENU Y., JEANDIN M., MASSART T.**  
Métallurgie du soudage par diffusion.  
Annales de Chimie Française - 1987 - n° 12 - pp. 237-246  
29 ème Colloque de Métallurgie - juin 1986  
Métallurgie et physico-chimie de l'assemblage des matériaux  
INSTN SACLAY - pp. 77-86
60. **SHORSHOROV M. K., KARAKOSOV E.S.**  
The kinetics of joint formation during the solid state welding of metals.  
The Welding Institute Proceeding of the conference - Session V - Part A -  
Paper 29 - 1970 - pp. 208-215

61. **BOULANGER F.**  
Le soudage diffusion sous vide.  
Mémoire du Conservatoire National des Arts et Métiers de PARIS.
62. Norme Française E05 - 015
63. Norme Française E05 - 016
64. Norme Française E05 - 017
65. Norme Française E05 - 018
66. Norme DIN 3140
67. **GUENTHER K.H.**  
Influence of the substrate surface on the performance of optical coatings.  
Communication Balzers AG, FL - 9496 - Balzers LIECHTENSTEIN
68. **GUENTHER K.H., WIENER P.G.**  
Surface roughness assessment of ultrasmooth laser mirrors and substrates.  
Communication Balzers AG, FL - 9496 - Balzers LIECHTENSTEIN
69. **HOURCADE M.**  
Le soudage diffusion à l' état solide.  
Recueil des Publications - 4 ème Journée Nationale du Soudage -  
Assemblage des métaux non ferreux et des matériaux non métalliques -  
14-16 mars 1989 - pp. 239-251
70. **OSAMU O., TANUMA K., YOSHIHARA K.**  
Behavior of oxide film on void surface in diffusion welded joints.  
Transactions of National Research Institute for Metals -  
1987 - vol. 29 - n°3 - pp. 6-13
71. **BAKER , MOORE**  
Strength of solid state diffusion bonded joints between stainless steel  
(304L) and Ti - 6Al - 4V (IMI 318) and between Ti- 4Al - 4Mo - 2Sn -  
0,5Si (IMI 550) alloy bars.  
Materials and structures Dept. at the Royal Aircraft Establishment -  
FARNBOROUGH, UK - pp. 87-94
72. **ZHUANG H., CHEN J., LUGSCHEIDER E.**  
Wide gap - brazing of stainless steel with nickel base - brazing alloys.  
Welding in the World - 1986 - vol. 24 - n° 9/10 - pp. 200-208
73. **CHEKUNOV I.P., LIAKIN V.N.**  
Production of powder brazing alloys  
Welding Production - août 1986 - pp. 24-25



96. CHAKLADER A.C.D., GILL W.W., MEHROTTA S.P.  
 Predictive model for interfacial phenomena between molten metals and sapphire in varying oxygen partial pressures.  
 Surfaces and interfaces in ceramic and ceramic-metal systems.  
 Materials Science Research - vol. 14 - pp. 421-432
97. BARSOUM M. W., OWNBY DARRELL P.  
 The effect of oxygen partial pressure on the wetting of SiC, AlN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Si and a method for calculating the surface energies involved.  
 Surfaces and interfaces in ceramic and ceramic-metal systems.  
 Materials Science Research - Vol. 14 - pp. 457-466
98. BETON G.R.  
 Metallurgie Transaction - 1976 - n° 7B - p. 35
99. TIRLOCQ J., DRAMAIS R.  
 Tenue des produits réfractaires façonnés à base de SiC en métallurgie ferreuse et non ferreuse.  
 Journées sur la corrosion des matériaux réfractaires et céramiques par les métaux et les phases condensées liquides - Faculté des Sciences de l'Université de NANCY - 21-22 juin 1988 - pp. 158-169
100. BELAIR P., DESMAISON J., GRAS J. M., TERNON F.  
 Etude de la résistance à l'oxydation et à la corrosion dans l'aluminium fondu et dans la chaux des produits en nitrure de silicium.  
 Journées sur la corrosion des matériaux réfractaires et céramiques par les métaux et les phases condensées liquides - Faculté des Sciences de l'Université de NANCY - 21-22 juin 1988 - pp. 170-174
101. KLOMP J.T.  
 Solid - State bonding of metals to ceramics.  
 pp. 501-521
102. DUBININ E.L., GUSHCHIN S.G., TIMOFIEV A.L., UZBERG L.V.  
 Soviet non - ferrous metal research.  
 1976 - n° 5 - p. 151
103. DONALD Mc J.E., EBERHART J.G.  
 Trans. of the Metal Soc. of AIME - 1965 - n° 233 - pp. 512-517
104. ARATA Y., OLIMORI A., WLOSINSKI K., SANO S.  
 Solid state reaction bonding of alumina to Cu - 4 Ti alloy.  
 Transactions of JWRI - 1988 - vol. 17 - n° 2 - pp. 73-79
105. WROSINKSI  
 Research in the field of metal/ non metal welding.  
 Welding International - 1989 - n° 4 - pp. 295-300

106. SANDER W., MIELTE S.  
Procédé pour relier une pièce rapportée en un matériau céramique et susceptible de s'encaster dans une pièce coulée en matériau métallique léger pour des moteurs à combustion interne.  
Demande de brevet national n° 8313088
107. TIMOSHENKO S.P.  
Résistance des matériaux - tome II - pp. 217-220
108. ODAWARA O., IKEUCHI J.  
Study on composite materials with a centrifugal - thermic process.  
J. Japan Inst. Metals - 1981 - vol. 45 - n° 3 - pp. 316- 321
109. PATTEE H.E.  
Joining ceramics to metals and other materials.  
W.R.C. - nov. 1972 - Bulletin n° 178 - pp. 19-42
110. TWENTYMAN M.E., HAMCOCK P.  
High temperature metallizing of alumina.  
Surfaces and interfaces in ceramic and ceramic - metal systems.  
Materials Science Research - vol.14 - pp. 535-545
111. KLOMP J.T.  
Interfacial reactions between metals and oxides during sealing.  
Ceramic Bulletin - 1980 - vol. 59 - n° 8 - pp. 794-802
112. WASHBURN E.W.  
Phys. Rev. - 1921 - n°17 - p. 273
113. WLOSINSKI W.  
Fügen von Keramik, Glas und Metall.  
2. Internationales Kolloquium - BAD NAUHEIM -  
27-29 März 1985 - pp. 22-36
114. REY M.C., KRAMER D.P., HENDERSON W.R., ABNEY L.O.  
Dew point / temperature curves for selected metal / metal oxide systems in hydrogen atmospheres.  
Welding Research Supplement - mai 1984 - pp. 162-166
115. LASCAR G.  
Comparaison des liaisons céramo - métalliques réalisées par brasage ou à l'état solide.  
Matériaux Mécanique Electricité - juin-juil. 1987 - n° 421 - pp. 7-13
116. MICHALOWSKY L., POPP U., GESEMAN R., SPINDLER J.  
Ceramic - metal joining.  
Conference Joining Ceramics, Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
1989 - pp. 377-383

