

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة -

Faculté des Sciences  
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Magister en sciences physiques

Option : Surfaces, Interfaces et Couches Minces

" Les réactions interfaciales dans le système Ni-Sn "

*Présenté par*

**Nabil ADIOUI**

Jury de soutenance :

Président :	Mr. BELKHIR Hafid	Professeur	U. Annaba
Rapporteur :	Mr. HANNECH El Bahi	Professeur	U. Annaba
Examineur:	Mr. CHEMAM Abdelbaki	M.C.	U. Annaba
Examineur invité :	Mme. LAMOUDI Nora	C.C.	U. Annaba

---

---

*Dédicace*

---

---

*À mes parents.*

*À mes frères : Réda, Ilyess.*

*À ma sœur : Sonia.*

*À tous mes amis.*

*À toute 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 vivement Monsieur le professeur ElBahi 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.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le professeur Hafid BELKHIR, de l'université d'Annaba qui m'a honoré de sa présence en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie sincèrement Monsieur le docteur Abdelbaki CHEMAM du département de physique de l'Université d'Annaba d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

Je remercie tout particulièrement Madame Nora LAMOUDI de l'Université d'Annaba pour tous ses conseils qui m'ont été d'un très grand profit tout le long de ce travail et d'avoir accepté l'invitation d'être membre de ce jury.

Je remercie vivement le Professeur Omar Kalfallah de l'université de constantine pour nous avoir permis d'utiliser le microscope électronique de son Laboratoire et pour l'aide qu'il nous a apportée pour son utilisation.

J'adresse un grand merci à mes amis de " nouvelle et longue date " qui m'ont amicalement écouté, soutenu et encouragé : Aissam, Réda, Abdelmalek, Fares, Saddek, Mustapha, Salim, Sabri, Sabrina, Amel, Hayette, Sonia, Naima, Wassila,...

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

الأطوار المتشكلة في أزواج الإنتشار  $Ni/Sn$  درست عند الدرجة 150°م.  
تركيب الأطوار تم تحديدها بإستعمال الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (MEB).  
النتائج التجريبية بينت وجود طور واحد للنظام  $Ni-Sn$ ، و هو  $Ni_3Sn_2$ .  
حركية النمو لطبقة هذا الطور عبارة عن قطع مكافئ

## RESUME

Les phases formant dans les couples de diffusion Ni/Sn ont été étudiées à 150°C par microscopie électronique à balayage (MEB). Les compositions de phases ont été déterminées par EDAX dans le MEB. Les résultats expérimentaux montrent qu'une seule phase du système Ni-Sn,  $Ni_3Sn_2$ , apparaît dans les couples. La cinétique de croissance de cette couche est parabolique.

## ABSTRACT

The phases forming in the Ni/Sn diffusion couples were investigated at 150°C using a scanning electron microscope (SEM). The compositions of the phases were determined by EDAX in the SEM. The experimental results show that only a phase of the Ni-Sn system,  $Ni_3Sn_2$ , appears in the couples. The growth kinetics of the phase layer is parabolic.

**Table des matières**

<b>INTRODUCTION</b> .....	01
 <b>CHAPITRE I : FORMATION DES PHASES INTERMEDIAIRES PAR REACTIONS D'INTERDIFFUSION</b>	
<b>I.1. REACTION D'INTERDIFFUSION</b> .....	04
I.1.1. Introduction.....	04
I.1.2. Relation : couple de diffusion binaire-diagramme d'équilibre.....	05
I.1.2.1. Les deux éléments A et B totalement solubles à l'état solide.....	05
I.1.2.2. Les deux éléments sont seulement partiellement solubles.....	06
I.1.3. Relation : courbe concentration-pénétration-diagramme d'équilibre.....	06
<b>I.2. THEORIE D'INTERDIFFUSION</b> .....	08
I.2.1. Théorie de Shatynski, HirtRapp.....	09
I.2.1.1. Cas d'un produit singulier.....	09
I.2.2. Théorie de Kidson.....	11
I.2.2.1. Application de la première loi de Fick à un système de deux phases...	12
I.2.2.2. Système de trois phases.....	13
I.2.2.3. Cas général : système de n phases.....	14
I.2.3. Théorie de Philibert.....	14
I.2.3.1. Cinétique de croissance des phases.....	15
I.2.4. Théorie de Dybkov.....	18
I.2.4.1. Croissance d'une couche singulière.....	18
I.2.4.2. Croissance de deux et trois couches.....	29
<b>I.3. ABSENCE DES PHASES STABLES DANS LES COUPLES DE DIFFUSION</b> .....	33
I.3.1. Condition de germination.....	33
I.3.2. Condition de croissance.....	34
<b>I.4. EFFET DE LA PRESSION SUR L'INTERDIFFUSION</b> .....	36

I.4.1. Influence de la pression sur la nature et la composition des phases formées.....	36
I.4.2. Influence de la pression sur la cinétique de croissance des phases formées.....	36
I.4.3. Tentatives d'interprétation.....	37

## ***CHAPITRE II : TRAVAIL EXPERIMENTAL***

<b>II.1. LES MATERIAUX UTILISES.....</b>	<b>39</b>
<b>II.2. MONTAGE UTILISE .....</b>	<b>39</b>
<b>II.3. MOYENS D'OBSERVATION ET D'ANALYSE .....</b>	<b>40</b>
II.3.1. Microscope optique.....	40
II.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	40
II.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	40
II.3.2.2. Grandissement.....	42
II.3.2.3. Résolution.....	42
II.3.2.4. Analyse quantitative.....	43
<b>II.4. PREPARATION DES COUPLES DE DIFFUSION Ni/Sn.....</b>	<b>44</b>
II.4.1. Préparation des métaux.....	44
II.4.1.1. Découpage.....	44
II.4.1.2. Polissage.....	44
II.4.1.3. Nettoyage aux ultrasons.....	45
II.4.2. Présoudage.....	45
<b>II.5. TRAITEMENT DE DIFFUSION.....</b>	<b>47</b>
<b>II.6. PREPARATION METALLOGRAPHIQUE.....</b>	<b>48</b>
<b>DES COUPLES APRES RECUITS</b>	
II.6.1. Effet de l'état de surface sur l'examen des échantillons par MEB et EDAX...48	
II.6.2. Préparation métallographique des couples après recuits.....	49

## ***CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS***

<b>III.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>52</b>
III.1.1. Présoudage.....	52
III.1.2. Traitement thermique.....	53

<b>III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>54</b>
III.2.1. Nature des produits de réactions.....	54
III.2.2. Cinétique de croissance des phases produites.....	57
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>59</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>60</b>

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Fig</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I. 1	Couple de diffusion binaire A pur-B pur.	4
I. 2	Diagramme d'équilibre de deux éléments totalement solubles.	5
I. 3	Gradients de diffusion entre deux métaux totalement solubles à l'état solide.	5
I. 4	Cas : $D_A = D_B$	6
I. 5	Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire biphasé.	7
I. 6	Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire triphasé.	7
I.7	Croissance ou régression de deux phases pendant le processus d'interdiffusion.	17
I.8	Diagramme schématique pour illustrer le processus du croissance de la couche de composé chimique $A_pB_q$ à l'interface entre substances élémentaires mutuellement insoluble A et B.	18
I.9	Diagramme schématique pour illustrer le mécanisme de la croissance de la couche composée AB entre les substances élémentaires A et B en consommant par diffusion le composant B.	19
I.10	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.	20
I.11	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.	21
I.12	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 : $\tan \alpha = k_{OB1}$ .	24

I.13	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 : $\tan\beta = k_{1B1}$ .	25
I.14	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.	26
I.15	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.	26
I.16	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.	28
I.17	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.	29
I.18	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.	30
I.19	Illustration schématique du concept d'une épaisseur minimale de la couche $A_pB_q$ se produise et se développe dans les couples de réaction A-B.	31
I.20	Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de trois couches composées chimiques $A_pB_q$ , $A_rB_s$ et $A_lB_n$ entre les substances élémentaires mutuellement insolubles A et B.	32
II.1	Dispositif expérimental utilisé pour la préparation des couples de diffusion Ni/Sn.	39
II.2	Le microscope électronique à balayage utilisé pour l'observation et l'analyse.	40
II.3	Principe de fonctionnement du Microscope électronique à balayage.	41
II.4	Schéma d'une presse à vis utilisée pour la soudure des couples de diffusion.	46

II.5	Schéma de l'assemblage utilisé pour préparer des couples de diffusion par laminage.	46
II.6	Dispositif en acier inoxydable conçu pour la préparation des couples Ni/Sn.	47
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.	49
II.8	Effet de l'inclinaison de la surface à analyser.	49
III.1	Micrographie d'une section transversale d'un couple Ni/Sn présoudé à 220 °C pendant 2 heures.	53
III.2	Analyse qualitative d'un échantillon soudé et traité sous atmosphère d'argon.	54
III.3	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 192 heures à 150 °C.	55
III.4	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 314 heures à 150 °C.	55
III.5	Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 361 heures à 150 °C.	56
III.6	Diagramme d'équilibre du système binaire Ni/Sn.	56
III.7	Evolution du carré de l'épaisseur de la phase Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> avec le temps de diffusion.	58

## Liste des symboles

Symbole	Signification
$k_p^\beta$	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 $A_2B/AB$ .
$k_3$	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.
$dx_{B1}, dx_{A2}$	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.

Symbole	Signification
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.



***INTRODUCTION***

## INTRODUCTION

Quand deux métaux A et B qui forment des phases intermédiaires sont mis en contact, des couches des phases intermédiaires se forment entre les deux métaux due à l'interdiffusion et aux réactions chimiques entre les métaux. L'évidence expérimentale d'une telle réaction a été donnée pour divers couples bi-métalliques. Des questions d'intérêt fondamental sont si les phases prévues par le diagramme d'équilibre de A et B forment ou non et quels sont les cinétiques de croissance des couches. Comprendre le mécanisme de la réaction est d'un intérêt académique et technologique. Il est d'un intérêt technologique dans le dépôt d'un métal sur un autre pour la protection contre la corrosion par exemple, dans la fabrication de circuits intégrés où des systèmes composés de deux ou plus films métalliques sont utilisés, et dans le soudage de différent métaux, car les produits de réactions peuvent affaiblir les joints, augmenter leurs résistances électriques ou détruire un film.

Le Nickel et les alliages de Nickel sont fréquemment utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Ils sont utilisés comme métallisations dans les circuits imprimés et également comme fils de connections. L'étain est un constituant de beaucoup d'alliages qui sont utilisés pour la soudure des fils de connections de composants électroniques aux circuits imprimés. Quand un alliage contenant Sn est en contact avec le nickel, des réactions se produisent à l'interface et de nouvelles phases forment. La formation des nouvelles phases dans le joint est parfois nuisibles aux propriétés électriques et mécaniques du circuit.

Le but de ce travail est d'étudier les produits des réactions interfaciales dans le système Ni/Sn.

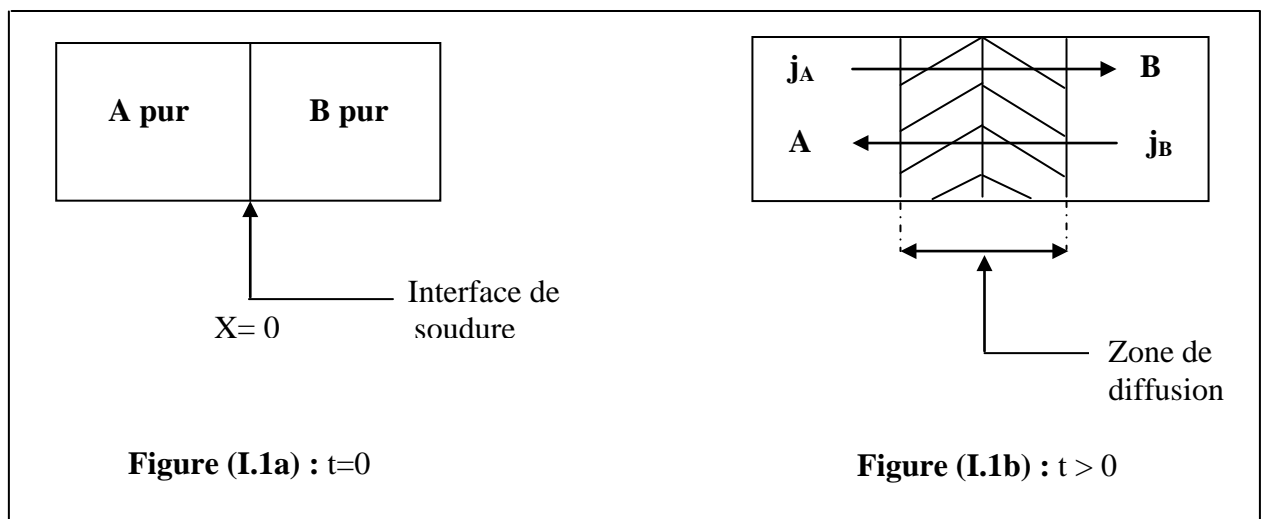
**CHAPITRE I**

**FORMATION DES PHASES INTERMEDIAIRES PAR REACTIONS  
D'INTERDIFFUSION**

**I.1. REACTIONS D'INTERDIFFUSION**

**I.1.1. Introduction**

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 que l'on appelle couple de diffusion, et les soumettre à un traitement de recuit à une température suffisamment haute. Au cours du temps, 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) d'où il apparaît une nouvelle distribution des deux éléments.

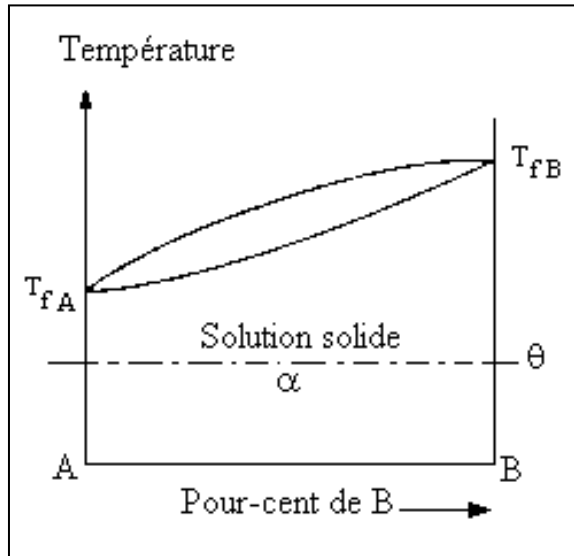


**Figure (I.1) : Couple de diffusion binaire A pur – B pur.**

**I.1.2. Relation couple de diffusion binaire – diagramme d'équilibre**

**I.1.2.1. Les deux éléments A et B sont totalement solubles à l'état solide**

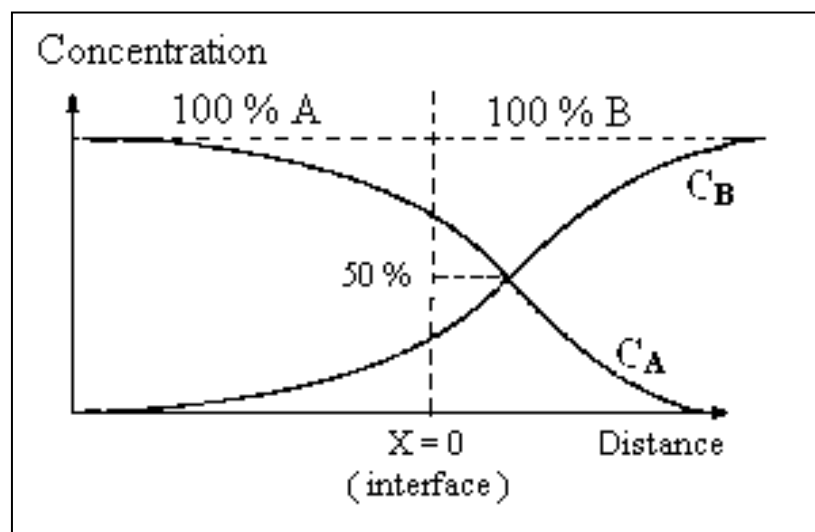
On montre dans la figure (I.2) ci-dessous le diagramme d'équilibre de deux éléments A et B totalement solubles.



