

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2018-2019

Faculté des Sciences

Département de physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Science

**THEME**

*Les réactions interfaciales dans le couple de diffusion*

*Ni/Sn*

**Option: Physique des Matériaux**

**Présentée**

**Par**

**Nabil ADIOUI**

**Devant le Jury:**

Président	Mr. Djamel Eddine MEKKI	Professeur	Université Annaba
Rapporteur	Mr. El Bahi HANNECH	Professeur	Université Annaba
Examineur	Mr. Abdelbaki CHEMAM	Professeur	E S T I Annaba
Examineur	Mr. Amara OTMANI	Professeur	Université Skikda
Examineur	Mr. Mohamed BENABDESLEM	Professeur	Université Annaba

# Dédicace

---

*A mes parents.*

*A mes frères.*

*A ma sœur.*

*A tous mes amis.*

*A toutes ma famille.*

# Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire LESIMS, faculté des sciences, Département de Physique, université Badji Mokhtar Annaba.*

*Je remercie particulièrement mon Encadreur Monsieur le professeur El Bahi HANNECH du département de physique de l'Université d'Annaba, d'avoir accepté de suivre mon travail ; je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son soutien, les précieux conseils qu'il m'a apportés et pour l'aide qu'il m'a fournie pendant la réalisation de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur le professeur Djamel Eddine MEKKI du département de physique de l'Université d'Annaba qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Othmani AMARA Professeur à l'Université de Skikda pour sa participation à mon jury de thèse.*

*Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Abdel Baki CHEMEM Professeur à l'école Supérieur du Technologie et L'industrie Annaba d'avoir accepté de faire l'honneur de faire partie du jury de soutenance de thèse de Doctorat.*

*Je tiens également à remercier le professeur Mohamed Benabdeslem du département de physique de l'Université d'Annaba d'avoir accepté d'être membre de ce jury.*

*Je souhaite remercier Monsieur Mohamed BOUOUDINA Professeur à l'université d'el Bahrain pour son aide qu'il m'a apporté.*

*J'adresse un grand merci à mes amis de " nouvelle et longue date " qui m'ont amicalement écouté, soutenu et encouragé : Alaa, Kamel, Oussama, Hassen, Mbark, Halim, Sabri, Naima, Hamida, Soued, Warda,...*

*Merci aussi à tous les thésards et l'ensemble du personnel du département de physique. Enfin je remercie mes parents pour leurs soutiens de tous les jours.*

## ملخص

نتائج التركيب لتفاعلات الانتشار، في درجات الحرارة للحالة الصلبة، في الأزواج Ni/Sn درست بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح و الأشعة السينية. الطور  $Ni_3Sn_4$  هو ناتج التفاعل الوحيد المتشكل في الأزواج في درجات الحرارة من 150 إلى 220 °م. حركية النمو للطبقة  $Ni_3Sn_4$  تتبع قانون القطع المكافئ مع طاقة نشاط قدرها  $104 \text{ KJ mol}^{-1}$ . تأثير الجو على تركيبة الطبقة السطحية درس في درجة حرارة 220 °م بالنسبة لضغط  $10^{-8}$  ضغط جوي. لقد لوحظ نقصان في ثابت النمو لطبقة الطور .

**الكلمات المفتاحية :** المركبات مابين المعادن ، حركية النمو، انتشار خارجي، زوج انتشار، طاقة النشاط.

## Résumé

Les résultats de la microstructure des réactions de diffusion, aux températures d'état solide, dans les couples Ni/Sn à été étudié par le microscope électronique à balayage et au rayon X. La phase  $Ni_3Sn_4$  est le seul produit de réaction formé dans les couples à des températures de 150 à 220°C. La cinétique de croissance de la couche  $Ni_3Sn_4$  suit la loi parabolique avec une énergie d'activation de  $104 \text{ KJ mol}^{-1}$ . L'effet de l'atmosphère sur la microstructure de la couche interfaciale à été étudié à 220°C pour la pression de  $10^{-8}$  atm. La décroissance du tau de croissance de la couche de phase à été observée.

**Mots clés :** Composés intermétalliques ; Cinétique de croissance ; Interdiffusion ; Couple de diffusion ; Energie d'activation.

## Abstract

The microstructure resulting from diffusion reactions, at solid state temperatures, in Ni/Sn couples has been studied by scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray. The  $Ni_3Sn_4$  phase was the only reaction product which formed in the couples at temperatures from 150 to 220°C. The growth kinetics of  $Ni_3Sn_4$  layer followed the parabolic law with an apparent activation energy of  $104 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The effect of the atmosphere on the microstructure of the interfacial layer was investigated at 220°C for a pressure of  $10^{-8}$  atm. A decrease in the growth rate of the phase layer was observed.

**Keywords :** Intermetallic compound; growth kinetics; interdiffusion; diffusion couple; activation energy.

# Table des matières

**Introduction générale**.....01  
**Références bibliographiques**.....04

*Chapitre I : Formation des phases intermédiaires  
par réactions d'interdiffusion*

**I.1. Les produits d'interdiffusion dans un couple**.....07  
**I.2. Théories de la formation des phases**.....12  
    I.2.1. Théorie de Shatynski, HirtRapp.....13  
        I.2.1.1. Cas d'un produit singulier.....14  
    I.2.2. Théorie de Kidson.....16  
        I.2.2.1. Application de la première loi de Fick à un système de deux phases.....17  
        I.2.2.2. Cas d'un système de trois phases.....19  
        I.2.2.3. Cas général : système de n phases.....20  
    I.2.3. Théorie de Philibert.....21  
        I.2.3.1. Cinétique de croissance des phases.....21  
            a) Cas d'une seule phase dans le système A/B.....21  
            b) Cas où seulement deux phases  $A_2B$  et AB apparaissent.....23  
    I.2.4. Théorie de Dybkov.....24  
        I.2.4.1. Croissance d'une couche singulière.....24  
            a) Mécanisme de croissance.....24  
            b) Cinétique de croissance d'une couche singulière.....28  
        I.2.4.2. Croissance de deux et trois couches.....37  
            a) Mécanisme de croissance de deux couches.....37  
            b) Mécanisme de croissance de trois couches.....40

c) Cinétique de croissance de deux et trois couches.....	42
<b>I.3. Absence des phases stables dans les couples de diffusion.....</b>	<b>42</b>
I.3.1. Condition de germination.....	43
I.3.2. Condition de croissance.....	43
<b>I.4. Effet de la pression sur l'interdiffusion.....</b>	<b>46</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>48</b>

## *Chapitre II : Travail Expérimental*

<b>II.1. Les matériaux utilisés.....</b>	<b>51</b>
<b>II.2. Propriétés des matériaux.....</b>	<b>51</b>
<b>II.3. Préparation des couples de diffusion Ni/Sn .....</b>	<b>53</b>
II.3.1. Préparation métallographique des métaux.....	53
II.3.2. Présoudage.....	54
<b>II.4. Traitement de diffusion.....</b>	<b>58</b>
<b>II.5. Préparation métallographique des couples Ni/Sn après recuits.....</b>	<b>59</b>
<b>II.6. Les moyens d'observation et d'analyse .....</b>	<b>61</b>
II.6.1. Microscope optique.....	61
II.6.2. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	62
II.6.2.1. Principe de fonctionnement.....	62
II.6.2.2. Grandissement.....	63
II.6.2.3. Résolution.....	64
II.6.3. Analyse par EDX (EDAX).....	64
II.6.3.1. Principe de l'opération.....	64
II.6.3.2. Analyse quantitative.....	65
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>67</b>

***Chapitre III : Résultats et Discussions***

<b>III.1. Microstructure de l'interface Ni/Sn.....</b>	<b>68</b>
<b>III.2. Cinétique de croissance de la phase Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> .....</b>	<b>76</b>
<b>III.3. Effet de la pression.....</b>	<b>82</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>89</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>91</b>

## Liste des figures

Figure	Titre	page
I.1	Couple de diffusion formé par deux métaux purs A et B avant la diffusion ( $t = 0$ ) et pendant la diffusion ( $t > 0$ ).	7
I.2	Gradients de diffusion entre deux métaux totalement miscibles à l'état solide.	8
I.3	Diagramme d'équilibre de deux éléments totalement miscibles.	8
I.4	Evolution en fonction du temps des gradients de concentration pour deux métaux A et B totalement soluble dans l'hypothèse $D_A = D_B$ .	9
I.5	Couple de diffusion de deux métaux A et B partiellement miscibles et ne formant pas de phases intermédiaires.	9
I.6	Diagramme d'équilibre de deux métaux A et B partiellement miscibles et ne formant pas de phases intermédiaires.	10
I.7	Couple de diffusion de deux métaux A et B formant une phase intermédiaire de composition chimique $A_pB_q$ après diffusion.	11
I.8	Diagramme d'équilibre de deux métaux A et B formant une phase intermédiaire de composition chimique $A_pB_q$ .	11
I.9	Croissance d'un produit par réaction de deux phases solides sursaturées.	14
I.10	Courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire biphasé.	17

## Liste des figures

---

I.11	Courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire triphasé.	19
I.12	Croissance ou régression de deux phases pendant le processus d'interdiffusion.	24
I.13	Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de la couche de composé chimique $A_pB_q$ à l'interface entre substances élémentaires mutuellement insoluble A et B.	25
I.14	Diagramme schématique pour illustrer le mécanisme de croissance de la couche composée AB entre les substances élémentaires A et B en consommant par diffusion le composant B.	26
I.15	Processus physico-chimique ayant lieu dans le système A-AB-B pendant la croissance de la couche AB en consommant par diffusion le composant B.	27
I.16	Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de la couche $A_pB_q$ entre les substances élémentaires A et B en consommant par diffusion les atomes B et leurs interactions chimiques avec les atomes de la surface A.	28
I.17	Détermination expérimentale de la constante de réaction d'une relation linéaire entre l'épaisseur de la couche $x$ , et le temps $t$ de l'interaction des substances initiales : $\tan \alpha = K_{0B1}$ .	32
I.18	Détermination expérimentale de la constante de diffusion d'une relation parabolique entre l'épaisseur de la couche $x$ , et le temps $t$ de l'interaction des substances initiales : $\tan \beta = K_{1B1}$ .	32
I.19	Diagramme schématique expliquant (a) la définition théorique du concept du régime de croissance de la couche $A_pB_q$ et (b) la définition pratique. 1: région contrôlée par réaction; 2: région contrôlée par diffusion.	34
I.20	Représentation schématique du processus de croissance de la couche $A_pB_q$ entre les substances élémentaires A et B due à la diffusion simultanée des deux composés.	34

I.21	Diagramme schématique pour expliquer la définition théorique du concept du régime de croissance de la couche $A_pB_q$ en ce qui concerne les composants A et B.	37
I.22	Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance des couches des deux composés chimiques $A_pB_q$ et $A_rB_s$ à l'interface entre les substances élémentaires mutuellement insolubles A et B.	38
I.23	Diagramme schématique pour illustrer les changements, $dx_{B1}$ , $dx_{A2}$ , $dy_{B2}$ , $dy_{A3}$ , $dx_-$ et $dy_-$ , des épaisseurs des couches composées $A_pB_q$ et $A_rB_s$ pendant le temps $dt$ dans le cas général où les deux couches se développent en consommant par diffusion les deux composants à travers leurs volumes.	39
I.24	Illustration schématique du concept d'une épaisseur minimale de la couche $A_rB_s$ nécessaire pour que la couche $A_pB_q$ se produise et se développe dans les couples de réaction A-B.	40
I.25	Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de trois couches des composés chimiques $A_pB_q$ , $A_rB_s$ et $A_lB_n$ entre les substances élémentaires mutuellement insolubles A et B.	41
II.1	Schéma d'une presse à vis utilisée pour la soudure des couples de diffusion.	55
II.2	Schéma de l'assemblage utilisé pour préparer des couples de diffusion par laminage.	55
II.3	Schéma d'un dispositif permettant la soudure de couples de diffusion par pression sous vide.	56
II.4	Dispositif en acier inoxydable conçu pour la préparation des couples Ni/Sn.	57
II.5	Montage utilisé pour la fabrication de couples de diffusion.	58

## Liste des figures

---

II.6	Montage utilisé pour le traitement de diffusion des couples.	58
II.7	Effet de la rugosité de la surface de l'échantillon lors de l'examen par des électrons ou analyse par des rayons X.	59
II.8	Effet de l'inclinaison de la surface à analyser.	60
II.9	Photo d'un microscope électronique à balayage (MEB).	62
II.10	Principe de fonctionnement du Microscope électronique à balayage.	63
III.1	Micrographie d'une section transversale d'un couple Ni/Sn présoudé à 220°C pendant 2 heures.	69
III.2	Analyse qualitative d'un échantillon soudé et traité sous atmosphère d'argon.	70
III.3	Image type en mode électrons rétrodiffusés dans le MEB de la région de diffusion dans le couple Ni/Sn après recuit.	70
III.4	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 326 h à 220°C.	71
III.5	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 162 h à 210°C.	71
III.6	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 158 h à 210°C.	72
III.7	(a) Profils des concentrations de Ni et Sn dans le couple de diffusion Ni/Sn (220°C/40h à la pression atmosphérique). (b) Spectre EDX pris d'un point de la couche interfaciale du couple Ni/Sn (220°C/40h à la pression atmosphérique).	72

---

## Liste des figures

---

III.8	Diagramme d'équilibre du système binaire Ni/Sn.	74
III.9	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon à 220°C pendant : (a) 115 heures, (b) 150 heures, (c) 202 heures.	75
III.10	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 245 h à : (a) 200°C, (b) 210°C.	76
III.11	Graphe de $(d^2 - d_0^2)^{1/2}$ de la couche de la phase Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> dans le couple de diffusion Ni/Sn en fonction du racine carré du temps de recuit, $t^{1/2}$ . a différentes températures.	78
III.12	Graphe de la constante de croissance parabolique K en fonction du 1/T, de la couche de la phase Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> dans le couple de diffusion Ni/Sn.	81
III.13	Micrographies au MEB de la zone de diffusion dans un couple Ni/Sn après 40 heures à 220°C sous une pression égale à 10 <sup>-5</sup> torr (10 <sup>-8</sup> atm).	83
III.14	(a) Profils des concentrations de Ni et Sn dans le couple de diffusion Ni/Sn (220°C/40h sous vide). (b) Spectre EDX pris d'un point de la couche interfaciale du couple Ni/Sn (220°C/40h sous vide).	84
III.15	Images MEB de la section transversal des couples de diffusion Ni/Sn traités à 220°C pour 40 heures à la pression atmosphérique ((a), (b)) et à la pression 10 <sup>-8</sup> atm. ((c), (d)).	85
III.16	Spectre EDX pris de la couche de la phase Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> formée dans le couple Ni/Sn traité à la pression atmosphérique ((a),(b)) et à 10 <sup>-8</sup> atm.((c),(d)).	87

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
III.1	Composition en Sn et Ni en un point de la couche interfaciale (220°C/40h à la pression atmosphérique).	73
III.2	Composition en Sn et Ni en un autre point de la couche interfaciale (220°C/40h à la pression atmosphérique).	73
III.3	Composition en Sn et Ni en un point de la couche interfaciale (220°C/40h sous vide).	84
III.4	Composition en Sn et Ni en un autre point de la couche interfaciale (220°C/40h sous vide).	85

## Liste des symboles

---

Symbole	Nom
$K_p^\beta$	La constante du taux de croissance parabolique de $A_\beta B$ .
J	Le flux de matière qui traverse une unité de surface par unité de temps.
D	Le coefficient d'interdiffusion.
$C_{\alpha\beta}, C_{\beta\alpha}$	Les concentrations à l'interface.
$D_{j,j+1}$	Le coefficient d'interdiffusion pris aux limites de solubilité $C_{j,j+1}$ .
$C', C''$	Les concentrations aux interfaces.
$\Delta\xi$	La variation de l'épaisseur de la phase produite.
$\bar{C}''$	La concentration d'équilibre.
$K_1, K_2$	Les constantes de croissance à l'interface $A_2 B / AB$ .
$K_3$	La constante de croissance à l'interface $AB/B$ .
$K_{0B1}$	La constante du taux de croissance de la couche dans le cas d'un régime contrôlé par réaction chimique.
$K_{1B1}$	La constante du taux de croissance du régime diffusionnel.

---

## Liste des symboles

---

---

$dx_{B1}, dx_{A2}$	L'augmentation de l'épaisseur de la couche à l'interface 1 et l'interface 2 au temps de diffusion $dt$ .
C	Le contraste.
N	Le nombre de lignes de balayage.
e	La charge électronique.
d	La divergence du faisceau.
$\tau$	Le temps de balayage.
B	La brillance du faisceau.
G	Le gain du système d'amplification.
F	Le nombre d'électrons émis par l'échantillon par électron incident.
$C_A$	La fraction en poids de l'élément A présent dans l'échantillon.
Z, A, F	Des facteurs de correction.
$\frac{\Delta C}{C}$	L'erreur relative.
$\mu/\rho$	Coefficient d'absorption.
$d^2$	Carré de l'épaisseur.
E	Energie d'activation de la diffusion.
R	Constante de gaz idéale.

---

---

# *Introduction générale*

---

## *Introduction générale*

L'étude des phénomènes de diffusion dans les couples Ni/Sn est d'un intérêt scientifique et technologique important. L'étain (Sn) et le Nickel (Ni) sont des métaux largement utilisés dans la fabrication électronique. L'étain est le composant principal des soudures utilisées pour former des connexions électriques entre les composants électroniques sur des cartes de circuits imprimés. En raison de leur haute conductivité électrique, le cuivre (Cu) et l'or (Au) sont largement utilisés comme matériaux conducteurs sur les circuits imprimés. Pour améliorer la résistance à la corrosion, une fine couche d'or est souvent utilisée sur les conducteurs.

Lorsque le conducteur est connecté sur un circuit imprimé aux composants électronique à l'aide d'un alliage à base d'étain, la couche d'or fond et se dissout pendant le processus de soudure. La dissolution de la couche d'or se produit totalement ou partiellement en fonction de l'épaisseur de la couche et du temps de soudure. Pendant le processus de soudure, les composés intermétalliques Au-Sn croit à l'interface entre la soudure et le conducteur en raison de la diffusion entre l'or et la soudure en fusion; si la couche d'or est trop mince, les phases Cu-Sn se forment par des réactions entre le cuivre et la soudure en fusion. Les composés intermétalliques formés croient graduellement avec le temps à travers les composés. Les composés intermétalliques ont généralement des propriétés très différentes des métaux de base et détériorent ainsi les propriétés électriques et mécaniques des joints, entraînant des problèmes de fiabilité à long terme.

Des méthodes alternatives de contacts, tels que la liaison par ultrasons ou l'utilisation de colles conductrices, causent également des problèmes. La phase liquide transitoire assistée par des ondes ultrasonores est un procédé capable de lier des matériaux dissemblables dans des temps très courts [1,2]. Des joints résistants avec des températures de fusion élevées ont été obtenus par cette technique [1]. La croissance à l'état solide des composés intermétalliques Au-Sn dans les couples Au-Sn a été étudiée expérimentalement par de nombreux auteurs [3-5]. La formation de composés intermétalliques entre des couches d'environ 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'or électro déposées sur des substrats de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'alliage Pb-Sn a été étudiée à plusieurs températures (80, 125, 140 et 160°C) [6].

L'analyse dans un microscope électronique à balayage (SEM) de l'interface Au / Pb-Sn a montré que dans la gamme de températures étudiées,  $\text{AuSn}_4$ ,  $\text{AuSn}_2$  et  $\text{AuSn}$  sont les phases formées dans le joint. De plus, jusqu'à un certain temps de diffusion, la croissance des couches de phases était parabolique. La formation à l'état solide des composés intermétalliques entre Cu et Sn [7-9] et entre les alliages à base de Cu et Sn [10-12] a été étudiée par de nombreux groupes de recherche. Les réactions interfaciales entre ces métaux entraînent généralement la formation des phases intermédiaires  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  du système Cu-Sn.

Il a été démontré que la formation extensive de composés intermétalliques Cu-Sn a, non seulement dégradé la résistance mécanique des joints de soudure, mais a également changé les caractéristiques électriques des interconnexions car ces composés sont fragiles et ont une forte résistivité électrique [13,14]. Pour produire une liaison avec de bonnes propriétés mécaniques, il est généralement essentiel de maintenir l'épaisseur de la couche de composés intermétalliques inférieure à une valeur critique puisque les composés intermétalliques sont généralement fragiles et peuvent conduire à une réduction de la ténacité de la soudure si elle devient trop épaisse [10-12,15].

Afin de supprimer ou de ralentir la formation des composés intermétalliques Cu-Sn, la couche de Cuivre est généralement couverte avec une couche de nickel avant le dépôt protecteur de la couche d'or. Ainsi, la couche de nickel agit comme une barrière contre les réactions entre le conducteur de cuivre et l'alliage à base d'étain. Cependant, la diffusion réactive entre la couche de nickel et la soudure produit des composés intermétalliques Ni-Sn à l'interface. Les composés formés, qui croît avec le temps, peuvent également détériorer les propriétés mécaniques et électriques des joints. Les formations des composés intermétalliques dans le système Ni-Sn ont été expérimentalement étudiées par de nombreux chercheurs [16-34].

Selon le diagramme d'équilibre des phases du système Ni-Sn [35], trois phases intermétalliques, c'est-à-dire  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  et  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , sont stables aux températures étudiées et on s'attend à ce qu'elles se forment dans des joints Ni/Sn. Cependant, des phases Ni-Sn non stables ( $\text{NiSn}_3$ ,  $\text{NiSn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_7$  et  $\text{NiSn}_8$ ) forment dans des couples Ni/Sn [25-28]. Mais la plupart des recherches ont indiqué la formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  uniquement dans les couples Ni/Sn.

La cinétique de croissance de la couche  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans les joints Ni/Sn a fait l'objet d'une recherche approfondie. Les résultats des recherches rapportés varient considérablement entre les chercheurs. La cinétique de croissance parabolique [22-26,28-34] et non parabolique [16-21] est signalée. L'influence de la pression sur la croissance des couches de composés intermétalliques dans les couples de diffusion de métaux purs a été étudiée par plusieurs auteurs [36-40]. Cependant, les résultats rapportés ne sont pas toujours concordants. L'effet de la pression sur le taux de croissance de la couche de phase dans les couples U-Cu, Ni-Al et U-Al a été observé par certains chercheurs [37] mais pas par d'autres [36,40]. La connaissance de la microstructure et le taux de croissance des couches de composés intermétalliques qui forment dans les joints de matériaux dissemblables peut être d'un grand intérêt dans le cas où ces couples sont utilisés dans l'atmosphère évacuée par exemple dans des chambres de microscopes électroniques. À notre connaissance, l'effet de la pression sur la microstructure de l'interface Ni/Sn n'a pas été étudié.

Le but de ce travail de recherche est d'étudier la microstructure de l'interface Ni/Sn à la pression atmosphérique et à  $10^{-8}$  atm. afin d'évaluer les effets de l'atmosphère. Un autre but du travail est l'étude de la cinétique de croissance de la couche interfaciale dans Ni/Sn à la pression atmosphérique à des températures élevées.

---

# *Bibliographies*

---

## *Références de l'introduction générale*

- [1] Z.L. Li, H.J. Dong, X.G. Song, H.Y. Zhao, J.C. Feng, J.H. Liu, H. Tian, S.J. Wang, *Ultrasonics Sonochemistry* 36 (2017) 420-426.
- [2] H. Ji, M. Li, S. Ma, M. Li, *Materials and Design* 108 (2016) 390-396.
- [3] T. Yamada, K. Miura, M. Kajihara, N. Kurokawa, K. Sakamoto, *J. Mater. Sci.* 39 (7) (2004) 2327-2334.
- [4] T. Yamada, K. Miura, M. Kajihara, N. Kurokawa, K. Sakamoto, *Mater. Sci. Eng. A* 390 (2005) 118-126.
- [5] W.M. Tang, A. Q. He, Q. Liu, and D. G. Ivey, *Acta Mater.*, 56 (2008) 5818-5827.
- [6] E.B. Hannech and C.R. Hall, *Mater. Sci. Technol.*, 8 (1992) 817-824.
- [7] T. Takanaka, S. Kano, M. Kajihara, N. Kurokawa, K. Sakamoto, *Mater. Sci. eng. A* 390 (2005) 115-123.
- [8] C.N. Lia, C.T. Wei, *Thin Solid Films* (2006) 2781-2785.
- [9] Tang Wen-ming, He Anqiang, Liuqi D. G. Ivey, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 90-96.
- [10] J.O.G. Parent, D.D.L Chung, I.M. Bernstein, *IEEE Trand. CPMT – A* 19 (1) (1996) 134-141.
- [11] R.E. Pratt, E.I. Stromswold, D.J. Quesnel, *IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol.* 19 (1995) 134-141.
- [12] Y.C. Chan, A.C.K. So, J.K.L. Lai, *Mater. Sci. Eng. B* 55 (1998) 5-13.
- [13] C.N. Liao, C.T. Wei, *J. Elect. Mater.*, 33 (2004) 1137-1143.
- [14] T. Laurila, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti, *Mater. Sci. Eng. R*, 49 (1) (2005) 1-60.
- [15] R.E. Pratt, E. I . Stromswild, D. J. Quesnel, *J. elect. Mater.* 23 (1994) 375-381.

- [16] C.M. Chen, S-N. Chen, *Acta Mater.* 50 (2002) 2461-2469.
- [17] M. Mita, M. Kajihara, N. Kurokawa, K. Sakamoto *Mater. Sci. Eng. A* 403 (1) (2005) 269-275.
- [18] P.G. Kim, J.W. Jang, T.Y. Lee, K.N. Tu *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6746-6751.
- [19] Z. Chen, M. He, G. Qi., *J. electron. Mater.* 33 (12) (2004) 1465-1472. (2004) 1465-1472.
- [20] J.W. Yoon, S.B. Jung, *J. Alloy. Compd.* 376 (2004) 105-110.
- [21] M. Nakayama and M. Kajihara, *Mater. Trans.* 56 (6) (2015) 798-802.
- [22] M.O. Alam and Y. C. Chan, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) art. No 123527 1-4.
- [23] S.W. Chen, C. C. Chen, C. H. Chang, *Scri. Mater.*, 56 (2007) 453-456.
- [24] Wen-ming Tang, Au-qiang He, Qi Liu, and Douglas-G. Ivey, *Int. J. Min., Met. Mater.*, 17 (4) (2010) 459-463.
- [25] S.A. Beliakov, 2013 PhD thesis, Imperial College of London.
- [26] J. Haimovich, D. Kahn, *Proc. 77<sup>th</sup> AESF Annual Technical conference*, American Electroplaters and Surface finishes Society (1990) 689-712.
- [27] C. Fuchs, T. Schrek, M. Kaloudis, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4036-4041.
- [28] J. Wang, L. G. Zhang, H.S. Liu, L.B. Liu, Z.P. Jin, *J. Alloy. Compd.* 455 (2008) 159-163.
- [29] W.J. Thomlinson, H.G. Rhodes, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1769-1772.
- [30] D.G. Kim, J.W. Kim, J.G. Lee, H. Mori, D.J. Quesnel, S.B. Jung, *J. Alloy. Compd.* 395 (2005) 80-87.
- [31] M. Yamakami and M. Kajihara, *Mater. Trans.* 50 (1) (2009) 130-137.
- [32] Wu Mao, Qu Xuan-hui, He Xing-bo, Rafi-ud-din, Ren Shu-bin, Qin Ming-li., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 958-965.
- [33] J.W. Yoon, C.B. Lee and S.B. Jung, *Mater. Trans.* 43 (8) (2002) 1821-1826.

- [34] P.L. Tu, Y.C. Chan, K.C. Hung and J.K.L. Lai, *Scr. Mater.* 44 (2001) 317-323.
- [35] C. Schemetterer, H. Flandorfer, K.W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel, H. Ipsier, *Intermetallics* 15 (2007) 869-884.
- [36] D.K. Subramanyam, Master of Sciences, Leligh University (1980).
- [37] Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko and B. Pernot, *Mem. Sci., Rev. Metall.* 57 (6) (1960) 512-524.
- [38] L.S. Castleman, *J. Nucl. Mat.* 3 (1) (1961) 1-15.
- [39] L.S. Castleman and L.L. Seigle, *Trans. Met. Soc. Aime* 212 (1958) 589-596.
- [40] D. Subramanyam, M.R. Notis and J.I. Goldstein, *Metall. Trans. A* 16 (4) (1985) 605-611.

---

# *Chapitre I*

## *Formation des phases intermédiaires par réaction d'interdiffusion*

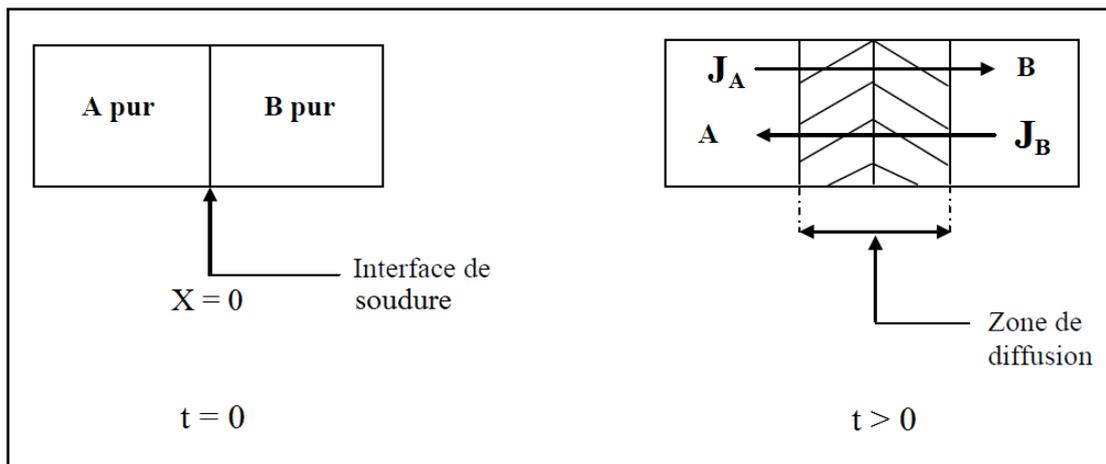
---

## Chapitre I

### Formation des phases intermédiaires par réactions d'interdiffusion

#### I.1. Les produits d'interdiffusion dans un couple

La première expérience d'interdiffusion qui vient à l'esprit consiste à plaquer l'une contre l'autre deux pièces de métaux initialement purs de type A et B et soumettre l'ensemble, qu'on appelle couple de diffusion, à un traitement de recuit à une température suffisamment haute. Au cours du temps et en fonction de la température, il y aura interpénétration des deux éléments A et B dans la zone de jonction de part et d'autre de l'interface initial  $x = 0$  (Figure I.1). Deux courants de diffusion opposés  $\vec{J}_A$  et  $\vec{J}_B$  sont créés dans le couple.

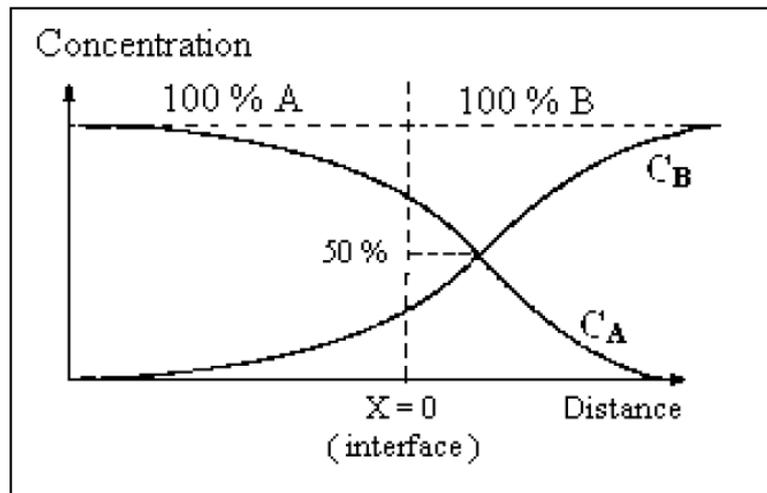


**Figure (I.1):** Couple de diffusion formé par deux métaux purs A et B avant la diffusion ( $t = 0$ ) et pendant la diffusion ( $t > 0$ ).

