

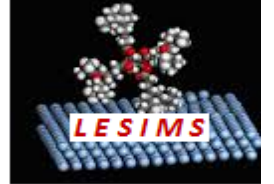
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار عنابة
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
LABORATOIRE : Etude des Surfaces et Interfaces de la
Matière Solide



Thèse en vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat

Domaine : Physique

Filière : Physique du solide

Spécialité : Etude des Surfaces et Interfaces Nano-structurées et
Matériaux Emergents.

Intitulée

Etude des réactions interfaciales dans un couple de diffusion

Présentée par : Samia KHOULIF

Directeur de thèse :

HANNECH El Bahi

Membres du jury :

Pr. Boucerredj Noureddine
Pr. Hannech El Bahi
Pr. Othmani Amara
Pr. Mérabtine Rachid
Pr. Benslim Noureddine
Pr. Mekki Djamel Eddine

Président Université **Badji Mokhtar-Annaba.**
Directeur de thèse Université **Badji Mokhtar-Annaba**
Examinateur Université de **Skikda.**
Examinateur **ENSTI de Annaba**
Examinateur Université **Badji Mokhtar-Annaba**
Examinateur Université **Badji Mokhtar-Annaba**

Année universitaire : 2023/2024

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de physique, Faculté des sciences, Université Badji Mokhtar d'Annaba, au sein du laboratoire d'étude des surfaces et interfaces de la matière solide (LESIMS)

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur El Bahi HANNECH, du Département de Physique de l'Université d'Annaba, pour avoir accepté de superviser cette thèse ; ainsi que pour son soutien, ses précieux conseils et l'aide qu'il m'a fournie lors de la préparation de cette recherche.

Je souhaite également remercier le Professeur Noureddine BOUCERREDJ du Département de Physique de l'Université d'Annaba pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Son intérêt pour mon travail mérite toute ma gratitude.

Je remercie également le Professeur Rachid MERABTINE de l'École Supérieure de Technologie et d'Industrie d'Annaba, le Professeur Amara OTHMANI de l'Université de Skikda, le professeur Noureddine BENSILIM de l'université de Annaba et le Professeur Djamel Eddine MEKKI pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance de cette thèse de doctorat.

Je voudrais remercier l'ingénieur Mr. Mustapha MITERI de l'ENSM (École Nationale Supérieure des Mines et Métaux) à Annaba, pour l'aide qu'il nous a fournie pour l'observation et l'analyse chimique de nos échantillons au microscope électronique à balayage de l'ENSM. Nous apprécions beaucoup son comportement amical et respectueux.

Je remercie aussi tous les membres du Département de Physique, en particulier ceux du laboratoire LESIMS, pour leur aide tout au long de cette recherche.

Un grand merci également à mon amie Hamida, l'ingénieure du laboratoire (LESIMS), qui m'a soutenue tout au long de ces années de thèse, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à ma mère pour son soutien constant, sa tendresse et son amour qui ont été d'une grande valeur tout au long de mon parcours. Sans elle, je n'aurais pas pu aller jusqu'au bout. Merci maman. Je n'oublie pas le soutien de mon mari durant mon parcours et lui exprime toute ma gratitude et mon appréciation.

Mes remerciements vont également à tous les membres du département de physique, en particulier à ceux du laboratoire LESIMS, pour leur soutien tout au long de cette recherche. Enfin, je remercie tous mes amis et ma famille pour leur soutien et leurs encouragements

Résumé

La microstructure de la zone interfaciale dans le couple de diffusion Cu/Zn et son évolution avec le temps de diffusion à 250°C a été étudiée par microscopie électronique à balayage et analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie. Deux bandes d'intermétalliques ont formé à l'interface entre Cu et Zn. Les intermétalliques formés sont les phases ϵ et γ du système Cu-Zn. La croissance de la couche de γ était beaucoup plus rapide que celle de couche de ϵ . La cinétique de croissance de la phase γ était parabolique avec une constante parabolique $k_p = (1,9 \pm 0,02)10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Un modèle pour la diffusion réactive dans un couple Cu/Zn est décrit dans la thèse.