**Figure (I.2) :** Diagramme d'équilibre de deux éléments totalement solubles.

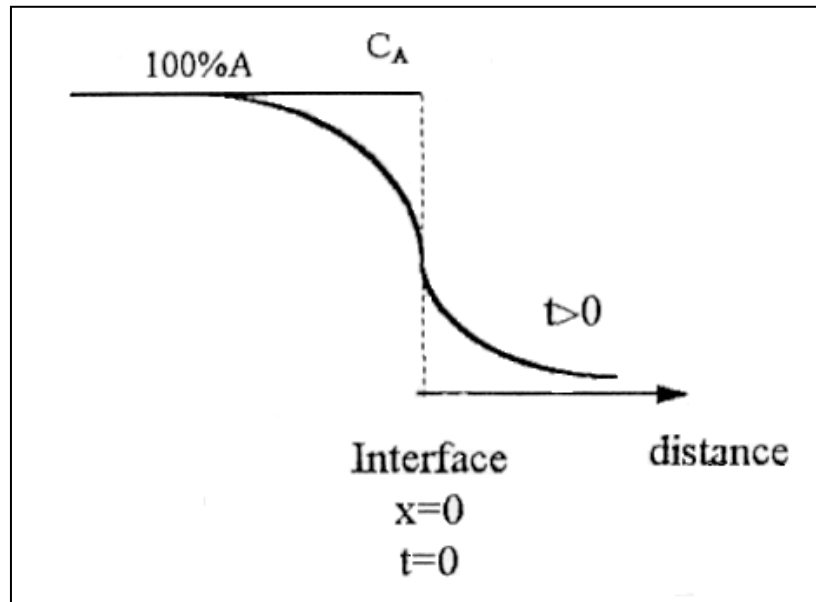
Tout traitement thermique en condition isotherme (température  $\theta$ ) du couple A-B conduit à deux gradients complémentaires de concentration de 0 à 100 %, ayant une allure monotone.

Toutefois, les deux métaux de base n'ayant 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.3).



**Figure (I.3) :** Gradients de diffusion entre deux métaux totalement solubles à l'état solide.

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 jusqu'au moment où, si les deux parties du couple sont de dimensions finies et égales, l'on obtiendra un seul alliage à 50% de concentration (Figure I.4).



**Figure (I.4) :** Cas  $D_A = D_B$

### **I.1.2.2. Les deux éléments sont seulement partiellement solubles**

Généralement les deux métaux A et B ne sont pas miscibles en toutes proportions. Le traitement de diffusion effectué en condition isotherme à l'état solide donne 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.

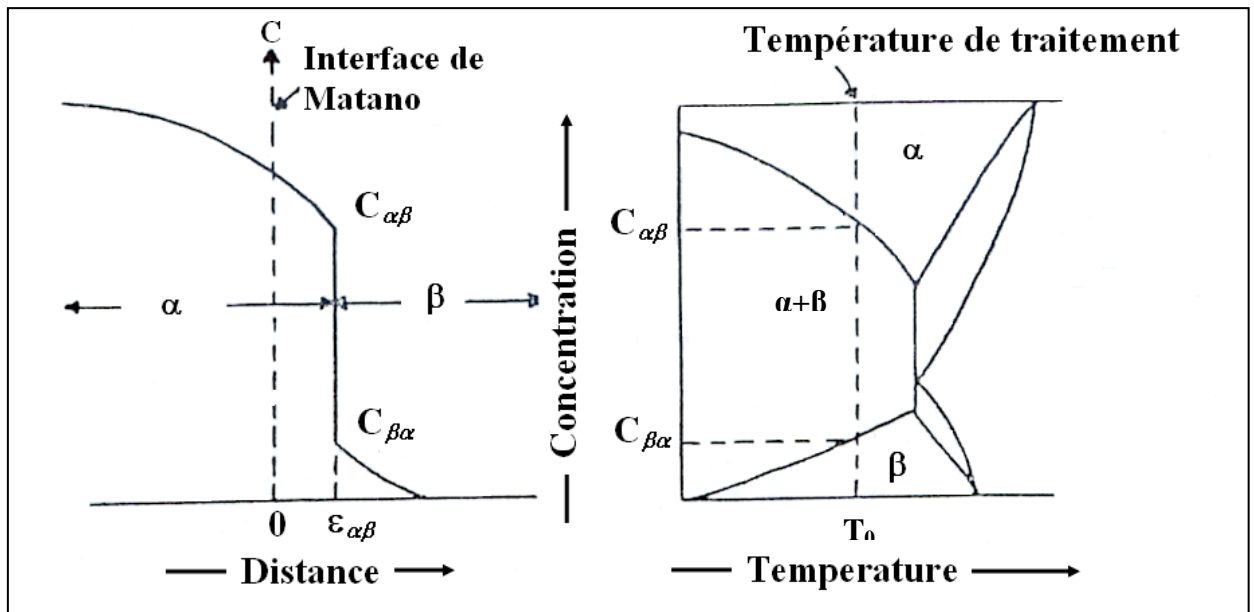
Lorsque la diffusion a été suffisante pour atteindre les limites de solubilité  $C_{\alpha}$  et  $C_{\beta}$ , la formation de la phase intermédiaire  $A_pB_q$  entre les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  est commandée pour que le processus de diffusion se poursuive.

Au cours du temps, le couple de diffusion A-B se transforme graduellement en un ensemble de couches, de phase  $\alpha$ , composé défini  $A_pB_q$ , phase  $\beta$  qui développera le diagramme binaire à la température considérée.

### **I.1.3. Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration – pénétration**

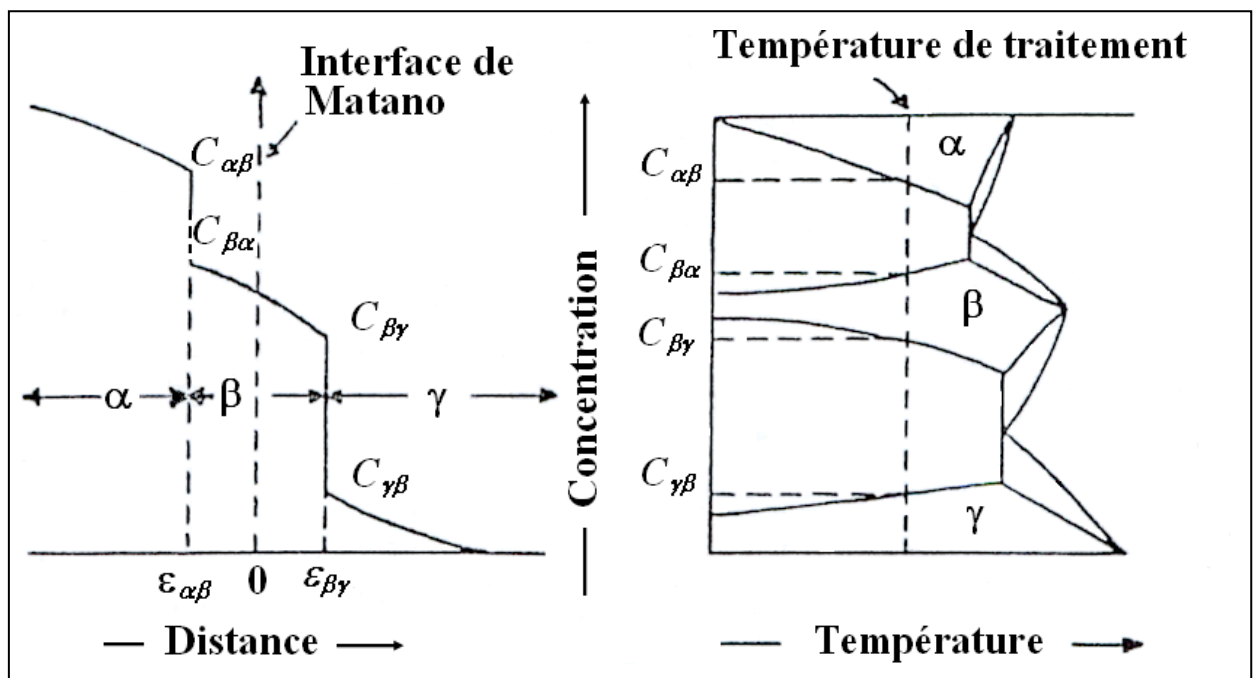
Soit  $T_0$  la température de recuit du couple de diffusion A-B qui formera deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . D'après la règle des phases, l'allure de la courbe concentration – pénétration présente une discontinuité à l'interface  $\alpha/\beta$  (Figure I.5); car en cette interface la concentration passera

brusquement de  $C_{\alpha\beta}$  à  $C_{\beta\alpha}$  qui correspondent aux points d'intersections de l'isotherme  $T_0$  avec les courbes de solubilité limite.



**Figure (I.5) :** Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire biphasé.

Si on a un système comprenant trois phases (Figure I.6) ou plus, les points d'intersections du diagramme avec l'isotherme  $T_0$  peuvent être déterminés en utilisant les valeurs des concentrations aux discontinuités des courbes  $C(x)$ .



**Figure (I.6) :** Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire triphasé.

En effectuant des expériences de diffusion à différentes températures  $T_1$ ,  $T_2$ , ... etc. On peut donc construire le digramme d'équilibre au moyen de sections horizontales [3], [4] et [5].

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 ; cette méthode a l'avantage de n'utiliser que des métaux purs et ne nécessite pas la préparation de nombreux alliages.

Si les points de fusion des métaux sont élevés, cette méthode sera commandée.

## **I.2. THEORIES D'INTERDIFFUSION**

De nombreux auteurs ont proposés différentes théories traitant de la formation des phases intermétalliques dans les couples de diffusion binaires [6]-[12]. Ces théories se basent seulement sur des considérations diffusionnelles [9] et [11] expriment le déplacement des interfaces en fonction des flux des espèces réagissant aux interfaces. Cependant, des approches différentes y ont été utilisées pour la détermination des taux de croissances des couches. Dans la référence [9], 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 [11], 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 diffusante dans le volume compris entre les deux interfaces de la couche. Mais une autre théorie [10] considère en plus du taux d'accumulation de l'espèce diffusant aux interfaces, la dissolution de la phase à chaque interface. Les théories [6]-[11] qui supposent que la croissance de la phase produite est contrôlée par diffusion, prévoient 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 [13]-[15]. Mais plusieurs exemples de croissance non paraboliques existent aussi [6] et [16]. La négligence des réactions chimiques [12] aux interfaces des phases a été la cause du désaccord entre les théories. Dans le modèle proposé [12] le taux de croissance de la phase produite n'est pas déterminé seulement par le taux de transport diffusionnel des espèces réagissantes à travers la phase croissante mais aussi par les taux des réactions chimiques prenant place 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 [9]-[10]. Ces théories se rencontrent seulement dans le cas extrêmes où le taux des réactions chimiques est très élevé comparé aux taux de diffusion. Le système Ag-Sn a été le couple choisi pour la confirmation des théories proposées [13]. Les théories qui se basent sur l'hypothèse que la croissance est contrôlée par la diffusion [11] se conforme avec l'expérience.

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

Ces auteurs [10] font intervenir en particulier le volume molaire et la répartition des espèces diffusantes 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 diffusantes sont introduites.

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

La réaction de la croissance d'un produit singulier entre deux solutions solides sursaturées s'écrit :

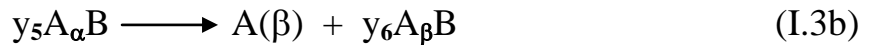
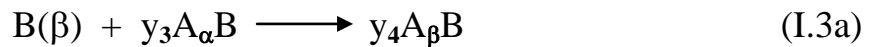


Où  $y_1$  et  $y_2$  sont les répartitions des fractions molaires de  $A_\alpha B$  et  $A_\gamma B$ .

En utilisant la loi de conservation de la masse on trouve :

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

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  $A_\beta B$  ; 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 en  $A_\beta B$ . 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.3a) et une mole A part à travers cette phase (I.3b) :



La conservation de masse dans chaque réaction partielle donne :

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

On constate que 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 :

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

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

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

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, on peut supprimer les indices I et II et le taux de croissance de  $A_\beta B$  est donné par :

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

L'utilisation de 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 de croissance parabolique de  $A_{\beta}B$ .

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

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

### I.2.2 Théorie de Kidson

La théorie développée par Kidson [9], considère que la croissance des couches de diffusion est due au déplacement des interfaces limitant les domaines biphasés. Pour cela il arrive à des expressions simples pour les positions de l'interface et les épaisseurs des couches en fonction du temps et de la température en appliquant la première loi de Fick à la diffusion en phases multiples dans les systèmes binaires. 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 :

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

Où J est le flux atomique ou quantité de matière qui traverse une unité de surface par unité de temps et D le coefficient de diffusion ou plus exactement le coefficient d'interdiffusion.

**I.2.2.1. Cas d'un système de deux phases**

On prend un couple de diffusion de deux métaux purs A et B dans lequel se forment deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ , sans phases ~~intermédiaires~~ (Figure I.5). On suppose que les concentrations  $C_{\alpha\beta}$  et  $C_{\beta\alpha}$  à l'interface sont constantes et égales aux valeurs d'équilibre [22].

On donne la vitesse de progression de l'interface  $\xi_{\alpha\beta}$  par :

$$\left[ C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha} \right] \frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha} \tag{I.14}$$

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 :

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

Cette relation a été obtenue pour la première fois par Wagner et décrite par Jost [23].

En introduisant la variable  $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ , on trouve :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dc}{d\lambda} \tag{I.16}$$

Alors l'équation (I.15) devient :

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

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

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

$$\xi_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} \sqrt{t} \tag{I.18b}$$

L'équation (I.18b) montre que le mouvement des interfaces varie paraboliquement au court de temps ce qui a été prouvé expérimentalement. Il est nécessaire d'indiquer ici que la constante  $A_{\alpha\beta}$  dépend de la température à travers  $D$ . Ce coefficient ne suit pas la loi d'Arrhénius de la forme  $A=A_0 \exp(-Q/RT)$  car il dépend de la différence entre deux coefficients d'interdiffusion qui sont eux même une moyenne entre plusieurs coefficients de diffusion partielle des deux espèces qui interdiffusent [24]. La constante de croissance  $A_{\alpha\beta}$  peut être positive, nulle ou négative; elle dépend du comportement des termes  $(DK)_{\alpha\beta}$  et  $(DK)_{\beta\alpha}$ . Donc l'interface  $\xi_{\alpha\beta}$  peut se déplacer dans un sens ou dans l'autre ou rester stationnaire selon le signe de la constante de croissance.

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

La figure (I.6) montre la courbe concentration-pénétration et le digramme correspondant comportent deux solutions solides et une phase intermédiaire  $\beta$ .

En appliquant pour une deuxième fois la première loi de Fick pour les deux interfaces  $\xi_{\alpha\beta}$  et  $\xi_{\beta\gamma}$ , on obtient :

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

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

De cela on déduit l'épaisseur de la couche  $\beta$  en fonction du temps par :

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

Selon la relation (I.45) on constate que l'épaisseur de la couche suit une loi parabolique avec le temps. De même que  $A_{\alpha\beta}$ , on trouve que la constante de croissance  $B_{\beta}$  dépend de la température à travers les coefficients de diffusion dans la phase  $\beta$  elle même et se déduit de 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 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 :

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

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

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

Avec  $D_{j,j+1}$  coefficient d'interdiffusion pris aux limites de solubilité  $C_{j,j+1}$ .

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.

L'épaisseur de la couche intermédiaire j est donnée par :

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

Donc :

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

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.

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 parce que k dépend implicitement des coefficients de diffusion dans le système.

### **I.2.3. Théorie de Philibert**

Philibert a développé une théorie [25] traitant de la formation des intermétalliques ; il 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**

Par l'utilisation de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick, le flux des atomes A diffusants est :

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

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

Les atomes A qui diffusent réagissent à l'interface avec les atomes B et forment le composé intermétallique.

Le taux de cette réaction chimique est donné par :

$$J_2 = k(c' - \bar{c}'') \quad (I.27)$$

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

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

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

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

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

Après intégration, la loi parabolique est obtenue.

De la même manière, 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.