74. RABINKIN A., POUNDS S.  
Effects of load on brazing with metglas MBF 2005 filler metal.  
Welding Journal - mai 1988 - pp. 33-45
75. JOHNSON R., BSc, PhD, CEng, MIM, Weld I  
High temperature nickel braze filler metals.  
High technology joining - BABS -  
5<sup>th</sup> International Conference - paper n°8 - pp. 8-10
76. LEVY C.  
Brasage sous flux d'alliages d'aluminium.  
Mémoire d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers de  
PARIS
77. BARTHELEMY E.  
Brasage sous vide de composant hyperfréquence en alliage d'aluminium.  
Mémoire d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers de  
PARIS
78. JACQUOT P., BARES J., COLL B.  
Brasage sous vide d'alliages d'aluminium.  
Recueil Assemblage des Métaux Non Ferreux - 4<sup>ème</sup> Journée Nationale  
du Soudage - 1989 - pp. 31-41
79. BARES J.  
Four pour le brasage sous vide d'un métal tel que l'aluminium ou les  
alliages d'aluminium.  
Brevet d'invention numéro national 8614637 - 22 oct.1986
80. HERENGUEL J.  
Métallurgie spéciale - Tome III - Le zirconium et ses alliages.  
Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires - 1962 - p. 52
81. DE SY A., VIDTS J.  
Traité de métallurgie structurale théorique et appliquée.  
DUNOD - 1968 - p. 214
82. KITTEL C.  
Introduction à la physique de l'état solide.  
Structure cristalline - pp. 33-35
83. ADDA Y., DUPOUY J.M., PHILIBERT J., QUERE Y.  
Eléments de métallurgie physique.  
Physique du métal - tome II - chap. 9 - pp. 283-288
84. DE BRUIN H.J., VAN DER POORTEN H.  
Contacts et soudures métaux - céramiques.  
Silicates Industriels - 1981 - n° 10 - pp. 201-215

85. **MUNIR Z.A.**  
 The nature and role of surface charged in ceramics. Surfaces and interfaces in ceramic and ceramic - metal systems.  
 Materials Science Research - vol. 14 - pp. 23-33
86. **WEYL W.A.**  
 Structures and properties of solids surfaces.  
 Ed. R. GOMER et C.S. SMITH, Univ. CHICAGO PRESS - 1953
87. **STONEHAM A.M.**  
 Systematics of metal - insulator interfacial energies : a rule for wetting and strong catalyst - support interactions.  
 Applications of Surface Science - 1982 /83 - n° 14 - p.249
88. **STONEHAM A.M., TASKER P.W.**  
 The theory of ceramic surfaces.  
 Surface and near surface chemistry of oxyde materials - pp. 1-22 -  
 Materials Science Monographs, 47 - ELSEVIER
89. **HONDROS E.D.**  
 Interfaces conference MELBOURNE - The Australian Institute of Metals and Butter worths SYDNEY - Ed. RC GRIFKINS - 1969 - pp. 77-100
90. **MURR L.E.**  
 Interfacial energetics in metal - metal, metal - ceramic, metal - semiconductor, and related solid - solid and liquid - solid systems.  
 Surfaces and interfaces in ceramic and ceramic - metal systems.  
 Materials Science Research - vol. 14 - pp. 107-119
91. **COURBIERE M.**  
 Etude des liaisons céramique - métal.  
 - Application au couple cuivre - alumine.  
 Thèse doctorat en Sciences des Matériaux - EC.L - 3 oct. 1986
92. **DE BRUIN H.J., VAN DER POORTEN H.**  
 Contacts et soudures métaux céramiques.  
 Silicates Industriels - 1981 - n° 10 - pp. 201-215
93. **NICHOLAS M., FORGAN R.R.D., POOLE D.M.**  
 Journal Material Sciences - 1968 - n° 13 - pp. 9-14
94. **FRIEDEL J.**  
 Surfaces propres. - Surfaces pratiques.  
 Annales de Chimie - 1986 - n° 11 - pp. 5-14
95. **PERRAILLON B.**  
 Diffusion et ségrégation à la surface des métaux.  
 Annales de Chimie - 1986 - n° 11 - pp. 15-27

117. PAN YU-BAI, JIANG DUNG LIANG  
Metallization and joining of silicon carbide ceramic.  
Conference Joining Ceramics Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
1989 - pp. 369-376
118. LASCAR G.  
Liaisons métallo - céramiques - Etude des liaisons entre une  
vitrocéramique et un alliage ferro-nickel réalisées à l'état solide.  
Soudage et Techniques Connexes - janv.-fév. 1987 - pp. 1-12
119. HOCHULI U., HALDEMANN  
Indium sealing techniques.  
The Review of Scientific Instruments -  
août 1972 - vol. 43 - n° 8 - pp. 1088-1089
120. WOLLEY M.J.  
Procédé de réalisation d'un joint hermétique pour gyroscope à laser, joint  
réalisé et gyroscope ainsi équipé.  
Demande de brevet d'invention n° 8205112 - 25 mars 1982 -  
Société SPERRY
121. PIECH S., WOSINSKI W.  
Intensification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffusion bonding using TiH<sub>2</sub> powder interlayer.  
Conference Joining Ceramic, Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
1989 - pp. 115-122
122. SUGANUMA K., OKAMOTO T., KOISUMI M., FUJITA T., NIIHARA K  
Joining of silicon nitride with metallic interlayers.  
High Technology Joining.  
5<sup>ème</sup> Conférence Internationale - 3-5 nov. 1987 - pp. 10/1-10/8
123. MIZUHARA H.  
Vacuum brazing ceramics to metals.  
Advanced Materials et Processes in Metal Progress - fév. 1987 - pp. 53-55
124. MIZUHARA H., MAILLY K.  
Ceramic - to - metal joining with active brazing filler metal.  
Welding Journal - oct. 1985 - pp. 27-32
125. NAKA M., HIRONO Y., OKAMOTO J.  
Joining of alumina / alumina using Al - Cu filler metal and its application to  
joining of alumina / aluminium.  
Transactions of JWRI - 1987 - vol.16 - n° 2 - pp. 81-87
126. KAPOOR R.  
Brazing alloys for ceramic to metal joining.  
Master of Science in Metallurgy - MASSACHUSETTS Institute of  
Technology - juin 1987

127. IWAMOTO N., UMESAKI N., KAMAI M.  
 Reaction and compatibility of molten filler alloys with superalloys and silicon nitride.  
 High Technology Joining -  
 5 ème Conférence Internationale - 3-5 nov. 1987 - pp. 43/1-43/4
128. NICHOLAS M.G.  
 Reactive metal brazing.  
 Conference Joining Ceramics Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
 1989 - pp. 3-15
129. WEISE W., MALIKOWSKI W. KRAPPITZ H.  
 Wetting and strength properties of ceramic to metal joints brazed with active filler metals depending on brazing conditions and joint geometry.  
 Conference Joining Ceramics Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
 1989 - pp. 33-41
130. LUGSCHEIDER E., BORETTIUS M., GRELLNER W. KRAPPITZ H.  
 The joining of silicon carbide to metals by active brazing.  
 High Technology Joining - 5 ème Conférence Internationale -  
 3-5 nov. 1987 - pp. 24/1-24/7
131. NING X.S., SUGANUMA K., OKAMOTO T., KOREEDA A.  
 Interfacial strength and chemistry of silicon nitride and aluminium.  
 High Technology Joining - 5 ème Conférence Internationale -  
 3-5 nov. 1987 - pp. 25/1-25/4
132. MOORHEAD A.J., SANTELLA M.L.  
 The effect interfacial reactions on the mechanical properties of oxide ceramic brazements.  
 High Technology Joining - 5 ème Conférence Internationale -  
 3-5 nov. 1987 - pp. 22/1-22/12
133. PAVLOVA M.A., METELKIN  
 Pressure brazing ceramics to metals with a copper brazing alloy.  
 Welding Production - avril 1986 - pp. 14-18
134. BENARD J.  
 Oxydation des métaux.  
 pp. 347-354
135. LEIDHEISER H.  
 The corrosion of copper, tin and their alloys.
136. BUNK K., NEIDIG A., WAHL G., KESER H.  
 Verfahren zum direkten verbinden von Metallstücken mit Oxidkeramiksubstraten.  
 Brevet : demande n° 0085914 - 4 fév. 1982