Si les deux métaux sont totalement miscibles à l'état solide, tout traitement isotherme du couple A/B crée une dissolution à l'état solide des deux éléments A et B et formation de solutions solides (B dans A et A dans B) étalées en concentration suivant l'axe normal au plan de contact d'où il apparaît une nouvelle distribution des deux éléments.

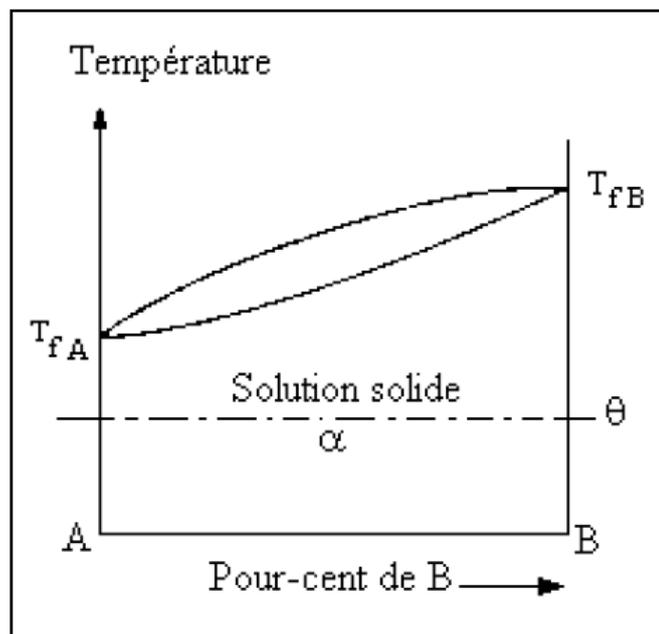
L'étalement des concentrations en fonction du temps et de la température dépendra de la nature des deux métaux de départ. Les deux métaux de base n'ont pas forcément des

coefficients de diffusion identiques, malgré leur parenté proche (au niveau rayon ionique, structure cristalline,...etc.) Il est normal que l'un des deux envahisse plus rapidement la partie opposée du couple ( $J_A > J_B$ ) : il s'ensuit que les deux gradients ne seront pas centrés sur l'interface initiale  $x = 0$ , mais déportés vers la droite, c'est-à-dire vers l'élément qui diffuse le moins vite (figure I.2).



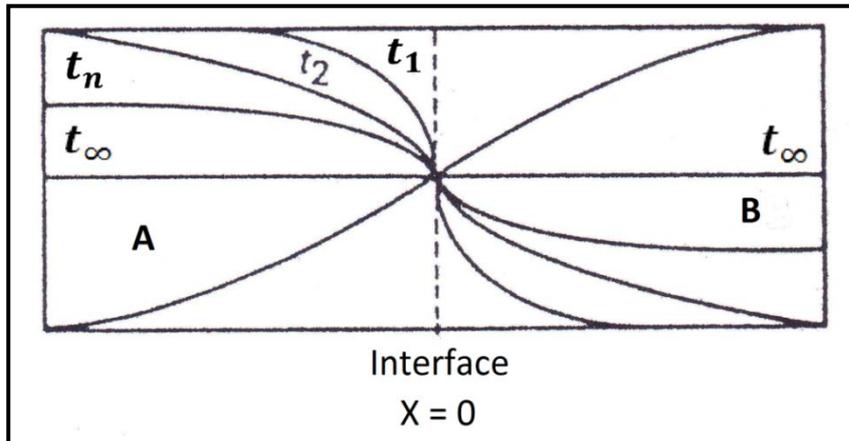
**Figure (I.2) :** Gradients de diffusion entre deux métaux totalement miscibles à l'état solide.

La forme générale du diagramme d'équilibre de deux métaux miscibles en toutes proportions est montrée sur la figure (I.3).



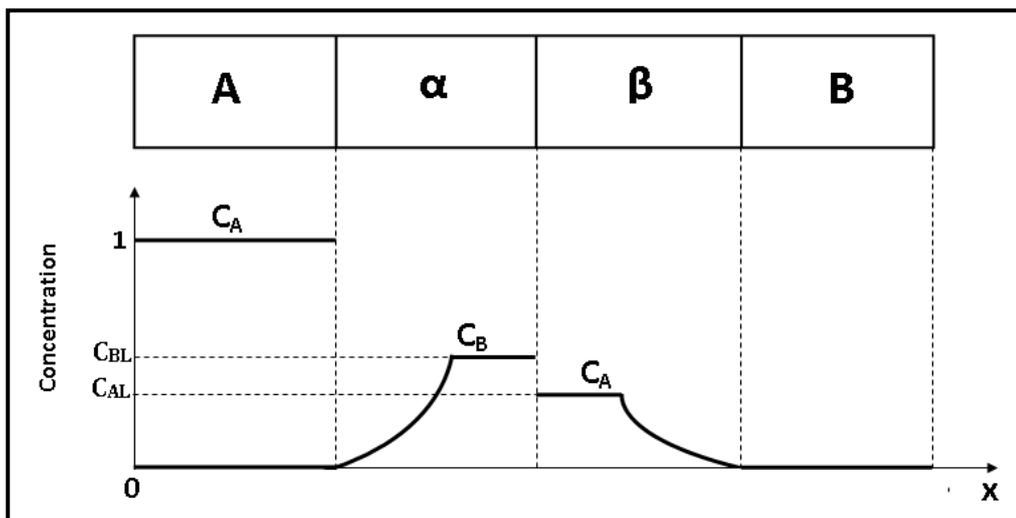
**Figure (I.3) :** Diagramme d'équilibre de deux éléments totalement miscibles.

En admettant, pour simplifier, que  $D_A = D_B$  au cours du temps, les gradients de A et B vont progressivement s'aplatir, la dilution des deux métaux augmentera avec le temps de diffusion jusqu'au moment où, si les deux parties du couple sont de dimensions finies et égales, l'on obtiendra, après un temps suffisamment long, un seul alliage à 50 % de concentration (Figure I.4).



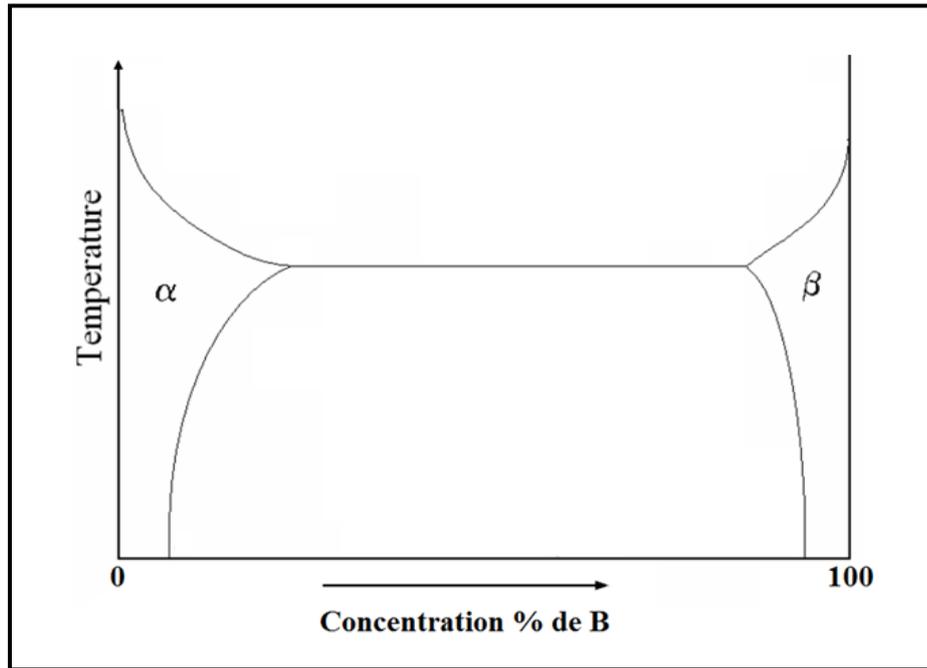
**Figure (I.4) :** Evolution en fonction du temps des gradients de concentration pour deux métaux A et B totalement soluble dans l'hypothèse  $D_A = D_B$ .

Généralement les deux métaux A et B ne sont pas miscibles en toutes proportions. Les dissolutions de A dans B et de B dans A sont limitées. Par conséquent, les concentrations  $C_A$  (concentration de A dans B) et  $C_B$  (concentration de B dans A) ont des valeurs limites  $C_{A1}$  et  $C_{B1}$  respectivement. Si les éléments du couple ne forment pas de phases intermétalliques, l'interdiffusion dans le couple conduira à la formation de deux solutions solides,  $\alpha$  et  $\beta$ , de part et d'autre du plan de contact comme le montre la figure (I.5).



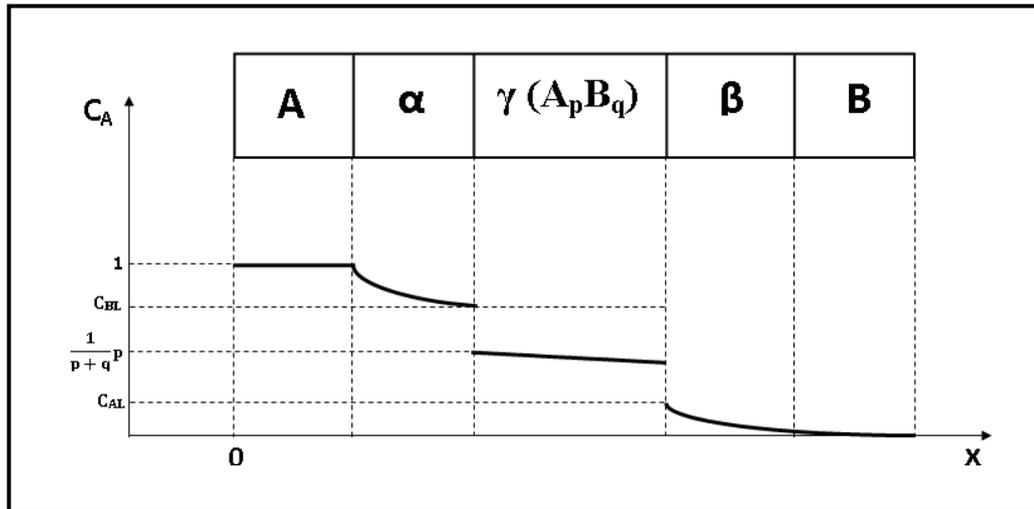
**Figure (I.5) :** Couple de diffusion de deux métaux A et B partiellement miscibles et ne formant pas de phases intermédiaires.

La forme générale du diagramme d'équilibre de tels éléments est montrée sur la figure (I.6).



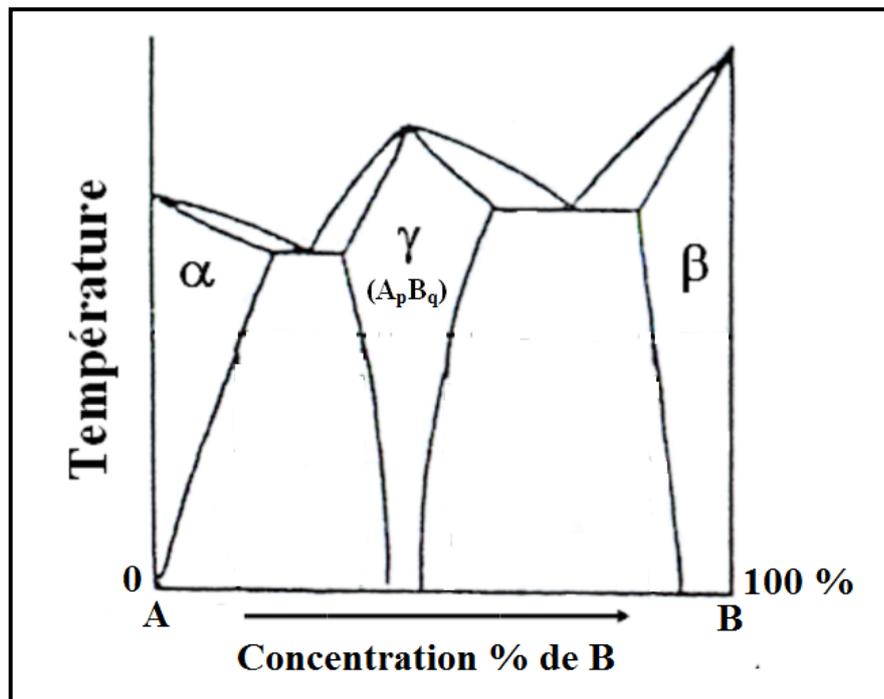
**Figure (I.6) :** Diagramme d'équilibre de deux métaux A et B partiellement miscibles et ne formant pas de phases intermédiaires.

Beaucoup de métaux forment des composés intermétalliques de formule  $A_pB_q$  qui sont stables à certaines températures. Tout traitement de diffusion effectué en condition isotherme à l'état solide du couple A/B donne comme précédemment un gradient de concentration correspondant à la solution solide ( $\alpha$ ) de B dans A du côté A et un gradient de concentration correspondant à la solution solide ( $\beta$ ) de A dans B du côté B. Lorsque la diffusion a été suffisante pour atteindre les limites de solubilité  $C_{Al}$  et  $C_{B1}$ , elle ne peut se poursuivre qu'en formant entre les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  la phase intermédiaire  $A_pB_q$ . Notons qu'il n'apparaît pas au cours de ce processus, de domaines biphasés  $\alpha + A_pB_q$  ou  $A_pB_q + \beta$ . Ces derniers se trouvent ramenés à deux interfaces micrographiques dans le couple de diffusion ; on peut démontrer ce résultat en appliquant la règle des phases en conditions isothermes. Ainsi au cours du temps, le couple de diffusion A/B se trouve remplacé progressivement par un ensemble de couches (couche de la phase  $\alpha$ , couche du composé défini  $A_pB_q$  et couche de la phase  $\beta$ ) se situant entre les deux parties initiales A et B comme le montre la figure (I.7).



**Figure (I.7) :** Couple de diffusion de deux métaux A et B formant une phase intermédiaire de composition chimique  $A_p B_q$  après diffusion.

La forme générale du diagramme d'équilibre d'un système A-B formant trois phases est montrée sur la figure (I.8).



**Figure (I.8) :** Diagramme d'équilibre de deux métaux A et B formant une phase intermédiaire de composition chimique  $A_p B_q$ .

Les couples de diffusion sont souvent utilisés pour la détermination des diagrammes d'équilibre des phases des systèmes binaires. En effectuant des expériences de diffusion à différentes températures  $T_1, T_2, T_3, \dots$  etc. on peut donc construire le diagramme d'équilibre au moyen de sections horizontales [1,2,3]. Cette méthode est très différente de la technique classique qui consiste à déterminer les différentes limites en effectuant des traitements thermiques à diverses températures sur une série d'alliage, c'est-à-dire en considérant la température comme seule variable. Cette méthode de détermination des diagrammes d'équilibre par diffusion à l'état solide présente alors un grand intérêt. En effet elle a l'avantage de n'utiliser que des métaux purs et ne nécessite pas la présentation de nombreux alliages. Elle est donc particulièrement intéressante dans le cas où cette préparation est rendue difficile par la valeur élevée des points de fusion des métaux.

## I.2. Théories de la formation des phases

Plusieurs théories traitant de la formation des phases intermétalliques dans les couples de diffusion binaires ont été proposées [4-10].

Les théories se basant seulement sur des considérations diffusionnelles [7,9] expriment le déplacement des interfaces en fonction des flux des espèces réagissant aux interfaces. Cependant, des approches différentes y sont utilisées pour la détermination des taux de croissances des couches.

Dans la référence [7], le taux de croissance de la couche est défini par les taux d'accumulation des espèces diffusants aux interfaces des couches. Par contre dans la référence [9], le taux de croissance est relié aux taux d'accumulation des espèces diffusantes aux interfaces ainsi qu'à celui de l'accumulation de l'espèce diffusant dans le volume compris entre les deux interfaces de la couche.

Une autre théorie [8] considère en plus du taux d'accumulation de l'espèce diffusant aux interfaces, la dissolution de la phase à chaque interface.

Toutes ces théories [4-9] qui sont basées sur l'hypothèse que la croissance de la phase produite est contrôlée par diffusion, prédisent une croissance parabolique de la couche dans le cas d'un état de diffusion quasi-stationnaire.

La cinétique contrôlée par diffusion a été observée dans différents systèmes [11-13]. Mais plusieurs exemples de croissance non paraboliques existent aussi [4,14].

Ce désaccord entre les théories basées sur des considérations diffusionnelles et les cinétiques de croissances non paraboliques observées est dû à la négligence des réactions chimiques prenant places aux interfaces des phases [10].

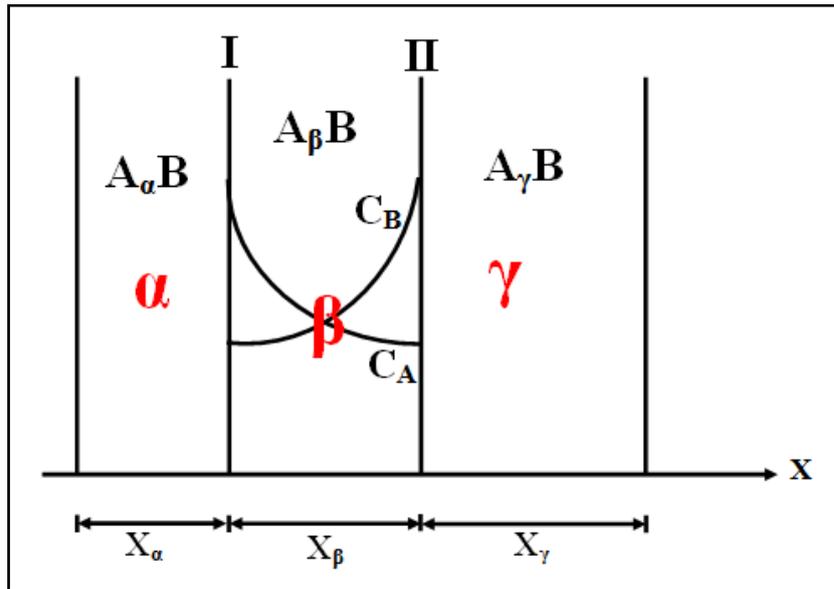
Dans le modèle proposé [10] le taux de croissance de la phase produite n'est pas déterminé seulement par le taux de transport diffusionnel des espèces réagissants à travers la phase croissante mais aussi par les taux des réactions chimiques prenant places aux interfaces des phases. Le modèle donne des équations analytiques pour les taux de croissances des couches qui diffèrent de ceux donnés par les théories diffusionnelles [7,8]. Ces théories se rencontrent seulement dans le cas extrêmes où le taux des réactions chimiques est très élevé comparé aux taux de diffusion.

La validité des différentes théories à été testée expérimentalement. Pour ceci plusieurs expériences d'interdiffusion ont été réalisées sur le système Ag-Zn et les taux de croissance ont été évalués selon les termes proposés par les différentes théories [11]. L'exactitude avec laquelle ces théories décrivent la croissance contrôlée par la diffusion est bonne. Un bon accord à été obtenu [9] entre les résultats expérimentaux reportés sur ce système binaire Ag-Zn et le taux de croissance prédit par la théorie publiée [9].

### **I.2.1. Théorie de Shatynski, Hirth et Rapp**

La théorie présentée par ces auteurs [8] fait intervenir en particulier le volume molaire et la répartition des espèces diffusants dans les phases finales. Ils décrivent la croissance et la dissolution des diverses phases produites au fur et à mesure de la progression de la réaction par des facteurs de répartitions explicites qui rendent compte de la divergence du flux des espèces diffusants à chaque interface entre phases. Dans les résultats finaux, des constantes de vitesse parabolique liées à la répartition des espèces diffusants sont introduits.

## I.2.1.1. Cas d'un produit singulier



**Figure (I.9)** : Croissance d'un produit par réaction de deux phases solides sursaturées.

Dans le cas où un produit singulier croît entre deux solutions solides sursaturées, la réaction totale s'écrit :



où  $y_1$  et  $y_2$  sont les répartitions des fractions molaires de  $A_\alpha B$  et  $A_\gamma B$ .

La conservation de la masse exige que :

$$y_1 = \frac{\beta - \gamma}{\alpha - \gamma} \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{\alpha - \beta}{\alpha - \gamma} \quad (\text{I.2})$$

A l'interface  $A_\alpha B / A_\beta B$  les atomes B arrivent par diffusion à travers  $A_\beta B$  et se combinent avec  $A_\alpha B$  pour donner la nouvelle phase  $A_\beta B$  ; il est à noter que la diffusion de B dans  $A_\alpha B$  ne peut se faire car ceci cause une sursaturation de  $A_\alpha B$  ; cette phase doit alors se transformer à la phase  $A_\beta B$ . A l'interface  $A_\alpha B / A_\beta B$ , on peut écrire des réactions partielles où une mole de B arrive à travers  $A_\beta B$  (I.3.a) et une mole A part à travers cette phase (I.3.b) :





La conservation de masse dans chaque réaction partielle donne :

$$\left. \begin{aligned} y_3 &= \frac{\beta}{\alpha - \beta} ; y_4 = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \\ y_5 &= \frac{1}{\alpha - \beta} ; y_6 = \frac{1}{\alpha - \beta} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.4})$$

La réaction d'une mole de B de la phase  $\beta$  consomme  $\beta/(\alpha - \beta)$  moles de  $A_\alpha B$  et la formation d'une mole A dans la phase  $\beta$  consomme  $1/(\alpha - \beta)$  moles de la phase  $A_\alpha B$ .

Le taux de consommation de la phase  $A_\alpha B$  est alors exprimé par :

$$\frac{dx_\alpha}{dt} = \frac{\Omega_\alpha}{(\alpha - \beta)} \left[ D_A^\beta \frac{\partial c_A^\beta}{\partial x} \right]_I - \frac{\beta \Omega_\alpha}{(\alpha - \beta)} \left[ D_B^\beta \frac{\partial c_B^\beta}{\partial x} \right]_I \quad (\text{I.5})$$

➤ L'indice I représente l'interface  $A_\alpha B / A_\beta B$ .

A l'interface  $A_\beta B / A_\gamma B$  les réactions partielles sont :



Avec :

$$\left. \begin{aligned} y_7 &= \frac{1}{\beta - \gamma} ; y_8 = \frac{1}{\beta - \gamma} \\ y_9 &= \frac{\beta}{\beta - \gamma} ; y_{10} = \frac{\gamma}{\beta - \gamma} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.7})$$

Donc la réaction d'une mole de A dans  $A_\beta B$  consomme  $1/(\beta - \gamma)$  moles de  $A_\gamma B$  et la formation d'une mole de  $A_\beta B$  consomme  $\beta/(\beta - \gamma)$  moles de  $A_\gamma B$ .

Le taux de consommation de la phase  $A_\gamma B$  est :

$$\frac{dx_\gamma}{dt} = \frac{\Omega_\gamma}{(\beta - \gamma)} \left[ D_A^\beta \frac{\partial c_A^\beta}{\partial x} \right]_{II} - \frac{\beta \Omega_\gamma}{(\beta - \gamma)} \left[ D_B^\beta \frac{\partial c_B^\beta}{\partial x} \right]_{II} \quad (I.8)$$

➤ L'indice II représente l'interface  $A_\beta B / A_\gamma B$ .

Par hypothèse les flux dans  $A_\beta B$  sont constants, les indices I et II peuvent être supprimé et le taux de croissance de  $A_\beta B$  est donné par :

$$\frac{dx_\beta}{dt} = - \left[ \frac{1}{\alpha - \beta} + \frac{1}{\beta - \gamma} \right] \Omega_\beta \left[ D_A^\beta \frac{\partial c_A^\beta}{\partial x} \right] + \left[ \frac{\alpha}{\alpha - \beta} + \frac{\gamma}{\beta - \gamma} \right] \Omega_\beta \left[ D_B^\beta \frac{\partial c_B^\beta}{\partial x} \right] \quad (I.9)$$

La conservation de masse donne :

$$\frac{x_\beta}{\Omega_\beta} = \frac{\alpha - \gamma}{\beta - \gamma} \frac{x_\alpha}{\Omega_\alpha} = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta} \frac{x_\gamma}{\Omega_\gamma} \quad (I.10)$$

Par analogie avec la relation de Wagner, l'épaisseur de la phase  $A_\beta B$  peut se mettre sous la forme suivante:

$$\frac{dx_\beta}{dt} = \frac{K_P^\beta}{x_\beta} \quad (I.11)$$

où  $K_P^\beta$  est la constante du taux de croissance parabolique de  $A_\beta B$ .

En substituant l'équation (I.11) dans (I.9) :

$$\frac{K_P^\beta}{x_\beta} = - \left[ \frac{1}{\alpha - \beta} + \frac{1}{\beta - \gamma} \right] \Omega_\beta \left[ D_A^\beta \frac{\partial c_A^\beta}{\partial x} \right] + \left[ \frac{\alpha}{\alpha - \beta} + \frac{\gamma}{\beta - \gamma} \right] \Omega_\beta \left[ D_B^\beta \frac{\partial c_B^\beta}{\partial x} \right] \quad (I.12)$$

### I.2.2. Théorie de Kidson

La théorie développée par Kidson [7], considère que la croissance des couches de diffusion est due au déplacement des interfaces limitant les domaines biphasés. Par

l'application de la première loi de Fick à la diffusion en phases multiples dans les systèmes binaires, l'auteur arrive à des expressions simples mais rigoureuses en fonction du temps et de la température pour les positions de l'interface et les épaisseurs des couches. Des systèmes à deux et trois phases ont été étudiés et les résultats sont généralisés à un système de n phases.

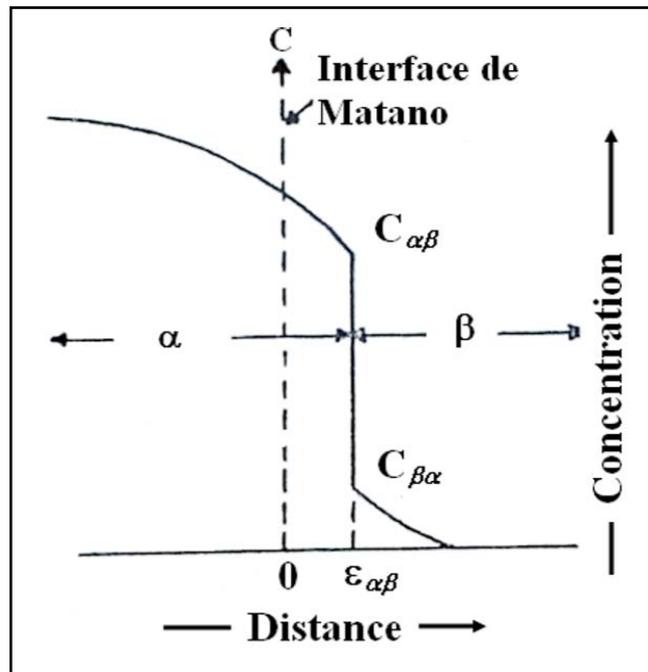
La première loi de Fick est donnée par :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I.13})$$

où J est le flux atomique ou quantité de matière qui traverse une unité de surface par unité de temps, proportionnel au gradient de concentration. Le coefficient de proportionnalité D est le coefficient de diffusion ou plus strictement le coefficient d'interdiffusion.

### I.2.2.1. Application de la première loi de Fick à un système de deux phases

Soit un couple de diffusion de deux métaux A et B purs dans lequel se forment deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ , sans phases intermédiaires (Figure I.10).



**Figure (I.10) :** Courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire biphasé.

Supposons que les concentrations  $C_{\alpha\beta}$  et  $C_{\beta\alpha}$  à l'interface sont constantes et égales aux valeurs d'équilibre [15].

La vitesse de progression de l'interface  $\xi_{\alpha\beta}$  est donnée par :

$$[C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}] \frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha} \quad (\text{I.14})$$

Cela veut dire que le flux d'atomes  $J_{\alpha\beta}$  de la phase  $\alpha$  à l'interface doit fournir un surplus de matière  $(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}) \cdot d\xi_{\alpha\beta}$  par unité de temps dans le but de faire avancer la phase  $\alpha$  dans la région de la phase  $\beta$ .

Par substitution de l'équation (I.13) dans (I.14), on obtient :

$$\frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left[ \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\alpha\beta} - \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\beta\alpha} \right] \quad (\text{I.15})$$

Cette relation a été obtenue pour la première fois par Wagner et décrite par Jost [16].

En faisant introduire la variable  $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ , on peut écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dc}{d\lambda} \quad (\text{I.16})$$

L'équation (I.15) devient alors :

$$\frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{[(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}]}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (\text{I.17})$$

Par intégration de l'équation (I.17), il vient :

$$\xi_{\alpha\beta} = 2 \frac{[(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}]}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \sqrt{t} \quad (\text{I.18.a})$$

$$\xi_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} \sqrt{t} \quad (\text{I.18.b})$$

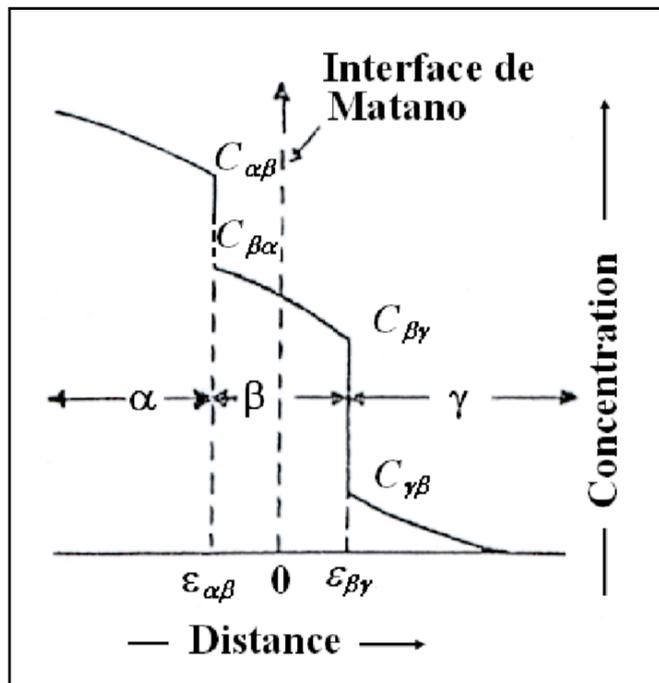
L'équation (I.18.b) montre une variation parabolique avec le temps du mouvement des interfaces. Un tel mouvement a été observé expérimentalement. Il est nécessaire d'indiquer ici que la constante du taux  $A_{\alpha\beta}$  dépend de la température à travers  $D$ . Ce coefficient ne suit pas

la loi d'Arrhénius de la forme  $A = A_0 \exp(-Q/RT)$  parcequ'il dépend de la différence entre deux coefficients d'interdiffusion qui sont eux même une moyenne entre plusieurs coefficients de diffusion partielles des deux espèces qui interdiffusent [17].

La constante du taux  $A_{\alpha\beta}$  peut être positive, nulle ou négative, dépendant du comportement des termes  $(DK)_{\alpha\beta}$  et  $(DK)_{\beta\alpha}$ . L'interface  $\xi_{\alpha\beta}$  peut se déplacer dans un sens ou dans l'autre ou rester stationnaire selon le signe de la constante du taux. La signification physique de ces trois cas est claire du point de vue du comportement des flux aux interfaces.

**I.2.2.2. Cas d'un système de trois phases**

La figure (I.11) montre la courbe concentration-pénétration correspondant pour un système comportant en plus des deux solutions solides, la phase intermédiaire  $\beta$ .



**Figure (I.11) :** Courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire triphasé.

De même que pour le cas précédent, en appliquant la première loi de Fick pour les deux interfaces  $\xi_{\alpha\beta}$  et  $\xi_{\beta\gamma}$ , on obtient :

$$\xi_{\alpha\beta} = 2 \frac{[(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}]}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \sqrt{t} \tag{I.19}$$

$$\xi_{\beta\gamma} = 2 \frac{[(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}]}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \sqrt{t} \tag{I.20}$$

L'épaisseur de la couche  $\beta$  en fonction du temps est simplement donnée par :

$$\xi_{\alpha\beta} - \xi_{\beta\gamma} = 2 \left\{ \frac{[(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}]}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} - \frac{[(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}]}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \right\} \sqrt{t} = B_{\beta} \sqrt{t} \quad (\text{I.21})$$

L'épaisseur de la couche suit donc une loi parabolique avec le temps, et la constante du taux  $B_{\beta}$  dépend de la température à travers les coefficients de diffusion dans la phase  $\beta$  elle-même. De même que  $A_{\alpha\beta}$ ,  $B_{\beta}$  est la somme complexe des coefficients de diffusion fondamentaux.