Considérons la succession des phases intermédiaires entre A et B : les trois phases  $A/A_{v+1}B / A_vB / A_{v-1}B / B$ ; pour simplifier l'écriture appelons les trois phases croissantes  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ . La croissance de  $\delta$  dépend des réactions aux interfaces  $\gamma/\delta$  et  $\delta/\epsilon$ . Si la diffusion de B est négligeable devant celle de A, les réactions aux interfaces deviennent :

Interface  $\gamma/\delta$  :



Interface  $\delta/\varepsilon$  :



Selon 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). Alors la croissance de  $\delta$  dépend de quatre constantes de croissance dont trois sont des coefficients de diffusion dans cette phase elle-même et dans les phases adjacentes  $\delta$  et  $\varepsilon$ . Ce phénomène est connu sous le nom de l'instabilité cinétique [26] et [27].

**b) Cas où seulement deux phases  $A_2B$  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 de croissance à l'interface  $A_2B/AB$  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 :

$$\xi_1 > \xi_1^* + D_1/\bar{k}^{-1} \text{ avec } \bar{k}^{-1} = (k_2 + k_3)^{-1} - k_1$$

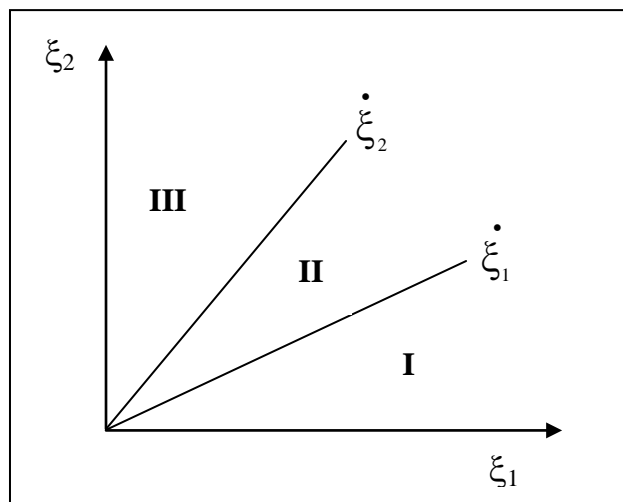
Cette inégalité conduit à la conclusion suivante : " La phase AB ne peut croître que si la phase A<sub>2</sub>B atteint une certaine valeur critique ".

Dans les couples infinis, la phase AB ne commence à croître qu'après un certain temps d'incubation, mais dans les couples finis B elle peut être épuisée avant que cette condition soit réalisée, et la phase ne peut jamais apparaître. Ce facteur simple explique clairement les différences d'observation 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 diffusif. Pour ce dernier cas les équations précédentes se réduisent à

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{D_1}{\xi_1} - \frac{D_2}{\xi_2} \tag{I.38}$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = 2\frac{D_2}{\xi_2} - \frac{D_1}{\xi_1} \tag{I.39}$$

Par résolution de ces équations on trouve des valeurs des coefficients de D qui mènent à trois domaines (Figure I.7).



**Figure (I.7) :** 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 [28].

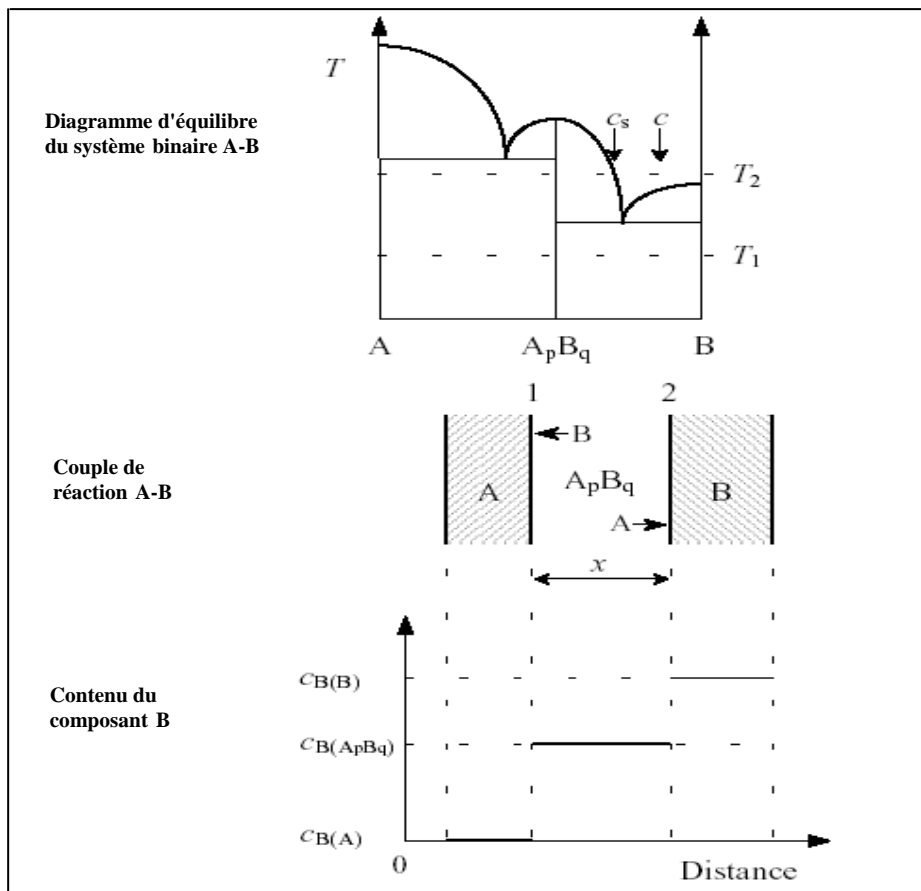
### I.2.4. Théorie de Dybkov

Cette théorie [12],[17],[18] et [66] prédise que la diffusion et la réaction chimique jouent le rôle principal dans le comportement de la cinétique de croissance des couches. *Dybkov* a été le premier à donner une théorie physico-chimique simple relative à la croissance des phases intermétallique dans des couples binaires.

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

##### a) Mécanisme de croissance

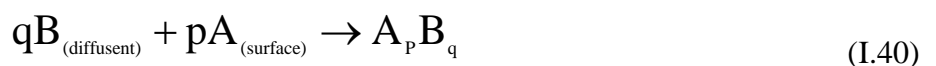
Considérons le cas de croissance d'une couche singulière  $A_pB_q$  entre deux éléments de départ A et B avec p et q deux entiers positifs (Figure I.8).



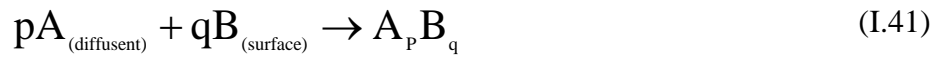
**Figure (I.8) :** Diagramme schématique pour illustrer le processus du croissance de la couche de composé chimique  $A_pB_q$  à l'interface entre substances élémentaires mutuellement insoluble A et B.

On constate deux processus alternés qui se manifestent aux interfaces :

- 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/ $A_pB_q$  (interface1) 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  $A_pB_q/B$  (interface2) selon l'équation :

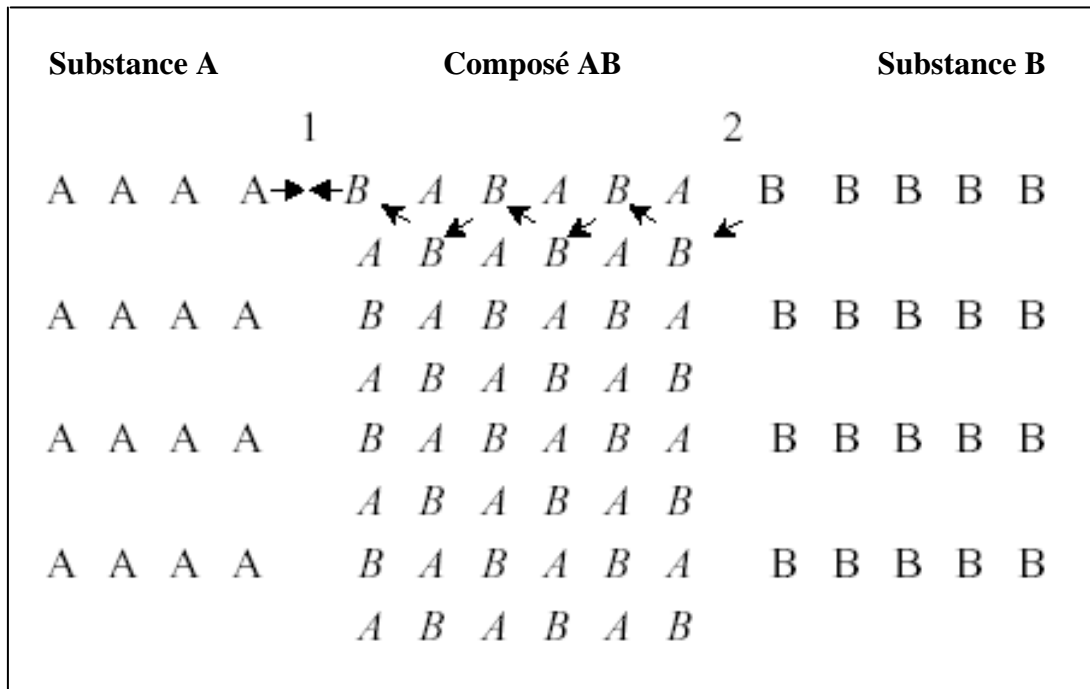


Alors on a deux processus consécutifs [19], [20] :

- ❶ - Diffusion des atomes à travers la couche.
- ❷ - Réaction chimique aux interfaces 1 et 2.

On appelle Diffusion chimique l'ensemble de ces deux processus.

On montre dans la figure ci-dessous (figure I.9) le mécanisme de croissance de la couche du composé AB en considérant la diffusion de l'espèce B seulement.



**Figure (I.9) :** 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.

	A	1				AB	2		B			
<b>Temps, 0 s : Etat initial</b>	A	A	A	A	B	A	B	B	B	B	B	B
					A	B	A					
<b>1 s : Diffusion externe de l'atome B de AB vers A</b>	A	A	A	A	←B	A	B	B	B	B	B	B
					A	B	A					
<b>6 s : Réaction chimique ayant pour résultat la formation d'une nouvelle molécule AB et d'un site vacant V<sub>B</sub></b>	A	A	A	A	V <sub>B</sub>	A	B	B	B	B	B	B
				B	A	←B	A					
<b>7 s : Diffusion interne l'atome B dans AB par le mécanisme lacunaire.</b>	A	A	A	A	B	A	←B	B	B	B	B	B
				B	A	V <sub>B</sub>	A					
<b>8 s : Diffusion externe de L'atome B de B dans AB</b>	A	A	A	A	B	A	V <sub>B</sub>	←B	B	B	B	B
				B	A	B	A					
<b>9 s</b>	A	A	A	A	B	A	B	B	B	B	B	
				B	A	B	A					

**Figure (I.10) :** 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 [66].

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.

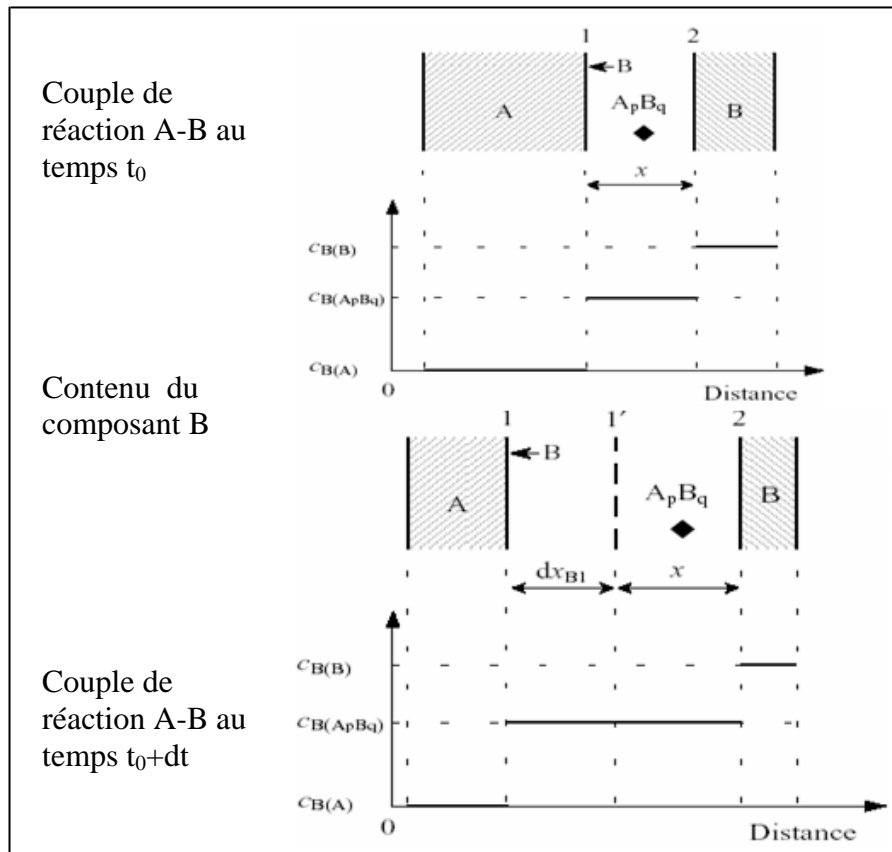
Le procédé de réaction – diffusion est répété à plusieurs reprises, et le chemin de diffusion des atomes B de l'interface 2 à l'interface 1 devenant progressivement plus long, jusqu'à ce que A ou B est consommé complètement.

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

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<sub>p</sub>B<sub>q</sub> est négligeable devant celle des atomes

B (figure I.11). Initialement l'épaisseur de la couche  $A_pB_q$  est encore faible, donc la diffusion est très rapide 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 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, et on suppose qu'elle reste la même au cours de la réaction 1. Ce qui entraîne que le régime de croissance sera contrôlé par la réaction chimique.



**Figure (I.11) :** Diagramme schématisant 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 [66].

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- $A_pB_q$ .

Pour mieux 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 :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx 0 \tag{I.42}$$

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 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** :

Avec :

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

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

$c_B$  : la concentration du composant B à l'intérieur de la couche  $A_pB_q$  [ $m^{-3}$ ].

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

Si la distribution de la concentration est linéaire, alors :

$$-\frac{\partial c_B}{\partial x} = \frac{c_{B_2} - c_{B_1}}{x} \quad (\text{I.45})$$

d'où :

$$J_B = D_B \frac{C_{B_2} - C_{B_1}}{x} \quad (I.46)$$

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. Ce qui mène à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'une quantité  $dx$ .

Le flux s'écrit donc :

$$J_B = C_{B_1} \left[ \frac{dx}{dt} \right]_{\text{régime diffusionnel}} \quad (I.47)$$

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

$$\left[ \frac{dx}{dt} \right]_{\text{régime diffusionnel}} = D_B \frac{(C_{B_2} - C_{B_1})}{C_{B_1} x} \quad (I.48)$$

D'où :

$$k_{1B1} = D_B \frac{(C_{B_2} - C_{B_1})}{C_{B_1}} \quad (I.49)$$

Avec :

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

1B1 : le premier 1 indique le régime diffusionnel, les autres indices ont été définis précédemment.

En général le taux de croissance de la couche  $A_pB_q$  dépend du taux du régime de réaction chimique et celui du régime diffusionnel, puisque ces deux processus procèdent par un taux limité. Alors l'équation générale peut être formellement trouvée par sommation des inverses des équations (I.43) et (I.48).

On a donc :

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

On trouve Par intégration de (I.50), et l'utilisation des conditions initiales  $x = 0$  à  $t = 0$  :

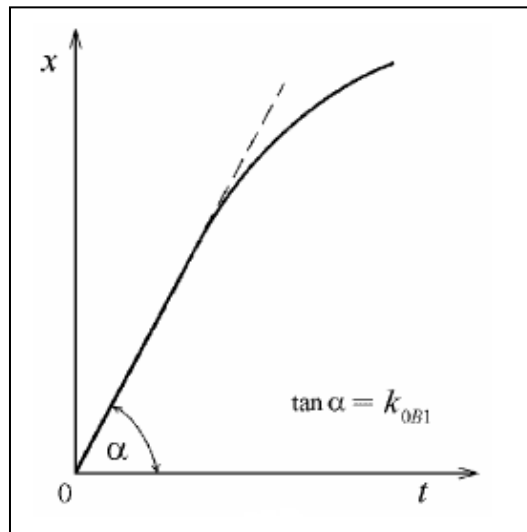
$$t = \frac{x^2}{2k_{1B1}} + \frac{x}{k_{0B1}} \quad (I.51)$$

Evans [21] a été le premier à obtenir ce type d'équation.