137. GENERAL ELECTRIC  
Brevet : demande n° 7314471 - 19 avril 1973
138. CUSANO D., LOUGHRAN A.  
Direct bonding of metals to ceramics and metals.  
GENERAL ELECTRIC : demande de brevet US n° 3994430 -  
30 nov. 1976
139. GENERAL ELECTRIC  
Brevet : demande n° 8309412 - 7 juin 1983
140. BABCOCK G., SYRACUSE N.  
Method of direct bonding metals to non metallic substrates.  
Brevet : demande n° 3766634 - 23 oct. 1976
141. MUNIR A.  
A theoretical analysis of the stability of surface oxides during diffusion  
welding of metals.  
Welding Research Supplement - dec. 1983 - pp. 333-335
142. BURGESS J.F., NEUGEBAUER C.A., FLANAGAN G., MOORE R.E.  
The direct bonding of metals to ceramics and application in electronics.  
Electrocomponent Science and technology - 1976 - vol. 2 - pp. 233-240
143. KNAPP L., HORROCHS G.  
Standard telephones and cables public limited company.  
Brevet : demande n° 0129314 - 17 juin 1983
144. KASHIWAGI Y., SUZUKI T.  
Process for bonding stuff of copper or copper chromium alloy to ceramics  
and bonded articles of ceramics and stuff of copper or copper chromium  
alloy.  
Brevet : demande n° 0087881 - 18 fév.1982
145. SUN Y.S., DRISCOLL J.C.  
A new hybrid power technique utilizing a direct copper to ceramic bond.  
IEEE Transactions on Electron Devices - août 1976 - pp. 961-967
146. TANAKA, MIZUNOYA N.  
Ceramic bonded structure and method of manufacturing the same.  
Brevet : demande n° 0123212 - 13 avril 1983
147. DROZDOWSKA , RUSINOWICZ  
SiO<sub>2</sub> - Al bonding diffusion.  
Conference Joining Ceramic Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
1989 - pp. 103-113

148. KRUGERS J.P. et DEN OUDEN G.  
Diffusion bonding of silicon carbide and silicon nitride to austenitic stainless steel.  
Conference Joining Ceramic Glass and Metal - BAD NAUHEIM - 1989 - pp. 89-93
149. KARAKOZOV E.S., KHARLAMOV B.A., RAVICH A.M.  
The diffusion bonding of aluminium to a vacuum tight corundum ceramic.  
Automatic Welding - janv. 1966 - pp. 23-25
150. ENJO T., IKENCHI K., MURAKAMI Y., SUZUKI N.  
Diffusion bonding of Al - Mg - Si serie 6063 alloy reinforced with alumina short fibers.  
Transactions of JWRI - 1987 - vol. 16 - n° 2 - pp. 57-64
151. HORN H., GRÜNAUER H., SCHWEISSANLAGEN K., WEISS H.  
Production of metal / ceramic joints by friction welding.  
Conference Joining Ceramic Glass and Metal - BAD NAUHEIM - 1989 - pp. 185-197
152. CRISPIN R.M., NICHOLAS M.G.  
Ceramic-metal diffusion bonding using interlayers of copper and silver.  
Fügen von Keramik Glass und Metall - BAD NAUHEIM - 27-29 mars 1985 - pp. 212-222
153. NICHOLAS M.G.  
Diffusion bonding ceramics with ductile metal interlayers.  
Brazing et Soldering - 1986 - n° 10 - pp. 11-13
154. NICHOLAS M.G., CRISPIN R.M.  
The fabrication of steel - Alumina joints by diffusion bonding.  
Pask - pp. 33-39
155. KESSLER S.W., BALTIMORE J.  
Glass Sealing.  
Brevet US : demande n° 2876596 - 10 mars 1959
156. LASCAR G.  
Etude des liaisons entre métaux et une vitrocéramique.  
Application à la réalisation d'ensembles électro - optiques.  
Verres et Réfractaires - juil.-août 1985 - vol. 39 - n° 4
157. CARRY C., MOCELLIN A.  
Structural superplasticity in single phase cristalline ceramics.  
Ceramics International - 1987 - n° 13 - pp. 89-98



158. CARRY C., MOCELLIN A.  
Superplasticity creep of fine-grained Ba Ti O<sub>3</sub> in a reducing environment.  
Communication of the American Ceramic Society -  
sept. 1986 - pp. C215- C216
159. FRIDEZ J.D., CARRY C., MOCELLIN A.  
Effects of temperature and stress on grain - boundary behaviour in fine -  
grained alumina.  
Advances in Ceramics - vol. 10 - pp. 720-740
160. NISSEL C.  
HIP diffusion bonding.  
Powder Metallurgy International - 1984 - vol. 16 - n° 3 - pp. 113- 116
161. ARATA Y., OHMORI A.  
Solid state reaction bonding of Al - Mg alloy (A5052) to ZrO<sub>2</sub> ceramic.  
The International Conference of Quality and Reliability in Welding -  
6-8 sept. 1984 - HANGAHON - CHINE - pp. A-12-1 / A-12-6
162. BACHIN V.A., GORITSKAVA E.A., TIKHONOVA  
Diffusion bonding aluminium - magnesium alloys to ceramic materials.  
Welding Production - nov. 1986 - pp. 16-18
163. NICHOLAS M.G.  
Diffusion bonding ceramics with ductile metal interlayer.  
Brazing et Soldering - 1986 - n° 10 - pp. 11-13
164. BADROUR L.  
Diffusion volumique et intergranulaire de l'argent dans l'alumine alpha.  
Thèse : spécialité Matériaux - 1986 - Faculté des Sciences et Techniques de  
SAINT-JERÔME (AIX - MARSEILLE)
165. KLOMP J.T.  
Chemistry and kinetic aspects of metal - ceramic diffusion bonding.  
Conference Joining Ceramic Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
1989 - pp. 55-63
166. NAKA M., SAITO T., OKAMOTO I.  
Bonding behavior between niobium and reaction sintered SiC.  
Transaction of JWRI - 1988 - vol. 17 - n° 2 - pp. 67-71
167. YAMADA T., SEKIGUCHI H., OKAMOTO H., AZUMA S.,  
KITURAMA A., FUKAYA K.  
Diffusion bonding SiC ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to nimonic 80A.  
Nippon Kokan Technical Report - 1987 - n° 48 - pp. 67-74