### I.2.2.3. Cas général: Système de n phases

Considérons enfin le cas d'un système de n phases séparées par (n-1) interfaces. Par analogie avec le cas précédent, on peut écrire l'épaisseur pour la croissance de la  $j^{\text{ème}}$  phase limitée par les  $(j-1)^{\text{ème}}$  et  $(j+1)^{\text{ème}}$  interfaces.

Pour l'interface (j-1, j) on a :

$$\xi_{j-1,j} = 2 \frac{[(DK)_{j,j-1} - (DK)_{j-1,j}]}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \sqrt{t} \quad (\text{I.22})$$

Pour l'interface (j, j+1) :

$$\xi_{j,j+1} = 2 \frac{[(DK)_{j+1,j} - (DK)_{j,j+1}]}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \sqrt{t} \quad (\text{I.23})$$

Nous voyons que le déplacement  $\xi$  est proportionnel à la racine carrée du temps et inversement proportionnel à la différence des concentrations jouxtant cette interfaces.

d'où l'épaisseur de la couche intermédiaire j est donnée par :

$$\delta_j = 2 \left\{ \left[ \frac{(DK)_{j+1,j} - (DK)_{j,j+1}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \right] - \left[ \frac{(DK)_{j,j-1} - (DK)_{j-1,j}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right] \right\} \sqrt{t} \quad (\text{I.24})$$

$$\text{Donc :} \quad \delta_j = B_j \sqrt{t} \quad (\text{I.25})$$

Pour qu'une couche existe, il faut donc que les deux termes formant l'expression de  $\delta$  ne s'annulent pas. Toute prévision théorique sur l'existence réelle d'une phase dans un couple de diffusion, ou dans un traitement de surface, est donc complexe puisqu'elle exige la connaissance de tous les coefficients d'interdiffusion à la limite extrême de cette phase. En pratique, certaines phases peuvent très bien ne pas apparaître, malgré leurs existences dans le digramme.

$K$  dépend implicitement des coefficients de diffusion dans le système. Donc l'épaisseur d'une phase en fonction du temps dépend seulement des paramètres mesurables  $D$  et  $K$  dans la phase considérée ainsi que dans les deux phases immédiatement adjacentes.

### I.2.3. Théorie de Philibert

Philibert a développé une théorie [18] traitant de la formation des intermétalliques dans les systèmes binaires. Par cette théorie l'auteur a tenté de répondre à un certain nombre de questions relatives à la cinétique de croissance.

#### I.2.3.1. Cinétique de croissance des phases

##### a) Cas d'une seule phase dans le système A/B

Le flux des atomes A diffusants est donné par la loi de Fick :

$$J_1 = D \frac{(C' - C'')}{\Delta\xi} \quad (\text{I.26})$$

où  $C'$  et  $C''$  sont les concentrations aux deux interfaces, et  $\Delta\xi$  la variation de l'épaisseur de la phase produite.

L'espèce diffusant réagit à l'interface avec les atomes B et forme le composé intermétallique.

Le taux de cette réaction chimique est donné par :

$$J_2 = K(C' - \bar{C}'') \quad (\text{I.27})$$

où  $\bar{C}''$  est la concentration d'équilibre.

A l'équilibre  $J_1 = J_2$  et comme :  $(C' - \bar{C}'') = (C' - C'') + (C'' - \bar{C}'')$ , la variation de l'épaisseur de la couche, due à la diffusion des atomes A, peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = \Omega J = \frac{\Omega(C' - C'')}{(1/K + \Delta\xi/D)} \quad (\text{I.28})$$

Pour simplifier l'écriture, cette expression est écrite sous une forme apparente :

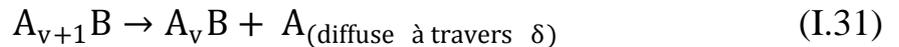
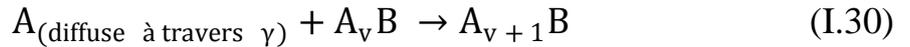
$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = \left[ \frac{1}{K} + \frac{\Delta\xi}{D} \right]^{-1} \quad (\text{I.29})$$

Après intégration, la loi parabolique est obtenue.

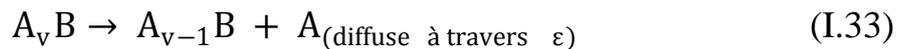
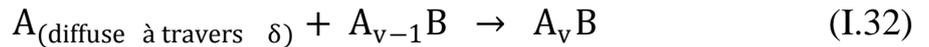
Une expression analogue à (I.29) de la variation de l'épaisseur de la couche due à la diffusion des atomes B et leurs réactions avec les atomes A peut être obtenue de la même manière.

Considérons la succession des phases intermédiaires entre A et B :  $A/A_{v+1}B/A_v B/A_{v-1}B/B$ , pour simplifier l'écriture appelons les trois phases croissantes  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$ . L'évolution de  $\delta$  dépend des réactions aux interfaces  $\gamma/\delta$  et  $\delta/\varepsilon$ . Pour le cas où la diffusion de B est négligeable devant celle de A, les réactions aux interfaces deviennent :

↳ **Interface  $\gamma/\delta$  :**



↳ **Interface  $\delta/\varepsilon$  :**



A partir de ces réactions, la variation de l'épaisseur peut être donnée comme suit :

$$\left. \frac{d\xi}{dt} \right|_{\delta} = \left. \frac{d\xi}{dt} \right|_2 - \left. \frac{d\xi}{dt} \right|_1 + \left. \frac{d\xi}{dt} \right|_3 - \left. \frac{d\xi}{dt} \right|_4 \quad (\text{I.34})$$

Chaque terme de droite est donné par l'équation (I.29).

La croissance de  $\delta$  dépend alors de quatre constantes de taux dont trois sont des coefficients de diffusion dans cette phase elle-même et dans les phases adjacentes  $\delta$  et  $\varepsilon$ . Cette phase peut apparaître la première par réaction direct entre A et B, puis décroît progressivement après l'apparition de  $\delta$  et  $\varepsilon$ . Ce phénomène est connu sous le nom de l'instabilité cinétique [19,20].

**b) Cas où seulement deux phases A<sub>2</sub>B et AB apparaissent**

A partir des équations générales (I.32) et (I.33) on peut écrire :

$$\frac{d\xi_1}{dt} \propto \left\{ \left[ \frac{\xi_1}{D_1} + \frac{1}{K_1} \right]^{-1} - \left[ \frac{\xi_2}{D_2} + \frac{1}{K_2} \right]^{-1} \right\} \quad (\text{I.35})$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} \propto \left\{ \left[ \frac{\xi_2}{D_2} + \frac{1}{K_2} \right]^{-1} + \left[ \frac{\xi_2}{D_2} + \frac{1}{K_3} \right]^{-1} - \left[ \frac{\xi_1}{D_1} + \frac{1}{K_1} \right]^{-1} \right\} \quad (\text{I.36})$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes du taux à l'interface A<sub>2</sub>B/AB et  $k_3$  à l'interface AB/B.

✓ Pour  $\xi_2$  très faible :

$$\frac{d\xi_2}{dt} \propto \left\{ K_2 + K_3 - \left[ \frac{\xi_1}{D_1} + \frac{1}{K_1} \right]^{-1} \right\} \quad (\text{I.37})$$

Pour que  $\frac{d\xi_2}{dt}$  soit positif,  $\xi_1$  doit obéir à l'inégalité suivante :  $\xi_1 > \xi_1^* + D_1/\bar{K}^{-1}$  avec :  $\bar{K}^{-1} = (K_2 + K_3)^{-1} - K_1$ .

Cette inégalité conduit à la conclusion suivante : " La phase AB ne peut croître que si la phase A<sub>2</sub>B atteint une certaine valeur critique ".

Dans les couples infinis, la phase AB ne commence à croître qu'après un certain temps d'incubation, mais dans les couples finis B peut être épuisé avant que cette condition soit réalisée, et la phase ne peut jamais apparaître. Ce facteur simple explique les différences d'observations entre les films minces et les échantillons volumineux.

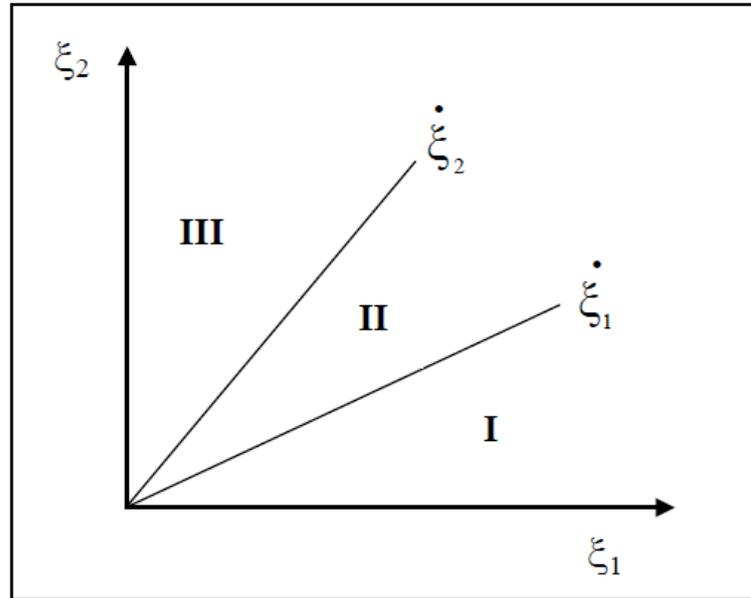
La décroissance d'un composé n'est pas due nécessairement au cas où la réaction à l'interface est dominante, mais aussi à un cas purement diffusionnel.

Pour ce dernier cas les équations précédentes se réduisent à :

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{D_1}{\xi_1} - \frac{D_2}{\xi_2} \quad (\text{I.38})$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = 2 \frac{D_2}{\xi_2} - \frac{D_1}{\xi_1} \quad (\text{I.39})$$

La résolution de ces équations donne des valeurs des coefficients de D qui mènent à trois domaines (Figure I.12).



**Figure (I.12) :** Croissance ou régression de deux phases pendant le processus d'interdiffusion.

- ✓ Dans le domaine I : Régression de la phase 1 et croissance de la phase 2.
- ✓ Dans le domaine II : Croissance des deux phases simultanément.
- ✓ Dans le domaine III : Croissance de la phase 2 et régression de la phase 1.

Plusieurs autres exemples sur l'instabilité cinétique sont donnés dans [21].

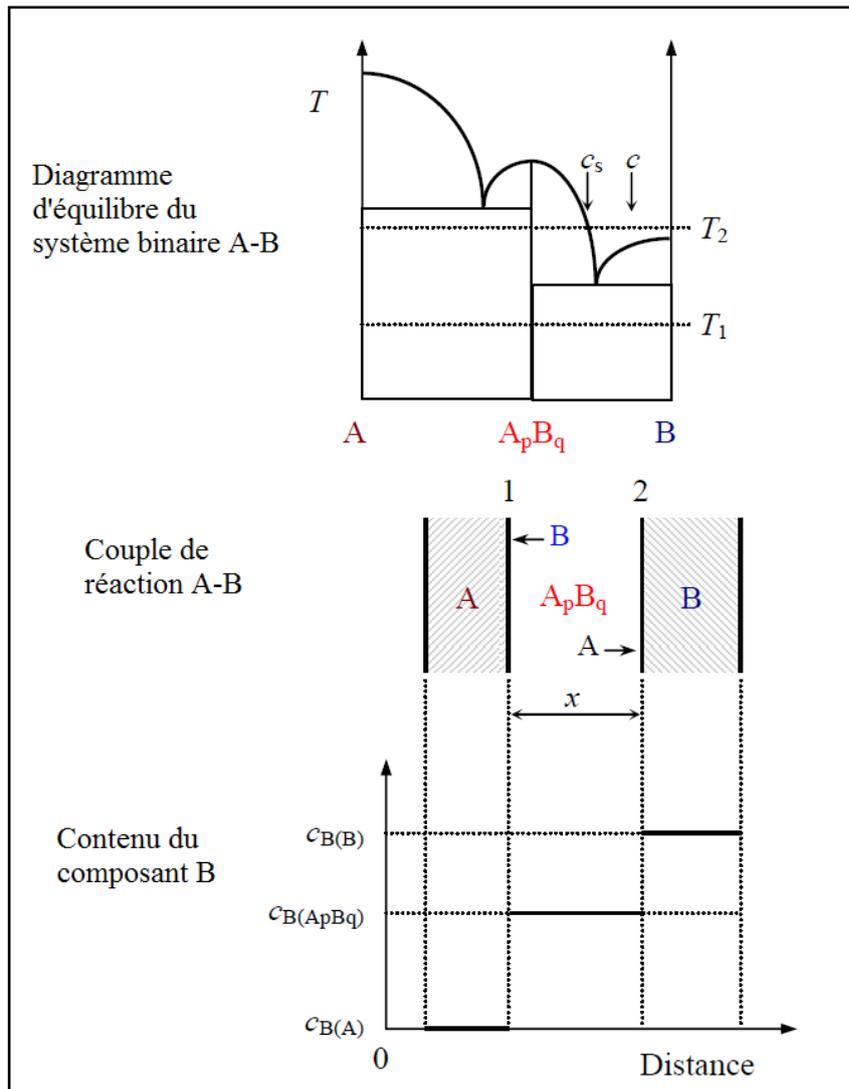
#### I.2.4. Théorie de Dybkov

La théorie proposée par Dybkov [10,22,23,24] révèle le rôle de la diffusion et celui des réactions chimiques dans le comportement de la cinétique de croissance des couches. Dybkov a été le premier à développer une théorie physico-chimique simple relative à la croissance des intermétalliques dans des couples binaires tenant compte des taux de réaction aux interfaces.

##### I.2.4.1. Croissance d'une couche singulière

###### a) Mécanisme de croissance

Considérons le cas de croissance d'une couche de diffusion singulière  $A_pB_q$  entre deux éléments de départ A et B avec p et q deux entiers positifs (Figure I.13).



**Figure (I.13) :** Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de la couche de composé chimique  $A_pB_q$  à l'interface entre substances élémentaires mutuellement insoluble A et B.

Le phénomène prenant place aux interfaces entre les phases est gouverné par deux processus alternés (parallèles) dont chacun procède en deux étapes consécutives (alternées) :

↳ **Premièrement**, les atomes B diffusent à travers la couche  $A_pB_q$  et réagissent avec les atomes de la surface A à l'interface A/ $A_pB_q$  (interface 1) selon l'équation :



↳ **Deuxièmement**, les atomes A diffusent à travers la couche  $A_pB_q$  et réagissent avec les atomes de la surface B à l'interface  $A_pB_q$ /B (interface 2) selon l'équation :

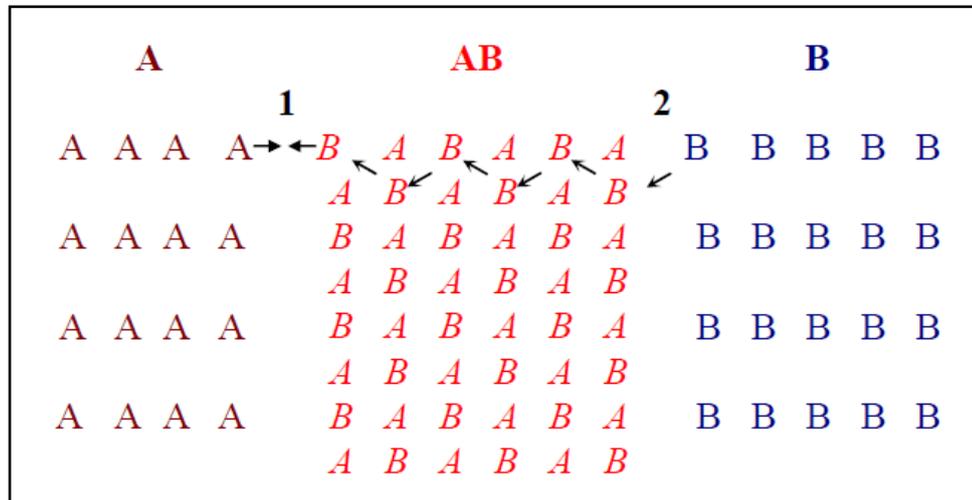


Ces deux étapes enveloppent deux processus consécutifs [25,26] :

- ❶- Diffusion des atomes à travers la couche.
- ❷- Réaction chimique avec la participation de ces atomes prenant place aux interfaces entre la couche et les surfaces de A ou B.

Les processus enveloppant ces deux étapes sont dits *diffusion chimique*.

On montre dans la figure ci-dessous (figure I.14) le mécanisme de croissance de la couche du composé AB en considérant la diffusion de l'espèce B seulement.



**Figure (I.14)** : Diagramme schématisé pour illustrer le mécanisme de croissance de la couche composée AB entre les substances élémentaires A et B en consommant par diffusion le composant B.

Supposons que les transformations chimiques ayant pour résultat la formation d'une molécule additionnelle AB nécessitent six secondes, dont une seconde pour la diffusion d'un atome B de l'interface 1 à la phase A et cinq secondes pour le réarrangement du réseau A en réseau AB. On suppose aussi que la transition de chaque atome B au site vacant du réseau AB nécessite une seconde. Le temps de diffusion d'un atome B de la phase B dans la phase AB est supposé nécessiter une seconde également. Il est évident qu'au bout de six secondes un nouveau plan AB se forme. Ce plan correspond à une molécule additionnelle AB et un site vacant se produit dans le plan précédent et non à l'atome B qui réagit avec l'atome de la

surface A. Ce site vacant est rempli étape par étape par les atomes adjacents B, et à la fin de la huitième seconde elle sera localisée sur la surface de la phase AB du côté de l'interface 2. Puis il est occupé par un atome B de la substance B.

Temps	Processus	A	1	AB	2	B
0 s	Etat initial	A A A A		B A B A B A		B B B B B
1 s	Diffusion externe de l'atome B de AB vers A	A A A A	← B	A B A A B A		B B B B B
6 s	Réaction chimique ayant pour résultat la formation d'une nouvelle molécule AB et d'un site vacant $V_B$	A A A	A	$V_B$ A B B A B A		B B B B B
7 s	Diffusion interne de l'atome B dans AB par le mécanisme lacunaire	A A A	A	B A $V_B$ A B A B A		B B B B B
8 s	Diffusion externe de l'atome B de B dans AB	A A A	A	B A $V_B$	← B	B B B B B
9 s	Nouvelle état initial, avec la couche épaisse AB	A A A		A B A B B A B A		B B B B

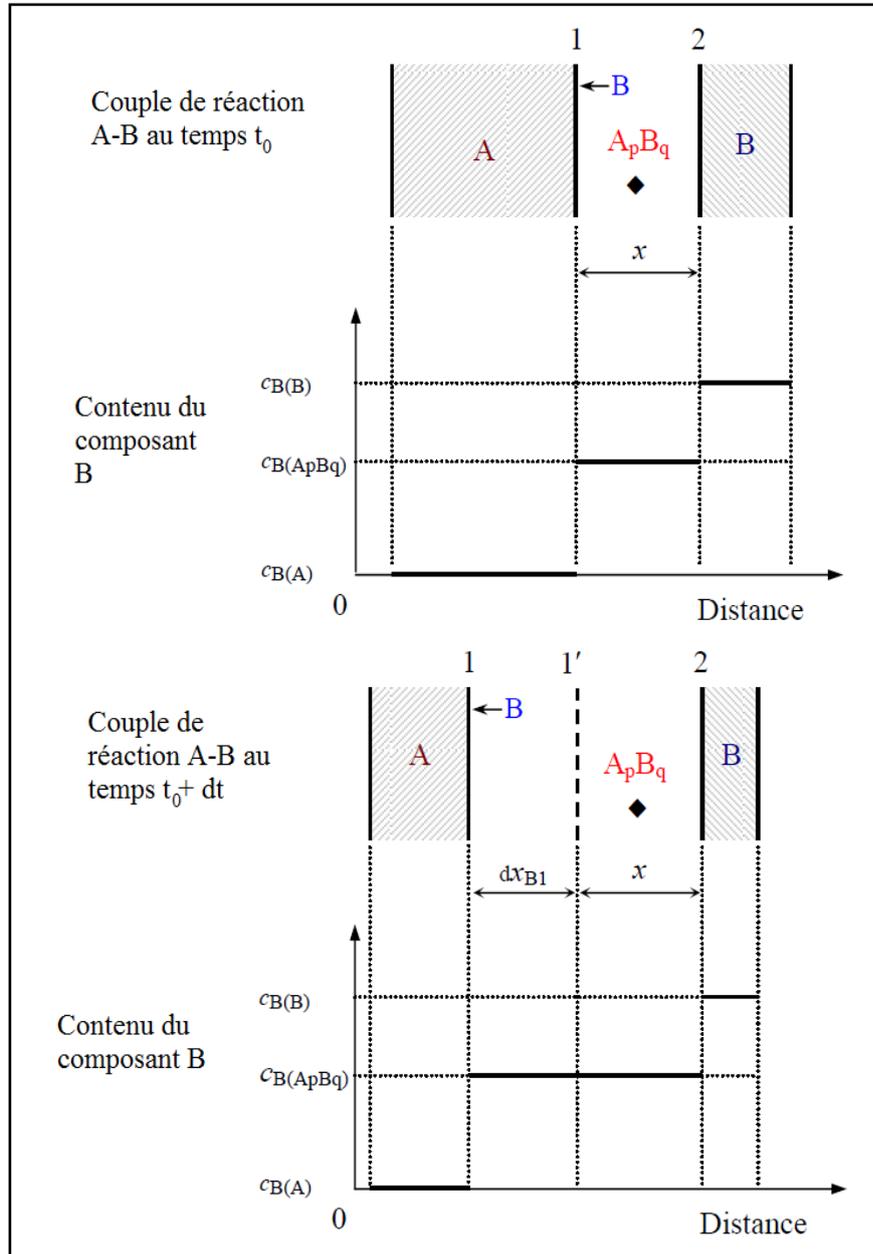
**Figure (I.15) :** Processus physico-chimique ayant lieu dans le système A-AB-B pendant la croissance de la couche AB en consommant par diffusion le composant B [24].

Ainsi, à la fin de la neuvième seconde le système A-AB-B revient à un nouvel état initial qui diffère du précédent seulement par le nombre réduit d'atomes en phases initiales A et B et le plus grand nombre d'unités moléculaires AB dans la couche croissante AB. Le procédé de réaction – diffusion est répété à plusieurs reprises, et le chemin de diffusion des atomes B de l'interface 2 à l'interface 1 devenant progressivement plus long, jusqu'à ce que A ou B est consommé complètement.

**b) Cinétique de croissance d'une couche singulière**

↳ **Cas d'un seul processus dans le système**

Soit le cas où la réaction 1 est la seule réaction dans le système A-B, c'est-à-dire le cas où la diffusion des atomes A à l'intérieur de la couche  $A_pB_q$  est négligeable devant celle des atomes B (Figure I.16).



**Figure (I.16) :** Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de la couche  $A_pB_q$  entre les substances élémentaires A et B en consommant par diffusion les atomes B et leurs interactions chimiques avec les atomes de la surface A [24].

❖ *Le symbole  $\blacklozenge$  indique un marqueur inerte à l'intérieur de la couche  $A_pB_q$ . Une augmentation de l'épaisseur de la couche a lieu seulement à l'interface  $A-A_pB_q$ .*

Dans l'étape initiale de l'interaction l'épaisseur de la couche  $A_pB_q$  est encore faible, donc la diffusion est très rapide (instantanée), et un grand nombre d'atomes B peut facilement atteindre l'interface A/ $A_pB_q$ . Le taux global de la réaction est limité par la réactivité de la surface A. La réactivité de la substance A (ou l'habilité de combinaison) est le plus grand nombre d'atomes B pouvant être combinés avec les atomes de la surface A pour former le composé  $A_pB_q$  par unité de temps. La réactivité de la surface A envers les atomes B reste la même au cours de la réaction 1. Dans cette étape le régime de croissance de la couche  $A_pB_q$  est alors gouverné par la réaction chimique, et le taux de croissance est limité seulement par le taux de la réaction chimique.

Pour traiter analytiquement la cinétique de croissance, l'auteur pose les hypothèses suivantes :

- ✓ La distribution de la concentration à l'intérieur de la couche est linéaire.
- ✓ La concentration aux limites de la phase et à l'intérieur de celle-ci est presque constante, donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx 0 \quad (\text{I.42})$$

Cette approximation est bien justifiée dans le cas des composés chimiques ayant une étendue d'homogénéité étroite.

Le taux de croissance de la couche due à la réaction 1 s'écrit :

$$\left. \frac{dx}{dt} \right)_{\text{régime réaction}} = K_{0B1} \quad (\text{I.43})$$

Avec :

x : L'épaisseur de la couche  $A_pB_q$ .

t : Le temps.

$k_{0B1}$  : Constante du taux de croissance de la couche dans le cas d'un régime contrôlé par réaction chimique dite " *constante chimique* ".

L'indice 0B1 : le 0 indique le régime de croissance de la couche (régime contrôlé par réaction à l'interface).

B : Les atomes B qui diffusent vers les sites de réaction.

1 : Indique que la réaction chimique prend place à l'interface 1.

Il est évident que le régime de croissance contrôlé par réaction à l'interface est un des deux cas extrêmes, le deuxième cas extrême est le régime diffusionnel où le taux de la réaction 1 est limité seulement par le taux de transport diffusionnel des atomes B à travers la couche  $A_pB_q$ , la réaction chimique à l'interface est très rapide. Ceci est évidemment le cas où la couche  $A_pB_q$  est bien épaisse.

Le régime diffusionnel peut être facilement traité en utilisant la 1<sup>ère</sup> loi de FICK :

$$J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (\text{I.44})$$

Avec :

$J_B$  : Le flux des atomes B diffusant à travers la couche  $A_pB_q$  vers l'interface 1 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

$C_B$  : La concentration du composant B à l'intérieur de la couche  $A_pB_q$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ].

$D_B$  : Le coefficient de diffusion de B dans la matrice  $A_pB_q$  [ $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Si la distribution de la concentration est linéaire, alors :

$$-\frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{C_{B2} - C_{B1}}{x} \quad (\text{I.45})$$

d'où :

$$J_B = D_B \frac{C_{B2} - C_{B1}}{x} \quad (\text{I.46})$$

Si la réaction chimique est instantanée, alors tous les atomes B passant à travers la couche par unité de temps se combinent avec les atomes de la surface A pour former le composé  $A_pB_q$  à l'interface 1. Il résulte une augmentation de l'épaisseur de la couche d'une quantité  $dx$ .

Le flux s'écrit donc :

$$J_B = C_{B1} \left[ \frac{dx}{dt} \right]_{\text{régime diffusionnel}} \quad (\text{I.47})$$

En égalisant (I.46) et (I.47) on obtient :

$$\left[ \frac{dx}{dt} \right]_{\text{régime diffusionnel}} = D_B \frac{(C_{B2} - C_{B1})}{C_{B1} x} \quad (\text{I.48})$$

d'où :

$$K_{1B1} = D_B \frac{(C_{B2} - C_{B1})}{C_{B1}} \quad (I.49)$$

Avec :

$K_{1B1}$  : la constante du taux de croissance du régime diffusionnel, elle est dite " constante physique " [ $m^{-2} \cdot s^{-1}$ ].

L'indice 1B1 : le premier 1 indique le régime diffusionnel de croissance de la couche, les autres indices ont été définis précédemment.

En général le taux de croissance de la couche  $A_p B_q$  dépend du taux du régime de réaction chimique et celui du régime diffusionnel, puisque ces deux processus procèdent par un taux limité. Les équations (I.43) et (I.48) sont des cas limites des équations générales qui peuvent être formellement trouvée par sommation des inverses.

ainsi :

$$\frac{dx}{dt} = \left[ \frac{1}{K_{0B1}} + \frac{x}{K_{1B1}} \right]^{-1} = \frac{K_{0B1}}{1 + K_{0B1}x/K_{1B1}} \quad (I.50)$$

Par intégration de (I.50) on trouve, avec les conditions initiales  $x = 0$  à  $t = 0$  :

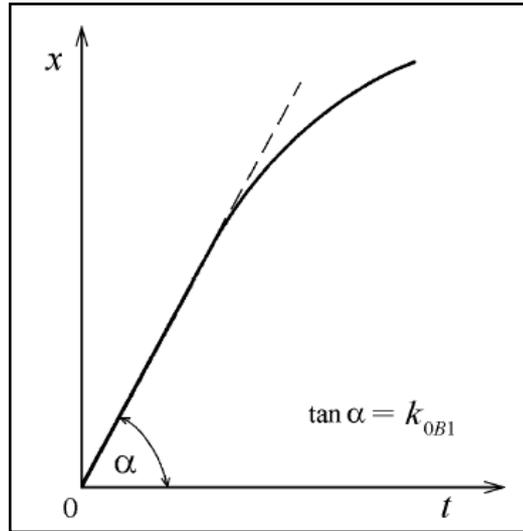
$$t = \frac{x^2}{2K_{1B1}} + \frac{x}{K_{0B1}} \quad (I.51)$$

Des équations de ce type sont obtenues pour la 1<sup>ère</sup> fois par Evans [27].

❖ Pour  $K_{0B1} \ll K_{1B1}/x$  : L'équation (I.50) se transforme en (I.43). Donc pour les  $x$  très petits l'équation (I.51) devient :

$$x = K_{0B1} t \quad (I.52)$$

Ce qui signifié que la croissance de la couche est linéaire, et la constante de réaction  $K_{0B1}$  peut aisément être trouvée à partir de la pente de la portion droite de la courbe expérimentale épaisseur-temps, comme le montre la figure (I.17).



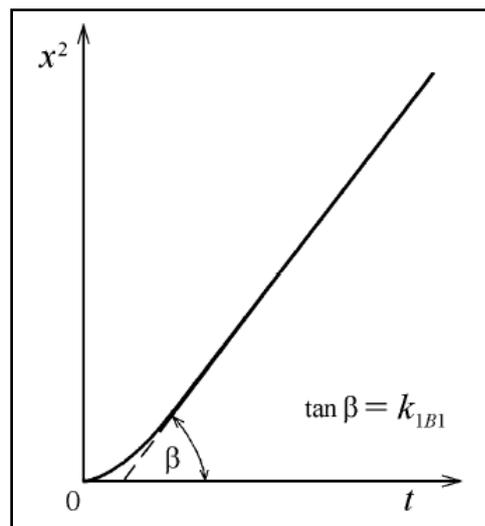
**Figure (I.17) :** Détermination expérimentale de la constante de réaction d'une relation linéaire entre l'épaisseur de la couche  $x$ , et le temps  $t$  de l'interaction des substances initiales :

$$\tan \alpha = K_{0B1} .$$

❖ Pour  $K_{0B1} \gg K_{1B1}/x$  : L'équation (I.50) se transforme en (I.48). Donc pour les  $x$  très grands l'équation (I.51) se simplifie :

$$x^2 = 2 K_{1B1} t \quad (\text{I.53})$$

Ce qui signifie que la croissance de la couche est parabolique et le coefficient de diffusion  $K_{1B1}$  peut donc être trouvé à partir de la pente de la portion de droite des données portées en  $x^2 - t$  (Figure I.18).



**Figure (I.18) :** Détermination expérimentale de la constante de diffusion d'une relation parabolique entre l'épaisseur de la couche  $x$ , et le temps  $t$  de l'interaction des substances initiales :  $\tan \beta = K_{1B1}$ .

Notons que la réactivité de la surface A envers les atomes B reste constante; et le flux de ces atomes à travers la couche  $A_pB_q$  décroît graduellement quand la couche s'apaisait. De là il existe une valeur critique  $x_{1/2}^{(B)}$  de l'épaisseur de la couche  $A_pB_q$  où les quantités des deux régimes sont égales.

$$\text{en } x = x_{1/2}^{(B)} : \left. \frac{dx}{dt} \right)_{\text{régime réaction}} = \left. \frac{dx}{dt} \right)_{\text{régime diffusionnel}}$$

Le flux est alors exprimé par l'équation (I.46) quand le régime de réaction est prépondérant.