Mots-clés : Intermétalliques ; Système Cu/Zn ; interfaciale ; Couple de diffusion ;

Diffusion réactive

ABSTRACT

The micro structure of the interfacial region of Cu/Zn diffusion couple at 250°C and its evolution with diffusion time has been studied by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray. Two continuous intermetallic phase layers formed at the interface between Cu and Zn metals. The formed intermetallics were ϵ et γ phases of the Cu-Zn system. The γ layer grew much faster than the ϵ layer. The growth kinetics of the γ phase layer was parabolic with a growth constant $k_p = (1,9 \pm 0,02)10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. A model for the reactive diffusion in au Cu/Zn diffusion couple is described in the these.

Keywords : *Intermetallics; Cu/Zn System; interfacial; Diffusion Couple; Réactive Diffusion*

الملخص:

تمت دراسة البنية المجهرية للمنطقة البينية في زوج الانتشار Cu/Zn وتطورها مع زمن الانتشار عند درجة حرارة 250°C درجة مئوية عن طريق الفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح وتحليل الطيف باستخدام تقنية تشتت الطاقة. تشكلت طبقتان من المركبات البينية عند الواجهة بين النحاس (Cu) والزنك (Zn). المركبات البينية المتكوّنة هي الأطوار ϵ و γ التابعة لنظام Cu-Zn. كانت طبقة الطور γ أسرع نموًا بشكل كبير مقارنة بطبقة الطور ϵ . تبعت حركة نمو الطور γ سلوكًا تربيعيًا مع ثابت تربيعي $k_p = (1,9 \pm 0,02)10^{-13} m^2s$. تم وصف نموذج للانتشار التفاعلي في نظام Cu/Zn في هذه الأطروحة.

الكلمات الرئيسية: المركبات البينية؛ نظام النحاس/الزنك؛ الانتشار؛ زوج الانتشار؛ الانتشار التفاعلي

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure I.1	Repère cylindrique	10
Figure I.2	Repères sphériques.	11
Figure I.3	Variation de la concentration des atomes diffuseurs en régime non permanent (a) et permanent (b).	13
Figure I.4	A l'intérieur du milieu 2 le flux de particules diffusantes, égale à $-D \frac{\partial c}{\partial x}$, est indépendant de x.	13
Figure I.5	La variation de la concentration des atomes diffuseurs en fonction de x.	15
Figure I.6	Variation de la concentration des atomes diffuseurs en fonction de x.	16
Figure I.7	Variation de l'énergie de Gibbs en fonction du rayon d'un germe.	22
Figure I.8	Représentation schématique d'un couple de diffusion A/B après un certain temps de diffusion.	24
Figure I.9	Représentation schématique d'un couple de diffusion α/γ	25
Figure I.10	Représentation schématique d'un couple de diffusion A/B après interdiffusion.	27
Figure II.1	Schéma du co-laminage	32
Figure II.2	Dispositif en bronze conçu pour la préparation des couples Cu/Zn	34
Figure II.3	Montage expérimental pour fabrication de Cu/Zn.	35
Figure II.4	Montage pour recuit des couples.	36
Figure II.5	Schéma d'un Microscope Electronique à Balayage	38
Figure II.6	Schéma d'un canon à électrons d'un MEB	39
Figure II.7	Système de balayage du MEB.	40
Figure II.8	Images MEB d'échantillons	43
Figure III.1	Image MEB, en mode BSE, de la zone de diffusion d'un couple Cu/Zn après 13 heures de recuit à 250°C.	44