168. LASCAR G.  
Etude des liaisons entre métaux et une vitrocéramique.  
Application à la réalisation d'ensembles électro - optiques.  
Mémoires et Etudes Scientifiques - Revue de Métallurgie -  
juil.-août 1985 - pp. 347-363
169. LASCAR G.  
Etude des liaisons entre métaux et une vitrocéramique.  
Application à la réalisation d'un gyromètre laser.  
Mémoire d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers de  
PARIS - spécialité Métallurgie - Soutenu le 22 mai 1984
170. SNOW G.S., WILCOX P.D.  
Ceramic to metal seal.  
Brevet US n° 3951327 - 20 avril 1976
171. COURBIERE M., KINOSHITA M., KORDON I.  
Silicon nitride / carbon steel joining by H.I.P. techniques.  
Conference Joining Ceramic Glass and Metal - BAD NAUHEIM -  
1989 - pp. 95-101
172. ADDA Y., DUPOUY J.M., PHILIBERT, QUERE  
Eléments de métallurgie physique.  
Tome VI - Corrosion oxydation - La Documentation Française
173. ALLEN R.V., BORBIDGE W.E  
Solid state metal - ceramic bonding of platinum to alumina.  
Journal of Materials Science - 1983 - n° 18 - pp. 2835-2843
174. KLOMP J.T., VAN DER VEN A.J.C.  
Parameter in solid - state bonding of metals to oxide materials and the  
adherence of bonds.  
Journal of Materials Science - 1980 - pp. 2483-2488
175. VERWEIJ A.D.  
Glass-lead-mild steel thermo-compression seal. Relaxation of constraction  
stresses during cooling by plastic deformation (creep) of the lead.  
Fügen von Keramik Glass und Metall - 2. Internationales Kolloquium -  
BAD NAUHEIM - 27-29 März 1985
176. DE BRUIN H.J., MOODIE A.F., WARBLE C.E.  
Ceramic -metal reaction welding.  
Journal of Materials Science - 1972 - n° 7 - pp. 909-918
177. DE BRUIN H.J.  
Metal - ceramic interactions.  
Silicates Industriels - 1977 - n° 11 - pp. 439-444

178. SAKATA K., HONMA K., OGAWA K., WATANABE O., NIIK  
Interface chemistry and bonding strength for diffusion - bonded Fe / Fe -  
FeO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems  
Journal of Materials Science - 1986 - n° 21 - pp. 4463-4467
179. DE BRUIN H.J., BADWAL S.P.S., SLATTERY P.W.  
The nature of the metal / ceramic interface.  
4 th Cimtec, ST VINCENT - ITALIE - 28- 31 mai 1979
180. TREHEUX D.  
Etude assemblage Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> effectuée à E.C.L. ECULLY.  
Information orale du 21 sept. 1989
181. KRIEF C.A., JAFFEE R.J.  
J. Less Common Metals - 1963 - N° 5 - p. 411
182. PERFILEF M.V., PALGUEV  
Electrochimistry of molten salts.  
1967 - n° 4 - pp. 153-157
183. WICKER A., GRIVON F., LAZENNEC Y.  
Potentialités industrielles de la thermocompression.  
Colloque " Liaisons céramique - métal " - 14-15 mai 1987 - TARBES
184. ALLEN R.V., BORBIDGE W.E.  
Solid - state bonding of noble metals to alumina. The effect of ambient  
atmosphere.  
Science of Ceramic - Ceramugica S.R.L. FRANZA - n° 12 - pp. 383-389
185. LASCAR G.  
Comparaison des liaisons céramo - métalliques réalisées par brasage ou à  
l'état solide.  
Colloque " Liaisons céramique - métal " - 14-15 mai 1987 - TARBES
186. ALLEN R.V., BORDIDGE W.E., WHELAN P.T.  
The reaction - bonded zirconia oxygen sensor : an application for solid  
state bonding metal ceramic reaction bonding.  
Advances Ceramics - Sciences and Technology Zirconia -  
vol. 12 - pp. 537-543
187. LASCAR G.  
Procédé de scellement étanche et étuvable d'objets métalliques sur un  
corps en matériau vitrocéramique.  
Brevet : demande française n° 8402302 - 15 fév. 1984  
demande européenne n° 85400221.9 - 11 fév. 1985 -  
Société QUANTEL.

188. LASCAR G.  
Method for producing a fluidtight and heat curable seal between metal objects and a body of vitroc ceramic material.  
Brevet : demande U.S. n° 07/119 253 - 16 mars 1989 - Société QUANTEL
189. HERENGUEL J.  
Métallurgie spéciale - Tome II - Le cuivre et ses alliages.  
Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires -1962
190. ZARZYCKI J.  
Les verres et l' état vitreux.  
MASSON - 1982 - pp. 36-65
191. ANDRIEU CORNING A.  
Les vitrocéramiques - Description, propriétés et applications.  
CACEMI - 1980-1981 - Conservatoire National des Arts et Métiers de PARIS - Centre Européen de Recherches CORNING
192. MILLAN Mc.  
Glass ceramics.  
Edition ACADEMIC PRESS LONDON AND NEW-YORK - 1964 - vol. 1
193. LINDING O., PANNHORST W.  
Thermal expansion and lenght stability of " zerodur " in dependence on temperature and time.  
Applied Optics - 15 oct. 1985 - vol. 24 - n° 20 - pp. 3330-3334
194. LASCAR G.  
Influence des contraintes thermiques sur les caractéristiques de fissuration et la durée de vie des liaisons vitrocéramiques / Fe - Ni - Co réalisées par thermocompression.  
Verres et réfractaires - sept.-oct. 1986 - vol. 40 - n° 5
195. HERENGUEL J.  
Métallurgie Spéciale - Tome III - Le zirconium et ses alliages.
196. BOCH P.  
Le fluage des céramiques  
Stage : Céramiques frittées - Applications et propriétés mécaniques.  
CACEMI - 1982-83 - Conservatoire National des Arts et Métiers de PARIS
197. BOCH P., GLANDUS J.C.  
Porosity effects on mechanical properties of ceramics.  
Interceram - DEU - DA - 1984 - vol. 33 - n° 3 - pp. 37-40

198. LASCAR G.  
Les liaisons céramique - métal réalisées par thermocompression.  
Métallurgie et physico - chimie de l'assemblage des matériaux.  
29 ème Colloque de Métallurgie - INSTN - juin 1986 - pp. 153 - 164 -  
Annales de Chimie Française - 1987 - n° 12 - pp. 313-324
199. GLANDUS J.C.  
Trempe à l'eau froide de céramiques thermomécaniques.  
Métallurgie et physico - chimie de l'assemblage des matériaux.  
INSTN - juin 1986 - p. 57-63 -  
Annales de Chimie Française - 1987 - pp. 219-225
200. XIAOPING Z.  
Etude bibliographique - chocs thermiques de la céramique.  
Laboratoire de fiabilité mécanique - Directeur : Prof. PLUVINAGE G. -  
Université de METZ - fév. 1987 - Année universitaire 1986-1987
201. GLANDUS J.C., BOCH P.  
Revue Internationale Hautes Températures et Réfractaires -  
1982 - n° 19 - p. 257
202. GUPTA T.K.  
Journal American Ceramic Society - 1972 - n° 55-(5) - p. 249
203. GUPTA T.K.  
Journal American Ceramic Society - 1973 - n° 56 (7) - p. 396
204. GLANDUS J.C., BOCH P., JOUIN C.  
Resistance to thermal fatigue and standards.  
Colloque C1 - fév. 1986 - supplément n° 2 - Tome 47 -  
Journal de Physique - pp. 643-647
205. LAMON J.  
La fiabilité des matériaux céramiques.  
Application de l'analyse statistique de la rupture au cas de chocs  
thermiques.  
Matériaux et Techniques - 1985 - vol. 73 - n° 4-5 - pp. 171-177.
206. TOLBA B., BECKER P., PLUVINAGE G.  
Tenacité en dynamique d'une alumine.  
27 ème Colloque de Métallurgie - INSTN - juin 1984 -  
Les Céramiques Nucléaires - pp. 169-172 -  
Annales de Chimie Françaises - 1985 - n° 10 - pp. 331-334
207. XIAOPING Z.  
Analyse statistique pour la rupture en mode mixte sous sollicitation  
dynamique d'une céramique.  
Rapport D.E.A. - Laboratoire de fiabilité mécanique -  
Université de METZ - Faculté des Sciences.