Pour  $k_{0B1} \ll k_{1B1}/x$  c'est à dire pour les  $x$  très petits (épaisseur faible de la couche), l'équation (I.50) tend vers l'équation (I.43) et l'équation (I.51) devient :

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

Ce qui signifié que la croissance de la couche est linéaire, et à partir de la pente de la portion de droite de la courbe expérimentale épaisseur-temps on peut déterminer la constante  $k_{0B1}$ , comme le montre la figure (I.12) :

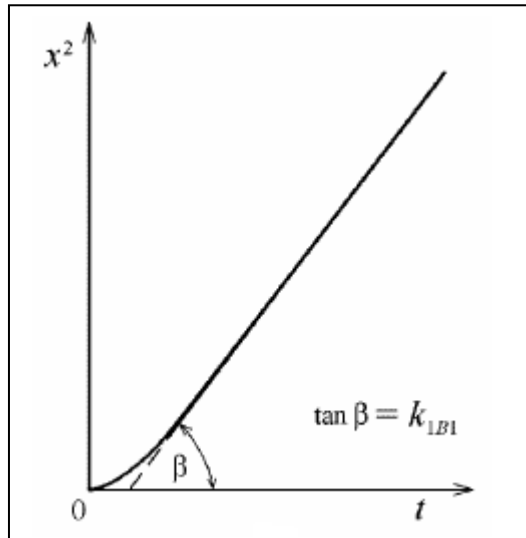


**Figure (I.12) :** Détermination expérimentale de la constante de réaction d'une relation linéaire entre l'épaisseur de la couche  $x$ , et le temps  $t$ , de l'interaction des substances initiales:  $\tan \alpha = k_{0B1}$ .

Pour  $k_{0B1} \gg k_{1B1}/x$  : L'équation (I.50) se transforme en (I.48). C'est-à-dire pour les  $x$  très grands l'équation (I.51) se simplifie en :

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

ce qui signifie que la croissance de la couche est parabolique et le coefficient de diffusion  $k_{1B1}$  peut être trouvé à partir de la pente de la portion de droite de la courbe  $x^2$ -  $t$  (figure I.13).



**Figure (I.13) :** 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 :  $\tan \beta = k_{1B1}$ .

Quand la couche  $A_pB_q$  s'épaissit le flux des atomes B qui passent à travers la couche décroît graduellement, ce qui mène à l'existence d'une valeur critique  $x_{1/2}^{(B)}$  de l'épaisseur de la couche où les quantités des deux régimes sont égaux :

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

Si le régime de réaction est prépondérant, on peut exprimer le flux par l'équation (I.46) d'où :

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

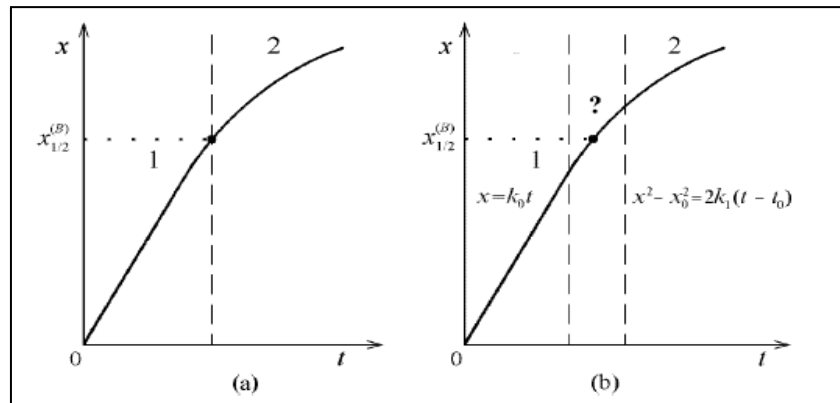
L'épaisseur de la couche est déterminée par :

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

Quand  $x < x_{1/2}^{(B)}$  on aura un excès des atomes B puisque le flux des atomes B est supérieur au taux de réaction à la surface A, cet excès peut contribuer à la formation d'autres composés chimiques (riches en A comparé à  $A_pB_q$ ), c'est-à-dire en un régime contrôlé par réaction (figure I.14.région 1).

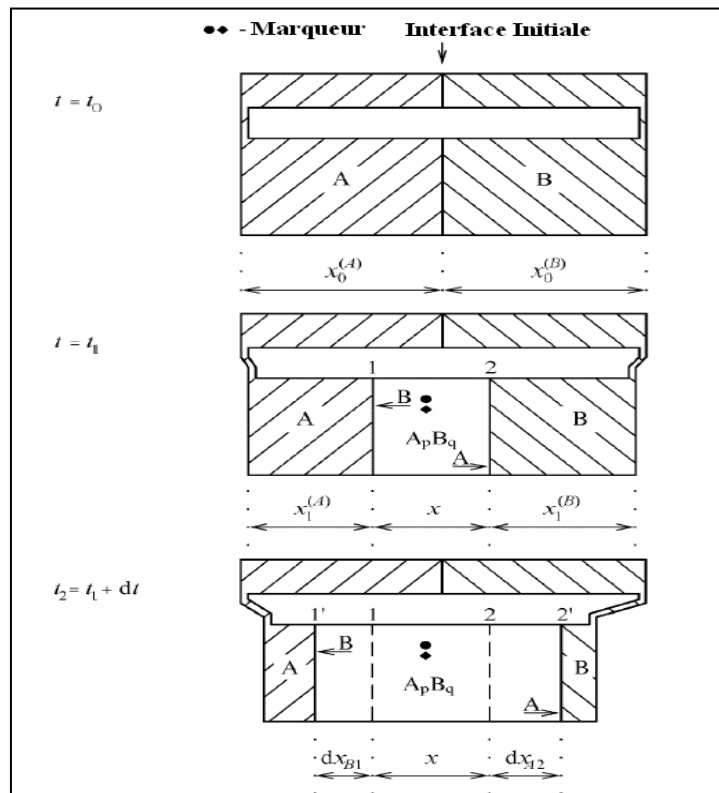
Pour les  $x > x_{1/2}^{(B)}$  on aura un déficit des atomes B parce que le taux de réaction à la surface A est plus grand que le flux des atomes B à travers la couche c'est-à-dire en un régime

contrôlé par diffusion (figure I.14.région 2). Donc chaque atome B atteignant l'interface se combine avec les atomes A pour former  $A_pB_q$ .



**Figure (I.14) :** 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 [66]

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.15):



**Figure (I.15) :** 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.

Avec  $dx_{B1}$  l'augmentation de l'épaisseur de la couche à l'interface 1 et  $dx_{A2}$  celle à l'interface 2 au temps de diffusion  $dt$  on a :

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

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

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 1et 2. De l'équation (I.56) et (I.57) on trouve :

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

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

La sommation des équations (I.59) et (I.60) nous décrit l'équation générale de la croissance de la couche  $A_pB_q$  :

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

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

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

Alors 
$$x = (k_{0B1} + k_{0A2})t \quad (I.63)$$

Donc pour x très petit la croissance est linéaire.

Mais pour les  $x$  grands c'est-à-dire pour  $k_{0B1} \gg k_{1B1}/x$  et  $k_{0A2} \gg k_{1A2}/x$  : l'équation (I.61) se réduit a :

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

D'où :

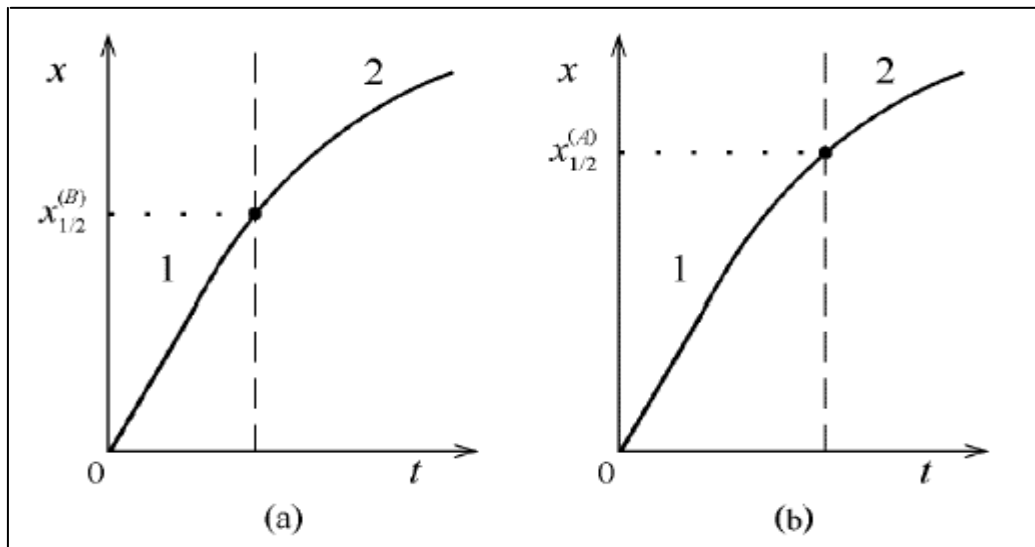
$$x^2 = 2(k_{1B1} + k_{1A2})t \quad (I.65)$$

Ce qui signifie que la croissance de la couche 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.16b .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.9b. région 2).



**Figure (I.16) :** 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.

- (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.

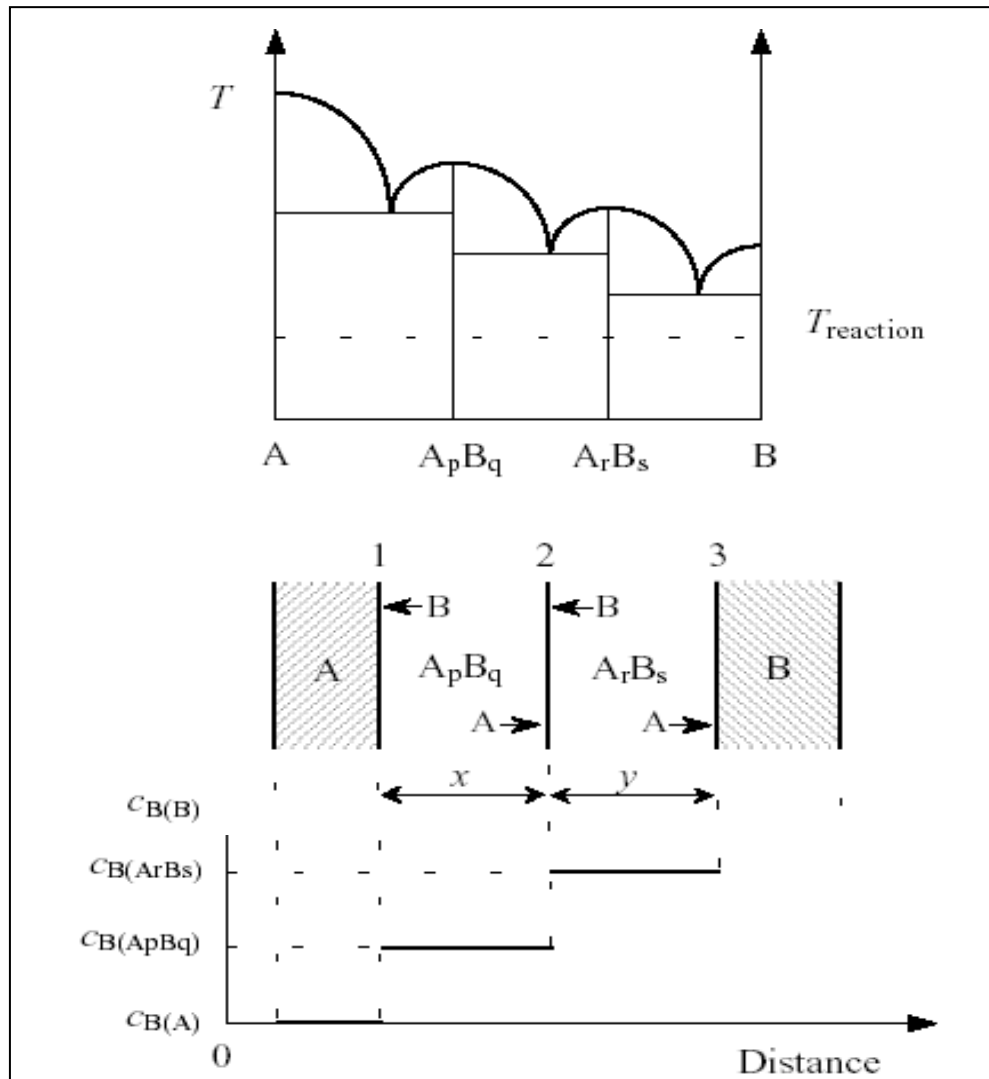
Les épaisseurs critiques  $x_{1/2}^{(A)}$  et  $x_{1/2}^{(B)}$  de la couche  $A_pB_q$  sont en général différentes. C'est-à-dire pendant une certaine période  $[x_{1/2}^{(B)} < x < x_{1/2}^{(A)}]$ , la couche  $A_pB_q$  se développe dans le

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**

On montre dans la figure ci-dessous (I.17) le mécanisme de croissance de deux couches de composés chimiques  $A_pB_q$  et  $A_rB_s$  entre deux éléments initiaux A et B.



**Figure (I.17) :** Diagramme schématisé 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.

Il faut noter qu'il n'y a pas de réaction qui procède dans les volumes des couches  $A_pB_q$  et  $A_rB_s$ . 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.

La couche  $A_pB_q$  croît :

**1-** par diffusion des atomes B vers l'interface 1, d'où la réaction suivante :



2 - 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 :

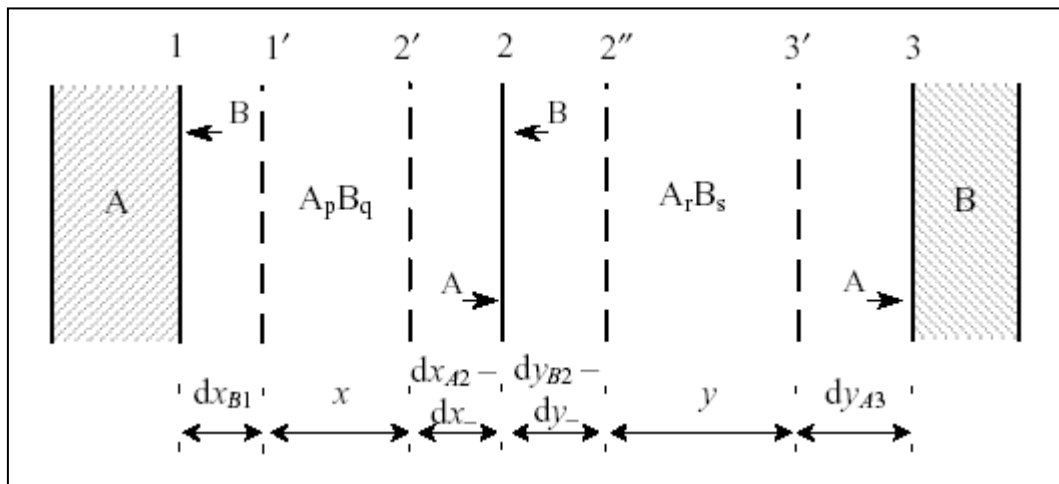
1 - par diffusion des atomes B vers l'interface 2 :



2 - 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

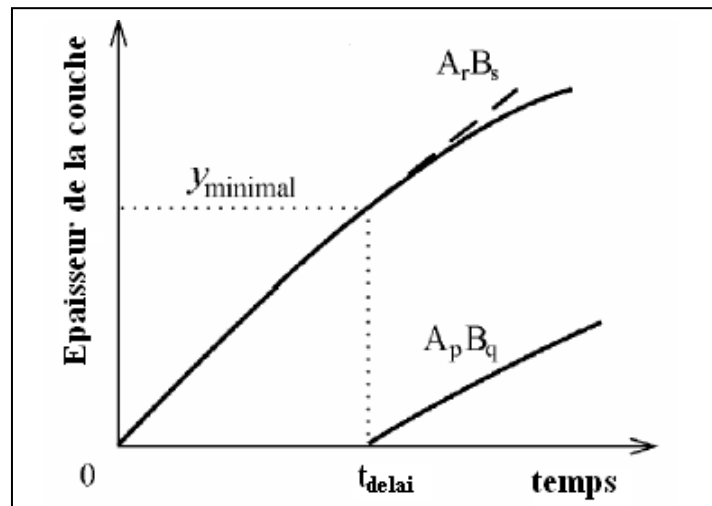


**Figure (I.18) :** Diagramme schématisé pour illustrer les changements,  $dx_{B1}$ ,  $dx_{A2}$ ,  $dy_{B2}$ ,  $dy_{A3}$ ,  $dx_{-}$  et  $dy_{-}$ , des épaisseurs des couches composées  $A_pB_q$  et  $A_rB_s$  pendant le temps  $dt$  dans le cas général où les deux couches se développent en consommant par diffusion les deux composants à travers leurs volumes.