Figure III.2	Diagramme d'équilibre des phases du système	46
Figure III.3	Profils de concentration de Zn et Cu à travers la zone de diffusion dans un couple Cu/Zn après recuit à 250°C.	47
Figure III.4	Spectre RX et concentraions de Cu et Zn en un point de la phase adjacente au zinc, dans un couple Cu/Zn recuit à 250°C.	48
Figure III.5	Spectre RX et concentraions de Cu et Zn en un point de la phase adjacente au cuivre, dans un couple Cu/Zn recuit à 250°C.	49
Figure III.6	Distribution des phases dans un couple Cu/Zn à 250°C et profils de concentrations de Cu et Zn	51
Figure III.7	Images MEB de la zone de diffusion du couple Cu/Zn après différents temps de recuits.	51
Figure III.8	Tracé de l'épaisseur de la couche de la phase γ , d , dans un couple de diffusion Cu/Zn recuit à 250°C en fonction de la racine carrée du temps de diffusion $t^{\frac{1}{2}}$.	53
Figure III.9	Image MEB de la zone interfaciale d'un couple Cu/Zn après 7 heures de recuit.	56
Figure III.10	Représentation schématique des flux de Zn et Cu dans un couple Cu/Zn ; les positions des différentes interfaces à deux instants de diffusion t_1 et $t_2 > t_1$ sont représentées.	58
Figure III.11	Représentation schématique de la zone interfaciale d'un couple Cu/Zn après un certain temps de diffusion.	59

Table des matières

Introduction générale.....1

CHAPITRE I : PHENOMENES DE DIFFUSION

I.1. La Diffusion04

I.1.1 Définition04

I.1.2 Les équations de la diffusion05

 I.1.2.1 Première équation de Fick.....05

 I.1.2.2 Deuxième équation de Fick.....08

 I.1.2.2.a 2^{ème} équation de Fick dans un repère cartésien09

 I.1.2.2.b 2^{ème} équation de Fick dans un repère cylindrique10

 I.1.2.2.c 2^{ème} équation de Fick dans un repère sphérique.....11

I.1.3 Régimes de diffusion12

 I.1.2.3 a Régime permanent.....12

 I.1.2.3 b Régime non permanent.....13

I.1.4 Equation de Nernst- Einstein.....15

I.1.5 Diffusion en régime forcé.....17

I.1.6 Coefficient de diffusion18

I.1.7 Effet de la pression sur le coefficient de diffusion.....20

I.2. Formation de phases par réactions à l'état solide.....21

 I.2.1 Germination21

 I.2.2 Formation des phases intermétalliques22

 A - Model de Kidson.....23

 B -Modèle de V. Dybkov.....26

Chapitre II : TRAVAIL EXPERIMENTAL

II.1 Les matériaux utilisés	30
II.2 Polissage des matériaux	30
II.2.1 Polissage d'ébauche.....	31
II.2.2 Polissage d'ébauche.....	31
II.2.3 Finissage	31
II.2.4 Nettoyage à l'acétone et séchage	32
II.3 Fabrication de couples de diffusion	32
II.3.1 Le soudage par co-laminage	32
II.3.2 Le soudage par diffusion	32
II.3.3. Pré-soudage par électrolyse.....	33
II.3.4 Méthode de pré-soudage utilisé.....	34
II.4 Traitement de diffusion	35
II.5 Préparation métallographique des sections	36
II.6 Techniques d'observation et d'analyse	37
II.6.1 Le microscope optique.....	37
II.6.2 Le Microscope électronique à balayage.....	37
2.6.2.1 Schéma d'un MEB.....	37
II.6.2.2 Principe de fonctionnement d'un MEB.....	38
II.6.2.3 Les composants d'un MEB.....	38
II.6.2.3.a. Le canon à électrons	38
II.6.2.3.b-Des lentilles de focalisation	39
II.6.2.3.c- Le système de balayage.....	39
II.6.2.3.d - Les détecteur d'électrons.....	40
II.6.2.3.e Le détecteur de rayons X (EDS).....	41
II.6.2.4 : La résolution d'un MEB.....	41