208. LASCAR G., BROUSSAUD D., THOREL A., CAILLETAUD G.,  
ROLAND J.J.  
Reability of metal / glass - ceramic junctions made by solid state bonding.  
Journal de Physique - Colloque C1 - fév. 1986 - supplément n°2 -  
Tome 47 - pp. 139-145
209. LEGRAND J.  
La microfractographie.  
Stage rupture des matériaux CACEMI - Conservatoire National des Arts et  
Métiers de PARIS.
210. HENRY G., PLATEAU J.  
La microfractographie - Méthodes et applications.  
La rupture des métaux - Ecole d'été de la COLLE - SUR - LOUP -  
sept. 1970 - pp. 127-164
211. MENCARELLI E., DE LEIRIS H., NOMINE J.C.  
Faciès microfractographiques à lignes de Wallner dans les métaux.  
Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie -  
1966 - n° 5 - pp. 407-422
212. MENCARELLI E., DE LEIRIS H., NOMINE J.C.  
Faciès à lignes de Wallner observés dans les cassures des phases  
métalliques fragiles.  
CR Académie Scientifique de PARIS - 27 sept.1965 - Groupe 7 -  
n° 261 - pp. 2471-2474.
213. MENY L.  
Processus physiques de rupture  
Rapport CEA - R - Service documentation CENS - n° 4981
214. DOUGLAS R.W., EI SHAMY T.M.M.  
Reactions of glass with aqueous solutions.  
Journal of the American Society - janv. 1967 - vol. 50 - n° 1 - pp. 1-8
215. ITO S., TOMOZAWA M.  
Crack blunting of high-sicila glass.  
Journal of the American Ceramic Society - 1982 - vol. 65 -  
n° 8 - pp. 368-371
216. CHEN T.J., KNAPP W.J.  
The fracture of single - crystal silicon under several liquid environments.  
Journal of the American Ceramic Society - 1980 - pp. 225-226
217. WILKINS B.J.S., DUTTON R.  
Static fatigue limit with particular reference to glass.  
Journal of the American Ceramic Society - 1975 - vol. 59 -  
n° 3-4 - pp. 109-112

218. WIEDERHORN S.M., JOHNSON H., DINESS A.H, HEUER A. H.  
Fracture of glass in vacuum.  
Journal of the American Ceramic Society - 1974 - vol. 57 -  
n°8 - pp. 336- 341
219. SCHAEFFER H.A., MECHA J., STEINMANN J.  
Mobility of sodium ions in silica glass of different OH content.  
Journal of the American Society - 1979 - vol. 62 - n° 7-8 - pp. 343-346
220. SEWELL P.A., MORGAN A.M.  
Methanol vapor adsorption on silica and soda lime - silica glass.  
Journal of the American Ceramic Society - 1968 - vol. 52 -  
n° 3 - pp. 136-138
221. WIEDERHORN S.M.  
Influence of water vapor on crack propagation in soda lime glass.  
Journal of the American Ceramic Society - 1966 - vol. 50 -  
n° 8 - pp. 407- 414
222. WIEDERHORN S.M., BOLZ L.H.  
Stress corrosion and static fatigue of glass.  
Journal of the American Society - 1970 - vol. 53 - n° 19 - pp. 543-548
223. CHARLES R.J.  
Static fatigue of glass.  
Journal of Applied Physics - nov. 1958 - vol. 29 - n° 11 - pp. 1549-1560
224. MICHALSKE T.A., FREIMAN S.W.  
A molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica.  
Journal of the American Ceramic Society - 1983 - vol. 66 -  
n° 4 - pp. 284-288
225. LAMON J., BOUSSUGE M.  
Effects of oxidation upon flaw populations of reactions bonded silicon  
nitride.
226. IRWING R.  
App. Mat. Res. - 1964 - n° 3 - p.65
227. ASTM Committe E-24, ASTM-STP - 1977 - n° 632 - p. 241  
ASTM EG - Annual book of ASTM standards - 1980 - n° 16 - part 10
228. SANZ G.  
Méthodes pratiques d'étude de la résistance à la propagation brutale des  
fissures dans les aciers à très haute résistance.  
La rupture des métaux - Ecole d'été de la COLLE - SUR - LOUP -  
sept. 1970

229. BACHIR S.  
 Evaluation de la durée de vie de joints soudés en croix transversaux (K4) à l'aide de la mécanique de la rupture.  
 Thèse - Université de METZ - 10 juil. 1986
230. JOUIN J. M.  
 Propagation à température ambiante de défauts dans les matériaux céramiques.  
 Thèse - Docteur - Ingénieur - Université de CAEN - 9 juil. 1986
231. ORANGE G.  
 Etude des propriétés mécaniques de matériaux céramiques.  
 Mise au point d'un dispositif de déformation haute température.  
 Thèse - Docteur - Ingénieur - Ecole centrale de LYON - 1983
232. MAMOUN A.  
 Mise au point d'un dispositif de double torsion.  
 Propagation sous - critique des fissures dans les céramiques.  
 Thèse - Doctorat 3° cycle - INSA de LYON - 1983
233. BOUSSUGE M.  
 Contribution à l'étude du comportement mécanique à haute température du nitrure et du carbure de silicium.  
 Utilisation critique de l'essai de double tension.  
 Thèse - Docteur Sciences et Génie des Matériaux -  
 Ecole Nationale Supérieure des Mines de PARIS
234. JANSSEN C.  
 Specimen for fracture mechanics studies on glass.  
 10<sup>th</sup> International Congress on Glass - KYOTO - 1974
235. LAMON J., EVANS A.G.  
 Statistical analysis of bending for brittle solids : a multiaxial fracture problem.  
 Journal of the American Ceramic Society - 1983 - vol. 66 - n° 3 -  
 pp. 177-182
236. LAMON J.  
 La rupture des céramiques sous contraintes multiaxiales.  
 Une approche statistique appliquée aux essais de flexion.  
 Revue Internationale Hautes Températures -  
 Document interne communiqué par l'auteur -  
 Centre des Matériaux de l' Ecole des Mines de PARIS -1982 - n° 19 -  
 pp. 171-183