Il en résulte 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 est un produit dans les réactions (I.68) et (I.69) et un réactif dans (I.67).

Pour mieux expliquer, on considère que la croissance de la couche  $A_pB_q$  est 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  $A_rB_s$  croit 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 :  $dy = dy_{B1} + dy_{A3} - dy_-$ .

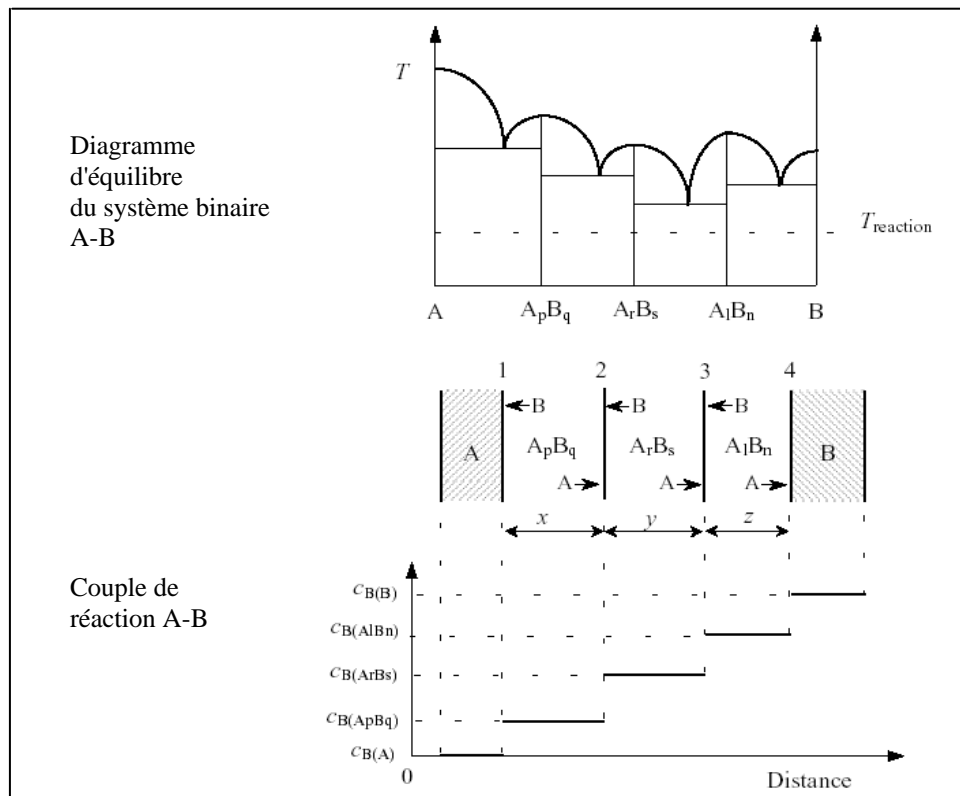
Dans la plupart des couples de diffusion, la couche qui se forme la première devrait atteindre une certaine épaisseur minimale avant que la deuxième couche puisse se produire comme le montre la figure (I.19). Alors les deux couches se développent simultanément jusqu'à la consommation totale d'un des substances initiales A ou B.



**Figure (I.19):** 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.20) nous représente le mécanisme de croissance des trois couches  $A_pB_q$ ,  $A_rB_s$  et  $A_lB_n$ .



**Figure (I.20):** Diagramme schématique pour illustrer le processus de croissance de trois couches de composés chimiques  $A_pB_q$ ,  $A_rB_s$  et  $A_lB_n$  entre les substances élémentaires mutuellement insolubles A et B.

**La couche  $A_pB_q$  croît :**

à l'interface 1 par :



à l'interface 2 par :



**La couche  $A_rB_s$  croît :**

à l'interface 2 par :



à l'interface 3 par :



**La couche  $A_lB_n$  croît :**

à l'interface 3 par :



à 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  $A_rB_s$  situé 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 conditions de croissance de deux et trois couches sont donnés dans [17], [18] et [45]. 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 [29]-[32]. 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 [33].

#### **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 [33]. Lorsque les couples de diffusions sont bien soudés et le fait que l'on observe rarement de période d'incubation dans la cinétique de croissance indique que la germination des phases est toujours facile. Pour mettre en évidence le rôle des conditions de germination Castelman [25], [34] et [35] a étudié le système Ni-AL. L'examen du diagramme d'équilibre permet de prévoir la formation de trois phases : NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> et NiAl<sub>3</sub>. En fait NiAl n'est jamais observé lorsque la diffusion est effectuée à partir de Nickel et d'aluminium. Comme cette absence peut être due à des conditions de germination défavorables, Castelman 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. Plusieurs systèmes de silicium où la germination est si difficile qu'elle domine le

processus de formation des phases ont été étudiés par d'Heurle [36]. 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  $D_k$ .

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

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

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  $j$  croit en fonction de la durée de diffusion ; ce qui est évident, 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 :  $B_j = 0$

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

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'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. En 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 [9], 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 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 °C mais dans le couple  $Al_3No$ -Mo la phase croît très rapidement à 800 °C. L'absence de cette phase à 500 °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 de la couche d'oxyde peut être la cause de l'existence d'un temps d'incubation. De Luca et Sumson [37] trouvèrent que le temps d'incubation pour la croissance dans le couple U-Al à 250 °C est de 20 h. Mais on peut casser le film d'oxyde entre les deux métaux en appliquant une pression suffisante.
- L'absence d'une phase peut être due à sa dissolution dans les phases adjacentes [10] 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:  $\text{Ni}_3\text{Al}$  /  $\text{NiAl}$  /  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  /  $\text{NiAl}_3$ . Ces phases ont été toutes présentes dans le couple à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [38]. Cependant, pour la même température Storchein, Castelman et seigle trouvèrent seulement les deux phases  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  /  $\text{NiAl}_3$  et dans les expériences de Hickl et Heckl [39] faites à  $870\text{ }^\circ\text{C}$  et à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  seules les phases  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  /  $\text{NiAl}$  /  $\text{Ni}_3\text{Al}$  on été observées, et après trois heures de traitement seulement les phases  $\text{NiAl}$  et  $\text{Ni}_3\text{Al}$  subsistent. La phase  $\text{NiAl}$  croît en consommant  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

La ségrégation des impuretés peut faire passer le système binaire à un système ternaire, ce qui fait que l'analyse de la zone de diffusion s'éloigne du diagramme d'équilibre du système binaire. Notons par exemples les carbures tels que  $\text{Mo}_5\text{SiC}$  [40] ou  $\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C}$  [41] qui peuvent être confondus avec les phases purement binaires  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  et  $\text{MoNi}$ . De même pour les oxydes comme  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  et  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$  qui peuvent être confondus avec les composés binaires  $\text{Ti}_2\text{-Ni}$  et un composé non existant  $\text{Ti}_2\text{Fe}$  [42].

#### **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 [43].

##### **I.4.1. Influence de la pression sur la nature de la composition des phases formées**

Différents systèmes ont été étudiés :  $\text{Al-Ni}$ ,  $\text{U-Ni}$ ,  $\text{U-Cu}$ ,  $\text{Cu-Zn}$ ,  $\text{Cu-Sb}$ , ...; dans certains de ces couples la nature des phases formées semble 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.

##### **a) Modification de la nature des phases**

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, mais ceci s'explique facilement par une modification de la cinétique de croissance des différentes phases. Des essais de diffusion effectués à  $390\text{ }^\circ\text{C}$  sur le couple  $\text{Cu-Sb}$  devraient conduire, d'après le digramme d'équilibre, à la formation de  $\delta$  (29 % en poids  $\text{Sb}$ ),  $\chi$  (29 % en poids  $\text{Sb}$ ),  $\gamma$  (49 % en poids  $\text{Sb}$ ). Mais d'après Heuman [44], seule la phase  $\gamma$  apparaît dans les essais effectués à des pressions inférieurs à 25 et 65  $\text{kg/cm}^2$ . Par contre des résultats différents on été observés par Beyeler pour des essais effectués à la même température de  $390\text{ }^\circ\text{C}$  lorsque la pression appliquée au cours de l'essai de diffusion est inférieur à 80  $\text{kg/cm}^2$ , le domaine d'existence devient : 32,5 % à 34,5 % pour l'une et 48,6 % à 49,8 % pour l'autre.

##### **I.4.2. Influence de la pression sur la cinétique de croissance des phases formées**

- **Couple  $\text{Ni/Al}$**  : Strochein, et al [31] et [32] ont montré les premiers que la pression pouvait modifier considérablement la cinétique de croissance des phases intermétalliques formées

par diffusion à partir de métaux purs. Ils ont montré que dans le couple Ni/Al, il y a un abaissement de la vitesse de croissance de la zone de diffusion en fonction de la pression appliquée dans la direction de diffusion. De même Castelman et Seigle [45] ont confirmé ces résultats et ont précisé la nature des phases formées: La zone de diffusion est uniquement constituée des phases  $\beta$  et  $\gamma$  au dessous du point de fusion de l'aluminium.

- **Couple U/Al** : Stroheim et Zambrow [31], Le Claire et Bear [46] ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de croissance de la zone de diffusion dans le couple U/Al sous l'influence de la pression. Les études de Castelman et de Adda et Coll ont confirmé ce résultat [43].

- **Couple Cu/Sb** : A 390°C l'application d'une pression (de l'ordre de 60 kg/cm<sup>2</sup>) ralentit la vitesse de croissance de la phase  $\gamma$  mais accroît celle de la phase  $\chi$  [44].

- **Couple Cu/Zn** : Lorsque la diffusion est effectuée à partir de couples de Cu et Zn, la vitesse de formation des phases  $\beta$  et  $\gamma$  décroît en fonction de la pression ; tandis que celle de la phase  $\epsilon$  croit. Ces résultats sont en accord avec ceux de Castelman qui, sur des couples laiton  $\alpha$  / laiton  $\gamma$ , a mis en évidence un ralentissement de la vitesse de croissance de la phase  $\beta$  en fonction de la pression [43].

### **I.4.3. Tentatives d'interprétation**

On constate que les résultats concernant l'effet de la pression sur l'interdiffusion 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 [43].

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>). Castelman interprète l'accélération de la vitesse de diffusion sous l'effet de la pression 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 [43].

## CHAPITRE II

### TRAVAIL EXPERIMENTAL

#### II.1. Les matériaux utilisés

On a utilisé des métaux de Nickel et d'étain. Ils nous ont été fournis sous forme de barreaux. La pureté des métaux est de 99,999 %.

#### II.2. Le montage utilisé

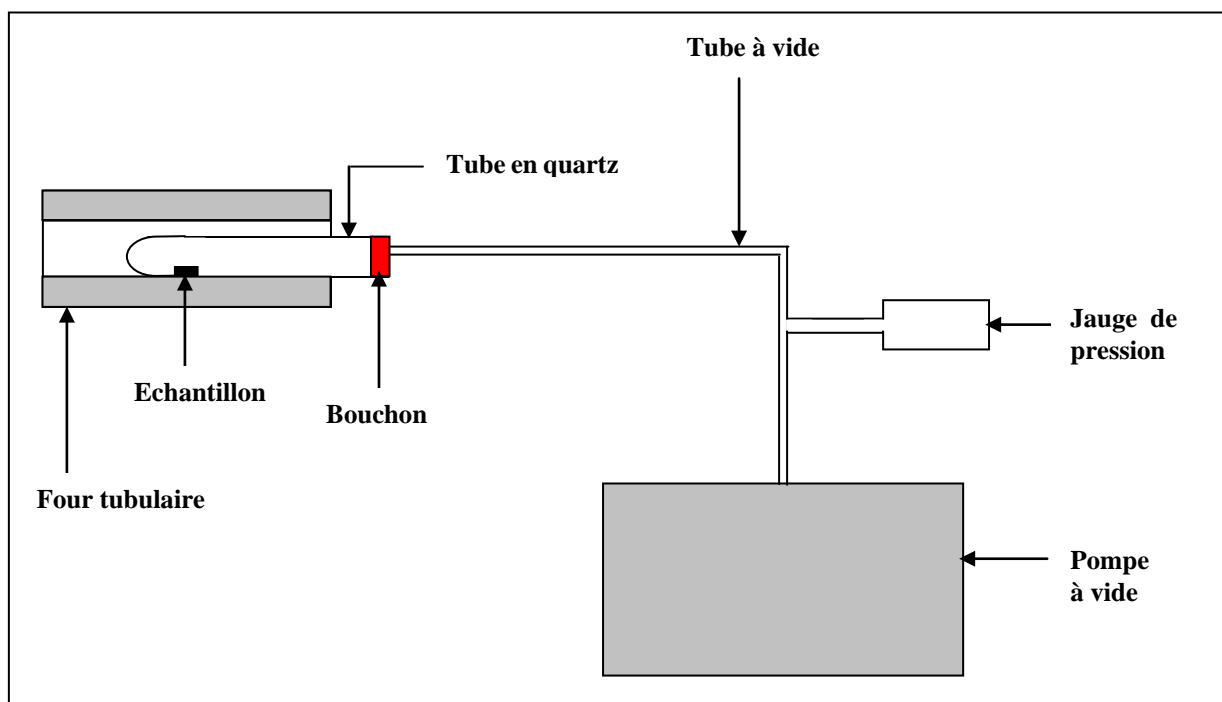


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la préparation des couples de diffusion Ni/Sn.

## II.3. Les Moyens d'observation et d'analyse

### II.3.1. 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.3.2. Le microscope électronique a 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 a 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.2). Le MEB ne peut donner des résultats optimaux que si le principe de son fonctionnement est bien compris.