Chapitre III : Interprétations des résultats

III.1 Microstructure des couples Cu/Zn.....	44
III.2 Nature des produits de réactions	45
III.3 Cinétique de croissance des phases	51
III.4 Model de croissance des phases intermétalliques	55
III.4.1 Mécanisme de croissance des phases.....	57
III.4.2 Croissance des épaisseurs en fonction du temps.	58
Conclusion générale.....	63
REFERANSES	65

INTRODUCTION GENERALE

Les couples de métaux ou d'alliages de métaux sont souvent utilisés particulièrement dans l'industrie de la microélectronique. Généralement, il y a formation d'une ou plusieurs composés intermétalliques, sous forme de couches, à l'interface entre deux substances de natures chimiques différentes à la suite de l'inter diffusion dans le couple. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion réactive et a été observé dans de nombreux systèmes comme Cu-Sn [1], Fe-Sn [2], Ti-Al [3], Au-Sn [4] et Ni-Sn [5]. Les composés intermétalliques qui forment ont souvent des propriétés qui sont différentes de celles des métaux de base. Il a été observé que les couches des composés qui dépassent certaines épaisseurs critiques ont un effet néfaste [6] sur les joints car ils altèrent leurs propriétés mécaniques [7] et électriques [8]. Ainsi, l'étude de la diffusion réactive dans des systèmes binaires est importante pour des raisons technologique et académique. Pour une raison technologique car la connaissance de la microstructure de la région interfaciale et la cinétique de croissance des couches des composés peut être utile pour prédire la durée de vie et la fiabilité des joints. Il est d'intérêt académique car le phénomène soulève des questions pour lesquelles il n'y a pas de réponses. Premièrement, quand deux métaux sont mis en contact, lesquelles des phases du système prévues par le diagramme d'équilibre qui forment. Deuxièmement, quelles seront les cinétiques de croissance des épaisseurs des couches des phases formées. Troisièmement, quelles sont les processus responsables de la croissance des couches formées. Zinc, est un composant d'un alliage SnZn récemment développé pour être utilisé comme matériau de soudure sans plomb [9]. L'eutectique SnZn (Sn-9wt.%Zn), de température de fusion (198,5°C) qui est proche de celle du conventionnel eutectique PbSn (183°C), est un candidat potentiel [10] pour être utilisé comme soudure dans l'industrie de la microélectronique à cause de sa conductivité électrique élevée et ses bonnes propriétés. Quand un composant électrique est soudé au conducteur en cuivre d'un circuit imprimé, en utilisant l'alliage SnZn, des

composés intermétalliques peuvent former entre les constituants de l'alliage et le métal. La formation des composés commence pendant le soudage et continue, à l'état solide, pendant la durée de vie du joint. Il est intéressant de déterminer la nature des produits de réaction qui forment entre le zinc et le cuivre dans un joint contenant ces éléments. D'après la littérature, seulement quelques groupes de recherche ont étudié la diffusion réactive à l'état solide dans le système Cu-Zn. Il est utile de déterminer les produits de réactions qui forment dans un joint contenant Cu et Zn. Une étude d'inter diffusion dans des couples Cu/Zn fabriqués par la technique de dépôt électrolytique et ensuite recuits à des températures allant de 250°C à 380°C a montré la formation, à l'interface des différents métaux, des phases β , γ , et ε du système Cu-Zn ; elle a aussi montré que les cinétiques de croissance des couches des phases γ et ε étaient paraboliques à toutes les températures étudiées [11]. Des couples Cu/Zn préparés par la technique de collage par diffusion et recuits à 300, 350, et 380 °C ont révélé la formation des phases γ , et ε uniquement [12]. D'autres travaux effectués à 350° [13] ont conduit aux mêmes observations. Des couples Cu/Zn préparés par la même méthode et recuits à des températures dans l'intervalle 250-350°C ont montré la formation des phases ε et γ et que les cinétiques de croissance des deux phases n'étaient pas paraboliques [14]. Par contre, des études faites sur des couples Cu/Zn recuits à des températures dans l'intervalle 290-380°C ont montré la formation des phases ε et γ et des cinétiques de croissance paraboliques [15]. Ce désaccord entre les différents résultats publiés indique clairement que la microstructure de la région interfaciale d'un couple Cu/Zn et son évolution avec le temps n'est pas encore bien connue.