237. LAMON J.  
Caractérisation de la fissuration des céramiques par essai de double torsion.  
Centre des Matériaux de l' Ecole des Mines de PARIS - BP 87 - 91003  
EVRY Cedex FRANCE -  
Document communiqué par l'auteur.
238. BOUSSUGE M., INGHELS E., LAMON J.  
Etude critique de l'essai de double torsion.  
Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires -  
1982 - n° 19 - pp. 185-206
239. CHERMANT J.L., OSTERSTOCK F., VADAM E.  
Etude critique de la mesure de KIC dans le cas de quelques matériaux  
verriers.  
Verres et Réfractaires - 1980 - vol. 34 - n° 5 - pp. 624-636
240. FOURNIER P., NAUDIN F.  
Essai de KIC et détermination du diagramme (K<sub>I</sub>, V) du verre par la  
méthode de double torsion.  
Revue de Physique Appliquée - 1977 - Tome 12 - pp. 797-802
241. BROUSSAUD D., THOREL A.  
Etude du comportement en fatigue thermique de céramique pour moteurs.  
L'Industrie Céramique - 1982 - n° 757 - pp. 73-79
242. MOUSSA R., CHERMANT J.L., OSTERSTOCK F.  
Evaluation des paramètres de rupture par la méthode du défaut contrôlé :  
application à SIC.  
L'Industrie Céramique - 1982 - n° 757 - pp. 59-72
243. THOREL A.  
Influence de la température sur les propriétés d'une zircone partiellement  
stabilisée.  
Mémoire ingénieur métallurgiste CNAM PARIS - (PSZ) - 1984
244. MOUGINOT R.  
Fractures d'indentation.  
Rapport de DEA effectué au sein de l'organisme ETCA - 1987
245. DENAPE J.  
Aspects théoriques de l'indentation.  
Rapport de DEA - Centre des Matériaux de l' Ecole des Mines de PARIS -  
EVRY - 1982
246. PETROVIC J.J.  
Effects of indenter geometry on controlled surface - flaw fracture  
toughness.  
Journal of the American Ceramic Society - vol. 66 - n° 4 - pp. 277-283

247. **BINNER J.G.P., STEVENS R.**  
Review paper. The measurement of toughness by indentation.
248. **CHANTIKUL P., ANSTIS G.R., LAWN B.R., MARSHALL B.**  
A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness - Strength method.  
Journal of the American Ceramic Society - 1981 - vol. 64 - n° 9 - pp. 539- 543
249. **ANSTIS G.R., CHANTIKUL P., LAWN B.R., MARSHALL B.**  
A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness - Direct crack measurements.  
Journal of the American Ceramic Society - 1981 - vol. 64 - n° 9 - pp. 533- 538
250. **VIVIER P.**  
Le " Aging " des verres.  
Rapport de DEA - Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle - 1982-83
251. **VIVIER P.**  
L'éprouvette D.C.D.C.  
Rapport de DEA - Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle - 1982-83
252. **HOAGLAND R.G., MARSHALL C.W., DUCKWORTH W.H.**  
Journal of the American Ceramic Society - 1976 - n° 59 - p. 189
253. **HAUFER G., MAYER H.G.**  
Diffusion welded ceramic to metal seals for enhanced demand.  
Joining of ceramics, glass + metal of the same called international Conference in BADEN - BADEN - 1980 - pp. 15-22
254. **TANAKA K., SUZUKI K.**  
Residual stress effect on fracture strength of ceramics.  
Abstracts ICRS 2 - 23-25 nov. 1988 - pp. 15-26
255. **KAMACHI K., OKI S.**  
Residual stresses and strength of cemented carbides coated with TiN by plasma C.V.D. process, comparing with that of thermal C.V.D. process.
256. **MARSHALL D.B., LAWN B.R.**  
An indentation technique for measuring stresses in tempered glass surfaces.  
Journal of the American Society - 1977 - n° 60 - pp. 86-87
257. **REYRE P., ZENDER H. (Société DIDIER).**  
Les applications de la zircone à haute température. Réfractaires.  
L'Industrie Céramique - juin 1989 - n° 839 - pp. 449-453.

258. TORRE J.P., RANGOULE G.  
La zircone - Une " nouvelle " céramique à hautes performances thermomécanique.  
L'Industrie Céramique - juin 1981 - n° 751 - pp. 415-418.
259. SWAIN M.V., GARVIE R.C., HANNINK R.H.J.  
Influence of thermal decomposition on the mechanical properties of magnesia - stabilized cubic zirconia.  
Journal of the American Ceramic Society - 1983 - vol. 66 - n° 55 - pp. 358-362
260. STEVENS R.  
Review Paper - pp. 81-85.
261. PORTER D.L., HEUER A.H.  
Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ).  
Journal of the American Ceramic Society - 1977 - vol. 60 - n° 3-4 - pp. 183-184
262. CLAUSSEN N., RUHLE M., HEUER A.  
Advances in ceramics.  
Science and technology of zirconia II - vol. 12  
The American Ceramic Society, Inc. - COLUMBUS OHIO
263. NIKU-LARI A.J.L., FLAVENOT J.F.  
Mesure de la distribution des contraintes résiduelles en profondeur par la méthode du trou incrémentale.  
Mémoires et Etudes Scientifiques - Revue de la Métallurgie - 1985 - pp. 69-81
264. RUUD C.O.  
A review of selected non destructive methods for residual stress measurement.  
N.D.T. International - 1982 - pp. 15-23
265. PRITCHARD S.E.  
The use of ultrasonics for residual stress analysis.  
N.D.T. International - 1987 - vol. 20 - n° 1
266. SI-CHAIB M.D.  
Comportement des ultrasons dans des pièces de géométrie simple soumise à des contraintes mécaniques.  
ENSAM - bd de l' hôpital - PARIS - FRANCE - Communication 1989
267. BOURSE G., FREMIOT M., FOCI J.  
Principle and applications of stress measurements by ultrasonic rayleigh waves.  
N.D.T. International - 1982 - pp. 222-227

268. KOBAYASHI H., ARAI Y., OHSAWA Y.  
Non destructive measurement of welding residual stresses by  
acoustoelastic technique and prediction of fatigue crack growth.  
N.D.T. International - 1982 - pp. 387-392
269. SHIBATA M., ONO K.  
Magnetomechanical acoustic emission a new method for non - destructive  
stress measurement.  
N.D.T. International - 1981 - pp. 227-234
270. ALLEN A., ANDREANI C., HUTCHINGS M.T., WINDSOR C.G.  
Measurement of internal stress within bulk materials using neutron  
diffraction.  
N.D.T. International - 1981 - pp. 249-254
271. PRÜMMER R., PFEIFFER H.W.  
Determination of surface stresses of high temperature ceramic materials.  
Proc. of the British Ceramic Society - 1984 - pp. 89-98
272. GRELLNER W., SCHWETZ K.A., PFEIFFER W., PRÜMMER R.  
Investigations of residual stress in ceramic components.  
International Conference on Residual Stress - 1986 - GASMICH -  
POSTENVINCHEN
273. DAVID N.  
X Ray stress analysis of WC - CO cermets procedures.  
Journal of the American Ceramic Society - vol. 52 - n° 5 - pp. 267-270
274. JAENSSON B.O.  
Microstructural interpretation of the stress. Strain behaviour of the WC -  
Co composite material.  
Mater. Sci. Eng. - 1972 - n° 9 - pp. 339-346
275. HSUELS C.H., EVANS A.G.  
Residual stress and cracking in metal / ceramic systems for  
microelectronics packaging.  
Journal of the American Ceramic Society - 1985 - vol. 68 -  
n° 3 - pp. 120-127
276. DEVARAJAN N., ASUNDI M.K., SOMASUNDARAM S.  
An X - ray counter diffractometer device for stress measurement in  
austenitic steels.  
N.D.T. International - 1984 - vol. 17 - n° 2 - pp. 67-71
277. MAEDER G., LEBRUN J.L., SPRANEL J.M.  
Present possibilities for the X - ray diffraction method of stress  
measurement.  
N.D.T. International - 1981 - pp. 235-247 .