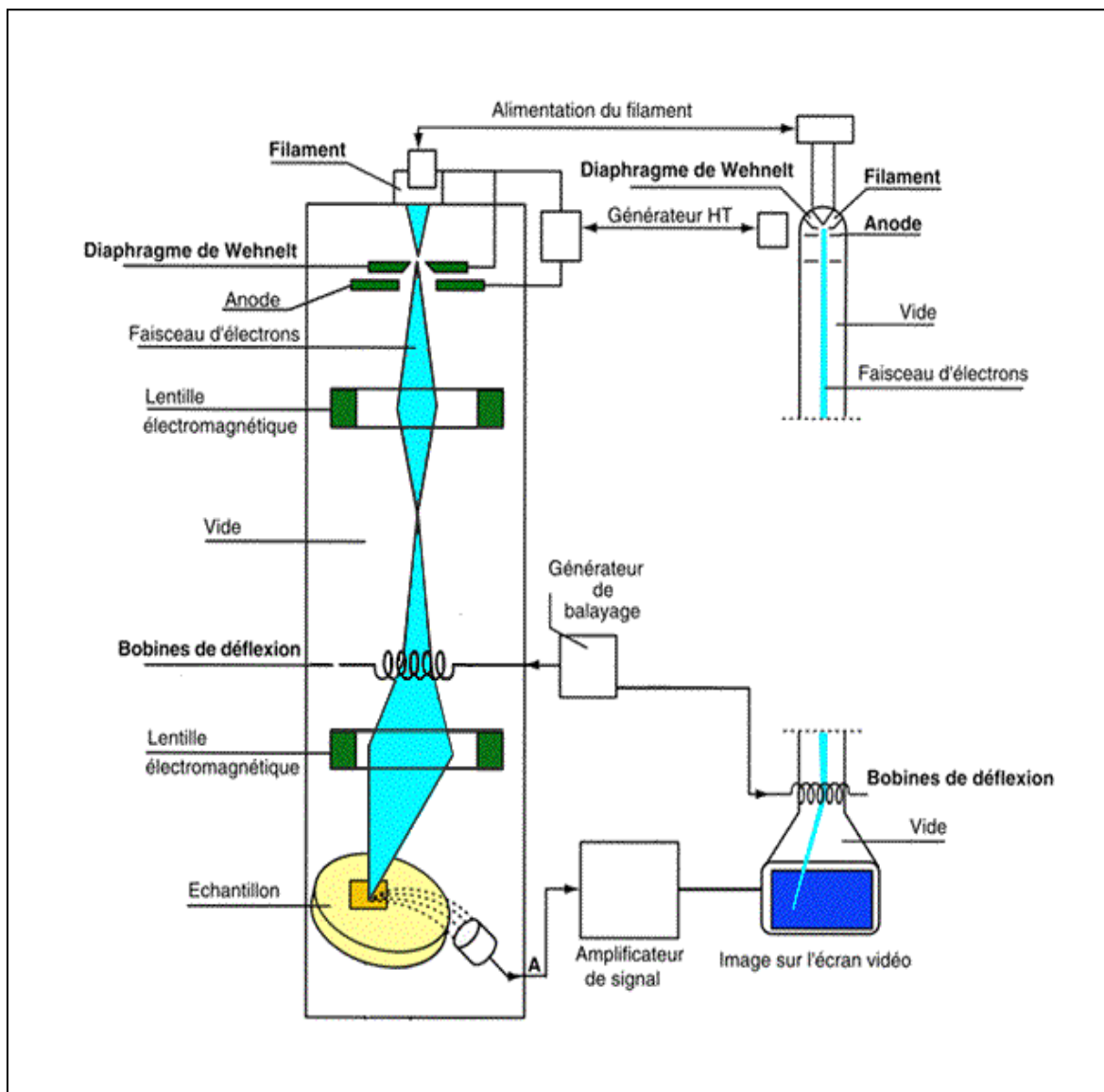


**Figure (II.2) :** Le Microscope électronique à balayage utilisé pour l'observation et l'analyse.

#### II.3.2.1.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, 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.3) :** 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.3.2.2. 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 × est obtenu par le balayage d'une aire de 1 mm de côté sur la surface de l'échantillon. Un grandissement de 10 × est obtenu par balayage d'une aire de 10 mm de côté sur la surface de l'échantillon. Une conséquence est que les grands grandissements sont faciles à obtenir, alors que les faibles sont difficiles. Avec un MEB ordinaire des grossissements de 100 000 x peuvent être obtenus, le plus faible étant 20 x.

### II.3.2.3. 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 [47].

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

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.3.3. Analyse par EDX (EDAX)

#### II.3.3.1. 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 15mm 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'e<sup>-</sup> 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 (=3,8ev dans Si) et le nombre d'e<sup>-</sup> crée donne l'énergie du rayon X. Un potentiel appliqué au cristal fait passer les e<sup>-</sup> 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.3.3.2. 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<sub>A</sub>**, avec celle émise d'un élément pur ou d'un composé bien défini, **I<sub>A'</sub>**, sous des conditions d'excitation extérieures identiques. Ensuite le rapport des intensités, **I<sub>A</sub> / I<sub>A'</sub>**, est écrit sous la forme :

$$\left( \frac{I_A}{I_{A'} \text{ mesuré}} \right) = Z A F . C_A$$

Où **C<sub>A</sub>** 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 créée 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. Pour le calcul de Z, A, et F, L'incertitude dans les mesures des compositions chimiques par EDAX a été déterminée [50]. Pour cela un échantillon de composition connue est analysé par une sonde électronique et est calculée à partir de :

l'erreur relative  $\frac{\Delta C}{C}$

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

où  $C_{al}$  est calculé à partir de :

$$\frac{I_A}{I_{A'}} = Z A F . C_{cal}$$

En ce basant sur les résultats obtenus, il a été conclu 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 %.

## **II.4. préparation des couples de diffusion Ni/Sn**

### **II.4.1. Préparation des métaux**

#### **II.4.1.1. Découpage**

L'objectif de cette opération était de réduire le barreau de Nickel à des dimensions convenables. Le découpage a été effectué à l'aide d'une meule en diamant destinée pour le tronçonnage. Le découpage doit se faire sans provoquer une grande élévation de température, qui dans le cas contraire produirait un changement de structure. Donc pour éviter tout dommage thermique et pour éliminer les résidus de coupe, lors du découpage, la meule est arrosée par un liquide de refroidissement. La vitesse du découpage a été choisie faible de façon à réduire les déformations en surface.

#### **II 4.1.2 Polissage**

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 [51]. Pour arriver à une parfaite planéité et une surface sans rayures nous avons fait passer l'échantillon par trois étapes de polissage.

#### **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 de 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: 320 – 600 – 800 – 1200 – 1500 – 2000. 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 03  $\mu\text{m}$ .

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 1 $\mu\text{m}$ , 1/4  $\mu\text{m}$  et 1/10  $\mu\text{m}$  ont été utilisées.

#### **II.4.1.3. Nettoyage aux ultrasons :**

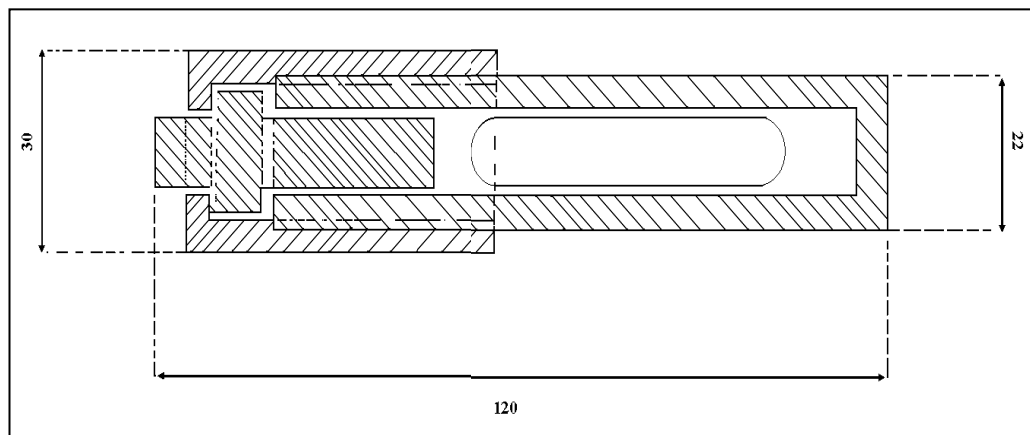
La propreté contre l'entraînement des abrasifs est importante pour la préparation des échantillons. L'utilisation d'un nettoyage aux ultrasons est indispensable afin d'assurer l'élimination de toute contamination entre les différentes étapes. La dernière étape de la préparation est le séchage des échantillons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

#### **II .4.2. Présoudage**

Pour l'étude du phénomène d'interdiffusion, il faut réaliser un contact intime entre les deux métaux du couple. La couche d'oxyde joue le rôle d'une barrière imperméable aux atomes métallique en rendant la diffusion difficile. Plusieurs procédés ont été mis au point pour réaliser un contact intime entre les deux métaux du couple.

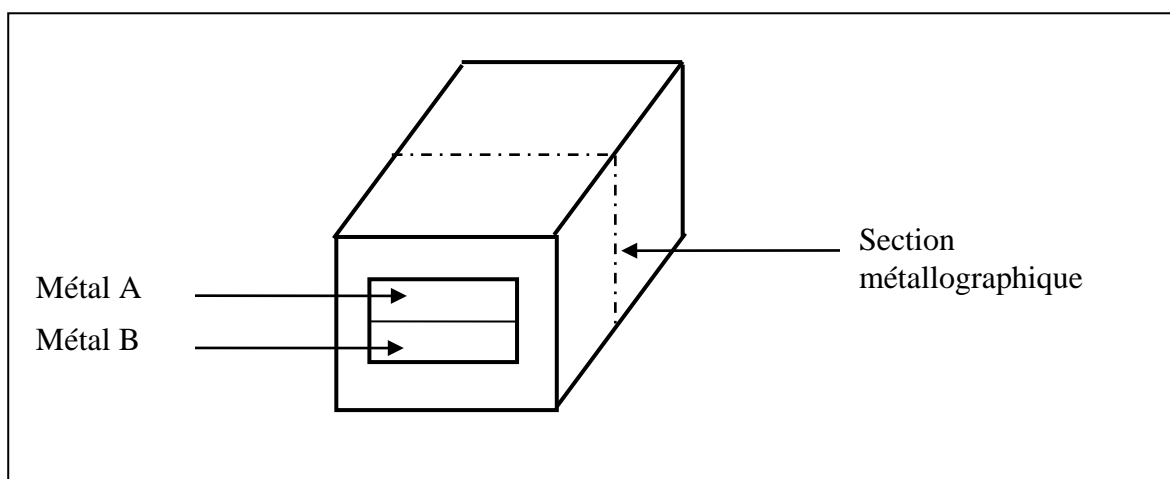
a) -Un procédé simple consiste à mettre les échantillons à souder à l'intérieur d'une petite presse à vis en acier inoxydable (figure II.4). Ces échantillons sont appliqués l'un contre l'autre sous une pression de quelques centaines ou de quelques milliers de  $\text{kg}/\text{cm}^2$  par l'intermédiaire 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.4) :** Schéma d'une presse à vis utilisée pour la soudure des couples de diffusion.

b) -Un procédé analogue [53] utilisé pour préparer des couples de diffusion, consiste à placer les deux échantillons polis dans un cadre d'acier doux (Figure.II.5) et à déformer l'ensemble échantillon et le cadre. Celui-ci est ensuite traité sous vide à une température convenable.

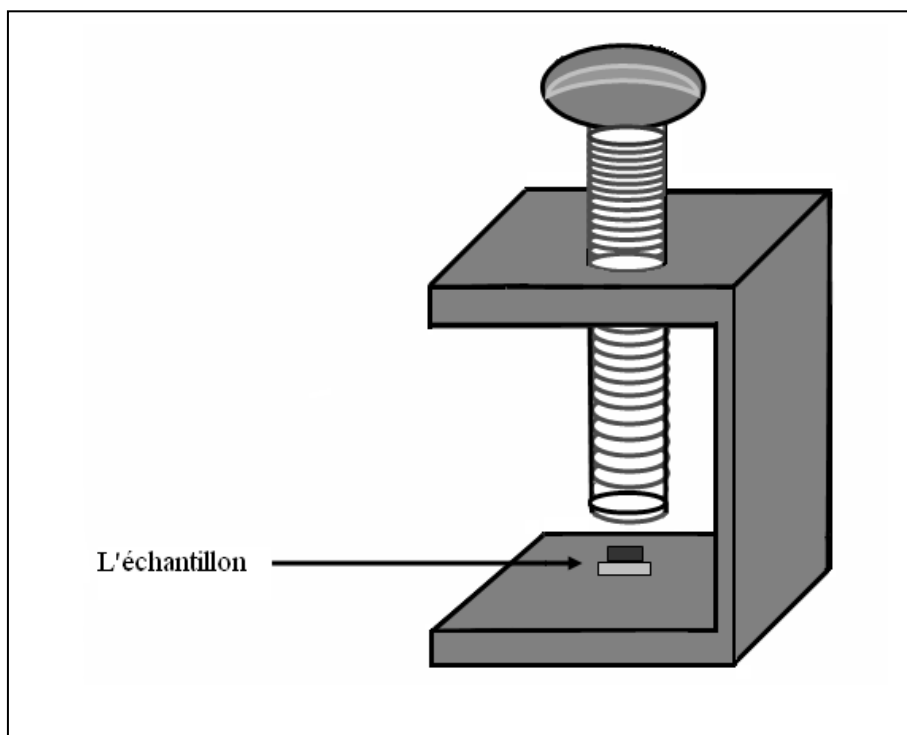


**Figure (II.5) :** Schéma de l'assemblage utilisé pour préparer des couples de diffusion par laminage [54 ].

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 [55] où à chaud [56] suivant le cas. Tout autre procédé industriel de déformation plastique tel que le filage, peut aussi être utilisé.

c) – une soudure par arc électrique est aussi utilisée [59], [60]. 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. Après, on fait passer un courant électrique de forte intensité à travers le couple de diffusion pour réaliser la soudure. Mais cette technique à des inconvénients par rapport aux autre techniques car les conditions de soudure sont généralement moins biens définies.

La préparation des couples Ni/Sn a été faite en utilisant le dispositif que nous avons conçu et qui est montré sur la figure II.6. Immédiatement après la préparation métallographique des éléments des couples, Ni et Sn, l'ensemble des deux métaux est placé dans le dispositif qui est 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 est ensuite placé dans le tube en quartz. Celui-ci est immédiatement relié au système de pompage et un vide de l'ordre de  $7 \times 10^{-3}$  mbar est obtenu. Après cela le tube est introduit dans le four préchauffé à 220°C et maintenu pendant deux heures. Ensuite le tube est retiré du four et laissé refroidir. Enfin le couple Ni/Sn est retiré du dispositif décrit ci-dessous.



**Figure (II.6) :** Dispositif en acier inoxydable conçu pour la préparation des couples Ni/Sn

### **II.5. Traitement de diffusion**

Pour étudier l'évolution avec le temps de la microstructure de l'interface entre Ni et Sn, on a fait subir aux couples des recuits à une température élevée; pour cela on a choisi la

température 150°C. Les couples, préalablement soudés, ont été recuits sous atmosphère d'argon et 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. Notons que le dispositif de pressage des éléments du couple utilisé lors du présoudage a été supprimé.

## **II.6. Préparation métallographique des couples**

Rappelons que l'objectif essentiel de notre travail est l'étude de la microstructure de l'interface entre Ni et Sn, la composition des différentes phases formées et la cinétique de leur croissance.

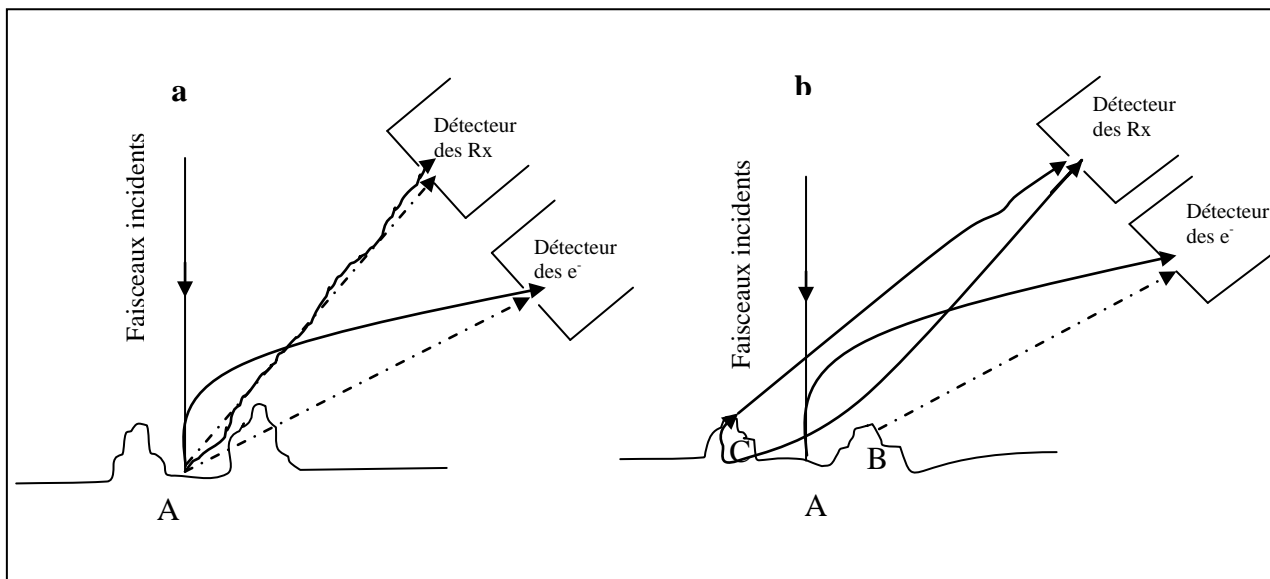
Des observations au microscope électronique et des analyses par EDX (EDAX) ont été réalisées sur des surfaces métallographiques des échantillons après chaque traitement.