L'objectif de cette thèse est de déterminer les phases qui forment dans un couple Cu/Zn, leurs cinétiques de croissance et de comprendre les mécanismes de leurs formations.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, les lois de la diffusion atomique dans les milieux solides et des modèles théoriques concernant la formation de composés intermétalliques dans un couple de métaux sont rappelées.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons les procédures expérimentales utilisées dans ce travail.

Dans le chapitre trois nous rapportons les résultats expérimentaux obtenus pendant la préparation de cette thèse, leurs interprétations, et la description d'un modèle théorique que nous proposons pour la formation et croissance des phases dans un couple Cu/Zn.

CHAPITRE I

CHAPITRE I : PHENOMENES DE DIFFUSION

1.1 La diffusion

1.1.1 Définition

La diffusion est le mouvement des atomes dans un milieu matériel, solide, liquide ou gazeux. Dans les solides, les atomes oscillent autour de leurs positions d'équilibre avec une amplitude qui augmente fortement avec la température. Grâce à l'énergie cinétique de vibration acquise par les atomes, un certain nombre se déplacent de sites en sites atomiques voisins. Comme cette énergie, dite énergie thermique, augmente avec la température du milieu, ce nombre augmente également. La diffusion dans les solides s'effectue par des mécanismes qui dépendent de la structure cristalline du matériau et des types de défauts y existants. Il existe différents mécanismes de diffusion : Le mécanisme lacunaire, le mécanisme substitutionnel, le mécanisme interstitiel et l'échange direct. La diffusion s'effectue en volume et le long de trajets qui demandent moins d'énergie aux déplacements des atomes. Les dislocations, les joints de grains et les surfaces sont les chemins où les atomes peuvent migrer plus facilement. Les flux de diffusion le long de ces défauts, appelés courts circuits de diffusion, sont plus élevés que ceux de la diffusion en volume. Mais, dans la plupart des situations, le transport de matière s'effectue par la diffusion en volume car la section efficace pour la diffusion en volume est supérieure à celle pour la diffusion le long de ces circuits. Les phénomènes de diffusion ont été traités dans beaucoup d'ouvrages [16-18].

I.1.2 Les équations de la diffusion

Le transport de la matière par diffusion a été modélisé pour la première fois par Adolf Fick (physiologiste), en 1855. Le travail de Fick a été inspiré par les expériences antérieures de Thomas Graham. L'équation de Fick est analogue aux relations découvertes à la même époque par d'autres chercheurs : La loi de Darcy (écoulement hydraulique), la loi d'Ohm (transport de charges) et la loi de Fourier (transport de chaleur). Les expériences de Fick portaient sur la mesure des concentrations et des flux de sel diffusant entre deux réservoirs à travers des tubes.

I.1.2.1 Première équation de Fick

La première loi de Fick relie le flux \vec{J} de diffusion de particules dans un milieu matériel (nombre d'atomes qui traversent une unité de surface par unité de temps) au gradient de la concentration c des particules par l'équation:

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad } c} \quad (\text{I.1})$$

Où c est le nombre d'atomes diffuseurs par unité de volume du milieu. Dans un milieu isotrope (un liquide parfait ou un solide amorphe) ou dans un cristal de structure cubique, D est une constante (il a la même valeur dans toutes les directions de l'espace). Par contre, dans un milieu anisotrope D est un tenseur de rang 2 [18] appelé tenseur de diffusion.