278. GUINIER A.  
Théorie et technique de la radiocristallographie.
279. COULOMB P.  
Les textures dans les métaux de réseau cubique.
280. ESLING C.  
Effets de symétrie des cristaux, des échantillons et de la diffraction sur la définition et la détermination de la fonction de texture.  
Thèse - Docteur ès Sciences - Université de METZ - 1981
281. PHILIPPE M.J.  
Déformation des matériaux hexagonaux.  
Thèse - Docteur ès Sciences - Université de METZ - 1981
282. WAGNER F.  
Contribution à l'étude de modifications de texture par déformation et transformation dans les matériaux de basse symétrie.  
Thèse - Docteur ès Sciences - Université de METZ
283. KRAUSE H.  
X - ray diffraction system P.T.S. for powder, texture and stress analysis.  
Technical University of AACHEN
284. BRAKMAN C.M.  
Effects of texture in steel specimens of residual analysis.  
Laboratory of Metallurgy, DELFT University of Technology -  
ROTTERDAMSEWEG - 137 - 2628 AL DELFT NETHERLANDS
285. IMBERT J.F.  
Analyses des structures par éléments finis.  
SUP' AERO CEPADUES Editions
286. OWEN D.R.J., HINTON E.  
Finite elements in plasticity.  
Theory and practice.
287. BROUSSAUD D.  
Solid - state bonding of ceramics for wear part.  
Document communiqué par le Centre des Matériaux de l' Ecole des Mines  
de PARIS
288. VARSHNEYA A.H., PETTI R.J.  
Finite element analysis of stresses in glass - to - metal foil seals.  
Journal of the American Society - vol. 61 - n° 11-12 - pp. 498- 503

289. SUGANUMA K., OKAMOTO T., KOIZUMI M.  
Effect of interlayers in ceramic - metal joints with thermal expansion mismatches.  
Communication of the American Ceramic Society - 1984 - pp. 256-257
290. BATFALSKY P., GODZIEMBA, MALISZEWSKI J., LISON R.  
Strength investigations on ceramic (SiC) to metal joints.  
DKG 65 - 1988 - n° 11-12 - pp. 464-468
291. LYAMIN Ya.V, MUSIN R.A., IVANOV V.N.  
The stress state in diffusion welded joint between dissimilar materials.  
Automatic Welding - 1986 - pp. 17-20
292. EBERHART J.P.  
Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides.  
DOIN Editeurs
293. MAURICE F., MENY L., TIXIER R.  
Microanalyse et microscopie électronique à balayage.  
Ecole d'été de SAINT - MARTIN - D'HERES - 11-16 sept. 1978 -  
Les Editions de la PHYSIQUE
294. SOCIETE FRANCAISE DU VIDE  
Utilisation de la pulvérisation pour l'analyse en profondeur et les traitements de surfaces.  
Ecole d'hiver " LES ARCS " - 1985
295. FLOTTE D.  
Charge d'un isolant sous bombardement ionique -  
Cas des couches minces de silice sur silicium.  
Thèse - Docteur de l'Université de GRENOBLE - 1987
296. MELLUL S.  
Etude par microscopie électronique haute résolution de section transverses, des changements de phase à la surface de certains verres métalliques.  
Rapport de stage D.E.A. - Option Sciences des Matériaux -  
Université de CAEN
297. COLLIEX C., TREACY M.M.J.  
Le microscope électronique en transmission ou STEM.  
Microscopie électronique en sciences des matériaux - BOMBANNES -  
Edition CNRS - 1981
298. BERAUD C.  
Contribution par M.E.T. à l'étude de la liaison cuivre - alumine.  
Thèse - Docteur ès Sciences des Matériaux - INSA LYON - 1986

299. TREMOUILLES G.  
Etude microstructurale d'interfaces céramique - métal.  
Thèse - Docteur de l' Université PARIS 6 - 1988
300. HEUER A.H.  
Application of transmission electron microscopy to engineering practice in ceramics.  
Introduction fundamentals and application to precipitation phenomena.  
Journal of the American Ceramic Society - 1987 - vol. 62 - n° 5-6 -  
pp. 225-235
301. CLARKE D.R.  
High - resolution techniques and application to nonoxide ceramic.  
Journal of the American Ceramic Society - 1979 - vol. 62 - n° 5-6 -  
pp. 236-246
302. VANDER SANDE J.B., HALL E.L.  
Applications of dedicated scanning transmission electron.  
Microscopy to nonmetallic materials.  
Journal of the American Ceramic Society - 1979 - vol. 62 - n° 5-6 -  
pp. 246-254
303. MITCHELL T.E.  
Application of transmission electron microscopy to the study of  
deformation in ceramic oxides.  
Journal of the American Ceramic Society - 1979 - vol. 62 - n° 5-6 -  
pp. 254-267
304. HOBBS L.W.  
Application of transmission electron microscopy to radiation damage in  
ceramics.  
Journal of the American Ceramic Society - 1979 - vol. 62 -  
n° 5-6 - pp. 267-278
305. LEWIS M.H., METCALF-JOHANSEN, BELL P.S.  
Crystallisation mechanisms in glass - ceramics.  
Journal of the American Ceramic Society - 1979 - vol. 62 -  
n° 5-6 - pp. 278-288
306. OHASHI O., TANUMA K., YOSHIHARA K.  
AUGER microanalysis of surface film on diffusion - Welded Interface.  
Transactions of National Research Institute for Metals - 1986 - vol. n°28 -  
n°2 - pp. 129-138
307. GUTMANN M.  
Principes et applications de la spectrométrie AUGER.  
Métaux - Corrosion - Industrie - 1977 - n°627 - pp. 373-388

308. BLAISE G., CASTAING R., QUETTIER R.  
Méthode d'analyse fondée sur l'ionisation par électrons des produits de pulvérisation thermalisés.  
Journal de Physique - fév. 1984 - Colloque C2 - supplément au n° 2 -  
Tome 45 - pp. 125-128
309. BLAISE G., CASTAING R.  
Présentation d'une méthode de microanalyse des solides fondée sur l'ionisation thermique des produits de pulvérisation.  
Journal Microscopique, Spectroscopie Electronique - 1978 - vol. 3 -  
pp. 439-446
310. TRILLAT J.J.  
Le bombardement ionique. Nouvelle méthode d'étude des surfaces.  
Document remis par l'auteur - Directeur du Laboratoire de Rayons X -  
CNRS - MEUDON - BELLEVUE
311. BLANCHARD B.  
Analyse par émission ionique secondaire SIMS  
Technique de l'ingénieur - 1981 - n° 4 - P 2618 - pp. 3-21
312. BLANCHARD B., MONNIER J.  
Mesure de profil par émission ionique secondaire de matériaux semi-conducteurs et isolants.  
Document remis par l'auteur
313. WEBER S.  
Contribution à la mise au point du contrôle de produits vitreux par une technique d'émission ionique secondaire.  
Mémoire Ingénieur CNAM - 17 nov. 1977
314. NAKA M., MORI H., KUBO M., OKAMOTO I., FUJITA H.  
Observation of Al / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface.  
Journal of Materials Sciences Letters - 1986 - n° 5 - pp. 696-698
315. ARATA Y., OHMORI A., SANO S.  
Solid state reaction bonding of non - oxide ceramics to metals.  
Transactions of JWRI - 1985 - vol. 14 - n° 2 - pp. 79-84
316. NAKA M., TANAKA T., OKAMOTO I.  
Joining of silicon nitride to metals or alloys using amorphous Cu - Ti filler metal.  
Transactions of JWRI - 1985 - vol. 14 - pp. 85-91
317. DUBRESSON J.  
Contrôle non destructif des assemblages brasés et fiabilité.  
Document interne Institut de Soudure