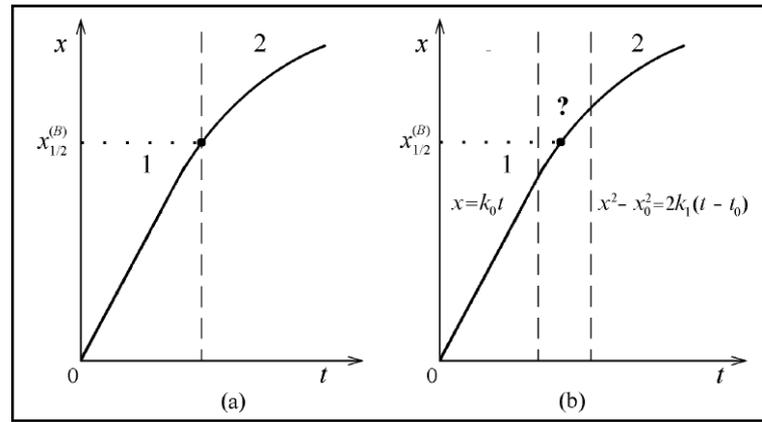
$$J_B = C_{B1} \left. \frac{dx}{dt} \right)_{\text{régime réaction}} = C_{B1} K_{0B1} \quad (\text{I.54})$$

La valeur critique de l'épaisseur de la couche est donnée par :

$$x_{1/2}^{(B)} = \frac{K_{1B1}}{K_{0B1}} \quad (\text{I.55})$$

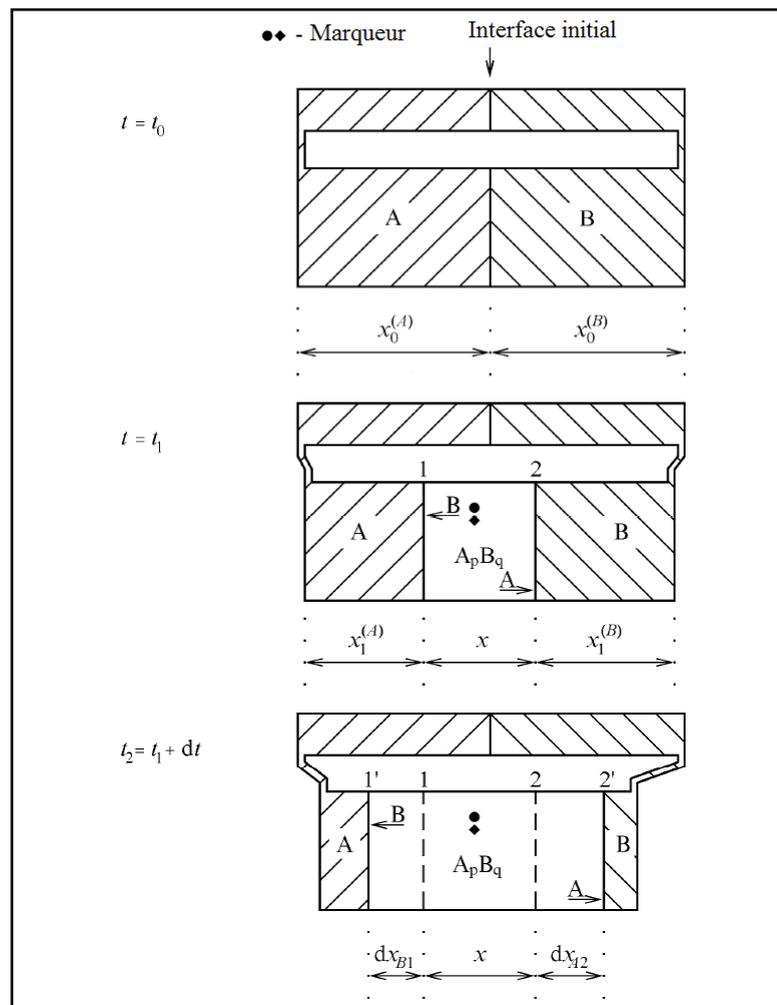
↪ Pour les  $x < x_{1/2}^{(B)}$  le taux de réaction à la surface A est inférieur au flux des atomes B à travers la couche  $A_pB_q$ , par conséquent il y a excès de ces atomes. Cet excès peut contribuer à la formation d'autres composés chimiques (riche en A comparé à  $A_pB_q$ ), c'est-à-dire en a un régime contrôlé par réaction (figure I.19. région 1).

↪ Pour les  $x > x_{1/2}^{(B)}$  il y a un déficit des atomes B parce que le taux de réaction à la surface A est plus grand que le flux des atomes B à travers la couche, c'est-à-dire en un régime contrôlé par diffusion (figure I.19. région 2). Donc chaque atome B atteignant l'interface se combine avec les atomes A pour former  $A_pB_q$ .



**Figure (I.19) :** Diagramme schématique expliquant : (a) la définition théorique du concept du régime de croissance de la couche  $A_pB_q$  et (b) la définition pratique. 1: région contrôlée par réaction; 2: région contrôlée par diffusion [24].

Généralement, les réactions 1 et 2 procèdent simultanément ; et la croissance de la couche  $A_pB_q$  est due à la réaction 1 à gauche de l'interface initiale A-B, et la réaction 2 à droite (Figure I.20).



**Figure (I.20) :** Représentation schématique du processus de croissance de la couche  $A_pB_q$  entre les substances élémentaires A et B due à la diffusion simultanée des deux composés.

Soit  $dt$  le temps nécessaire pour l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'une quantité  $dx_{B1}$  à l'interface 1 et  $dx_{A2}$  à l'interface 2 ; il s'écrit sous la forme suivante :

$$dt = \left[ \frac{x}{K_{1B1}} + \frac{1}{K_{0B1}} \right] dx \quad (I.56)$$

$$dt = \left[ \frac{x}{K_{1A1}} + \frac{1}{K_{0A2}} \right] dx \quad (I.57)$$

où :  $K_{0A2}$  est une constante chimique et  $K_{1A2}$  une constante physique, avec :

$$K_{1A2} = D_A \frac{(C_{A1} - C_{A2})}{C_{A2}} \quad (I.58)$$

$D_A$  est le coefficient de diffusion de A dans la matrice  $A_pB_q$  et  $C_{A1}$ ,  $C_{A2}$  sont les concentrations dans la couche aux interfaces 1 et 2.

De l'équation (I.56) et (I.57) il suit :

$$\frac{dx_{B1}}{dt} = \frac{K_{0B1}}{1 + \left( K_{0B1} x / K_{1B1} \right)} \quad (I.59)$$

$$\frac{dx_{A2}}{dt} = \frac{K_{0A2}}{1 + \left( K_{0A2} x / K_{1A2} \right)} \quad (I.60)$$

L'équation générale décrivant la croissance de la couche  $A_pB_q$  entre A et B est la somme des équations (I.59) et (I.60).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{0B1}}{1 + \left( K_{0B1} x / K_{1B1} \right)} + \frac{K_{0A2}}{1 + \left( K_{0A2} x / K_{1A2} \right)} \quad (I.61)$$

➤ Pour  $K_{0B1} \ll K_{1B1}/x$  et  $K_{0A2} \ll K_{1A2}/x$ ; l'équation (I.61) devient :

$$\frac{dx}{dt} = K_{0B1} + K_{0A2} \quad (\text{I.62})$$

d'où : 
$$x = (K_{0B1} + K_{0A2}) t \quad (\text{I.63})$$

Donc pour  $x$  très petit *la croissance est linéaire*.

➤ Pour  $K_{0B1} \gg K_{1B1}/x$  et  $K_{0A2} \gg K_{1A2}/x$ , l'équation (I.61) devient :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{1B1} + K_{1A2}}{x} \quad (\text{I.64})$$

d'où : 
$$x^2 = 2 (K_{1B1} + K_{1A2}) t \quad (\text{I.65})$$

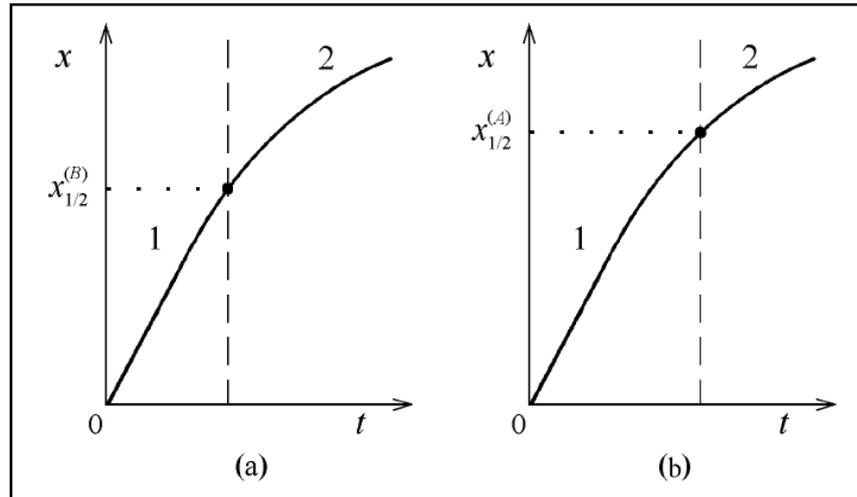
Donc pour les  $x$  grands *la croissance est parabolique*.

En plus de  $x_{1/2}^{(B)}$ , il y a une autre valeur critique  $x_{1/2}^{(A)}$  de l'épaisseur de la couche  $A_pB_q$  avec

$$x_{1/2}^{(A)} = \frac{K_{1A2}}{K_{0A2}}.$$

❖ Pour les  $x < x_{1/2}^{(A)}$  on se retrouve dans un régime contrôlé par réaction puisque le flux des atomes A est supérieur au taux de réaction à la surface (Figure I.21.b. région 1).

❖ Pour les  $x > x_{1/2}^{(A)}$  on se retrouve dans un régime contrôlé par diffusion car le taux de réaction à la surface B est plus grand que le flux des atomes A (Figure I.21.b. région 2).



**Figure (I.21) :** Diagramme schématique pour expliquer la définition théorique du concept du régime de croissance de la couche  $A_p B_q$  en ce qui concerne les composants A et B.

(a): 1 : région contrôlée par réaction en ce qui concerne le composant B.

: 2 : région contrôlée par diffusion en ce qui concerne le composant B.

(b): 1 : région contrôlée par réaction en ce qui concerne le composant A.

: 2 : région contrôlée par diffusion en ce qui concerne le composant A.

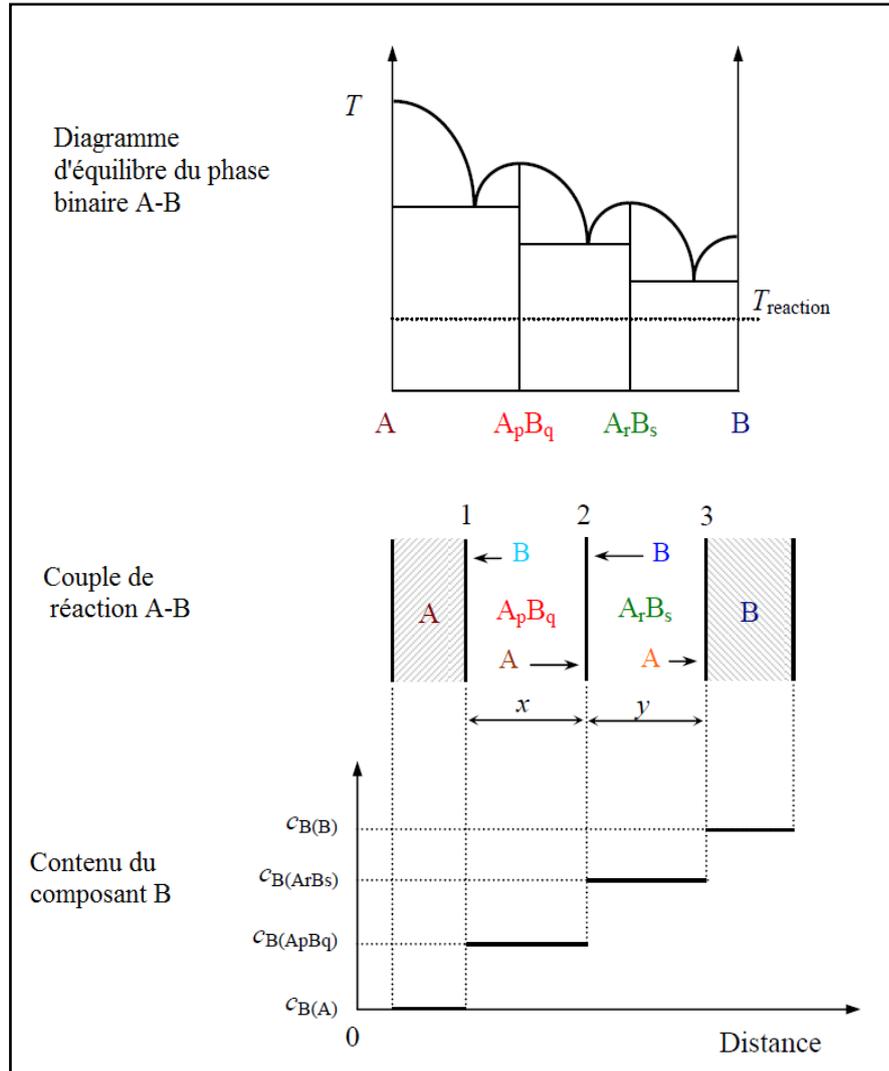
Les épaisseurs critiques  $x_{1/2}^{(A)}$  et  $x_{1/2}^{(B)}$  de la couche  $A_p B_q$  sont en général différentes. C'est-à-dire pendant une certaine période  $[x_{1/2}^{(B)} < x < x_{1/2}^{(A)}]$ , la couche  $A_p B_q$  se développe dans le régime contrôlé par réaction en ce qui concerne le composant A et dans le régime contrôlé par diffusion en ce qui concerne le composant B.

#### I.2.4.2. Croissance de deux et trois couches

##### a) Mécanisme de croissance de deux couches

Le mécanisme de croissance de deux couches de composés chimiques  $A_p B_q$  et  $A_r B_s$  entre deux éléments initiaux A et B est montré sur la figure (I.22).

Il faut noter qu'il n'y a pas de réaction qui procède dans les volumes des couches  $A_p B_q$  et  $A_r B_s$ . Les volumes des couches ne sont pas plus qu'un milieu de transport pour les atomes diffusants. Les réactions chimiques ont lieu seulement aux interfaces des phases.



**Figure (I.22) :** Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance des couches des deux composés chimiques  $A_pB_q$  et  $A_rB_s$  à l'interface entre les substances élémentaires mutuellement insolubles A et B.

➤ **La couche  $A_pB_q$  croit :**

❶ Par diffusion des atomes B vers l'interface 1, d'où la réaction suivante :



❷ Par diffusion des atomes A vers l'interface 2 et réaction avec les atomes de la couche  $A_rB_s$  pour former  $A_pB_q$  :



➤ La couche  $A_rB_s$  croit :

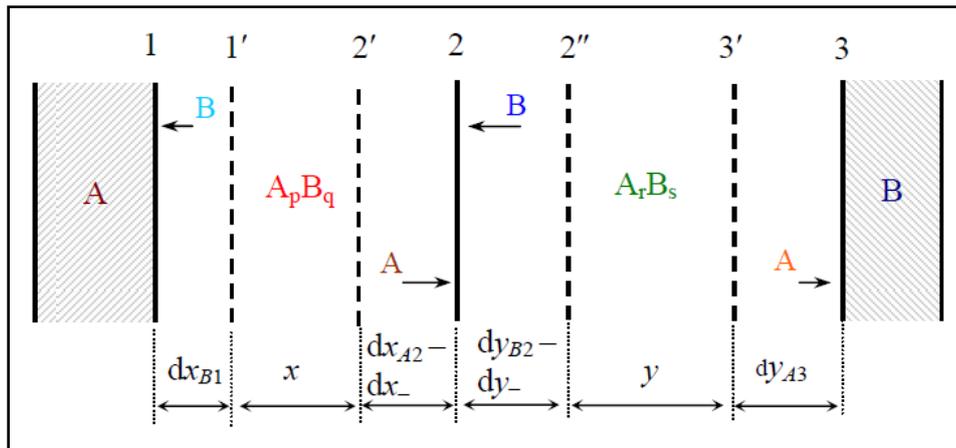
- ❶ Par diffusion des atomes B vers l'interface 2 :



- ❷ Par diffusion des atomes A vers l'interface 3 :



Ce qui signifie que pendant un temps  $dt$  l'épaisseur de la couche  $A_pB_q$  augmente par  $dx_{B1}$  à l'interface 2 suivant la réaction (I.66) et par  $dx_{A2}$  à l'interface 2 suivant la relation (I.67). Au même temps, l'épaisseur de la couche  $A_rB_s$  augmente par  $dy_{B2}$  à l'interface 2 et par  $dy_{A3}$  à l'interface 3 due à la réaction (I.68) et (I.69) respectivement. Ceci est montré dans la figure ci-dessous :



**Figure (I.23) :** Diagramme schématique pour illustrer les changements,  $dx_{B1}$ ,  $dx_{A2}$ ,  $dy_{B2}$ ,  $dy_{A3}$ ,  $dx_{-}$  et  $dy_{-}$ , des épaisseurs des couches composées  $A_pB_q$  et  $A_rB_s$  pendant le temps  $dt$  dans le cas général où les deux couches se développent en consommant par diffusion les deux composants à travers leurs volumes.

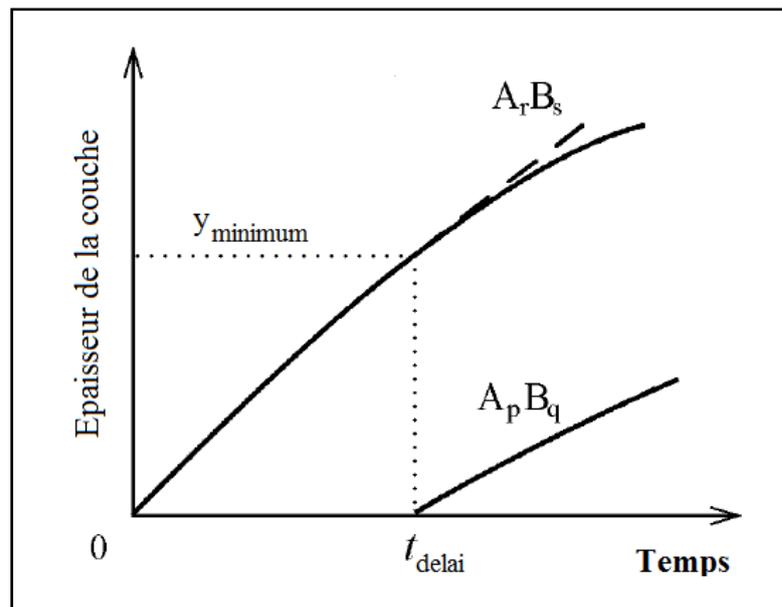
On peut dire que le composé  $A_pB_q$  est un produit dans les réactions (I.66) et (I.67) et un réactif dans la réaction (I.68).

De même pour le composé  $A_rB_s$  qui joue le rôle d'un produit dans les réactions (I.68) et (I.69) et un réactif dans (I.67).

Donc la formation de la couche  $A_pB_q$  peut être considérée comme une croissance due aux réactions (I.66) et (I.67) et une dissolution dans les phases adjacentes  $A_rB_s$  due à la réaction (I.68). C'est-à-dire le changement total de l'épaisseur de cette couche est :  $dx = dx_{B1} + dx_{A2} - dx_-$ .

De même, le composé  $A_rB_s$  croît au cours des réactions (I.68) et (I.69) et se dissout dans la couche  $A_pB_q$  au cours de la réaction (I.66). Pour cela le changement total de l'épaisseur de cette couche est :  $dy = dy_{B1} + dy_{A3} - dy_-$ .

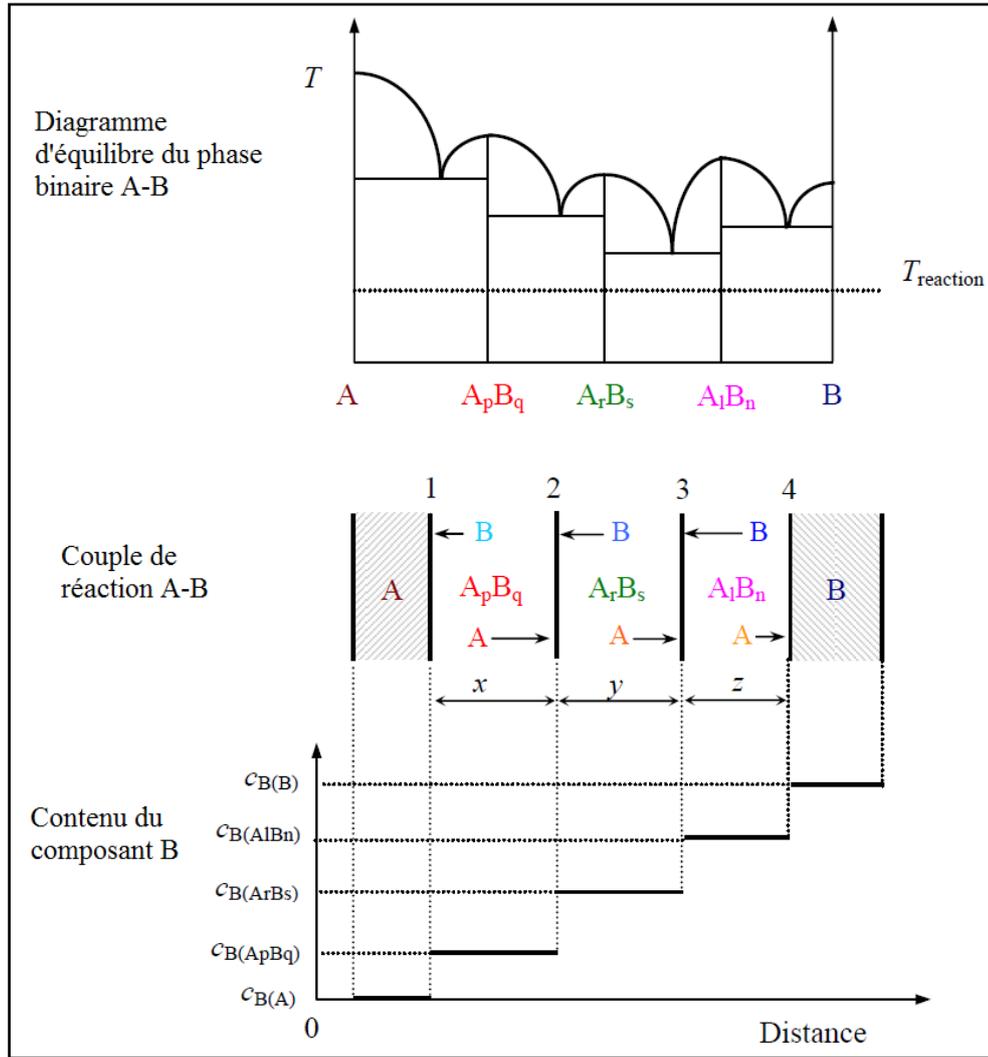
Dans la plupart des couples de diffusion, la couche qui se forme la première devrait atteindre une certaine épaisseur minimale avant que la deuxième couche puisse se produire comme le montre la figure (I.24). Alors les deux couches se développent simultanément jusqu'à la consommation totale d'un des substances initiales A ou B.



**Figure (I.24) :** Illustration schématique du concept d'une épaisseur minimale de la couche  $A_rB_s$  nécessaire pour que la couche  $A_pB_q$  se produise et se développe dans les couples de réaction A-B.

### b) Mécanisme de croissance de trois couches

La figure (I.25) nous représente le mécanisme de croissance des trois couches  $A_pB_q$ ,  $A_rB_s$  et  $A_lB_n$ .



**Figure (I.25) :** Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de trois couches des composés chimiques  $A_pB_q$ ,  $A_rB_s$  et  $A_lB_n$  entre les substances élémentaires mutuellement insolubles A et B.

➤ La couche  $A_pB_q$  croit :

❶ A l'interface 1 par :



❷ A l'interface 2 par :

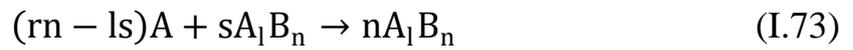


➤ **La couche  $A_rB_s$  croît :**

① A l'interface 2 par :

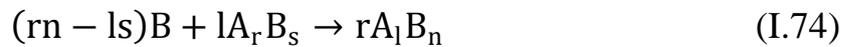


② A l'interface 3 par :



➤ **La couche  $A_lB_n$  croît :**

① A l'interface 3 par :



② A l'interface 4 par :



Toutes ces réactions sont considérées indépendantes l'une de l'autre.

L'épaisseur de la couche  $A_pB_q$  aussi bien que la couche  $A_lB_n$  sont ainsi déterminées par le taux d'occurrence de deux réactions chimiques. L'épaisseur de la couche  $A_rB_s$  située entre eux dépend du taux de quatre réactions chimiques. Le même s'applique à n'importe quelle autre couche d'un système multiphasé n'ayant aucun contact direct avec l'autre phase initiale.

### c) Cinétique de croissance de deux et trois couches

Les traitements analytiques des cinétiques de croissance de deux et trois couches sont donnés dans [22,23,24].

L'auteur aboutit à des équations différentielles qui décrivent une croissance linéaire pour les petites épaisseurs et parabolique pour les grandes.

## I.3. Absence des phases stables dans les couples de diffusion

L'absence des phases stables prévues par le digramme d'équilibre est révélée expérimentalement dans plusieurs systèmes [28-31]. Ceci est évidemment le seul inconvénient pour la méthode de détermination du diagramme d'équilibre par l'interdiffusion.

L'absence d'une phase peut être due soit aux conditions de germination, soit aux conditions de croissance de cette phase [32].

### I.3.1. Condition de germination

Les conditions de germination ne paraissent pas être responsables de l'absence de certaines phases, car elles semblent être toujours favorables dans les expériences de diffusion [32]. En particulier le fait que l'on observe rarement de période d'incubation dans la cinétique de croissance, lorsque les couples de diffusions sont bien soudés, semble indiquer que la germination des phases est toujours facile.

Pour mettre en évidence le rôle des conditions de germination Castleman [18,33,34] a étudié le système Ni-Al. L'examen du diagramme d'équilibre permet de prévoir la formation de trois phases : Ni-Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> et NiAl<sub>3</sub>. En effet NiAl n'est jamais observée lorsque la diffusion est effectuée à partir de Nickel et d'aluminium. Comme cette absence peut être due à des conditions de germination défavorables, Castleman a déposé à l'interface des couples Al/Ni des « germes » constitués par de la poudre fine de NiAl. Les résultats obtenus avec ou sans germes sont identiques, ce qui montre bien que l'absence de NiAl n'est pas due aux conditions de germinations. D'Heurle [35] a étudié plusieurs systèmes de silicium où la germination est si difficile qu'elle domine le processus de formation des phases. Il montre que cette situation peut arriver pour les cas où la force motrice (variation de l'énergie libre  $\Delta G$ ) pour former la nouvelle phase est très petite et même égale à zéro. Mais un traitement à haute température peut favoriser la formation de la phase.

### I.3.2. Conditions de croissance

Le terme  $B_j$  de l'équation (I.25) peut être positif, nul ou négatif ; selon les valeurs des gaps de miscibilité dans le diagramme d'équilibre et du terme DK.

**1<sup>ier</sup> cas :  $B_j > 0$  :**

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{B_j}{2\sqrt{t}} = \frac{\partial \xi_{j,j+1}}{\partial t} - \frac{\partial \xi_{j+1,j}}{\partial t} = \left[ \frac{J_{j,j+1} - J_{j+1,j}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \right] - \left[ \frac{J_{j-1,j} - J_{j,j-1}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right] \quad (I.76)$$

Ainsi  $B_j > 0$  signifie que le taux de la formation de la nouvelle phase  $j$  à partir de  $(j+1)$  est plus grand que la transition de la phase  $j$  à la phase  $(j-1)$  et par conséquent l'épaisseur de la phase  $j$  croît en fonction de la durée de diffusion ; ce qui est évidemment, le cas général. Les interfaces peuvent tous les deux se déplacer vers la droite ou vers la gauche avec des taux différents ou peuvent se déplacer dans des directions opposées.

2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cas :  $B_j \leq 0$  :

De l'équation (I.76) :  $B_j = 0$

$$\left[ \frac{J_{j,j+1} - J_{j+1,j}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \right] = \left[ \frac{J_{j-1,j} - J_{j,j-1}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right] \quad (\text{I.77})$$

Physiquement cette égalité implique que la formation d'une nouvelle phase  $j$  à l'interface  $(j/j+1)$  est exactement contrebalancée par la transition concurrente de  $j$  à la phase  $(j-1)$  à l'interface  $(j-1/j)$ . De tel équilibre dynamique peut engendrer l'absence de la phase  $j$  dans la zone de diffusion. De même le cas  $B_j < 0$  implique que la vitesse d'apport de l'excès de matière apporté de la phase  $(j-1)$  à la phase  $j$  est très rapide comparé aux taux du flux dans la phase  $j$ . Il n'y a pas de temps pour que la phase  $j$  se forme à partir de  $(j+1)$ . En effet l'excès de matière se montre suffisant pour engendrer la transition directe de la phase  $(j-1)$  à la phase  $(j+1)$ ; ainsi la phase  $j$  n'apparaît pas dans la zone de diffusion. Ces deux cas antérieurs sont rejetés sur un phénomène thermodynamique. Comme le potentiel chimique d'un constituant a la même valeur pour des phases en équilibre, Kidson en déduit que si une phase  $j$  est absente de la zone de diffusion le potentiel chimique présente une discontinuité à l'interface  $(j-1/j+1)$  et le gradient de potentiel chimique devient infini à cette interface. Ceci peut sembler en contradiction avec la condition d'équilibre qui impose aux potentiels chimiques des différents constituants une variation continue dans la zone de diffusion. Cependant on sait qu'il n'y a pas obligatoirement équilibre thermodynamique dans une expérience de diffusion.

De plus si  $B_j$  est très petit mais non nul, l'absence de la phase  $j$  peut être due au fait qu'elle présente une épaisseur très faible et donc insuffisante pour être observée pratiquement. Dans ce dernier cas, il est possible de mettre en évidence la formation de la phase  $j$  de différentes manières.

1°) On peut montrer [7], que généralement  $B_j$  croît avec la température. Dans ces conditions, si une phase n'apparaît pas pour une valeur de  $B_j$  très faible, une élévation de température peut favoriser l'apparition de cette phase.

2°) La courbe  $C(x)$  correspondant à la diffusion à partir des métaux purs dépend des coefficients de diffusion  $D_1, D_2, \dots, D_n$ , qui caractérisent chaque phase. Il en est de même pour les coefficients  $K$  définis précédemment. Si la diffusion est étudiée à partir d'un couple constitué non pas par des métaux purs, mais par exemple, par la phase  $j$  et l'un des deux métaux, la courbe  $C(x)$  et le coefficient  $K$  seront modifiés. Une telle modification doit entraîner une variation du coefficient  $B_j$  d'après les équations (I.76) et (I.77).

Ainsi lorsqu'une phase  $j$  n'apparaît pas dans la zone de diffusion ( $B_j$  nul ou très faible) et que la diffusion est effectuée à partir des métaux purs, on peut faire apparaître cette phase en étudiant la diffusion entre deux phases  $i$  et  $k$  ou entre la phase  $i$  et l'un des deux métaux de base ( $B_j$  peut être devenir positif et relativement grand). Ceci a été le cas dans le couple Al-Mo pour la phase  $AlMo_3$ . Cette phase n'apparaît pas même après 2000 h à  $500^\circ C$  mais dans le couple  $Al_3No$ -Mo la phase croît très rapidement à  $800^\circ C$ . L'absence de cette phase à  $500^\circ C$  est due au faible coefficient de diffusion mais non pas à son instabilité.