### **II.6.1. Effet de l'état de surface sur les observations et les analyses**

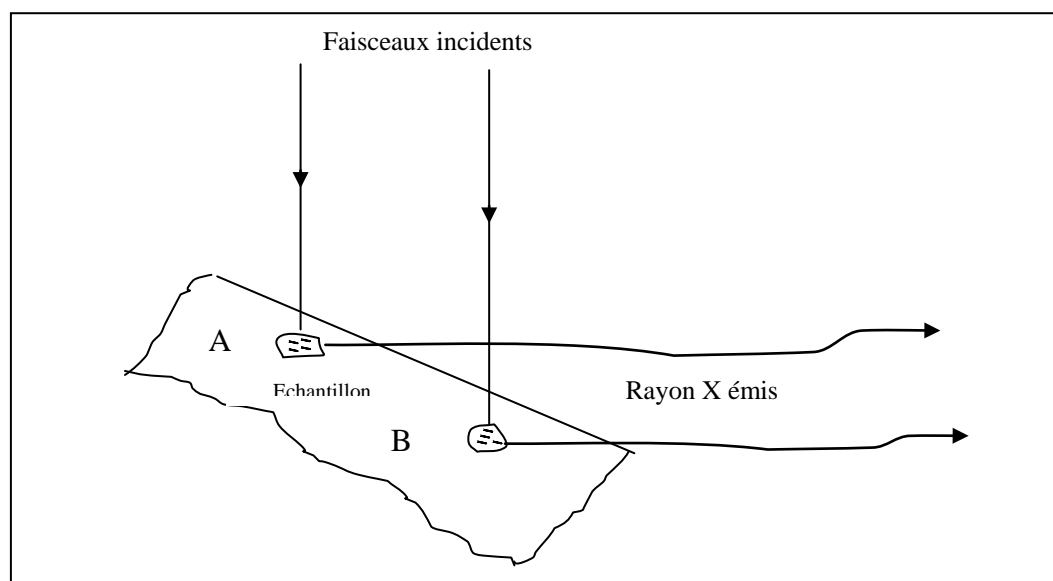
Pour obtenir des résultats corrects lors de l'observation au microscope électronique et analyse quantitative par EDAX on a pris des précautions considérables, pour cela les surfaces à examiner doivent être de grande propreté et représentatives du cœur de l'échantillon. De plus les surfaces doivent avoir une planéité parfaite et un aspect miroir pour éviter toute absorption irrégulière des RX émergents par la topographie des échantillons.

La figure (II.6) illustre les effets qui peuvent se manifester sur des surfaces présentant des reliefs. Des électrons arrivant du point A (fig II.6a) 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 (fig II.6b). Sous l'effet de cette absorption les points B et C peuvent créer des rayonnements de fluorescence ou des  $e^-$  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 [61] 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.7) 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 minimales pour des angles d'incidence élevés. En effet une orientation de  $1^\circ$  donne d'après [62] 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%.



**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.



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

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.

### II.6.2. Préparation métallographique des couples 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 recuit chaque échantillon 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 dues 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.

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

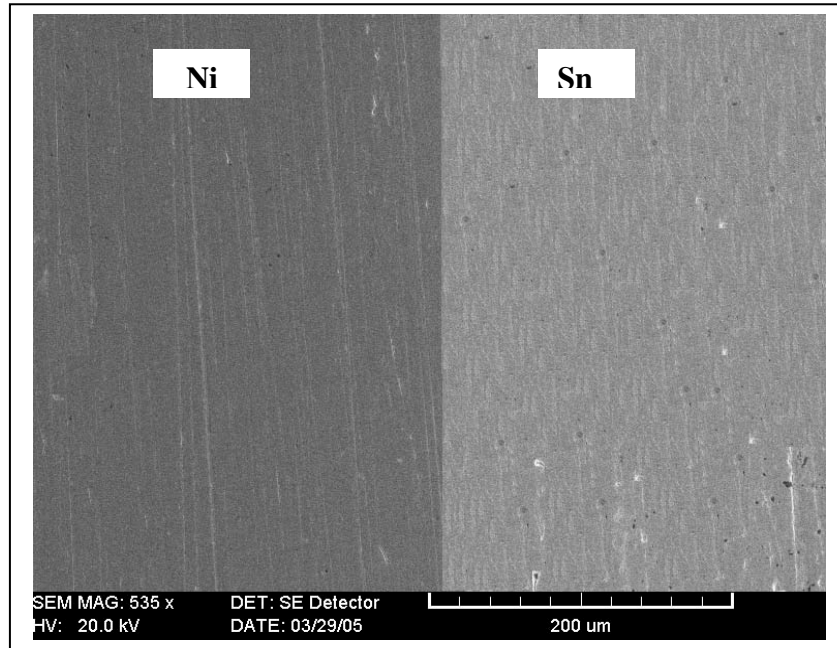
Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux sur la diffusion dans des couples Ni/Sn recuits à 150°C. Les produits de réactions, leurs cinétiques de croissance, ainsi que la microstructure de l'interface entre le nickel et l'étain, étudiés grâce à l'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB), y sont rapportés.

#### **III.1. Préparation des échantillons**

##### **III.1.1. Présoudage**

Les métaux utilisés pour la préparation des couples Ni/Sn étaient de dimensions 6x4x1mm<sup>3</sup> environ. 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 la vis de la presse 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. 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 permettant de faire un vide de l'ordre de 2x10<sup>-3</sup> mbar dans le tube. 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 7x10<sup>-3</sup> mbar. 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

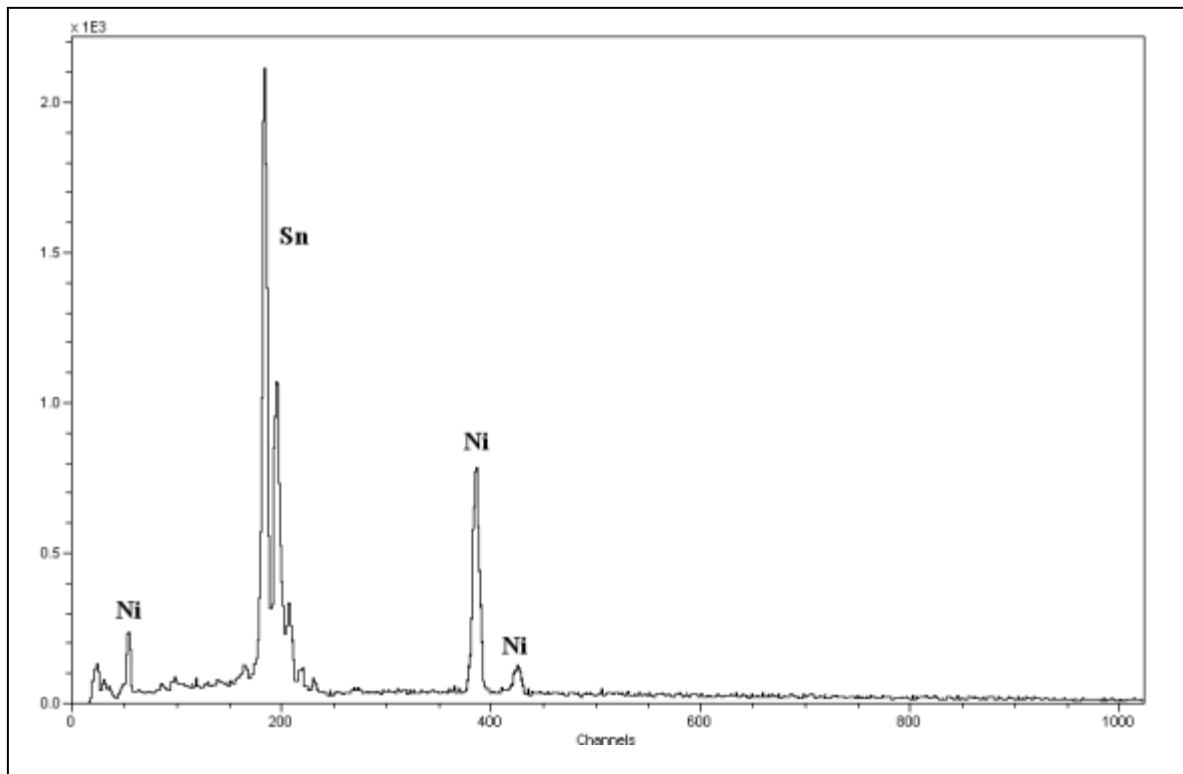
variant de 190 °C à 220 °C, ont été testés. Un bon soudage nous a paru être réalisé après deux heures de chauffage à 220 °C. La microstructure d'une section transversale d'un couple de diffusion Ni/Sn préparé dans les conditions données ci-dessus, vue au MEB, est montrée sur la figure (III.1). Comme 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.

### III.1.2. Traitement thermique

L'interdiffusion dans un couple du système binaire Ni/Sn peut conduire à la formation des phases intermédiaires prévues par le diagramme d'équilibre des phases de Ni et Sn. Pour faire apparaître ces phases et déterminer leurs cinétiques de croissance, le processus de diffusion a été accéléré par traitement des couples à une température de 150 °C. Pour cela un ensemble de couples de diffusion ont été recuits à 150°C pendant des temps de diffusion différents. Les échantillons ont été recuits sous atmosphère d'argon. Le spectre des rayons X (figure III.2) obtenu après balayage de la zone de diffusion d'un échantillon ainsi préparé montre l'absence totale de l'oxygène ou d'autre 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.

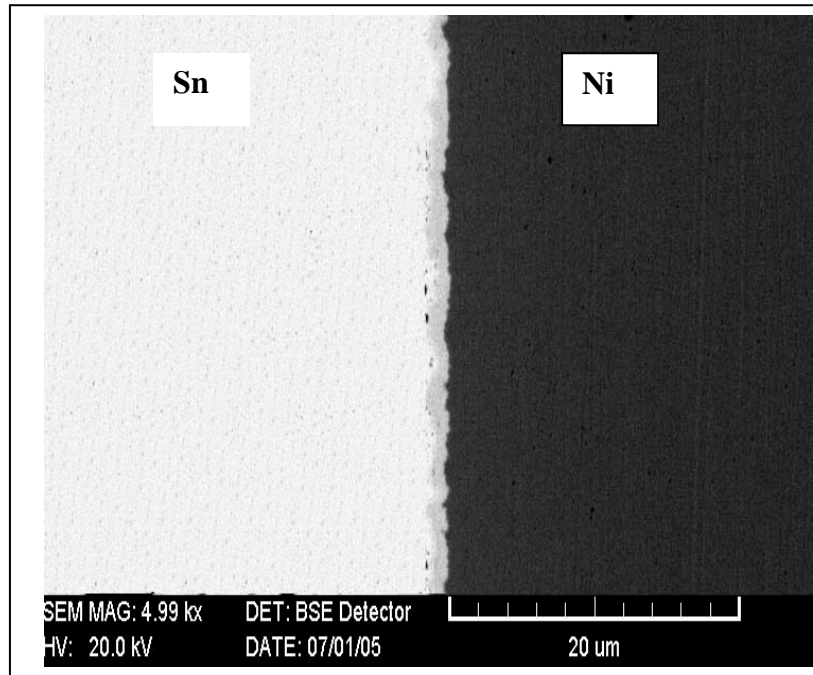


**Figure (III.2) :** Analyse qualitative d'un échantillon soudé et traité sous atmosphère d'argon.

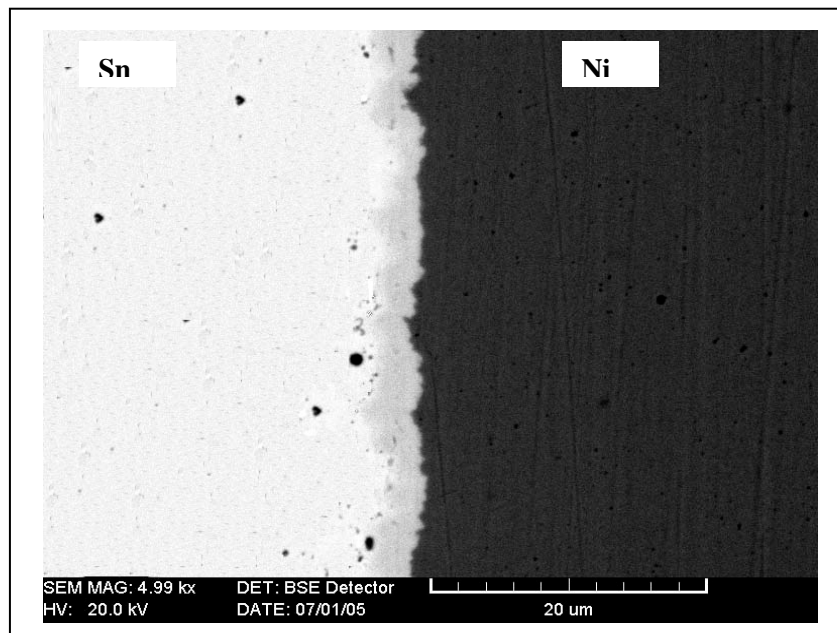
## III.2. Résultats expérimentaux

### III.2.1. Nature des produits de réactions

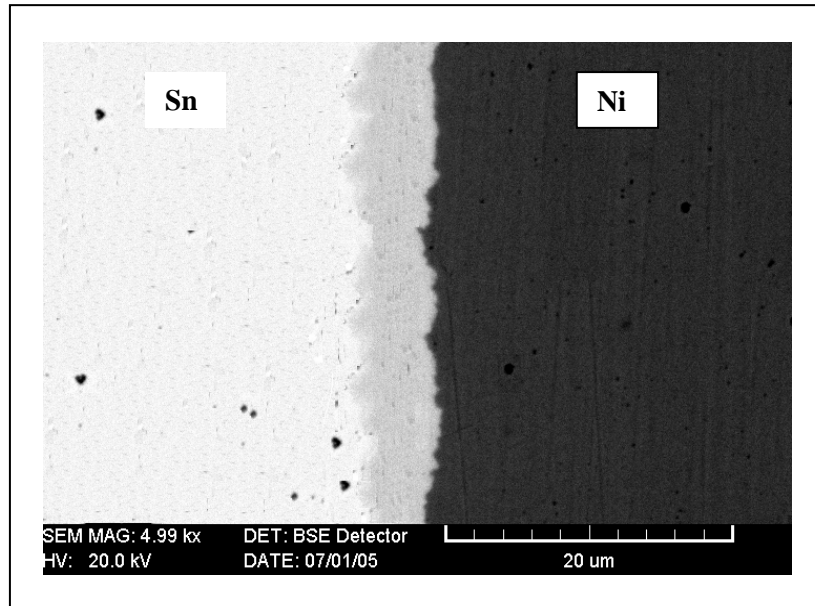
La microstructure de couples de diffusion Ni/Sn traités à 150°C est montrée sur les figures III.3, III.4 et III.5. Ces photos ont été prises au microscope électronique à balayage après des temps de diffusion différents. Sur ces photos prises au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés, on peut voir clairement les matériaux de départ, Ni et Sn, et une bande située à l'interface de Ni et Sn.