318. LASCAR G.  
Les liaisons céramique / métal par brasage et à l'état solide.  
Journée " Les revêtements céramiques " - 17 oct. 1989 -  
CETIM - SENLIS-  
Recueil des Conférences - pp. 55-73
319. DUSSOLIER A., MEURTIN M., BRUN M., DESMAISON J.  
Techniques non destructives d'évaluation de la qualité des céramiques  
thermomécaniques.  
Document remis par Monsieur AZEMA - Société Céramiques et  
Composites
320. GRUBER J.J., SMITH J.M., BROCKELMAN R.M.,  
Ultrasonic velocity C - scans for ceramic and composite material  
characterization.  
Materials Evaluation - 1988 - n° 46 - pp. 90-96
321. KUNERTH D.C., TELSCHOW K.L., WALTER J.B.  
Characterization of porosity.  
Distributions in advanced ceramics : a comparison of ultrasonic methods.  
Materials Evaluation - 1989 - n° 47 - pp. 571-575
322. STOCKMAN A., NICHOLSON P. S.  
Ultrasonic characterization of model.  
Defects in ceramics (Part. 1) - Voids in glass - Theory and practice.  
Materials Evaluation - 1986 - n° 44 - pp. 756-761
323. STOCKMAN A., MATHIEU P., NICHOLSON P.S.  
Ultrasonic characterization of model.  
Defects in ceramics (Part. 2) - Spherical oxide inclusions in glass - Theory  
and practice.  
Materials Evaluation - 1987 - n° 45 - pp. 736-742
324. STOCKMAN A., MATHIEU P., NICHOLSON P.S.  
Ultrasonic characterization of model.  
Defects in ceramics (Part. 3) - Spherical inclusions in opaque - Crystallized  
glass - Theory and practice.  
Materials Evaluation - 1989 - n° 47 - pp. 356-362
325. ROBERTS R.A.  
A dry - contact coupling technique for ultrasonic non destructive  
evaluation of green - state ceramics.  
Materials Evaluation - 1988 - n° 46 - pp. 758-766
326. JONES M.P., BLESSING G.V., ROBBINS C.R.  
Dry - coupled ultrasonic elasticity.  
Measurements of sintered ceramics and their green-states.  
Materials Evaluation - 1986 - n° 44 - pp. 859-862

327. NONAKA T., HAYAKAWA Y., TADEKA S., NISHIMORI H.  
 Ultrasonic imaging system for composites and ceramics.  
 Materials Evaluation - 1989 - n° 47 - pp. 542-546
328. HECHT A., NEUMANN E., ROSE P.  
 Computer - aided ultrasonic testing of non-oxide ceramics.  
 N.D.T. International - 1986 - vol. 19 - n° 6 - pp. 401-406
329. CIELO P., MALDAGUE X., JOHAR S., LAUZON B.  
 Some laser - based techniques for the characterization of sintered ceramics.  
 Materials Evaluation - 1986 - n° 44 - pp. 770-774
330. ROTH D.J., KLIMA S.J., KISER J.D., BAAKLINI G.Y.  
 Reliability of void detection in structural ceramic by use of scanning laser  
 acoustic microscopy.  
 Materials Evaluation - 1986 - n° 44 - pp. 762-769
331. ROTH D.J., GENERAZIO E.R., BAAKLINI G.Y.  
 Quantitative void characterization in structural ceramics by use of scanning  
 laser acoustic microscopy.  
 Materials Evaluation - 1987 - n° 45 - pp. 958-966
332. NONGAILLARD B., LOGETTE P., ROUVAEN J.M., SAISSE H.,  
 FEVRIER H.  
 Acoustic microscopy : a tool for non - destructive evaluation of ceramics.  
 N.D.T. International - 1986 - vol. 19 - n° 2 - pp. 77-82
333. STELWAGEN U., RAMAKERS P.P.J., VAN'T'VEEN P.P.,  
 VAN DER WAL L.F.  
 Non - destructive evaluation of ceramics and scanning acoustic  
 microscopy.  
 12 th N.D.T. - AMSTERDAM - 23-28 avril 1989 - The NETHERLANDS.
334. SAISSE H., FEVRIER H., NONGAILLARD B., ROUVAEN J.M.  
 Application de la microscopie acoustique au contrôle non destructif des  
 céramiques.  
 Matériaux et Techniques - 1987 - pp. 29-32
335. Document remis par la société DILOR.  
 Contrôle non destructif à haute résolution 50 -100 MHz.
336. KUPPERMAN D.S., PAHIS L., YUHAS D., TIMOTHY E.M.G.  
 Acoustic microscopy techniques for structural ceramics.  
 Ceramic Bulletin - 1980 - vol. 59 - n° 8 - pp. 814-841
337. NONGAILLARD B., LOGETTE P., ROUVAEN J.M.  
 New results in the application of ultrasonic microscopy to non destructive  
 evaluation.  
 Document remis par l'auteur

338. **NONGAILLARD B., LOGETTE P., ROUAVEN J.M., FEVRIER H., SAISSE H.**  
Interpretation of scanning microscopy image for ceramics non destructive evaluation.  
3<sup>rd</sup> European Conference on Non Destructive Testing - FLORENCE - 15-18 oct. 1984
339. **POTET P., JEANNIN P., BATHIAS C.**  
The use of digital image processing in vibrothermographic. Detection of impact.  
Damage in composite materials.
340. **GENERAZIO E.R., ROTH D.J., BAAKLINI G.Y.**  
Acoustic imaging of subtle porosity variations in ceramics.  
Materials Evaluation - 1988 - n° 46 - pp. 1338-1343
341. **CLAYTOR T.N., FROST H.M., FEIERTAG T.H., SHEPPARD G.A., SHALEK P.D.**  
Non destructive measurement of microstructure evolution in ceramics.  
Materials Evaluation - 1989 - n° 47 - pp. 532-538
342. **GILMORE R.S., TAM K.C., YOUNG J.D., HOWARD D.R.**  
Acoustic microscopy from 10 to 100 MHz for industrial applications.  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 320 -1986 - pp. 215-235
343. **LASCAR G.**  
Examen non destructif de l'interface de liaison vitrocéramique / aluminium réalisée par thermocompression.  
Mémoire et Etudes Scientifiques de la Métallurgie - 1986 - p. 201-208