$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I.2})$$

Le signe moins dans l'équation (I.1) indique que le flux atomique est dans le sens contraire du gradient de concentration ce qui signifie que les atomes migrent des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration. L'équation de Fick (Eq. I.1) est valable dans la plupart des cas mais des cas où la diffusion s'effectue d'une région de faible concentration vers une autre région de concentration supérieure existent. Cette situation est

révélée par une expérience faite sur un couple de diffusion Fer-Carbone/Fer-Carbone-Silicium avec la même concentration de carbone dans les deux parties du couple. Une migration du carbone de la région Fer-Carbone-silicium vers la région Fer-Carbone a été détectée ce qui contredit la de Fick puisque la concentration de carbone est la même dans les deux zones et donc le gradient de la concentration de carbone est nul. Ce cas montre que la force motrice de la diffusion n'est pas le gradient de concentration. Ce phénomène a été expliqué par le fait que le carbone migre de la région riche en silicium vers la région pauvre en silicium pour diminuer son activité thermodynamique que le silicium accroît.

Dans un repère quelconque $Ox_1x_2x_3$, les composantes du flux sont données, d'après la loi de Fick, par l'égalité suivante :

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \partial c / \partial x_1 \\ \partial c / \partial x_2 \\ \partial c / \partial x_3 \end{bmatrix} \quad (I.3)$$

Ainsi, J_i , pour $i = 1, 2, 3$, peut s'écrire sous la forme :

$$J_i = - \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \quad (I.4)$$

ou, en utilisant la convention de la sommation des indices répétés dite convention d'Einstein :

$$J_i = -D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \quad (I.5)$$

Le terme $-D_{ij} \partial c / \partial x_j$ représente le flux dans la direction x_i pour un gradient de concentration dans la direction x_j .

Dans un système d'axes quelconque, le tenseur de diffusion est symétrique [19] et n'a donc que 6 coefficients indépendants seulement. Pour un tenseur symétrique de rang 2, on montre qu'il existe un repère de vecteurs \vec{e}_i ($i = 1,2,3$) dans lequel le tenseur est diagonal et que les éléments du tenseur sont des nombres réels. Les vecteurs \vec{e}_i sont appelés vecteurs propres du

tenseur et sont orthogonaux entre eux. Ils représentent les axes principaux du tenseur de diffusion. Les valeurs diagonales du tenseur sont appelées valeurs propres du tenseur ou les coefficients principaux du tenseur. Dans cette base, D s'écrit comme suit :

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I.6})$$

Il n'y a pas plus de 3 coefficients indépendants du tenseur. Si x_1, x_2, x_3 sont les axes principaux du tenseur de diffusion, l'équation (I.3) s'écrit :

$$J_1 = -D_{11} \frac{\partial c}{\partial x_1} \quad (\text{I.7})$$

$$J_2 = -D_{22} \frac{\partial c}{\partial x_2} \quad (\text{I.8})$$

$$J_3 = -D_{33} \frac{\partial c}{\partial x_3} \quad (\text{I.9})$$

Les propriétés physiques d'un milieu sont invariantes lors d'opérations de symétrie du milieu. Ceci induit des relations entre les coefficients du tenseur et par conséquent le nombre de termes du tenseur diminue. Le tenseur de diffusion est donné ci-dessous pour quelques milieux cristallins de :

- Réseau cubique :

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{bmatrix} \quad (\text{I.10})$$

- Réseau hexagonale, trigonale, et tétragonale :

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I.11})$$

-Réseau orthorhombique, triclinique, et monoclinique:

$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I.12})$$

La dimension du coefficient de diffusion est L^2T^{-1} . D dépend de plusieurs facteurs telles que les particules qui diffusent, le milieu de diffusion et de la température.

I.1.2.2 Deuxième équation de Fick

Si la matière diffusante est conservée (aucune particule n'est créée ou détruite dans le milieu de diffusion), la concentration c obéit à une équation appelée équation de continuité ou de conservation de la matière. Cette équation est obtenue comme suit :

$$- \iiint_V \frac{\partial c}{\partial t} dt dV = \left(\iint_S \vec{j} \cdot \vec{dS} \right) dt \quad (\text{I.13})$$

Où V est le volume du solide délimité par la surface S , \vec{j} le flux de particules à travers la surface S et \vec{dS} le vecteur de module l'élément de surface dS de S , perpendiculaire à S et orienté vers l'extérieur.