Beaucoup d'autres raisons peuvent être la cause de l'absence d'une phase en équilibre dans la zone de diffusion d'un couple binaire :

- ❖ La présence d'une couche barrière à l'interface, par exemple une couche d'oxyde ou la présence des impuretés dans les métaux de départ. La présence d'une couche d'oxyde peut être la cause de l'existence d'un temps d'incubation. De luca et Sumson [36] trouvèrent que le temps d'incubation pour la croissance dans le couple U-Al à  $250^\circ C$  est de 20h. Mais l'application d'une pression suffisante permet à la réaction de commencer immédiatement par la cassure du film d'oxyde entre les deux métaux.
- ❖ L'absence d'une phase peut être due à sa dissolution dans les phases adjacentes [8] après sa formation. Ceci a été observé expérimentalement dans le couple Ni-Al. Ce système a fait l'objet de nombreux travaux. Le diagramme d'équilibre du système Ni-Al prévoit la formation de quatre phases :  $Ni_3Al/NiAl/Ni_2Al_3/NiAl_3$ . Ces phases ont été toutes présentes dans le couple à  $600^\circ C$  [37]. Cependant, pour la même température Strocheim, Castleman et Seigle trouvèrent seulement les deux phases  $Ni_2Al_3/NiAl_3$  et dans les expériences de Hickl et Heckl [38] faites à  $870^\circ C$  et à  $1000^\circ C$  seules les phases  $Ni_2Al_3/NiAl/Ni_3Al$  ont été observées, et après trois heures de traitement seulement les phases NiAl et  $Ni_3Al$  subsistent. La phase NiAl croît en consommant  $Ni_2Al_3$ .

La ségrégation des impuretés peut faire passer le système binaire à un système ternaire, et par suite l'analyse de la zone de diffusion s'éloigne du diagramme d'équilibre du système binaire. Notons par exemples les carbures tels que  $Mo_5SiC$  [39] ou  $Mo_6Ni_6C$  [40] qui peuvent être confondus avec les phases purement binaires  $Mo_5Si_3$  et MoNi. De même pour les oxydes comme  $Ti_4Ni_2O$  et  $Ti_4Fe_2O$  qui peuvent être confondus avec les composés binaires  $Ti_2Ni$  et un composé non existant  $Ti_2Fe$  [41].

#### I.4. Effet de la pression sur l'interdiffusion

Un certain nombre d'expériences ont été effectuées pour préciser l'effet de la pression sur la croissance des phases intermétalliques [42]. Différents systèmes ont été étudiés : Al-Ni, U-Ni, U-Cu, Cu-Zn, Cu-Sb,... ; dans certains de ces couples la nature des phases formées semblent être modifiée par l'application d'une pression, mais dans la plupart des cas c'est l'étendue du domaine d'existence des phases qui est modifiée.

L'application d'une pression ne modifie pas d'une manière radicale la nature des phases formées par diffusion. On constate par contre, la suppression de certaines phases sous l'effet de la pression, mais ceci s'explique facilement par une modification de la cinétique de croissance des différentes phases. Dans le couple Cu-Sb, des essais de diffusion effectués à 390°C devraient conduire, d'après le digramme d'équilibre, à la formation de trois phases intermétalliques qui sont  $\delta$  (29% en poids Sb),  $\chi$  (29 % en poids Sb) et  $\gamma$  (49 % en poids Sb). D'après [43], seule la phase  $\gamma$  apparaît dans les essais effectués à des pressions inférieures à 25 et 65 kg/cm<sup>2</sup>. Par contre des résultats sensiblement différents ont été observés par Beyeler pour des essais effectués à la même température de 390°C lorsque la pression appliquée au cours de l'essai de diffusion est inférieur à 80 kg/cm<sup>2</sup>, le domaine d'existence devient : 32,5 % à 34,5 % pour l'une et 48,6 % à 49,8 % pour l'autre. Une diminution de la vitesse de croissance de la zone de diffusion dans le couple Ni/Al en fonction de la pression dans la direction de diffusion a été observée [30,31]. Ce résultat a été confirmé et la nature des phases formés (les phases  $\beta$  et  $\gamma$  du système Ni-Al) ont été identifiées [44]. Par contre, une augmentation de la vitesse de croissance de la zone de diffusion dans le couple U/Al sous l'influence de la pression a été observée [30,42,45]. Dans le couple Cu/Sb, l'application d'une pression (de l'ordre de 60 Kg/cm<sup>2</sup>) ralentit la croissance d'une phase et accélère celle d'une autre [43]. Dans le couple Cu/Zn, la vitesse de formation des phases  $\beta$  et  $\gamma$  décroît en fonction de la pression tandis que celle de la phase  $\epsilon$  croît [42].

On constate que les résultats concernant l'effet de la pression sur les produits d'interdiffusion dans les couples bimétalliques sont très dispersés et varient beaucoup pour le même système suivant les auteurs ; plusieurs tentatives d'interprétation ont été faites pour expliquer la variété de ces observations expérimentales [42]. Les résultats expérimentaux obtenus dans le système Ni/Al ne sont pas surprenants et s'interprètent facilement par une diminution sous l'effet de la pression du coefficient de diffusion dans la phase  $\gamma$  (Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>). L'accélération de la vitesse de diffusion sous l'effet de la pression s'interprète [44] par

l'augmentation de la section efficace disponible pour la diffusion qui résulterait d'une diminution du nombre de pores, très abondants dans le système U/Al, qui se forme dans la zone de diffusion. Une telle interprétation peut être mise en doute puisque la pression accélère la croissance dans le système U/Cu alors que dans ce couple les zones de diffusion sont toujours exemptes de porosité [42].

---

# *Bibliographies*

---

## Références du chapitre I

- [1] J. Philibert, Y. Adda, Colloque sur la diffusion à l'état solide, Saclay (1958), Edit. P. U. F. (1959), 163 ; C. R. Acad. Sc (1957), 245, 2507.
- [2] Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko, F. Maurice, Mén. Scient. Rev. Metal (1961), 58, 716.
- [3] I. B. Borowski, I. D. Martchoukova, Dokl. Akad, Nauk, SSSR (1959), 4, 835.
- [4] J. D. Baird, J. Nuel. Energy, part A, 11 (1960) 81.
- [5] C. Wagner, Acta Metall., 17 (1969) 99.
- [6] J. Colwell, G. W. Powell, J. L. Ratliff, J. Mater. Sci., 12 (1977) 543.
- [7] G. V. Kidson, J. Nuel. Mater., 3 (1967) 21.
- [8] S. R. Shatynski, J. P. Hirth, and R. A. Rapp, Acta Metall, 24 (1976) 1071.
- [9] Guan Xing Li and G. W. Powell, Acta Metall, 33 (1985) 23.
- [10] V. I. Dybkov, J. Mater. Sci. 21 (1986) 3078-3084.
- [11] D. S. Williams, R. A. Rapp, and J. P. Hirth, Metall trans. A, 12 A (1981) 639.
- [12] M. M. P. Janssen, Metall. Trans. 4 (1973) 1623.
- [13] H. Muta and D. Shinoda, J. Appl. Phys., 43 (1972) 2913.
- [14] F. J. J. Van Loo et G. D. Rieck, Acta. Metall, 21 (1973) 73.
- [15] J. S. Kirkadly, Can. Jour. Phys. 36 (1958) 917.
- [16] W. Jost, Academic press, (1952)72.
- [17] A. D. Le Claire, Progress in Métal; Physics 1 (1949) 364.
- [18] J. Philibert, Applied Surface Science 53 (1991) 74-81.
- [19] V. I. Dybkov, J. Phys. Chem. Solids 47 (1988) 735.
- [20] U. Gösele, in: Alloying, Ed Walters (ASM International, Metal, Metals Park, OH, (1988). P. 489.

- [21] V. I. Dybkov, J. Mater. Sci 25 (1990) 3615.
- [22] V. I. Dybkov, Journal of Materials Science 21 (1986) 3085-3090.
- [23] V. I. Dybkov, Journal of Materials Science 22 (1987) 4233-4239.
- [24] V.I. Dybkov. Solid State Reaction Kinetics, Department of Physical Chemistry of Inorganic Materials, Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv 03142, Ukraine, 2013.
- [25] V. I. Arkharov, « Okileniye metallov pri visokikh Temperaturkh » (Sverdlovsk, Metallurgizdat, 1945), Chs 4, 10 (en Russe).
- [26] V. I. Arkhrov, N. A. Blaneeva, V. N. Bog Olovskii et N. N. Stafeva, Oxid. Metals 3 (1971) 251.
- [27] U. R. Evans, « The corrosion and oxidation of Metals » (Edward Arnold, London, 1960) Introduction, ch. 20 (traduit du russe).
- [28] Covinton. A. K. Geach. A and Woolf A. A. (1958) Atomics 9, 10.
- [29] B. Lustman et R. F. Mehl (1942) Trans ; Amer Inst. Mech. Eng. 147, 369-394.
- [30] S. Strocheim, J. L. Zambrow and H. Hausser. (1954 a). Amer. Inst. Mech. Eng. 200-269.
- [31] S. Strocheim, J. L. Zambrow and H. Hausser, (1954 b), Amer. Inst. Mech. Eng. 200-1330.
- [32] Y. Adda et J. Philibert, La diffusion dans les solides, P. U. F. Paris (1966) Tome I.
- [33] L. S. Castleman, H. A. F. Root, L. L. Seigle, Général telephone and Electronic laboratoire, rapport. S. E. P., N°260 (1962).
- [34] L. S. Castleman and L. L. Seigle trans. Aime (1957) 209, 1173.
- [35] F. M. d'heurle, J. Mater. Rev. 3, 167 (1987).
- [36] L. S. De Luca, H. T. Sumson (1957) rate of Growth of Diffusion layers in U-Al-Si couples KAPL 1747.
- [37] M. M. P. Janssen and G. D. Rieck. Trans. TMS-Aime. 239, 1372 (1967).
- [38] A. J. Hickl and R. W. Heckel, Met. Trans. A, 6A, (1975) 431.
- [39] F. J. J. Van Loo, F. M. Smet and G. D. Rieck, Heigh temp-Heigh Pressurs 14, 25 (1982).
- [40] C. P. Heijwegen and G. D. Rieck, Metall trans 4, 2159 (1973).

- [41] W. Rostoker, Journal of Metals. Res. 3, 167 (febr. 1952).
- [42] Y. Adda et J. Philibert. La diffusion dans les solides, P. U. F, Paris (1966), Tome II.
- [43] T. Heumann et F. Heineman (1956) Z. Elektrochem. 69-1160.
- [44] L. S. Castleman et L. L. Seigle, Fundamentals of Diffusion Bvonding. (1959).
- [45] A. D. Le Claire et I. J. Bear J. Nuc. Energy (1956) 2-229.

---

# ***Chapitre II***

## ***Travail expérimental***

---

## Chapitre II

### Travail expérimental

#### II.1. Les matériaux utilisés

Les matériaux utilisés pour la fabrication des couples de diffusion étaient du nickel et de l'étain de pureté 99,99 % et 99,999 % respectivement. Ils nous ont été livrés sous forme de barreaux de diamètre 12 mm pour Ni et 6 mm pour Sn. A l'aide d'une scie à fil diamanté, les barreaux ont été sectionnés en pastilles d'épaisseurs 2 mm environ.

#### II.2. Propriétés des matériaux

L'étain est l'élément chimique de numéro atomique 50, de masse atomique 118,7 u et de symbole Sn (du latin stannum). C'est un métal du groupe 14 du tableau périodique; il appartient à la famille des métaux pauvres comme par exemple l'Aluminium, le Bismuth et le Gallium. C'est un métal blanc argenté, tendre, ductile (c'est-à-dire étirable en fils ou en barres sans se rompre), malléable (c'est-à-dire qu'il présente la propriété de pouvoir être facilement déformé par laminage), plus dur mais moins lourd que le plomb. Il est hautement cristallisé. Un bruit caractéristique du métal solidifié sous la forme d'un bâtonnet, et qui se manifeste chaque fois qu'on le plie, est dû au frottement des cristaux entre eux et est appelé le cri de l'étain. C'est le métal dont la fusion est la plus aisée : température de fusion égale à 232°C et a une température d'ébullition de 2270°C. Ceci a permis de préparer des alliages cuivre - étain connus sous le nom de bronzes, dont certaines propriétés sont meilleures que celles du cuivre. Il ne réagit pas avec l'oxygène ni avec l'eau mais se dissout dans les acides et les bases.

À la pression atmosphérique, l'étain pur peut exister sous trois formes cristallines. entre 13°C et 162°C, l'étain est de structure tétragonale, c'est l'étain blanc, de masse volumique 7,28 g.cm<sup>-3</sup>. Au-dessus de 162°C, on trouve la structure orthorhombique cassante, que l'on peut pulvériser avec un mortier. En dessous de 13°C, l'étain blanc se transforme lentement en étain gris, de structure diamant de masse volumique 5,75 g.cm<sup>-3</sup>. Cette transformation et le changement de densité qui l'accompagne affectent la tenue mécanique du matériau.

Le Nickel est l'élément chimique de numéro atomique 28, de masse atomique moyenne égale à 58,69 u et de symbole Ni. Il possède plusieurs isotopes stables, dont les masses atomiques se situent entre 57,96 u et 63,96 u. L'isotope le plus abondant est  $^{58}\text{Ni}$ . C'est un métal du groupe 10 du tableau périodique ; il appartient à la famille des métaux de transition. C'est un métal blanc argenté, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable et magnétique jusqu'à 353°C environ.

Les propriétés mécaniques du Nickel sont voisines de celles du Fer. Très bonne résistance à l'oxydation. Il possède un haut point de fusion égale à 1455°C et il est capable de dissoudre une importante quantité d'éléments d'addition tout en conservant la structure austénitique. Sa température d'ébullition égale à 2269,9°C. Le nickel est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. La conductivité thermique est  $90,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et la conductivité électrique est  $14,3\times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Le Nickel a la forme cristalline cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin de 0,352 nm, ce qui correspond à un rayon atomique de 0,124 nm. Cette structure cristalline est stable jusqu'aux pressions d'au moins 70 GPa. Le nickel se combine avec l'aluminium, l'antimoine, l'argent, le bismuth, le cobalt, le cuivre, l'étain, le fer, le mercure, l'or, le platine, le palladium, le plomb et le zinc. Grâce à sa résistance à l'oxydation ainsi qu'à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est ferromagnétique, et est souvent accompagné de cobalt. Il est spécifiquement apprécié pour les alliages qu'il forme.

De très nombreux alliages contiennent du nickel, à commencer par certains aciers. Quant aux alliages de nickel proprement dits, on en distingue trois catégories : les alliages fer-nickel (écrans cathodiques, physique des lasers, cryogénie, etc.), les alliages cuivre-nickel (résistance à la corrosion en milieu marin) et les superalliages (turboréacteurs, chaudières, moteurs d'avion). En bijouterie, le nickel est ajouté à l'or pour obtenir des teintes particulières (or jaune, or rosé, or blanc). Les pièces de monnaie constituent également un débouché pour le nickel.

## II.3. Préparation des couples de diffusion Ni/Sn

### II.3.1. Préparation métallographique des métaux

En métallographie, la préparation des échantillons commence par la coupe de l'échantillon. Une coupe correcte permet d'obtenir des spécimens en parfait état pour les prochaines étapes de préparation.

Pour préparer des couples de diffusion Ni/Sn un polissage des surfaces des pastilles de nickel et d'étain était nécessaire. Le polissage ou encore dit opération de rectification, consiste à obtenir une surface sans rayures ni modification de la structure. Pour obtenir ce résultat, il faut enlever de la matière à l'aide de particules abrasives (papier abrasif) de plus en plus fines. Les étapes sont classées selon le degré d'enlèvement de matière. Le polissage est une opération très importante pour l'obtention d'un bon soudage. En effet, un mauvais contact géométrique entre les diverses parties du couple ou des surfaces de départ oxydées ou polluées peuvent engendrer une zone de diffusion irrégulière ou peu reproductible [1].

Pour obtenir une surface plane, sans rayures et propre, des métaux de départ, les opérations suivantes ont été effectuées :

#### ➤ Polissage d'ébauche

Le but de cette étape est d'éliminer toute détérioration superficielle qui aurait pu se produire au cours des opérations précédentes ou du moins d'en réduire l'importance. Nous avons effectué le polissage d'ébauche sur des papiers abrasifs au carborundum. Les papiers sont classés par grosseurs décroissant des grains: 600, 800, 1000, 1200 et 4000. Ces nombres correspondent aux nombres de grains par unité de surface.

#### ➤ Polissage fin

Cette phase consiste à obtenir un polissage de la surface comparable à un miroir. Pour opérer un polissage fin à la main, nous devons faire agir une pression au centre de l'échantillon et de façon uniforme sur les bords en faisant pivoter l'échantillon à 90° avant de passer aux grains plus fins.

La modification du taux d'enlèvement est liée à la diminution de la taille des abrasifs. Les papiers abrasifs utilisés sont à bases d'oxydes d'aluminium et dont la finesse croissante est repérée de 12 à 3µm.

Nous poursuivrons le polissage jusqu'à ce que toutes les rayures créées par les grains du papier précédent soient entièrement effacées. Grâce à cette étape l'état de surface s'améliore et ne restent que des rayures invisibles à l'œil nu.

Pour éviter un échauffement superficiel de l'échantillon et éliminer les grains d'abrasion ou les parties métalliques arrachées au métal, les deux étapes du polissage s'effectuent sous eau.

#### ➤ **Finissage**

Pour éliminer les rayures des étapes précédentes, les surfaces des métaux ont subi un polissage de finition en utilisant des pâtes diamantées. Une pâte diamantée est formée de grains de diamant de dimensions micrométriques. Ces grains offrent un taux d'enlèvement de matière élevé et ne produisent que des rayures de profondeur minime. Des pâtes de  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ , et  $0,5\mu\text{m}$  ont été utilisées.

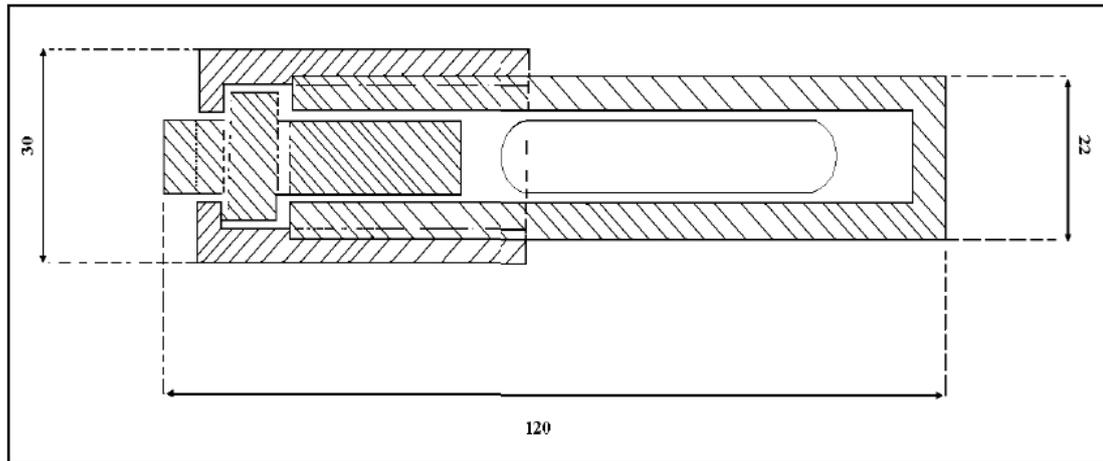
#### ➤ **Nettoyage aux ultrasons**

La propreté contre l'entraînement des abrasifs est importante pour la préparation des échantillons. L'utilisation d'un nettoyage aux ultrasons est indispensable afin d'assurer l'élimination de toute contamination entre les différentes étapes. La dernière étape de la préparation est le séchage des échantillons qui ne doit laisser aucune trace de liquide sur la surface. Après rinçage dans un solvant volatil (alcool ou acétone), les échantillons ont été séchés à l'air chaud.

### **II.3.2. Présoudage**

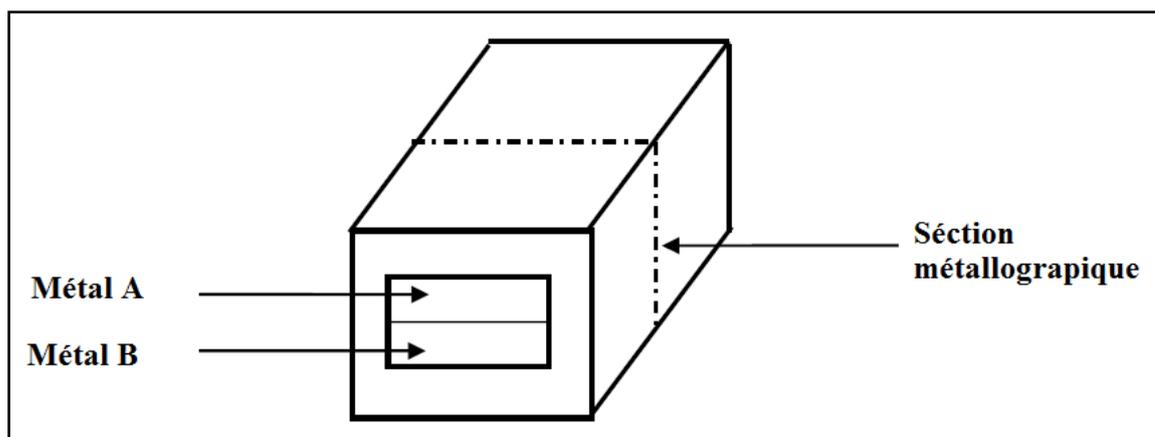
Pour l'étude des phénomènes d'interdiffusion dans un couple, il faut réaliser un contact intime entre les deux éléments du couple. Une couche d'oxyde superficielle joue le rôle d'une barrière imperméable aux atomes métalliques en rendant la diffusion difficile voire impossible. Plusieurs procédés ont été mis au point pour réaliser un contact intime entre les deux éléments du couple.

a) Un procédé simple et d'un emploi très général qui a été mis au point [2] consiste à mettre les échantillons à souder à l'intérieur d'une petite presse à vis en acier inoxydable (figure II.1). Ces échantillons sont appliqués l'un contre l'autre sous une pression de quelques centaines ou de quelques milliers de  $\text{kg}/\text{cm}^2$  par l'intermédiaire d'une presse hydraulique. Les pistons de la presse sont bloqués sous pression en vissant le boulon fileté de celle-ci. L'ensemble (en garde la petite presse) est alors retiré de la presse hydraulique, placé dans un vide ou atmosphère adéquate (hydrogène, gaz rare) et chauffé pendant une durée de quelques heures à une température variant suivant la nature du couple.



**Figure (II.1) :** Schéma d'une presse à vis utilisée pour la soudure des couples de diffusion.

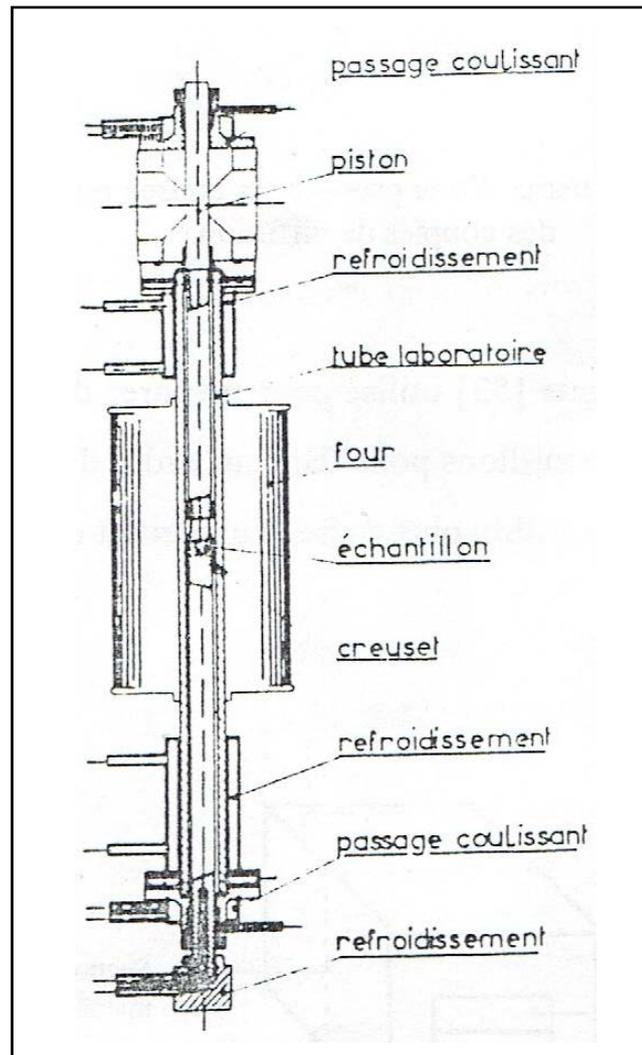
b) Un procédé analogue [3] utilisé pour préparer des couples de diffusion, consiste à placer les deux échantillons polis dans un cadre d'acier doux (Figure.II.2) et à déformer l'ensemble échantillon et le cadre. Celui-ci est ensuite traité sous vide à une température convenable.



**Figure (II.2) :** Schéma de l'assemblage utilisé pour préparer des couples de diffusion par laminage [4].

Le colaminage de deux plaques constituées de deux métaux différents est parfois utilisé pour préparer des couples de diffusions. Il est réalisé à la température ambiante [5] ou à chaud [6] suivant le cas. Tout autre procédé industriel de déformation plastique tel que le filage, peut aussi être utilisé.

c) Un dispositif plus perfectionné [7], qui est représenté dans la figure (II.3), permet la soudure des couples dans des conditions parfaitement définies [8].

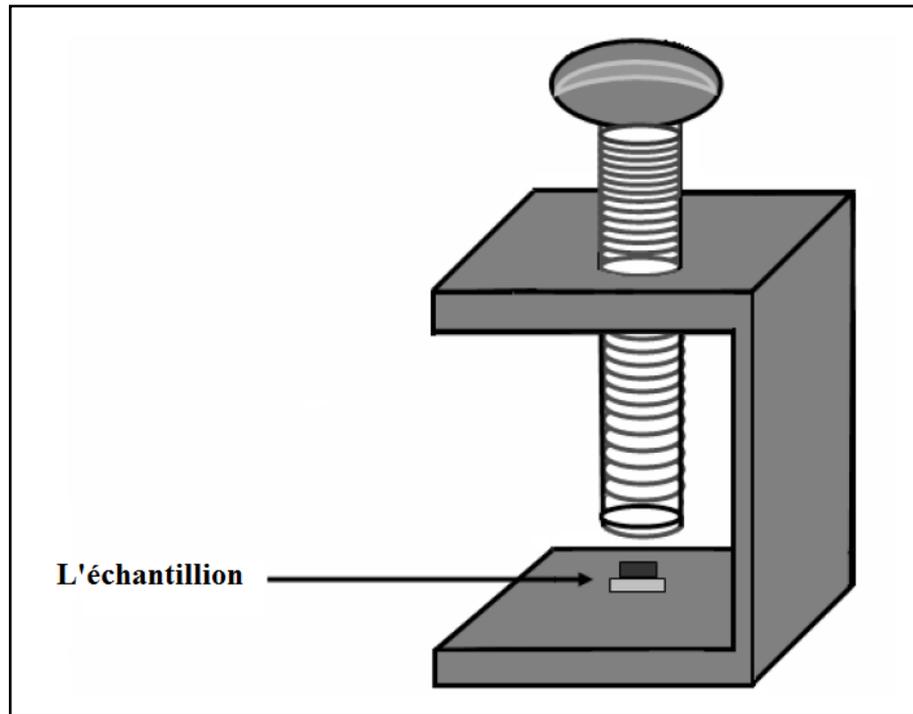


**Figure (II.3) :** Schéma d'un dispositif permettant la soudure de couples de diffusion par pression sous vide [7].

Dans les appareils de ce type, il est possible d'effectuer des traitements thermiques sous un vide poussé et sous une pression uniaxiale et être maintenue constante et contrôlée le long du traitement.

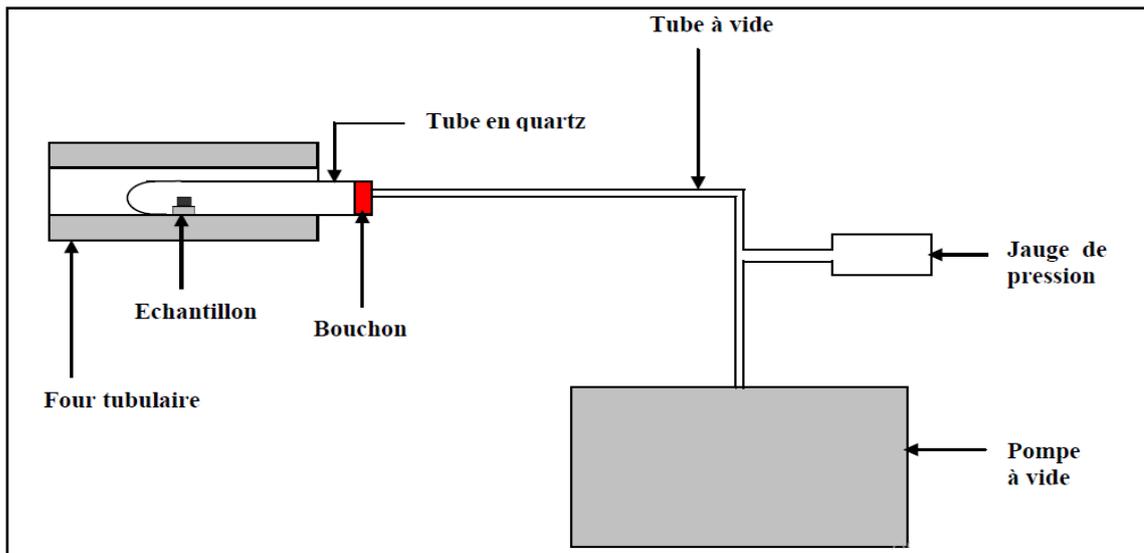
**d)** Une soudure par arc électrique est aussi utilisée [9,10]. Dans cette technique les éléments du couple de diffusion sont placés dans une atmosphère contrôlée et pressés l'un contre l'autre avec une pression relativement plus faible que dans les techniques précédentes. La soudure est ensuite réalisée en faisant passer, pendant un temps court, un courant électrique de forte intensité à travers le couple de diffusion. Mais cette technique présente des inconvénients par rapport aux précédentes car les conditions de soudure sont généralement moins bien définies.

La préparation des couples Ni/Sn a été fait en utilisant notre dispositif que nous avons conçu et qui est montré sur la figure (II.4).



**Figure (II.4) :** Dispositif en acier inoxydable conçu pour la préparation des couples Ni/Sn.

Après découpage des barreaux de nickel et d'étain en pastilles d'épaisseurs 2 mm environ, les surfaces des pastilles à mettre en contact ont été minutieusement polies, nettoyées et séchées. Immédiatement après cela, les surfaces des pastilles sont mises en contact et le couple est placé dans le dispositif, en acier inoxydable, et à l'aide de la vis les métaux sont pressés l'un contre l'autre jusqu'à une certaine pression. L'ensemble (dispositif + échantillon) est ensuite placé dans un tube en quartz. Celui-ci est immédiatement relié au système de pompage et maintenu à la température ambiante jusqu'à ce que le vide dans le tube atteigne  $10^{-5}$  torr (1mPa). Après cela le tube est introduit dans le four préchauffé à 220°C et maintenu pendant deux heures. Le montage utilisé est montré sur la figure (II.5).