**Figure (III.3) :** Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 192 heures à 150 °C.

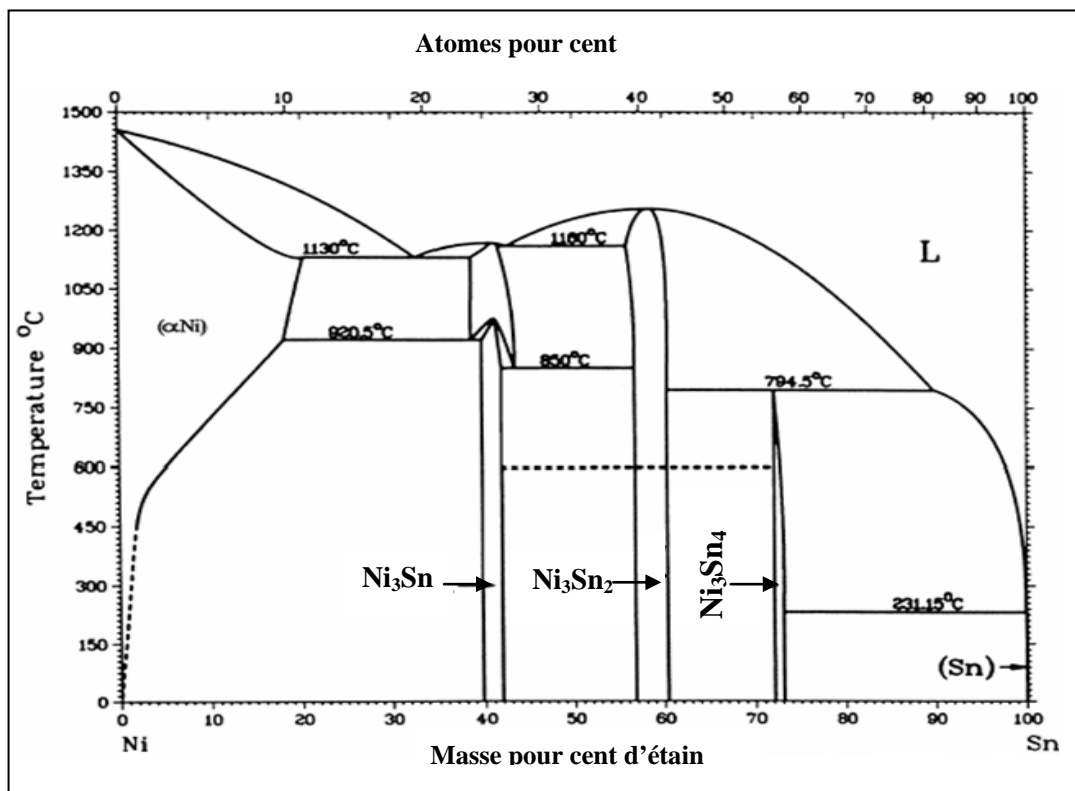


**Figure (III.4) :** Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 314 heures à 150 °C.



**Figure (III.5) :** Micrographie au MEB d'un couple Ni/Sn traité sous atmosphère d'Argon pendant 361 heures à 150 °C.

L'analyse quantitative faite au MEB sur la surfaces des échantillons Ni/Sn en utilisant un analyseur EDAX couplé à l'ordinateur, a révélé que la couche était une phase Ni-Sn existant sur le diagramme d'équilibre du système binaire Ni/Sn montré sur la figure (III.6). Sa composition correspond à la phase stable  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ .



**Figure (III.6) :** Diagramme d'équilibre du système binaire Ni-Sn [66].

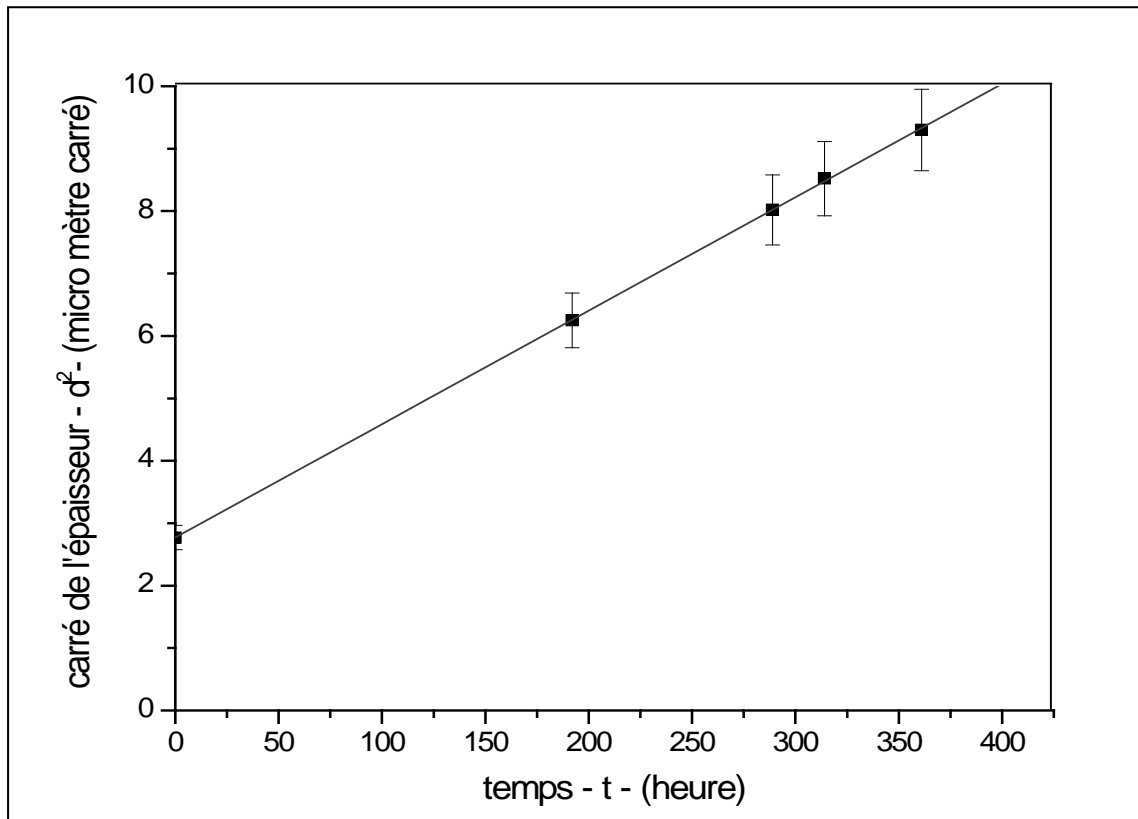
### III.2.2. Cinétique de croissance des phases produites

Pour déterminer la cinétique de croissance des phases, plusieurs couples Ni/Sn ont été recuits à 150 °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, ensuite, il est poli. 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 parallèle à la direction de diffusion. 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 III.3, III.4 et III.5. L'épaisseur de la couche de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  a été mesurée après des temps de diffusion différents. La concentration atomique de Sn dans cette couche est de 42,5 % Sn à l'interface Ni/Sn. Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure (III.7) qui représente la variation du carré de l'épaisseur,  $d^2$ , en fonction du temps  $t$  de diffusion. Les barres d'erreur indiquent les incertitudes dans les déterminations des épaisseurs dues aux irrégularités des bordures des couches. On peut voir qu'une droite fit raisonnablement bien les points expérimentaux. On peut conclure que la croissance de la couche obéit à la loi parabolique:

$$d^2 = 2Kt$$

où  $k$  est la constante de croissance de la couche et  $t$  le temps de diffusion. Donc la croissance de la couche est limitée par la diffusion de Ni et/ou Sn à travers le produit de réaction. Ce comportement est en accord avec plusieurs théories traitant de la croissance des produits de réaction dans des systèmes binaires. La valeur de  $k$  trouvée à partir de la ligne droite est  $k = 0,01816 \mu\text{m}^2/\text{heure}$ . Ces théories supposent que deux éléments A et B réagissent pour former des produits de réaction de la forme  $\text{A}_x\text{B}_y$ , que les réactions procèdent par la diffusion de A et/ou B à travers les produits de réactions, et que la réaction à l'interface est rapide telle que la croissance de la couche est limitée par la diffusion. Le diagramme d'équilibre de Ni et Sn (Fig.III.6) indique l'existence de trois phases intermétalliques stables à la température d'étude. L'absence dans les couples des autres phases prévues par le diagramme d'équilibre est due soit à des taux de croissance nuls soit que les couches sont trop minces pour être détectées par la technique utilisée. Les résultats des mesures montrent que la variation avec le

temps de diffusion de l'épaisseur de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  est parabolique suggérant que les réactions dans le couple sont contrôlées par la diffusion de Ni et/ou Sn. La valeur de la constante de croissance de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , déterminée à partir du graphe  $d^2$  en fonction du temps de diffusion, où  $d$  est l'épaisseur de la couche, est relativement faible



**Figure (III.7) :** Evolution du carré de l'épaisseur de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  avec le temps de diffusion.

## CONCLUSION GENERALE

Nous avons présenté dans ce mémoire une étude des phénomènes d'interdiffusion dans des couples Ni/Sn. A l'aide du microscope électronique à balayage nous avons observé la microstructure de l'interface entre les deux éléments et identifié les différentes phases qui se forment dans le couple. L'étude a montré qu'une seule phase stable, la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , forme dans le couple. Le diagramme d'équilibre de Ni et Sn indique l'existence de trois phases intermétalliques stables à la température d'étude. L'absence dans les couples des autres phases prévues par le diagramme d'équilibre est due soit à des taux de croissance nuls soit que les couches sont trop minces pour être détectées par la technique utilisée. Les résultats de nos mesures montrent que la variation avec le temps de diffusion de l'épaisseur de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  est parabolique suggérant que les réactions dans le couple sont contrôlées par la diffusion de Ni et/ou Sn. Ce comportement est en parfait accord avec plusieurs théories traitant de la diffusion dans les couples binaires. La valeur de la constante de croissance de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , déterminée à partir du graphe de  $d^2$  en fonction du temps de diffusion, où  $d$  est l'épaisseur de la couche, est relativement faible.

---

**REFERENCES**

- [1] L. S. Castleman and L. L. Seigh, *Trans. TMS-AIME*, 212 (1958) 589.
- [2] E. Philofsky, *Intermetallic formation in gold, Aluminium Systems, Solid State Electronic*, 13 (1970) 1391.
- [3] 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.
- [4] Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko, F. Maurice, *Mén. Scient. Rev. Metal (1961)*, 58, 716.
- [5] I. B. Borowski, I. D. Martchoukova, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR (1959)*, 4, 835.
- [6] J. D. Baird, *J. Nucl. Energy, part A*, 11 (1960) 81.
- [7] C. Wagner, *Acta Metall.*, 17 (1969) 99.
- [8] J. Colwell, G. W. Powell, J. L. Ratliff, *J. Mater. Sci.*, 12 (1977) 543.
- [9] G. V. Kidson, *J. Nucl. Mater.*, 3 (1967) 21.
- [10] S. R. Shatynski, J. P. Hirth, and R. A. Rapp, *Acta Metall*, 24 (1976) 1071.
- [11] Guan Xing Li and G. W. Powell, *Acta Metall*, 33 (1985) 23.
- [12] V. I. Dybkov, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 3078-3084.
- [13] D. S. Williams, R. A. Rapp, and J. P. Hirth, *Metall trans. A*, 12 A (1981) 639.
- [14] M. M. P. Janssen, *Metall. Trans.* 4 (1973) 1623.
- [15] H. Muta and D. Shinoda, *J. Appl. Phys.*, 43 (1972) 2913.
- [16] F. J. J. Van Loo et G. D. Rieck, *Acta. Metall*, 21 (1973) 73.
- [17] V. I. Dybkov, *Journal of Materials Science* 21 (1986) 3085-3090.
- [18] V. I. Dybkov, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 4233-4239.
- [19] V. I. Arkharov, « *Okileniye metallov pri visokikh Temperaturkh* » (Sverdlovsk, Metallurgizdat, 1945), Chs 4, 10 (en Russe).
- [20] V. I. Arkhrov, N. A. Blaneeva, V. N. Bog Olovskii et N. N. Stafeva, *Oxid. Metals* 3 (1971) 251.
- [21] U. R. Evans, « *The corrosion and oxidation of Metals* » (Edward Arnold, London, 1960) Introduction, ch. 20 (traduit du russe).
- [22] J. S. Kirkadly, *Can. Jour. Phys.* 36 (1958) 917.
- [23] W. Jost, *Academic press*, (1952)72.
- [24] A. D. Le Claire, *Progress in Métal; Physics* 1 (1949) 364.
- [25] J. Philibert, *Applied Surface Science* 53 (1991) 74-81.

- [26] V. I. Dybkov, *J. Phys. Chem. Solids* 47 (1988) 735.
- [27] U. Gösele, in: *Alloying*, Ed Walters (ASM International, Metal, Metals Park, OH, (1988). P. 489.
- [28] V. I. Dybkov, *J. Mater. Sci* 25 (1990) 3615.
- [29] Covinton. A. K. Geach. A and Woolf A. A. (1958) *Atomics* 9, 10.
- [30] B. Lustman et R. F. Mehl (1942) *Trans ; Amer Inst. Mech. Eng.* 147, 369-394.
- [31] S. Strocheim, J. L. Zambrow and H. Hausser. (1954 a). *Amer. Inst. Mech. Eng.* 200-269.
- [32] S. Strocheim, J. L. Zambrow and H. Hausser, (1954 b), *Amer. Inst. Mech. Eng.* 200-1330.
- [33] Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, P. U. F. Paris (1966) Tome I.
- [34] L. S. Castleman, H. A. F. Root, L. L. Seigle, *Général telephone and Electronic laboratoire, rapport. S. E. P., N°260* (1962).
- [35] L. S. Castleman and L. L. Seigle *trans. Aime* (1957) 209, 1173.
- [36] F. M. d'heurle, *J. Mater. Rev.* 3, 167 (1987).
- [37] L. S. De Luca, H. T. Sumson (1957) *rate of Growth of Diffusion layers in U-Al-Si couples KAPL* 1747.
- [38] M. M. P. Janssen and G. D. Rieck. *Trans. TMS-Aime.* 239, 1372 (1967).
- [39] A. J. Hickl and R. W. Heckel, *Met. Trans. A*, 6A, (1975) 431.
- [40] F. J. J. Van Loo, F. M. Smet and G. D. Rieck, *Heigh temp-Heigh Pressurs* 14, 25 (1982).
- [41] C. P. Heijwegen and G. D. Rieck, *Metall trans* 4, 2159 (1973).
- [42] W. Rostoker, *Journal of Metals. Res.* 3, 167 (febr. 1952).
- [43] Y. Adda et J. Philibert. *La diffusion dans les solides*, P. U. F, Paris (1966), Tome II.
- [44] T. Heumann et F. Heineman (1956) *Z. Elektrochem.* 69-1160.
- [45] L. S. Castleman et L. L. Seigle, *Fundamentals of Diffusion Bvonding.* (1959).
- [46] A. D. Le Claire et I. J. Bear *J. Nuc. Energy* (1956) 2-229.
- [47] D. K. Bowen and C. R. Hall, *Microscopy of Materials*, Macmillan (1975).
- [48] F. Weinberg, « *Tools and Techniques in Métallurgie* », Marcell Bekker, INC, New York vol. 2, page 1-513.
- [49] J. P. Eberhart, « *Méthodes physiques d'étude des minéraux et matériaux solides* » (1976).

- [50] D. R. Beaman and L. F. Solosky, Proc 9<sup>th</sup> Ann. Conf. M. A. S. Ottawa Canada 1974, 26A-26E.
- [51] A. C. Guy, A. L. Eiss, *Welding J.*, (1975), 36, 4735.
- [52] Y. Adda, J. Philibert, H. Farraggi, *Rev. Metal.* (1957) 54, 597.
- [53] C. Kittel, Rapport A. N. L. 4937 (1949).
- [54] R. Weil, S. J. Rothman, L. T. Loyd, *rev. Sc. Tnstr.* (1959), 30, 451.
- [55] A. D. Le Claire, A. H. Rowe, *Rev, Metal* (1955) 52,94.
- [56] R. E. Macherey, C. H. Bean, J. R. Lindgern, Rapport A. N. L. 5628 (1957).
- [57] Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko, B. Pernot, *Rev. Metal*, (1960), 57, 423.
- [58] L. C. Correa, D. Silva, Thèse, Carnegie Inst of technology (1950).
- [59] C. Wells, R. F. Mehl, *Trans. Aime*, (1940), 140, 279.
- [60] A. Bolk, Thèse, Delf (1959).
- [61] J. V. P. Long, travail non publié codé par W. J. M. Solter, *J. Phys D. ser, 2, 1* (1968) 541.
- [62] D. M. Poole and P. M. Marlin, *Mett, Rev*, 14 (1969) 61.
- [63] (J. L.) Murray « Al-Cu » (Aluminium-copper) Binary allay phase diagrams, Thaddeurs B. Massalki (ed) ohico: American society for metals, metalspark, (U.S.A), (1986).
- [64] J. A. Rayne, M. P. Shearer and C. L. Bauer, *Thin Solid Films*, 65 (1980) 381-391.
- [65] H. B. Aaron and F. Weinberg, *Acta Met.*, 20 (1972).
- [66] V.I. Dybkov . “ Reaction diffusion and solid state chemical kinetics ”.
- [67] A S M Handbook, vol 3, Materials park, ohio (1992) p. 2-144, 2-318.