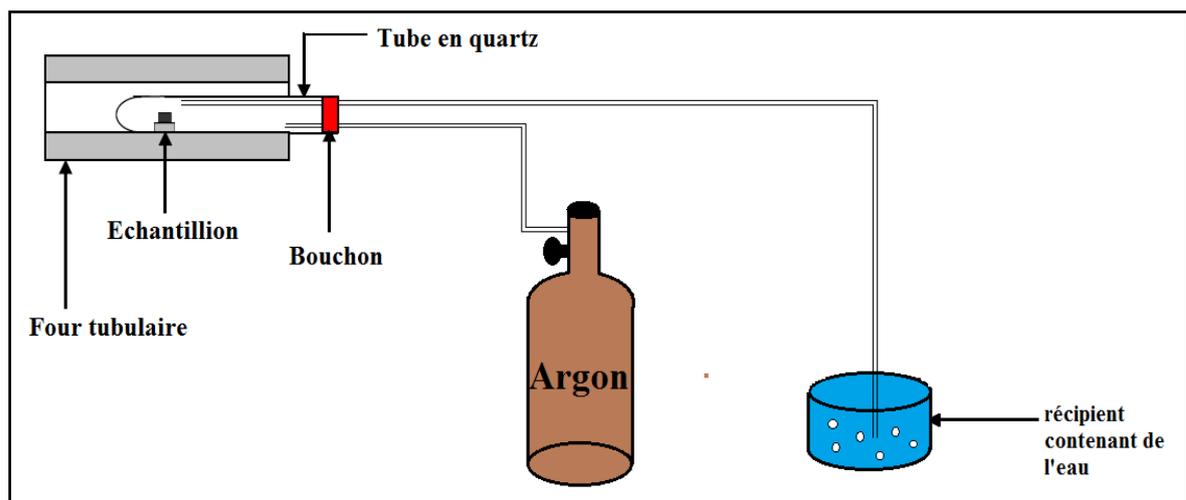
**Figure (II.5) :** Montage utilisé pour la fabrication de couples de diffusion.

Ensuite le tube est retiré du four et laissé refroidir. Après refroidissement, le couple Ni/Sn est retiré du dispositif montré sur la figure (II.4).

#### II.4. Traitement de diffusion

Pour étudier l'évolution avec le temps de la microstructure de la zone interfaciale entre Ni et Sn, on a fait subir à plusieurs couples Ni/Sn, préalablement soudés, des recuits à des températures élevées (150, 200, 210 et 220°C) pendant des temps de diffusion différents.

Les couples ont été recuits sous atmosphère d'argon à la pression atmosphérique (figure II.6).



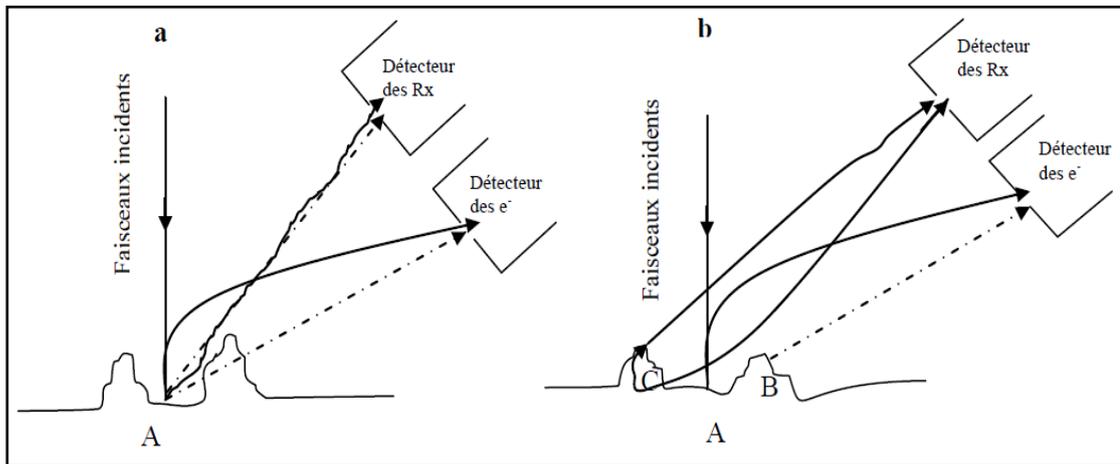
**Figure (II.6) :** Montage utilisé pour le traitement de diffusion des couples.

Une fois le temps de recuit terminé, le couple de diffusion est retiré du four et laissé refroidir dans le tube, sous atmosphère d'argon, jusqu'à la température ambiante.

## II.5. Préparation métallographique des couples Ni/Sn après recuits

Pour examiner la microstructure de l'interface entre les différents métaux et effectuer des analyses chimiques par EDAX, une préparation métallographique des couples de diffusion s'impose.

Après traitement thermique et refroidissement à la température ambiante, le couple Ni/Sn est coupé perpendiculairement à l'interface de Ni et Sn à l'aide d'une scie à fil diamanté. Après la découpe, les surfaces des sections transversales ont été soigneusement préparées métallographiquement afin d'être observées et analysées au microscope électronique à balayage. L'observation et la caractérisation d'un échantillon au MEB nécessite souvent une préparation spécifique de sa surface de telle sorte qu'aucun artéfact de préparation ne fausse les résultats. La figure (II.7) illustre les effets qui peuvent se manifester sur des surfaces présentant des reliefs.



**Figure (II.7) :** Effet de la rugosité de la surface de l'échantillon lors de l'examen par des électrons ou analyse par des rayons X.

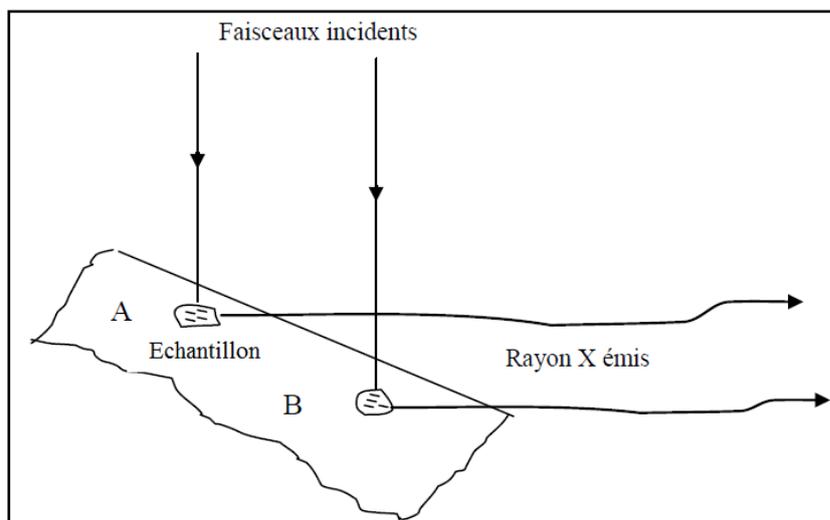
- a) Le point B peut empêcher les électrons et les RX générés par le point A d'atteindre les détecteurs. Les intensités des rayons émis par A sont alors réduits, et le point A apparaît sombre sur l'écran d'image.*
- b) Des RX de fluorescence et des électrons secondaires sont générés aux points C et B par les RX et les électrons venant du point A ; par conséquent les rayons collectés sont intensifiés et la présence incorrecte d'éléments peut être indiquée.*

Des électrons arrivant du point A (figure II.7.a) ne peuvent atteindre le collecteur et par conséquent le point A apparaît noir sur l'écran d'image. Donc le contraste entre le point A et

son environnement est erroné par rapport au contraste de numéro atomique d'une surface parfaite. De même un contraste topographique peut mener à des interprétations incorrectes. Deuxièmement, des rayons X provenant d'un point A sous l'impact d'un rayonnement incident peuvent être interceptés ou absorbés par le point B (figure II.7.b). Sous l'effet de cette absorption les points B et C peuvent créer des rayonnements de fluorescence ou des électrons qui s'additionnent aux RX collectés. Ainsi on récolte des rayonnements qui n'ont rien avec le point de l'échantillon qu'on veut analyser.

Du fait que les concentrations élémentaires sont déterminées à partir de la mesure des intensités des RX caractéristiques, ces effets causent des erreurs dans les valeurs des analyses obtenues. Il est reporté dans [11] qu'un sillon de  $1/2 \mu\text{m}$  dans le magnésium peut causer une erreur de 10 % pour un angle d'incidence de  $20^\circ$ .

La figure (II.8) montre que la surface inclinée cause des différences dans les longueurs de marche des RX émergents de la surface de l'échantillon qui mène à des variations des intensités des RX, et pour cela les résultats seront erronés. Les effets d'une surface rugueuse sur les intensités des RX sont plus marqués sur les métaux qui admettent des coefficients d'absorption massique très élevés mais sont minimes pour des angles d'incidence élevés. En effet une orientation de  $1^\circ$  donne d'après [12] une erreur de 3% pour un matériau de coefficient d'absorption  $\mu/\rho = 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ , et un angle d'incidence de  $20^\circ$ . Pour un angle de  $75^\circ$  l'erreur correspondante est 0,1 % [12].



**Figure (II.8) :** Effet de l'inclinaison de la surface à analyser.

❖ *Ce schéma montre la différence de marche entre les rayons émis par les points A et B due à l'inclinaison de la surface, ce qui mène à une différence de mesure des intensités malgré que la concentration est la même aux points A et B.*

Donc, pour obtenir un contraste représentatif de la variation du nombre atomique et des analyses chimiques non erronées, il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit bien polie.

Pour obtenir des résultats corrects lors de l'observation au microscope électronique et analyse quantitative par EDAX d'échantillons, les surfaces à examiner doivent être de grande propreté et représentatives du cœur de l'échantillon. De plus les surfaces doivent avoir une planéité parfaite et un aspect miroir. La clé d'une bonne observation ou d'une analyse correcte réside dans une préparation adéquate de l'échantillon.

Pour examiner la microstructure de l'interface entre les différents métaux et effectuer des analyses chimiques par EDAX, une préparation métallographique des couples de diffusion a été effectuée. Après recuit, chaque section transversale a subi un polissage minutieux sur une des faces perpendiculaires à l'interface entre Ni et Sn. Comme nos échantillons étaient de petites dimensions, on a collé l'échantillon à un support en utilisant une résine. Ceci permet de protéger l'échantillon lors de sa préparation et d'obtenir une surface plane et de le bien manipuler. Après cela l'échantillon a été poli manuellement tout en appliquant une légère pression au centre de l'échantillon. La raison de ceci est d'éviter d'endommager la microstructure à l'interface entre les différents matériaux. De plus, l'échantillon a toujours été poli dans une direction parallèle à l'interface entre les différents métaux afin d'éviter de répandre des éléments de matière sur la surface de l'échantillon, ce qui fausserait les interprétations. Notons bien qu'une couche de matière d'une épaisseur de 1 à 2 mm a été enlevée par polissage pour bien observer les phénomènes dus à la diffusion dans le cœur du couple. Comme dernière étape, après polissage, l'échantillon est lavé aux ultrasons pendant une dizaine de minutes, rincé à l'acétone et séché.

Des observations au microscope électronique à balayage et des analyses par EDAX ont été effectuées sur des surfaces métallographiques des échantillons après chaque traitement.

## **II.6. Les Moyens d'observation et d'analyse**

Les moyens d'observation et d'analyse utilisés pour réaliser ce travail ont été les suivants:

### **II.6.1. Le Microscope optique**

Le microscope optique a été utilisé pour évaluer la qualité du polissage des surfaces de contact des métaux avant la fabrication des couples de diffusion et après le soudage des deux métaux pour leur observation au microscope électronique à balayage.

## II.6.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

La diversité des images que l'on peut obtenir par l'impact électronique, la bonne résolution et la grande profondeur de champ, la grande gamme de grandissement et enfin la grande souplesse d'emploi, font du microscope électronique à balayage un instrument de choix adapté à la résolution des problèmes de physique du solide et de la métallurgie en particulier et de nombreux autres domaines scientifiques (figure II.9).

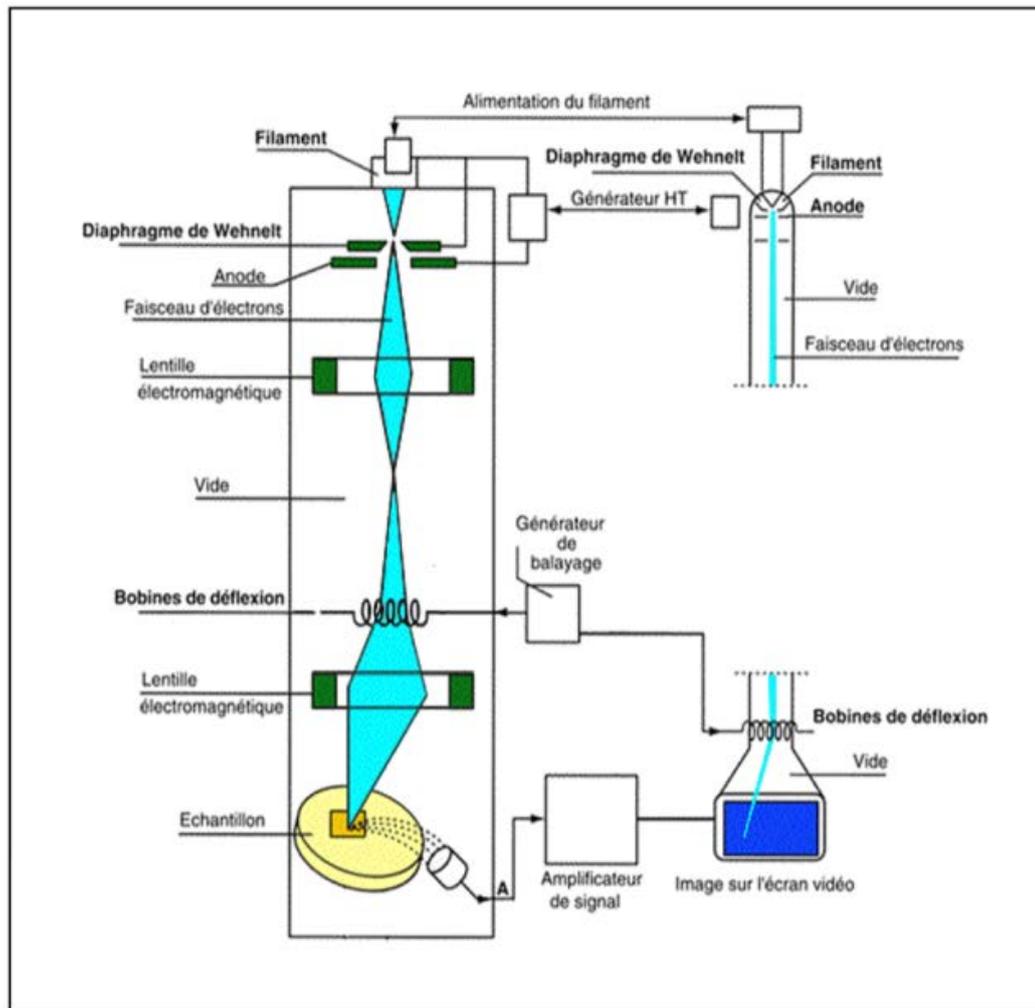


**Figure (II.9) :** Photo d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Le MEB ne peut donner des résultats optimaux que si le principe de son fonctionnement est bien compris.

### II.6.2.1. Principe de fonctionnement

Le principe de base du MEB se résume ainsi : Dans une colonne qui fonctionne sous un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  torr, un ensemble d'optique électronique constitué d'un canon à électrons porté à un potentiel négatif  $V_0$  (-10, -50), d'une anode à la masse et d'un système de lentilles électromagnétiques produit un faisceau très fin de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$  de diamètre qui sert à bombarder l'échantillon à étudier et qui peut le balayer point par point grâce à un système de balayage perfectionné (Figure. II.10).



**Figure (II.10) :** Principe de fonctionnement du Microscope électronique à balayage.

Sous l'effet de cette sonde électronique, l'échantillon émet diverses particules ou rayonnements (électrons secondaires et électrons rétro-diffuseur) qui sont transformés en signal électrique servant à moduler l'intensité du faisceau d'un tube cathodique d'oscilloscope (ou tube de télévision) dont le balayage est synchrone avec celui de l'échantillon. Un point de l'échantillon sera brillant si le point correspondant de l'objet a un pouvoir émissif élevé pour le rayonnement étudié. Les différences d'un point à un autre produisent le contraste de l'image.

### II.6.2.2. Grandissement

Le grossissement de l'image du MEB est déterminé par le rapport des dimensions des aires balayées sur la surface de l'échantillon et sur l'écran. Par exemple, si l'image sur l'écran est de 100 mm de côté, un grandissement de  $100 \times$  est obtenu par le balayage d'une aire de 1 mm de côté sur la surface de l'échantillon. Un grandissement de  $10 \times$  est obtenu par balayage

d'une aire de 10 mm de côté sur la surface de l'échantillon. Une conséquence est que les grands grossissements sont faciles à obtenir, alors que les faibles sont difficiles. Avec un MEB ordinaire des grossissements de 100000× peuvent être obtenus, le plus faible étant 20 ×.

### II.6.2.3. Résolution

La résolution est une caractéristique importante pour le microscope; elle peut être définie comme étant la distance minimale entre deux points de l'échantillon qui peuvent être distingués. Avec un échantillon ayant un contraste suffisant, la résolution est au mieux égale au diamètre du faisceau électronique au point d'incidence sur la surface de l'échantillon. Ceci peut être de quelques **nm**. Cependant, la résolution obtenue en pratique est beaucoup plus mauvaise que cela. Premièrement, à cause de la dispersion du faisceau électronique dans l'échantillon et deuxièmement, à cause d'une insuffisance de contraste. Une relation entre le contraste **C**, la résolution et la distance **d** entre deux points adjacents de l'échantillon observables séparément, existe [13].

$$d^2 \geq \frac{144 N^2 e}{\alpha^2 \tau B f \pi^2 \left[ C^2 - 36 \left( \frac{\sigma_g}{g} \right)^2 \right]}$$

Où **N** est le nombre de lignes de balayage, **e** la charge électronique, **α** la divergence du faisceau, **τ** le temps de balayage, **B** la brillance du faisceau, **C** le contraste, **g** le gain du système d'amplification, **σ<sub>g</sub>** la déviation standard de **g** de sa valeur moyenne, **f** le nombre d'électrons émis par l'échantillon par électron incident. **N** est normalement fixé à 1000 lignes, **B** est fixé par le canon à électrons (filament) utilisé et **f** par l'échantillon et le mode de contraste choisi.

### II.6.3. Analyse par EDX (EDAX)

#### II.6.3.1. Principe de l'opération

La technique de l'EDAX est basée sur la détection des rayons X émis par l'échantillon lors de son irradiation par le faisceau électronique. Le détecteur généralement utilisé dans cette technique est un cristal de silicium dopé au lithium placé dans la chambre à échantillons à une distance de 15 mm environ de l'échantillon, il est irradié par les rayons X venant de la région de l'échantillon bombardée. Chaque rayon X qui tombe sur le détecteur crée des

électrons libres par absorption photoélectrique et interaction électron-électron. Le nombre d'électrons libres produits est proportionnel à l'énergie du R.X absorbé. Donc, connaissant l'énergie nécessaire pour faire passer un électron à la bande de conduction (= 3,8 eV dans Si) et le nombre d'électrons créés donne l'énergie du rayon X. Un potentiel appliqué au cristal fait passer les électrons à une anode à partir de laquelle ils sont transférés à un transistor à effet de champs. Le transistor transforme les très faibles courants en voltage. L'amplitude de la différence de potentiel est une fonction linéaire de l'énergie collectée, en d'autres termes, de l'énergie du rayon X. Les tensions sont envoyées dans un analyseur multicanaux, séparées selon leurs amplitudes et stockées dans des mémoires. Le spectre résultant peut être visualisé sur un écran et les pics peuvent être identifiés, permettant ainsi une analyse qualitative d'un point choisi sur la surface de l'échantillon.

### II.6.3.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative d'un matériau de composition inconnue peut être accomplie à partir des intensités des rayons X caractéristiques des éléments présents dans le matériau. La méthode la plus utilisée pour convertir les intensités des rayons X en concentration est la méthode **Z A F**. Une version de cette méthode est de comparer l'intensité de la radiation caractéristique émise de l'échantillon,  $I_A$ , avec celle émise d'un élément pur ou d'un composé bien défini,  $I_{\hat{A}}$ , sous des conditions d'excitation extérieures identiques. Ensuite le rapport des intensités  $I_A/I_{\hat{A}}$ , est écrit sous la forme :

$$\left( \frac{I_A}{I_{\hat{A}}} \right)_{\text{mesuré}} = Z A F \cdot C_A$$

où  $C_A$  est la fraction en poids de l'élément A présent dans l'échantillon et **Z**, **A** et **F** sont des facteurs de correction. Une équation similaire avec différentes valeurs de **Z**, **A** et **F** tient pour les éléments B, C, ...etc. présents dans l'échantillon, **Z** est appelé facteur de correction atomique; il tient compte des phénomènes liés au nombre atomique. **A** tient compte de l'absorption des rayons X créés avant leur émergence du matériau et est appelé facteur de correction d'absorption. **F** est le facteur de correction de fluorescence; il tient compte du phénomène de fluorescence : Un rayon X émis par un élément A peut exciter un élément B. L'incertitude dans les mesures des compositions chimiques par EDAX a été déterminée [14].

Pour cela un échantillon de composition connue est analysé par une sonde électronique et l'erreur relative  $\Delta C/C$  est calculée à partir de :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{C_{\text{cal}} - C_{\text{vraie}}}{C_{\text{vraie}}}$$

où  $C_{\text{cal}}$  est calculé à partir de :

$$\frac{I_A}{I_A} = Z A F \cdot C_{\text{cal}}$$

En ce basant sur les résultats obtenus, il a été conclu [14] que l'erreur relative est de  $\pm 4 \%$  pour les concentrations au-delà de 10 %. Pour les concentrations en poids inférieures à 5 % la déviation standard est de 16 % avec une erreur non moins de 6 %.

---

# *Bibliographies*

---

## *Références du chapitre II*

- [1] A. C. Guy, A. L. Eiss, *Welding J.*, (1975), 36, 4735.
- [2] Y. Adda, J. Philibert, H. Farraggi, *Rev. Metal.* (1957) 54, 597.
- [3] C. Kittel, Rapport A. N. L. 4937 (1949).
- [4] R. Weil, S. J. Rothman, L. T. Loyd, *rev. Sc. Tnstr.* (1959), 30, 451.
- [5] A. D. Le Claire, A. H. Rowe, *Rev, Metal* (1955) 52,94.
- [6] R. E. Macherey, C. H. Bean, J. R. Lindgern, Rapport A. N. L. 5628 (1957).
- [7] Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko, B. Pernot, *Rev. Metal*, (1960), 57, 423.
- [8] L. C. Correa, D. Silva, Thèse, Carnegie Inst of technology (1950).
- [9] C. Wells, R. F. Mehl, *Trans. Aime*, (1940), 140, 279.
- [10] A. Bolk, Thèse, Delf (1959).
- [11] J. V. P. Long, travail non publié codé par W. J. M. Solter, *J. Phys D. ser, 2, 1* (1968) 541.
- [12] D. M. Poole and P. M. Marlin, *Mett, Rev*, 14 (1969) 61.
- [13] D. K. Bowen and C. R. Hall, *Microscopy of Materials*, Macmillan (1975).
- [14] D. R. Beaman and L. F. Solosky, *Proc 9th Ann. Conf. M. A. S. Ottawa Canada 1974*, 26A-26E.

---

# ***Chapitre III***

## ***Résultats et discussions***

---

## Chapitre III

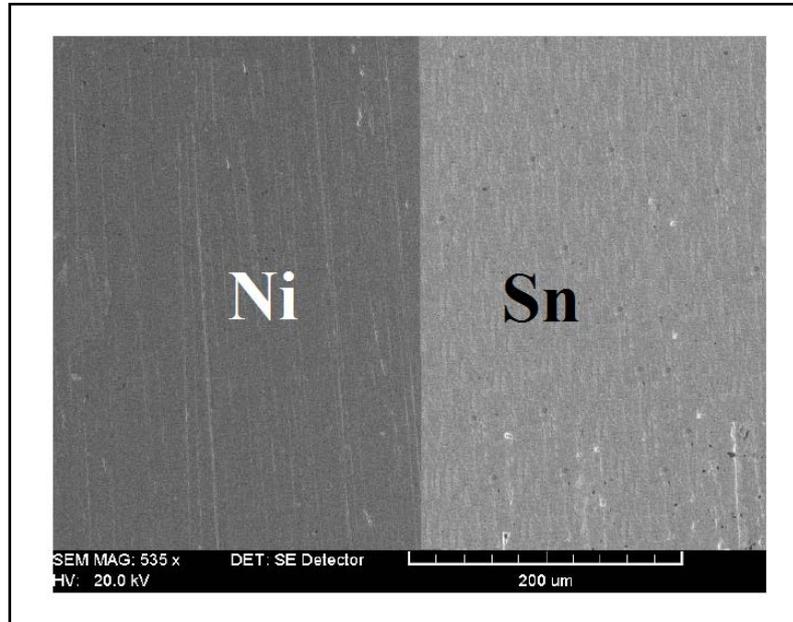
### Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux sur l'interdiffusion à 150, 200, 210, et 220°C dans des couples de diffusion Ni/Sn. Les produits de réactions, leurs cinétiques de croissance, ainsi que la microstructure de l'interface entre le nickel et l'étain, étudiés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) muni d'un système EDAX, y sont rapportés. L'effet de la pression sur la croissance des produits de réactions dans le couple y sont également rapportés.

#### III.1. Microstructure de l'interface Ni/Sn

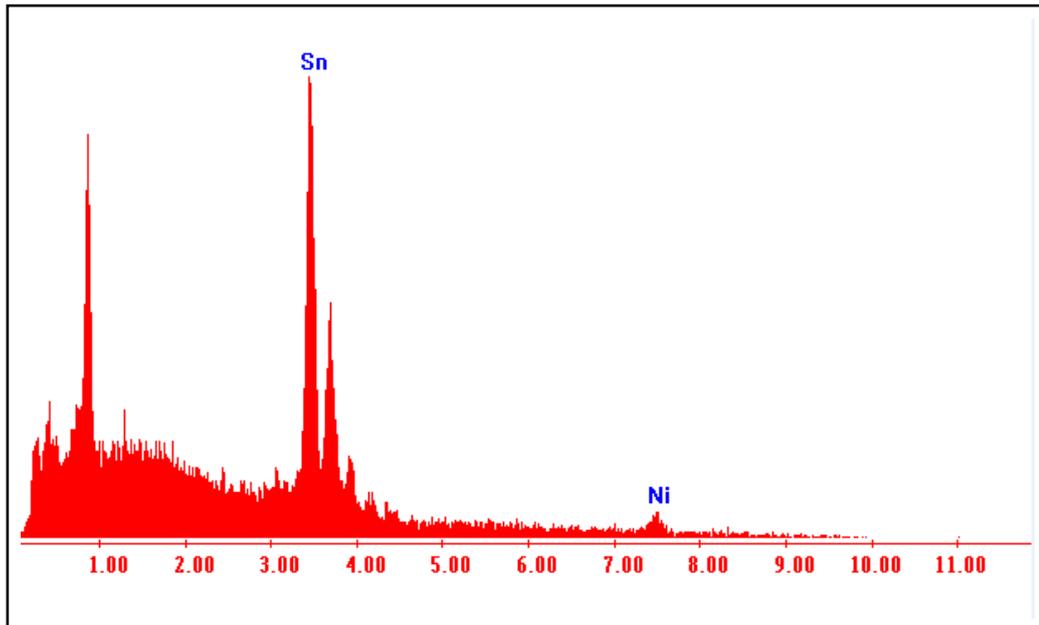
Les couples de diffusions se composent de petits disques de Ni et Sn (environ 10 mm et 6 mm de diamètre respectivement et 2 mm d'épaisseur). Après polissage fin et lavage aux ultrasons des surfaces de contact, les métaux ont été assemblés et maintenus ensemble sous une pression à l'aide d'un dispositif. La pression assurée par le dispositif nous offre un contact intime entre les deux métaux de départ tout en provoquant une légère déformation plastique. L'assemblage ainsi fabriqué est introduit dans un tube en quartz et porté à haute température pendant un certain temps de chauffage dans un four tubulaire. Le but de cette opération est de réaliser un soudage des éléments du couple. Pour obtenir un bon soudage, il nous a fallu chercher les bonnes conditions, c'est-à-dire la température de chauffage, le temps minimum de maintien à cette température. Pour cela nous avons préparé plusieurs couples que nous avons traités dans des conditions expérimentales différentes. Il était nécessaire de réaliser le présoudage sous vide ou sous une atmosphère d'un gaz neutre afin de protéger au maximum les métaux de l'oxydation et particulièrement les faces en contact. Le présoudage sous vide a été réalisé grâce à l'utilisation d'une pompe à vide secondaire. Le couple de diffusion, fabriqué comme décrit ci-dessus, est introduit dans le tube et maintenu à la température ambiante jusqu'à ce que le vide dans le tube ait atteint une valeur de l'ordre de  $10^{-5}$  torr. Après cela le tube est introduit dans le four préalablement chauffé à la température voulue. Des temps allant de 30 minutes à deux heures pour des températures variant de 190 à 220°C, ont été testés. Un bon soudage nous a paru être réalisé après deux heures de chauffage à 220°C.

La microstructure d'une section transversale d'un couple de diffusion Ni/Sn préparé dans les conditions données ci-dessus, vue au MEB, est montrée sur la figure (III.1). Comme la figure le montre, un bon contact entre les éléments du couple est réalisé.



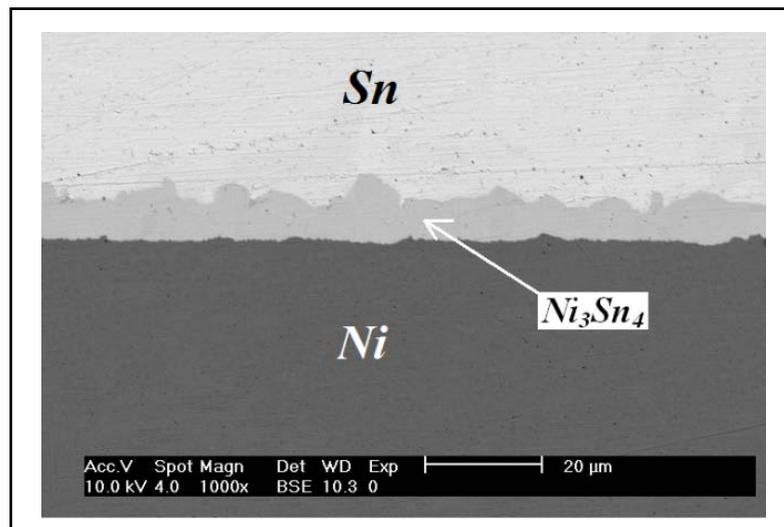
**Figure (III.1):** Micrographie d'une section transversale d'un couple Ni/Sn présoudé à 220°C pendant 2 heures.

L'interdiffusion dans un couple binaire Ni/Sn peut conduire au cours du temps à la formation des phases intermédiaires prévues par le diagramme d'équilibre des phases du système Ni-Sn. Pour faire apparaître ces phases et déterminer leurs cinétiques de croissance, un ensemble de couples de diffusion ont été recuits à 150, 200, 210 et 220°C pendant plusieurs temps de diffusion. Les échantillons ont été recuits sous atmosphère d'argon. Le spectre des rayons X (figure III.2) obtenu dans un MEB après balayage de la zone de diffusion d'un échantillon ainsi préparé montre l'absence totale de l'oxygène ou d'autres éléments de contamination. Seuls les pics de Ni et Sn sont visibles. Cela prouve que l'échantillon n'a pas été oxydé lors du traitement de diffusion. Ces conditions de préparation ont été alors maintenues les mêmes pour tous les échantillons.



**Figure (III.2) :** Analyse qualitative d'un échantillon soudé et traité sous atmosphère d'argon.

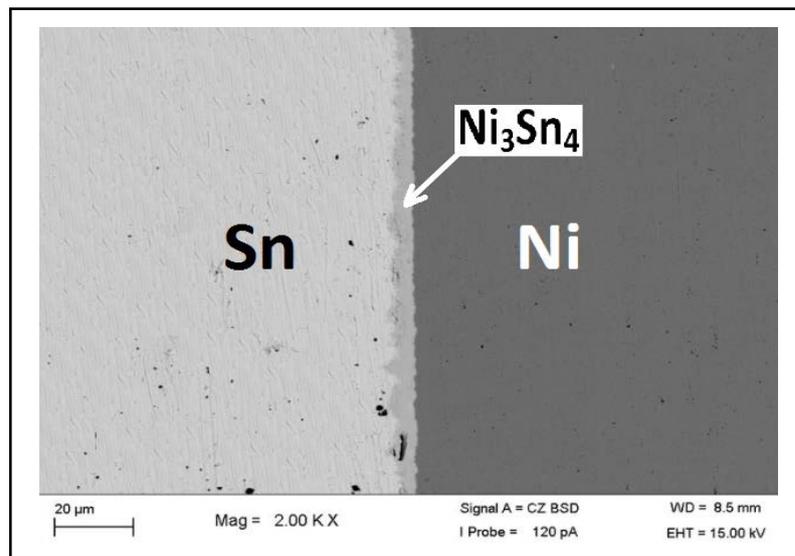
La microstructure type d'un couple de diffusion Ni/Sn après recuit à une température située dans l'intervalle des températures étudiées (150°C, 220°C) est montrée sur la figure (III.3).



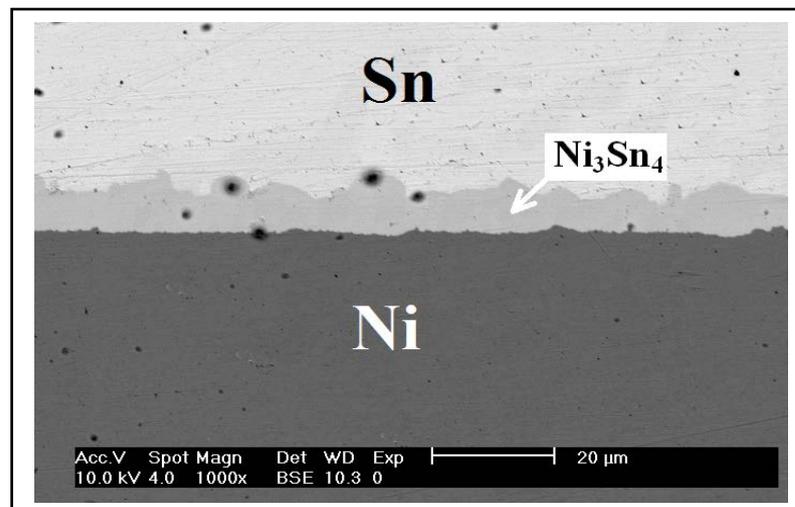
**Figure (III.3) :** Image type en mode électrons rétrodiffusés dans le MEB de la région de diffusion dans le couple Ni/Sn après recuit.

Cette photo a été prise au microscope électronique à balayage. Sur la photo, prise en mode électrons rétrodiffusés, on peut voir clairement les matériaux de départ, Ni et Sn, et une bande continue située à l'interface de Ni et Sn. Sur les images MEB, prises en mode électrons rétrodiffusés, le nickel apparaît sombre alors que l'étain apparaît clair en raison de la différence de leurs numéros atomiques ( $Z_{\text{Sn}} = 50 > Z_{\text{Ni}} = 28$ ). Comme la bande interfaciale est

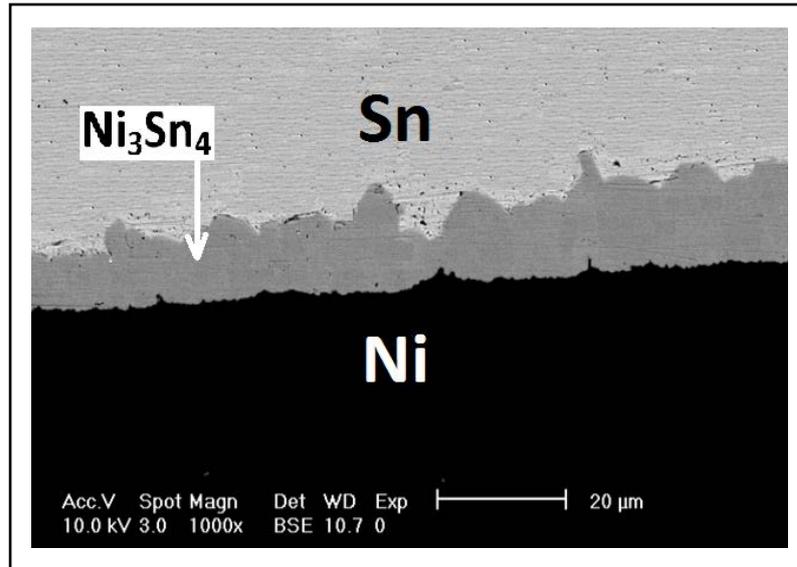
un composé intermétallique de Sn et Ni, elle apparaît moins claire que l'étain en raison de sa teneur en Sn relativement faible. En conséquence, les métaux Ni, Sn et le produit de réaction dans un couple Ni/Sn peuvent être facilement distingués sur l'image MEB de la région de diffusion représentée sur la figure. On peut observer l'existence d'une couche unique entre les matériaux Ni et Sn et remarquer que la bande est continue mais pas uniforme. On peut voir que l'interface Ni/composé intermétallique est presque rectiligne par contre l'interface Sn/composé intermétallique est irrégulière. Cela a été observé dans tous les couples de diffusion et à toutes les températures comme le montrent les images MEB reportées dans les figures (III.4), (III.5) et (III.6).



**Figure (III.4) :** Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 326 h à 200°C.

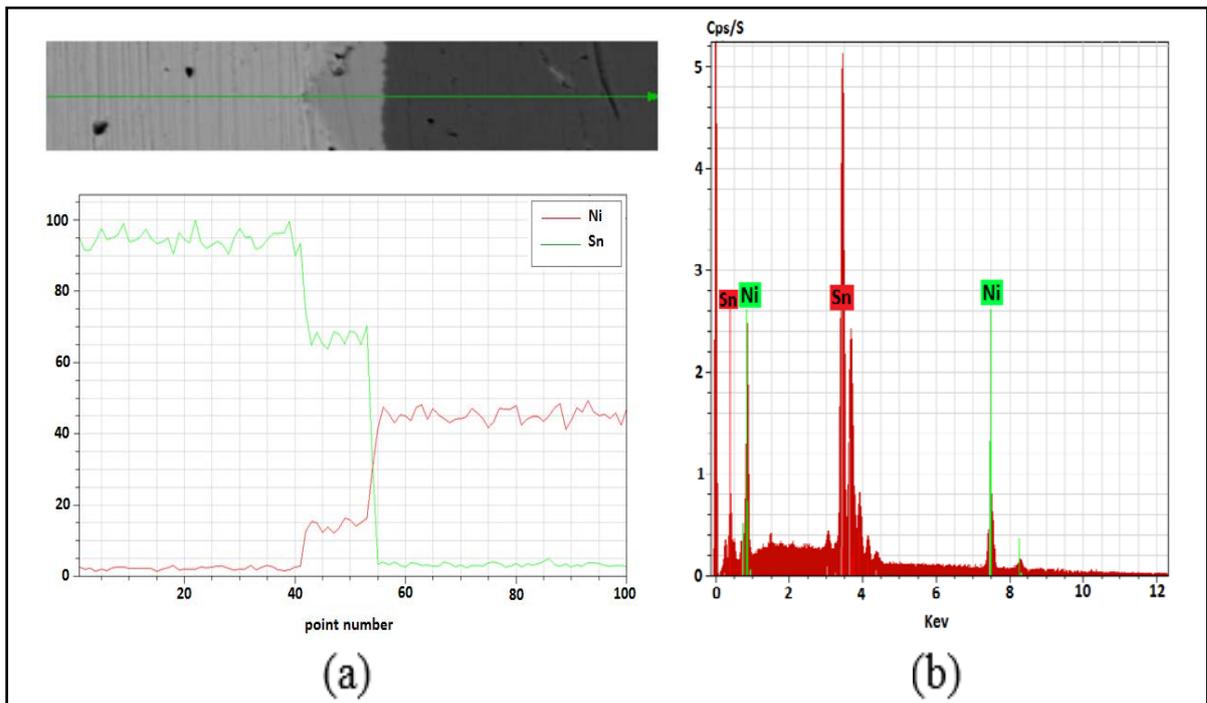


**Figure (III.5) :** Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 158 h à 210°C.



**Figure (III.6) :** Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 110 h à 220°C.

Pour identifier la couche formée, l'analyse EDX a été effectuée dans le MEB sur la surface de la couche, à des points différents. La figure (III.7) montre les profils des éléments Sn et Ni obtenus par le balayage du faisceau électronique (ligne scan) à travers l'interface Ni/Sn.



**Figure (III.7) :** (a) Profils des concentrations de Ni et Sn dans le couple de diffusion Ni/Sn (220°C/40h à la pression atmosphérique). (b) Spectre EDX pris d'un point de la couche interfaciale du couple Ni/Sn (220°C/40h à la pression atmosphérique).

La composition chimique de la couche interfaciale a été déterminée par analyse EDX effectuée dans un MEB sur la surface de la couche. Les résultats qui sont donnés dans les tableaux (III.1) et (III.2) révèlent que la couche est composée d'une seule phase de composition 55,62 % Sn et 44,38 % Ni ; 55,75 % Sn et 44,25 % Ni.

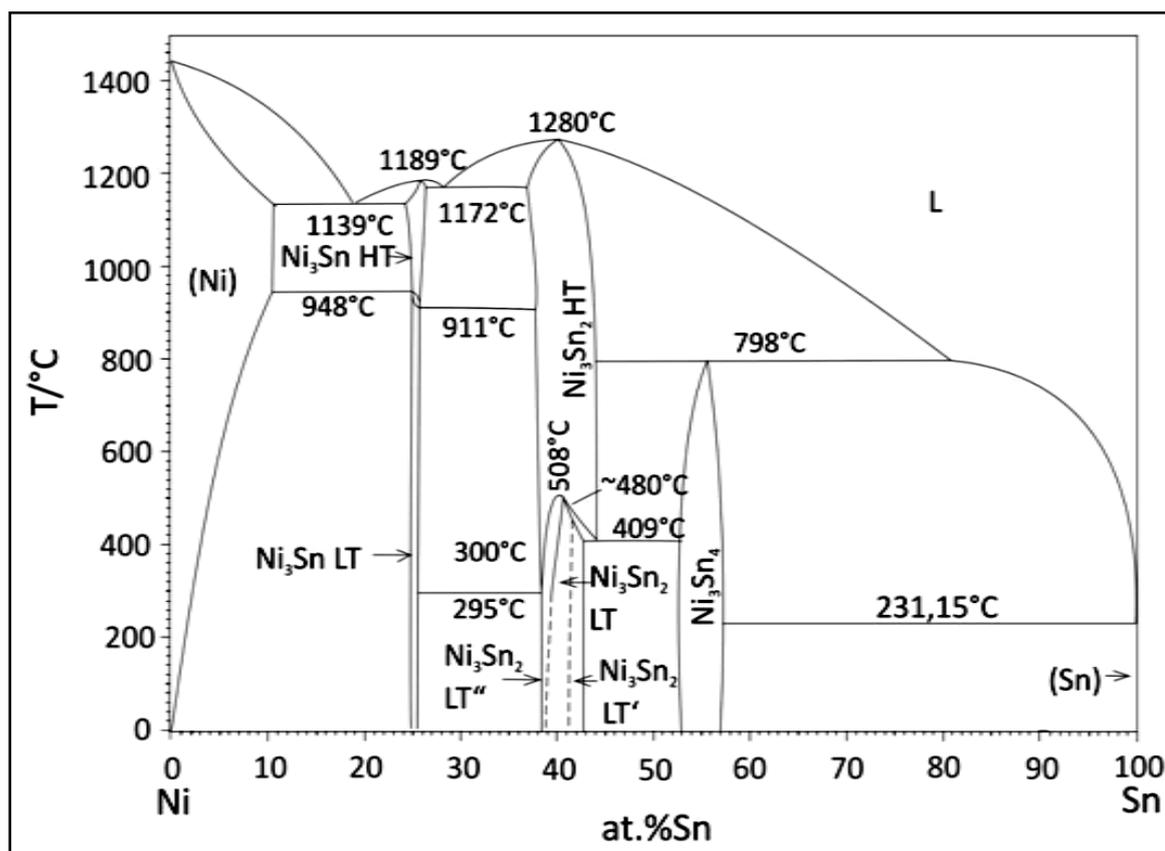
El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Sn	50	L-series	71.65	71.71	55.62	2.2
Ni	28	K-series	28.26	28.29	44.38	0.9
Total:			99.91	100.00	100.00	

**Tableau (III.1) :** Composition en Sn et Ni en un point de la couche interfaciale (220°C/40h à la pression atmosphérique).

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Sn	50	L-series	71.73	71.82	55.75	2.2
Ni	28	K-series	28.15	28.18	44.25	0.9
Total:			99.89	100.00	100.00	

**Tableau (III.2) :** Composition en Sn et Ni en un autre point de la couche interfaciale (220°C/40h à la pression atmosphérique).

Ces concentrations se trouvent dans la gamme d'homogénéité de la phase  $Ni_3Sn_4$  (53-57 at.% Sn) fournie par le diagramme d'équilibre des phases du système Ni-Sn [1]. Ce diagramme d'équilibre, montré sur la figure (III.8), indique clairement les différentes phases stables du système Ni-Sn.

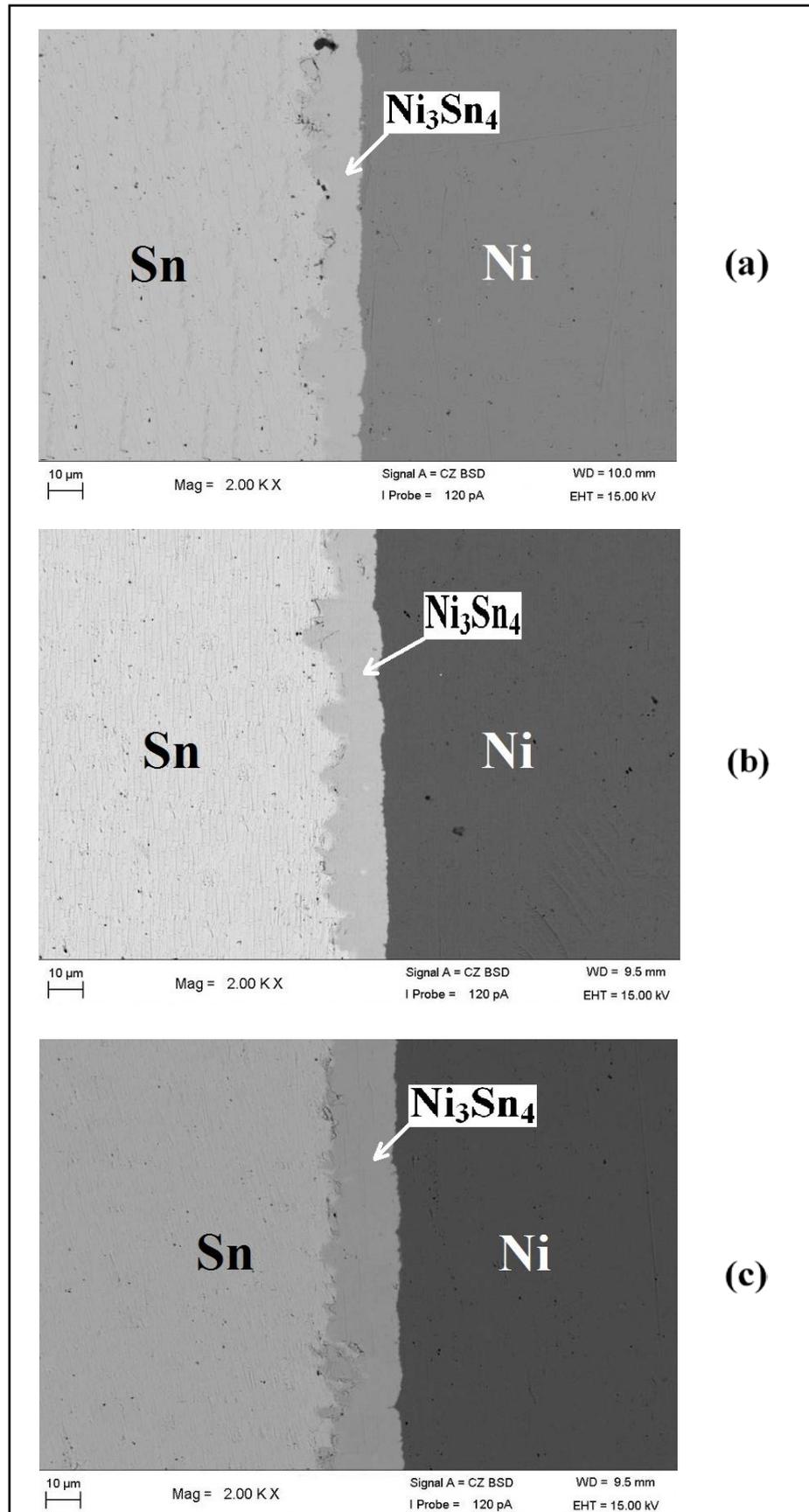


**Figure (III.8) :** Diagramme d'équilibre du système binaire Ni-Sn [1].

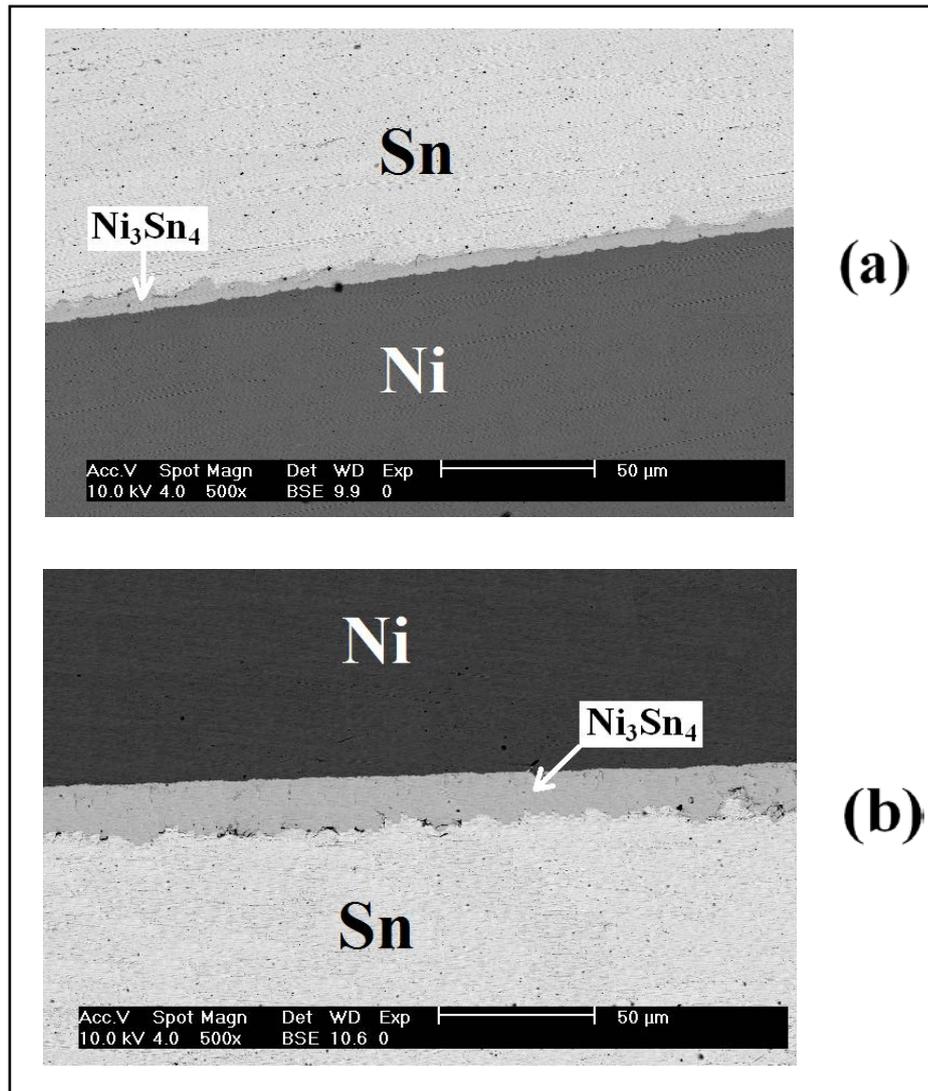
La composition atomique, déterminée points par points par EDX, dans la couche interfaciale et les profils de concentration de Ni et Sn obtenus par balayage du faisceau électronique (line scan) à travers l'interface Ni/Sn indiquent la présence d'une phase unique, la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , dans la zone de diffusion.

Les phases stables  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  et  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  ou des phases métastables n'ont pas été détectées dans aucun des couples de diffusion aux températures expérimentales étudiées. Ce résultat est conforme à la majorité des résultats de travaux antérieurs [2-16]. L'absence de ces phases peut être due à des difficultés de nucléation et/ou au ralentissement des taux de croissance des phases absentes [17]. En général, les phases stables d'un système A-B ne forment pas toutes dans les couples de diffusion A/B (Certaines phases ne forment pas).

L'épaisseur de la couche formée croît avec le temps de diffusion comme le montrent les images MEB portées sur la figure (III.9) et sa vitesse de croissance augmente avec la température de diffusion comme le montrent la figure (III.10).



**Figure (III.9) :** Micrographies au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon à 220°C pendant : (a) 115 heures, (b) 150 heures, (c) 202 heures.



**Figure (III.10) :** Micrographies au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 245 h à : (a) 200°C, (b) 210°C.

### III.2. Cinétique de croissance de la phase $Ni_3Sn_4$

Pour déterminer la cinétique de croissance de la phase  $Ni_3Sn_4$ , plusieurs couples Ni/Sn ont été recuits à 150, 200, 210 et 220°C pendant des temps de diffusion différents. Après recuit, l'échantillon est retiré du four et laissé refroidir sous atmosphère d'argon jusqu'à la température ambiante. Pour observer les phénomènes de la diffusion se produisant dans le cœur de l'échantillon, une couche d'épaisseur de 1 à 2 mm a été enlevée par polissage de la surface du joint. Beaucoup de précautions ont été prises au cours du polissage afin de ne pas provoquer l'étalement des phases les unes sur les autres. Pour la même raison l'échantillon a été poli parallèlement à l'interface initiale des métaux. Les produits de réaction entre les deux

métaux sont identifiés par EDAX dans le microscope électronique à balayage et les épaisseurs de leurs couches mesurées. Quand les bordures d'une couche sont visibles au microscope, l'épaisseur de la couche peut être mesurée grâce à un dispositif du MEB. Dans le cas étudié, l'interface Ni/Sn est bien visible comme le montrent les figures précédentes. L'épaisseur de la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  a été mesurée après des temps de diffusion différents.

L'épaisseur moyenne,  $d$ , de la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans un couple de diffusion Ni/Sn a été mesurée en fonction du temps de recuit. L'épaisseur moyenne a été évaluée en utilisant la formule :

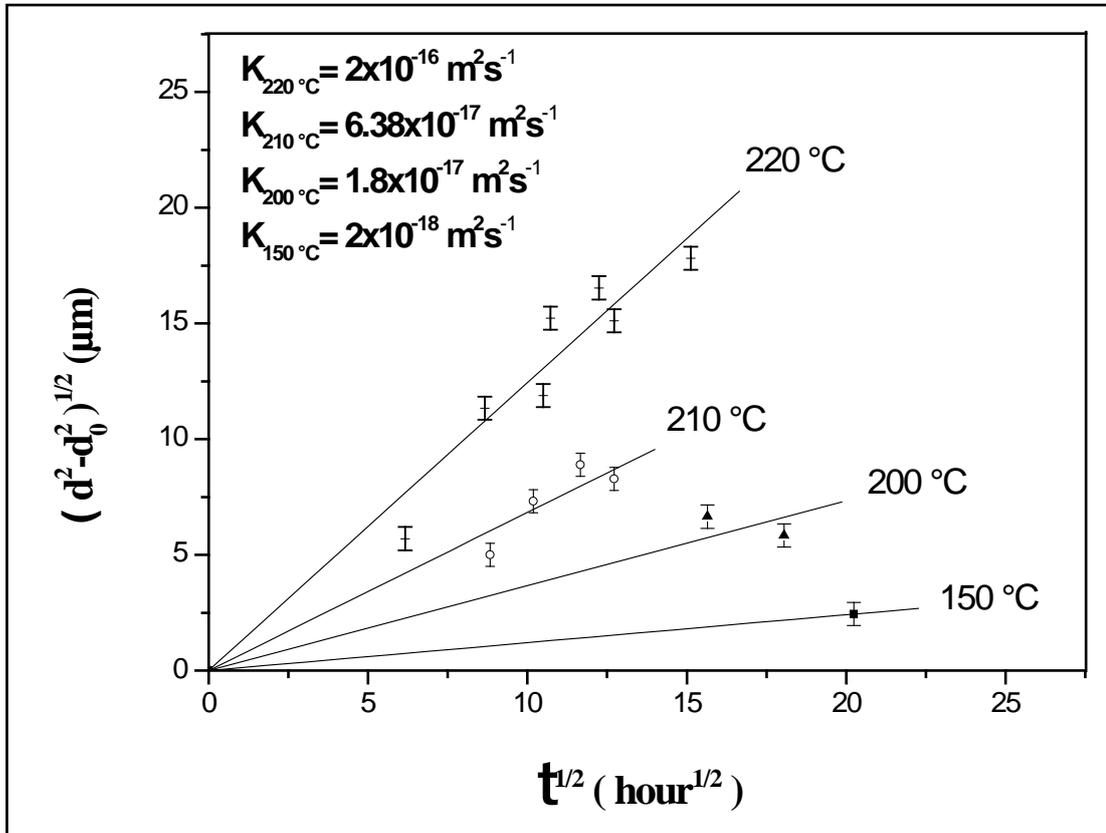
$$d = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (\text{III.1})$$

ou  $d_i$  est l'épaisseur de la couche  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , mesurée à partir de la micrographie MEB de la section transversale des couples, le long de la ligne  $i$  normale à l'interface, et  $N$  le nombre de lignes ( $N=15$  à  $20$ ) pris à des intervalles également espacés, tout au long de l'interface. En général, la croissance à l'état solide de la couche composite intermétallique peut suivre une cinétique de croissance linéaire ou parabolique. La croissance linéaire se produit lorsque le taux de croissance est limité par les taux de réaction aux limites de la couche et la croissance parabolique se produit lorsque la croissance est contrôlée par la diffusion en volume. Les théories existantes [18-20] montrent que lorsque les réactions aux différentes interfaces, dans un couple, sont rapides de sorte que la croissance est limitée par la diffusion en volume, l'épaisseur  $d_i$  de la  $i^{\text{ème}}$  couche du produit sera proportionnelle à la racine carrée du temps de réaction  $t$  de sorte que  $d_i$  soit donné par l'équation:

$$d_i^2 = 2 K_i t \quad (\text{III.2})$$

L'équation (III.2) s'appelle la loi de croissance parabolique et  $K_i$  la constante de croissance parabolique. Cependant, si au temps de recuit  $t = 0$ , l'épaisseur de la couche est  $d_{i0}$ , la relation entre  $d_i$  et  $t$  est donnée par l'équation :  $d_i^2 - d_{i0}^2 = 2 K_i t$ . Dans ce travail, l'épaisseur de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $d_0$ , à  $t = 0$  est d'environ  $0,25-0,5 \mu\text{m}$ .

Les résultats des mesures d'épaisseur sont tracés dans la figure (III.11), qui représente  $(d^2 - d_0^2)^{1/2}$  en fonction de la racine carrée du temps de recuit  $t$  pour les températures  $T = 220, 210, 200$  et  $150^\circ\text{C}$  pour la couche  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans le couple Ni/Sn.



**Figure (III.11) :** Graphe de  $(d^2 - d_0^2)^{1/2}$  de la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans le couple de diffusion Ni/Sn en fonction de la racine carrée du temps de recuit,  $t^{1/2}$ , à différentes températures.

En utilisant la méthode des moindres carrés, les données expérimentales affichées sur la figure (III.11) ont été ajustées à des lignes droites. À partir des graphes illustrés dans la figure (III.11), on peut conclure que l'épaisseur de la couche  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  augmente linéairement avec  $t^{1/2}$ , ce qui signifie que la croissance de la couche  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est parabolique et la croissance est contrôlée par diffusion. Ceci est cohérent avec plusieurs études expérimentales précédentes de la cinétique de croissance de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  [1,8-16,21-23]. La valeur de la constante de croissance  $K$  de la couche  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  déterminée à partir des lignes droites ( $K =$  moitié du carré de la pente de la ligne) est indiquée dans la figure (III.11) pour chaque température de recuit. À la température de recuit de  $150^\circ\text{C}$ , il n'y a qu'une seule donnée expérimentale. Le

taux de croissance à 150°C de la couche de la phase Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> obéit à la cinétique parabolique d'après de nombreux chercheurs [8,10,14,21,24]. En supposant qu'à 150°C, la croissance de la couche de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> dans le couple de diffusion Ni/Sn étudié est également parabolique, la valeur de la constante de croissance à cette température peut être évaluée comme suit :  $K = d^2 / 2 t$  où **d** et **t** sont respectivement l'épaisseur de la couche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> et le temps de recuit à 150°C. La valeur de la constante de croissance **k** à 200°C pour la couche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> a été rapportée par plusieurs auteurs [10,11,13,16,21]. Dans ces études, cependant, le comportement de croissance de la couche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> a été décrit par différentes équations (c'est-à-dire :  $d^2 = 2 k t$ ,  $d^2 = k t$  et  $d^2 = k t^n$ ). Si les données expérimentales étaient adaptées à l'équation (III.2), la constante de croissance parabolique **K** serait égale à  $k$ ,  $\frac{1}{2} k$ ,  $\frac{1}{2} k^2$ , respectivement. Pour comparaison avec la valeur trouvée dans cette étude, la constante de croissance parabolique **K** de la couche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> dans ces couples de diffusion a été calculée à partir des valeurs **k** correspondantes. Ces valeurs de **K** sont  $0,2 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (pour alliage / Ni) [16],  $6 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (pour Ni/Sn électrodéposé) [10],  $4 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (pour Sn/Ni-7wt% V) [10],  $11 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (pour Sn-Ni/Ni) [21],  $1,72 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (pour Sn/Ni-P) [13], et  $2,35 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (pour Ni/Sn) [11]. La valeur de **K** trouvée dans cette étude ( $1,8 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) est proche de ceux des couples Sn/Ni-P et Ni/Sn, mais beaucoup plus bas que ceux pour les couples Sn-Ni/Ni, Ni/Sn électrodéposé et Sn/Ni-7wt% V.

La cinétique de croissance des couches de composés intermétalliques dans les couples Cu/Sn a été étudiée à 200°C [25] et trouvé pratiquement parabolique ( $n = 0,496$ ) avec la constante  $k = 1,83 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ . Donc, la constante de croissance parabolique  $K_{\text{Cu/Sn}} = \frac{1}{2} k^2 = \frac{1}{2} (1,83 \times 10^{-8})^2 = 1,67 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs de **K** données dans la Figure (III.11) montrent qu'à 200°C, la constante de croissance dans un couple de diffusion Ni/Sn est plus faible que dans un couple de diffusion Cu/Sn ( $K_{\text{Cu/Sn}} \cong 9 K_{\text{Ni/Sn}}$ ) et de ce fait, la croissance des couches de composés intermétalliques dans Ni/Sn est plus lente que dans le couple Cu/Sn. L'épaisseur de la couche Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> dans un couple Ni/Sn ne représente qu'environ 33% de l'épaisseur totale des couches intermétalliques d'un couple Cu/Sn. Ceci confirme à nouveau que le revêtement de Ni sur Cu empêche la formation relativement rapide de composés Cu/Sn.

Théoriquement, la croissance d'une seule couche de composé, de composition chimique A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>, entre deux métaux A et B se produit simultanément à la suite de la diffusion au sein de la couche d'atomes B vers l'interface A/A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> et d'atomes A vers l'interface A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>/B

dans le système  $A/A_xB_y/B$  [20]. Dans le cas d'une croissance contrôlée par diffusion en volume, la constante de croissance  $K$  a la forme suivante [20]:

$$K = \sum_{i=1}^2 k_i D_i \quad (\text{III.3})$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'atome diffusant  $i$  dans la couche et  $k_i$  une constante proportionnelle à la différence de concentration de l'atome  $i$  qui traverse la couche. La variation de  $D_i$  en fonction de la température obéit généralement à l'équation de Maxwell-Boltzmann:

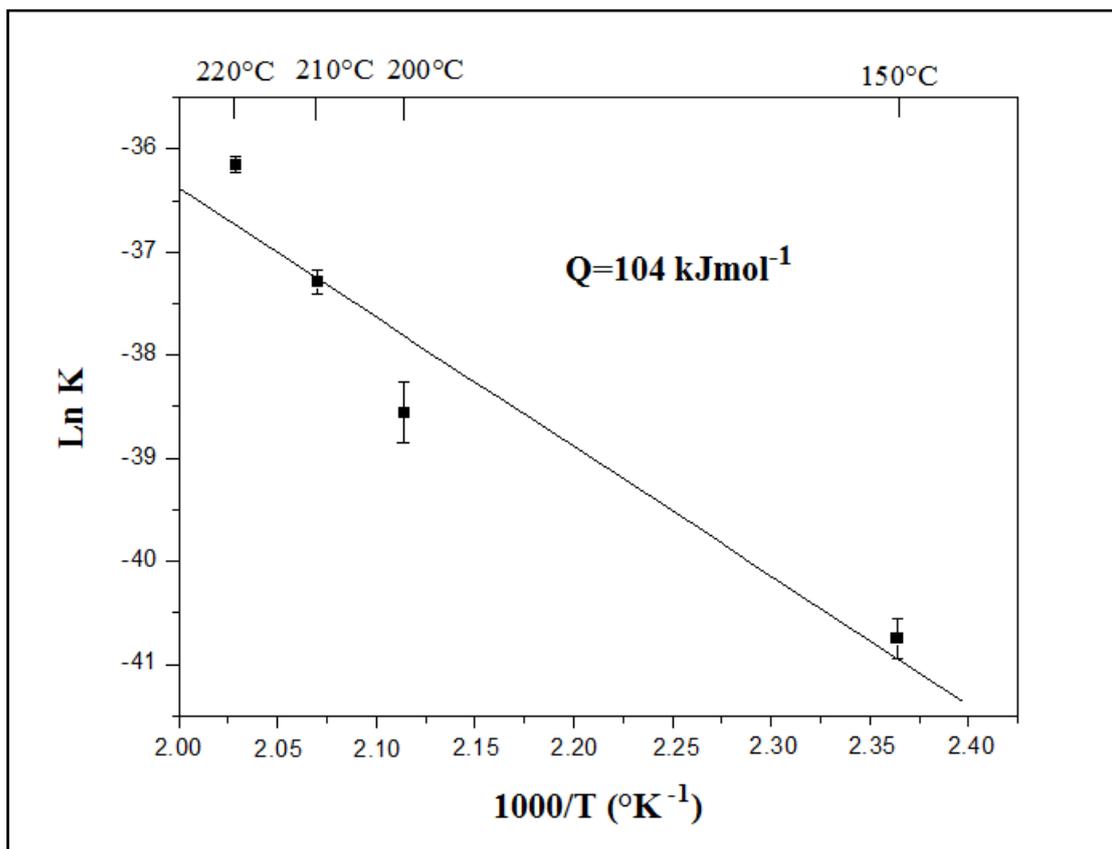
$$D_i = D_{0i} e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (\text{III.4})$$

où  $D_{0i}$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_i$  l'énergie d'activation de la diffusion ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) de l'atome  $i$ ,  $R$  la constante de gaz idéale ( $= 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $T$  la température de diffusion en Kelvin. La dépendance de  $K$  à la température est généralement écrite sous la forme donnée par l'équation d'Arrhenius :

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{III.5})$$

où  $K_0$  est une constante et  $Q$  l'énergie d'activation pour la croissance de la couche ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Si les énergies d'activation de la diffusion des éléments dans la couche sont similaires, ou la diffusion d'un élément,  $A$  ou  $B$ , est prépondérante, alors  $Q = E_i$ . L'énergie d'activation  $Q$  est donnée par le gradient du graphe du logarithme de  $K$  en fonction de  $1/T$ .

Le graphe d'Arrhenius pour la constante de croissance  $K$  de la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans un couple  $\text{Ni}/\text{Sn}$  est présenté dans la Figure (III.12).



**Figure (III.12) :** Graphe de la constante de croissance parabolique K en fonction du  $1/T$ , de la couche de la phase  $Ni_3Sn_4$  dans le couple de diffusion Ni/Sn.

Une ligne droite obtenue en appliquant la méthode des moindres carrés aux données expérimentales obtenues a donné une énergie d'activation  $Q = 104 \text{ KJ.mol}^{-1} = 1,04 \text{ eV}$  ( $Q = - \text{pente de la ligne} \times R$ ). Cette valeur se situe dans la gamme des énergies d'activation,  $16\text{-}140 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , rapportée dans la littérature. L'énergie d'activation de cet ordre est cohérente avec la diffusion en volume. Des études de diffusion à plusieurs températures (150, 170, 190 et 210°C) de Ni et Sn dans le composé  $Ni_3Sn_4$  ont montré que la diffusion de Sn est prépondérante; le rapport des coefficients de diffusion de Sn et Ni est respectivement  $1.5 \pm 0.2$ ,  $1.9 \pm 0.3$ ,  $3.9 \pm 0.7$  et  $6 \pm 1$  dans cette gamme de température [26]. On peut penser que Sn est l'espèce diffusante prédominante lors de la formation de  $Ni_3Sn_4$  dans les couples Ni/Sn et que l'énergie d'activation trouvée représente celle de la diffusion de Sn dans la couche de  $Ni_3Sn_4$ . Il est à noter que pour la cinétique de croissance parabolique d'une couche de composé intermétallique dans un couple de diffusion, la valeur Q obtenue par le graphe de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  où  $d^2 = 2 K t$  (ou  $K t$ ) est le double de celui obtenu par  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  où  $d = k t^n$ .

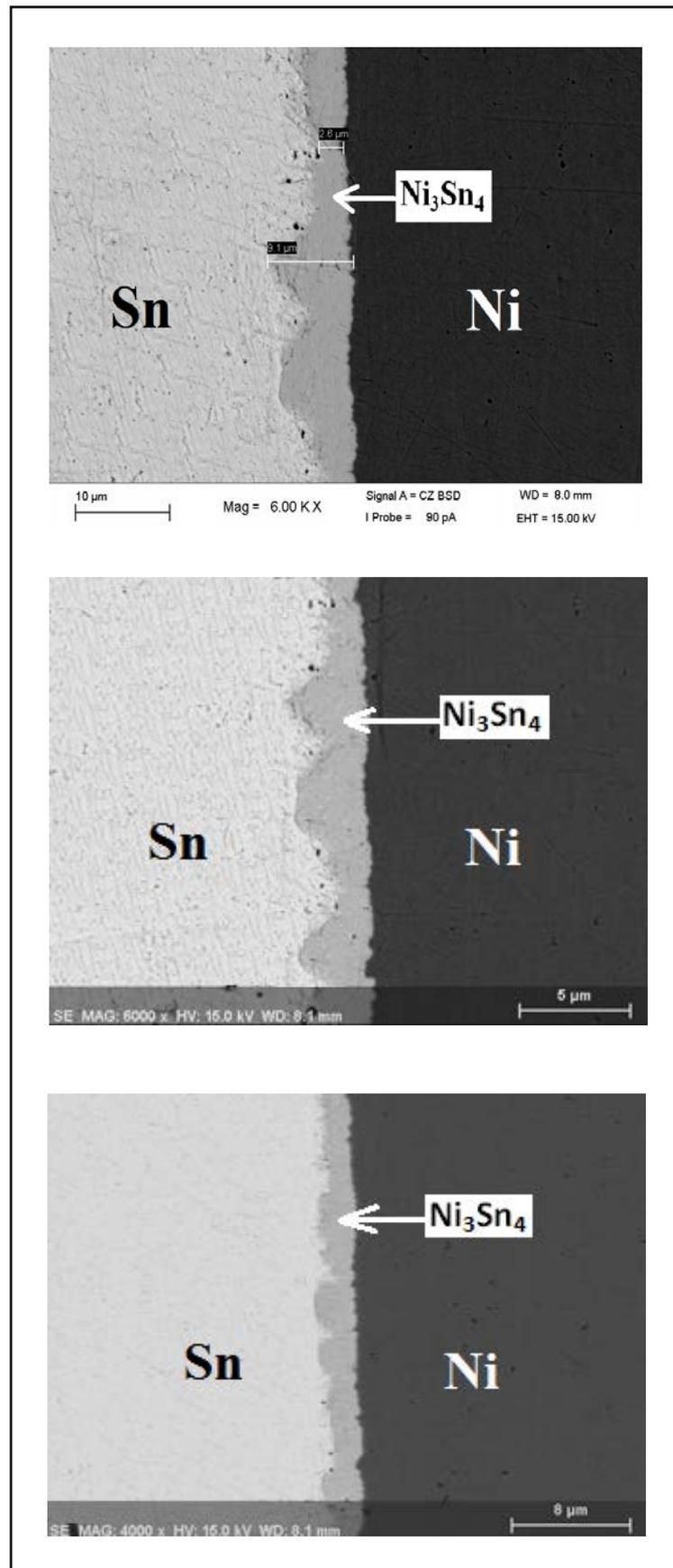
Les énergies d'activation pour la croissance parabolique de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans les couples de diffusion, déterminées par  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  où  $d = k t^n$  ont été rapportés [8,15,16,24]. Avec un ajustement des données expérimentales à l'équation (III.2), ces énergies (en  $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) sont : 90,8 (pour un joint Ni/Alliage) [16], 97,26 (pour un couple Ni/(Sn-Ni)) [16], 98 (pour un couple alliage à base de Sn/Ni(p)) [24], 81,6 (pour un couple Sn-58wt%Bi/Ni) [15], 90 (pour Sn/Ni-7wt%V) [15]. Ainsi, la comparaison de l'énergie d'activation pour la croissance de la couche de phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  trouvée dans cette étude avec celles données pour les différents couples de diffusion peut être faite. Comme on peut le voir, l'énergie trouvée dans cette étude,  $104 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , est proche des énergies d'activation dans les systèmes cités et dans le couple Sn-3,5Ag/Ni-P ( $Q = 91 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) [5], dans le couple Sn-3,5Ag /Ni pur ( $Q = 110 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) [5] et dans Ni/ $\text{Ni}_{0,57}\text{Sn}_{0,43}$  ( $Q = 95 \pm 10 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) [26] mais beaucoup plus élevé que ceux donnés par d'autres groupes de chercheurs [8,10] pour les couples Sn-3,5Ag/Ni ( $Q = 32 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) et Ni/Sn électrodéposé ( $Q = 39 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) respectivement, et beaucoup moins que celui donné pour Ni/Sn ( $Q = 140 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) [27].

### III.3. Effet de la pression

Le but principal de ce travail était d'étudier l'effet de la pression sur l'interdiffusion dans un couple Ni/Sn: L'effet sur la nature, sur la cinétique de croissance et sur la vitesse de croissance des phases Ni-Sn qui forment dans le couple. D'après la littérature, aucun travail antérieur n'a été effectué sur ce sujet.

Pour réaliser ce travail, un couple de diffusion Ni/Sn a été préparé selon la procédure détaillée précédemment. Ensuite, le couple est sectionné perpendiculairement à l'interface en deux parties égales au moyen d'une scie à fil diamanté. Une moitié du couple a été chauffée sous atmosphère d'Argon à la pression atmosphérique et l'autre moitié a été chauffée sous un vide de  $2 \times 10^{-5}$  torr ( $10^{-8}$  atm). L'échantillon était placé dans un tube en quartz et chauffé dans un four tubulaire. Pour les deux échantillons, la température de chauffage est  $220^\circ\text{C}$  et le temps de diffusion 40 heures. L'échauffement est fait dans le même four tubulaire.

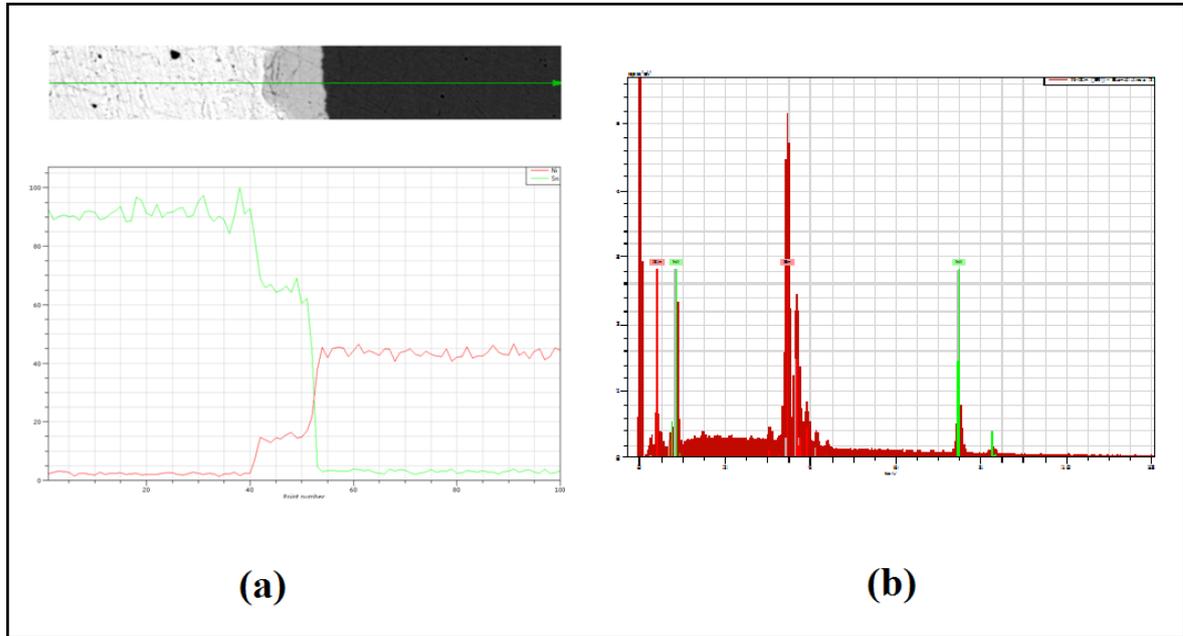
Des images MEB de la région de diffusion dans un couple Ni/Sn après 40 heures à  $220^\circ\text{C}$  sous une pression égale à  $10^{-5}$  torr ( $10^{-8}$  atm) sont montrées sur la figure (III.13).



**Figure (III.13)** : Micrographies au MEB de la zone de diffusion dans un couple Ni/Sn après 40 heures à 220°C sous une pression égale à  $10^{-5}$  torr ( $10^{-8}$  atm).

On peut voir sur la figure (III.13) que la microstructure de la région interfaciale du couple est similaire à celle d'un couple Ni/Sn chauffé à la même température dans une atmosphère d'argon à la pression atmosphérique.

La figure (III.14) montre les profils de concentrations de Ni et Sn à travers la couche interfaciale formée dans un couple Ni/Sn recuit sous vide égal à  $10^{-8}$  atmosphère.



**Figure (III.14) :** (a) Profils des concentrations de Ni et Sn dans le couple de diffusion Ni/Sn (220°C/40h sous vide). (b) Spectre EDX pris d'un point de la couche interfaciale du couple Ni/Sn (220°C/40h sous vide).

Les tableaux (III.3) et (III.4) donnent les compositions des éléments Ni et Sn, obtenus par EDAX, en des points de la couche interfaciale.

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Sn	50	L-series	73.24	72.75	56.90	2.2
Ni	28	K-series	27.43	27.25	43.10	0.9
Total:			100.68	100.00	100.00	

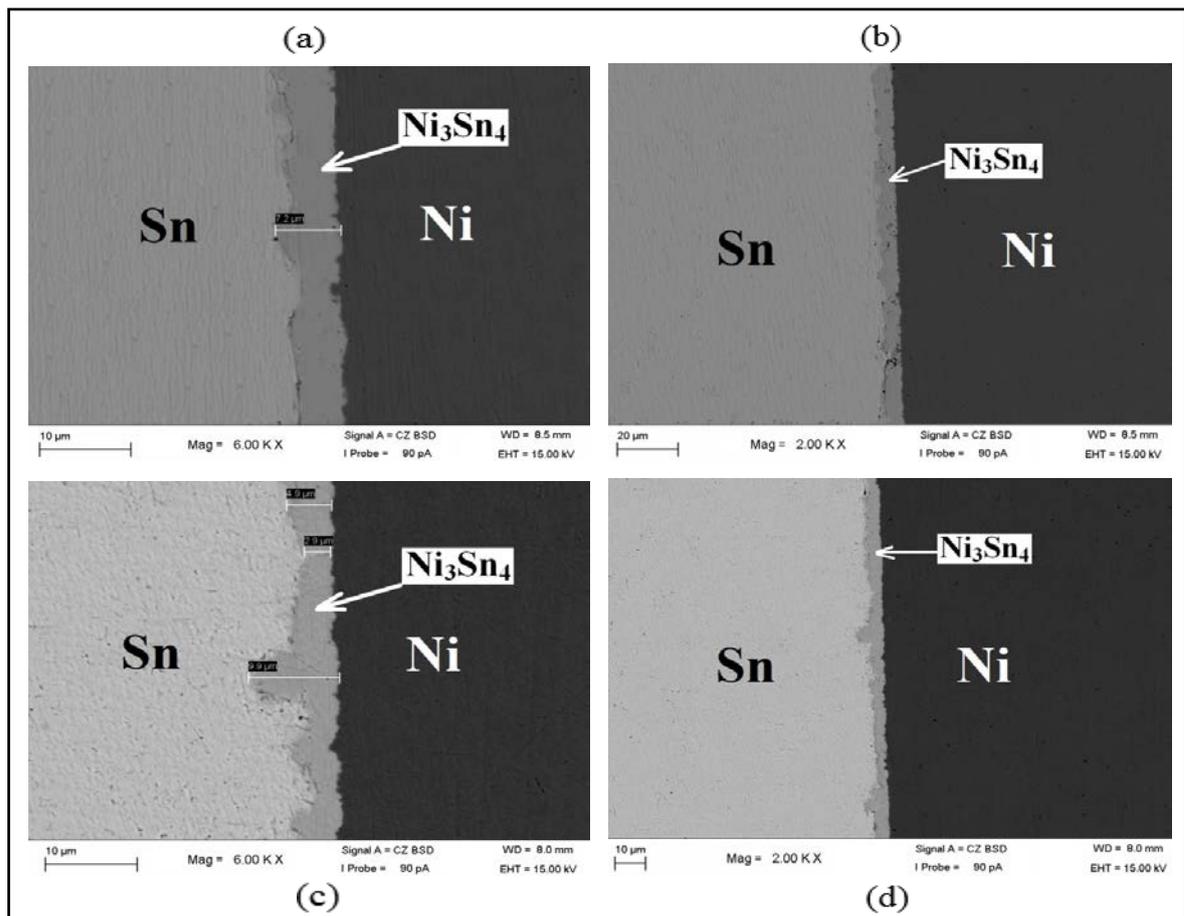
**Tableau (III.3) :** Composition en Sn et Ni en un point de la couche interfaciale (220°C/40h sous vide).

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Sn	50	L-series	71.72	72.63	56.74	2.2
Ni	28	K-series	27.03	27.37	43.26	0.9
Total:			98.75	100.00	100.00	

**Tableau (III.4) :** Composition en Sn et Ni en un autre point de la couche interfaciale (220°C/40h sous vide).

Comme le montre les profils de concentrations (Figure III.14) et les tableaux (III.3) et (III.4), une seule phase de composition correspondant à la phase Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> a formé dans le couple. Cela indique que la décroissance de la pression atmosphérique n’affecte ni le type de phase croissant dans un couple Ni/Sn ni le nombre de phases, dans les conditions expérimentales de température et temps de diffusion étudiées.

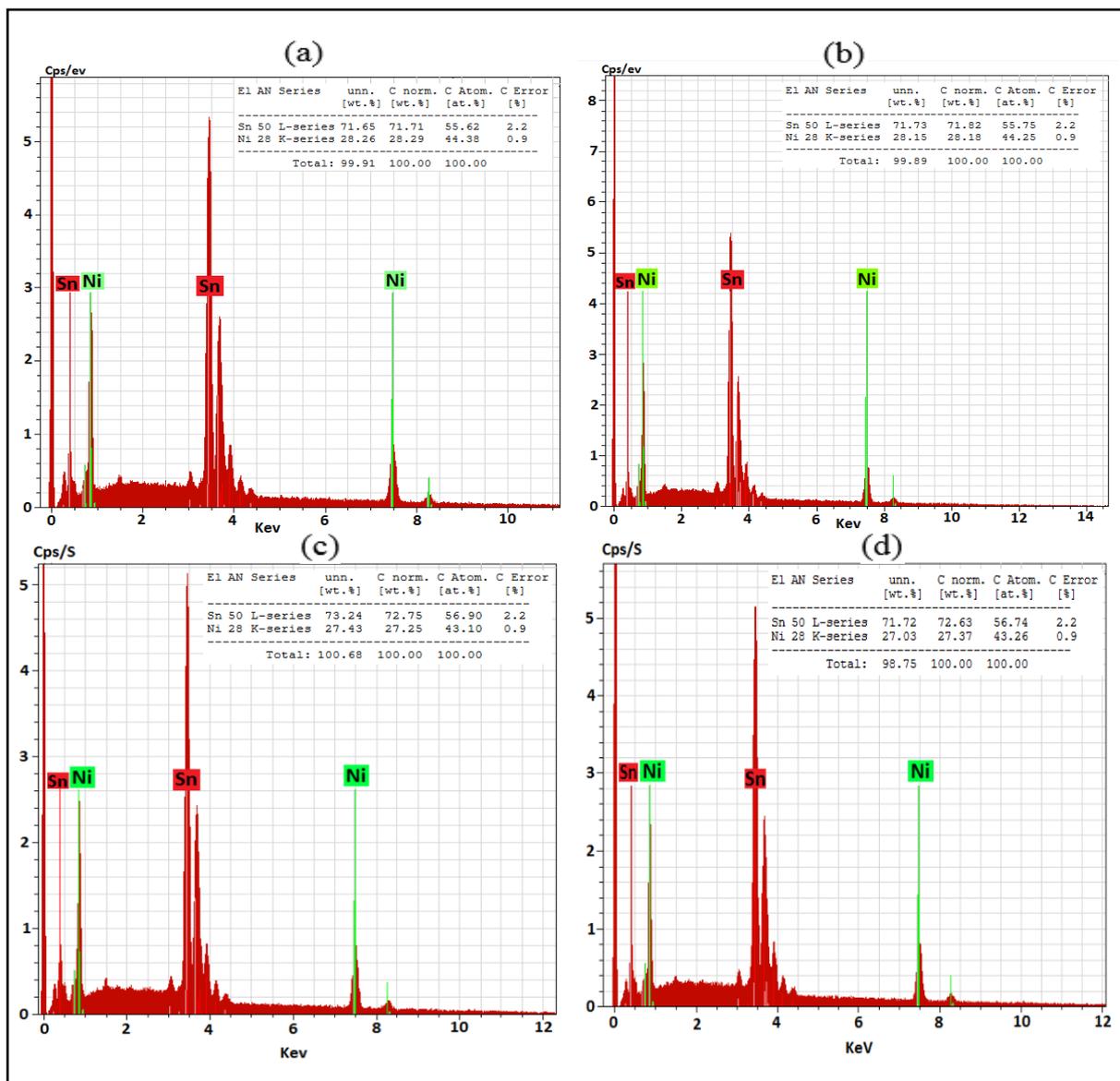
Les micrographies MEB des régions de diffusion dans les couples Ni/Sn traités sous gaz d’argon à la pression 1 atm et à la pression 10<sup>-8</sup> atm sont comparées dans la Figure (III.15).



**Figure (III.15) :** Images MEB de la section transversal des couples de diffusion Ni/Sn traités à 220°C pour 40 heures à la pression atmosphérique ((a), (b)) et à la pression 10<sup>-8</sup> atm ((c), (d)).

On peut constater sur la figure (III.15) que la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  qui se forme dans le couple traité sous une pression de 1 atm. est plus épaisse de celle de la même phase qui forme dans le couple traité sous une pression de  $10^{-8}$  atm. Le rapport des épaisseurs des couches est environ 0,85. Si la croissance sous vide de la couche  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est aussi parabolique, la constante de croissance parabolique,  $K'$ , à  $10^{-8}$  atm et  $220^\circ\text{C}$  serait égale à :  $K' = K (d'/d)^2 = 0,7 K$  où  $K$  est la constante parabolique à la pression atmosphérique,  $d$  et  $d'$  les épaisseurs de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  à la pression atmosphérique et à  $10^{-8}$  atm respectivement. Avec cette relation, on peut déduire qu'après un an (8760 heures) par exemple à la température de  $220^\circ\text{C}$ , la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans un couple Ni/Sn à la pression atmosphérique est environ  $17\mu\text{m}$  plus épaisse que celle de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans un couple Ni/Sn à une pression de  $10^{-8}$  atm.

Pour comprendre comment la pression affecte le taux de croissance de la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans un couple Ni/Sn, les concentrations de Ni et Sn dans la couche intermétallique qui croît à la pression atmosphérique et dans celle qui croît à la pression  $10^{-8}$  atm. sont comparées. Les résultats indiquent que les concentrations sont légèrement différentes. La concentration de Sn dans la couche croissant dans le couple recuit sous vide est 1% plus élevée que celle dans la couche croissant dans le couple recuit à la pression atmosphérique. Les spectres EDX et les compositions chimiques correspondantes de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans des couples Ni/Sn recuits sous vide et à la pression atmosphérique sont présentés dans la Figure (III.16).



**Figure (III.16) :** Spectres EDX pris de la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  formée dans le couple Ni/Sn traité à la pression atmosphérique ((a),(b)) et à  $10^{-8}$  atm.((c),(d)).

La diffusion de Sn dans  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , de structure cristalline monoclinique, est substitutionnelle [27]. L'augmentation de la concentration de Sn dans le composé  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  entraîne un grand taux d'occupation des sites de Sn dans le sous-réseau Sn. Il en résulte, l'énergie de la formation des sites vacants de Sn et/ou le mouvement des atomes Sn peut augmenter. Ceci entraîne l'augmentation de l'énergie d'activation pour la diffusion des atomes de Sn à travers la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  et par conséquent le flux des atomes Sn à travers celle-ci diminue. La croissance de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  se produit par la diffusion de Ni ou de Ni et Sn à travers la couche. L'élément Sn est le diffuseur dominant dans la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  et

donc le taux de croissance de la couche dépend essentiellement du flux de Sn. Par conséquent, il est conclu que le taux de croissance de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  formée sous vide est différent (plus petit) que celui de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  formée à la pression atmosphérique à cause de la différence des concentrations de Sn dans la phase.

---

# *Bibliographies*

---

## Références du chapitre III

- [1] C. Schemetterer, H. Flandorfer, K.W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel, H. Ipsier, *Intermetallics* 15 (2007) 869-884.
- [2] C.M. Chen, S-N. Chen, *Acta Mater.* 50 (2002) 2461-2469.
- [3] M. Mita, M. Kajihara, N. Kurokawa, K. Sakamoto *Mater. Sci. Eng. A* 403 (1) (2005) 269-275.
- [4] P.G. Kim, J.W. Jang, T.Y. Lee, K.N. Tu *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6746-6751.
- [5] Z. Chen, M. He, G. Qi., *J. electron. Mater.* 33 (12) (2004) 1465-1472. (2004) 1465-1472.
- [6] J.W. Yoon, S.B. Jung, *J. Alloy. Compd.* 376 (2004) 105-110.
- [7] M. Nakayama and M. Kajihara, *Mater. Trans.* 56 (6) (2015) 798-802.
- [8] M.O. Alam and Y. C. Chan, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) art. No 123527 1-4.
- [9] S.W. Chen, C. C. Chen, C. H. Chang, *Scri. Mater.*, 56 (2007) 453-456.
- [10] Wen-ming Tang, Au-qiang He, Qi Liu, and Douglas-G. Ivey, *Int. J. Min., Met. Mater.*, 17 (4) (2010) 459-463.
- [11] W.J. Thomlinson, H.G. Rhodes, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1769-1772.
- [12] D.G. Kim, J.W. Kim, J.G. Lee, H. Mori, D.J. Quesnel, S.B. Jung, *J. Alloy. Compd.* 395 (2005) 80-87.
- [13] M. Yamakami and M. Kajihara, *Mater. Trans.* 50 (1) (2009) 130-137.
- [14] Wu Mao, Qu Xuan-hui, He Xing-bo, Rafi-ud-din, Ren Shu-bin, Qin Ming-li., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 958-965.
- [15] J.W. Yoon, C.B. Lee and S.B. Jung, *Mater. Trans.* 43 (8) (2002) 1821-1826.
- [16] P.L. Tu, Y.C. Chan, K.C. Hung and J.K.L. Lai, *Scr. Mater.* 44 (2001) 317-323.

- [17] T. Laurila, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti, *Mater. Sci. Eng. R*, 49 (1) (2005) 1-60.
- [18] D.S. Williams, R.A. Rapp, and J.P. Hirth, *Metall. Trans.* (1981) 12A 639-652.
- [19] G.V. Kidson, *J. Nucl. Mater.* (1961) 3 21-29.
- [20] V. I. Dybkov, *J. Mater. Sci.* (1986) 3085-3090.
- [21] S.A. Beliakov, 2013 PhD thesis, Imperial College of London.
- [22] J. Haimovich, D. Kahn, *Proc. 77<sup>th</sup> AESF Annual Technical conference*, American Electroplaters and Surface finishes Society (1990) 689-712.
- [23] J. Wang, L. G. Zhang, H.S. Liu, L.B. Liu, Z.P. Jin, *J. Alloy. Compd.* 455 (2008) 159-163
- [24] C. Fuchs, T. Schrek, M. Kaloudis, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4036-4041.
- [25] W.M. Tang, A. Q. He, Q. Liu, and D, G, Ivey, *Acta Mater.*, 56 (2008) 5818-5827.
- [26] C. Ghosh, *J. Mater. Sci: Mater electron.* 7 (2013) 2558-2561.
- [27] Ti-Ting Chen, 2016 PhD thesis, University of Los Angeles, USA.

---

# *Conclusion générale*

---

## *Conclusion générale*

La microstructure résultant de l'interdiffusion à 150, 200, 210 et 220°C dans le couple de diffusion binaires Ni/Sn a été étudiée dans un microscope électronique à balayage. Les observations ont montré qu'un seul produit de réactions entre Sn et Ni forme dans les couples.

Les analyses par EDX dans le MEB montrent que le produit des réactions, à toutes les températures étudiées, est la phase stable Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> du système Ni-Sn. Aucune autre phase stable ou instable du système n'a été détectée.

La variation de l'épaisseur de la couche de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> en fonction du temps a été étudiée à différentes températures. L'étude a montré que cette variation est parabolique à toutes les températures. Les constantes de croissance paraboliques de la couche de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ont été déterminées et trouvées égales à :  $K = 2 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $K = 6,38 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $K = 1,8 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $K = 2 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour les températures 220°C, 210°C, 200°C et 150°C respectivement.

Une énergie d'activation apparente pour la croissance de la couche de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> égale à 104 KJ.mol<sup>-1</sup> (1,04 eV) a été déterminée.

L'effet de la pression sur la microstructure de l'interface dans les couples Ni/Sn a été étudiée pour une pression de 10<sup>-8</sup> atmosphère. Les observations et analyses dans le MEB ont révélé que la microstructure n'a pas changé: seule la phase Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> forme dans le couple. Cependant, le taux de croissance de celle-ci est moindre que celui à la pression atmosphérique.

Les analyses chimiques effectuées dans le MEB ont révélé que la concentration atomique de Sn dans Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> produite sous vide est supérieure de 1% à celle dans Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> produite à la pression atmosphérique.

Le taux de croissance de la phase Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> formée sous vide est différent (plus petit) que celui de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> formée à la pression atmosphérique. Cette diminution du taux peut être expliquée par l'augmentation de la concentration de Sn dans Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> formée dans un couple Ni/Sn recuit à 10<sup>-8</sup> atm.

### ***Conclusion générale***

---

Les analyses des données expérimentales semblent indiquer que l'énergie d'activation pour la croissance de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est égale à l'énergie d'activation pour la diffusion de Sn dans la phase.