Or d'après le théorème d'Ostrogradsky :

$$\iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div} \vec{j} dV \quad (\text{I.14})$$

Où div est l'opérateur divergence.

On obtient :

$$\iiint_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \vec{j} \right) dV = 0 \quad (\text{I.15})$$

Comme ce résultat es valable pour tout V , il vient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (\text{I.16})$$

C'est l'équation de continuité ou de conservation de la matière.

Or

$$\text{div}\vec{J} = \text{div}(-D\overrightarrow{\text{grad}}c) = -\vec{\nabla} \cdot (D\vec{\nabla}c) \quad (\text{I.17})$$

Où $\vec{\nabla} = \overrightarrow{\text{grad}}$ est l'opérateur Nabla dont l'expression dépend du système de coordonnées.

On déduit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D\vec{\nabla}c) \quad (\text{I.18})$$

Cette équation est connue sous le nom de deuxième équation de Fick. C'est une équation linéaire et homogène qui s'applique à tous les phénomènes de diffusion.

Si le tenseur de diffusion est indépendant du point du milieu, elle s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial^2 c}{\partial x_i \partial x_j} \quad (\text{I.19})$$

Dans les milieux isotropes ou de réseaux cubiques, \vec{J} s'écrit :

$$\vec{J} = -D\overrightarrow{\text{grad}}c \quad (\text{I.20})$$

Avec D une constante positive. Si D ne dépend pas de la concentration et donc pas des coordonnées, la deuxième équation de Fick (Equation (I.18)) s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (\text{I.21})$$

Où $\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$ est l'opérateur appelé Laplacien.

1.1.2.2.a 2^{ème} équation de Fick dans un repère cartésien :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{I.22})$$

Alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c \quad (\text{I.23})$$

Si la diffusion est unidirectionnelle, dans la direction x par exemple, et D ne dépend pas de c et donc indépendant de x , la deuxième équation de Fick est donnée par:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{I. 24})$$

I.1.2.2.b 2^{ème} équation de Fick dans un repère cylindrique :

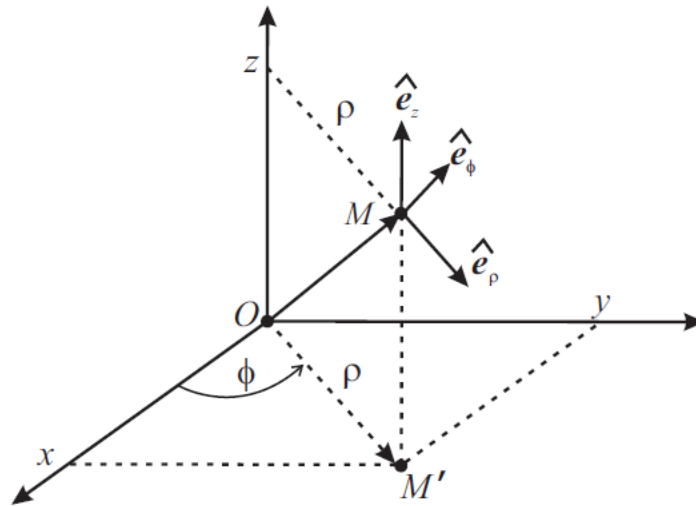


Figure I.1 : Repère cylindrique

On a :

$$\Delta c = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial c}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{I. 25})$$

D'où l'expression de la deuxième équation dans ce repère :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial c}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{I. 26})$$

Pour un milieu ayant une symétrie cylindrique, la seconde équation de Fick se réduit; elle s'écrit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial c}{\partial \rho} \right) \right) \quad (\text{I. 27})$$

Comme système à symétrie cylindrique on peut imaginer un matériau A de forme cylindrique à l'intérieur d'un matériau B isotrope. Le flux des atomes de A dans B est radial ce qui implique que c est indépendant de ϕ et z .

I.1.2.2.c 2^{ème} équation de Fick dans un repère sphérique :

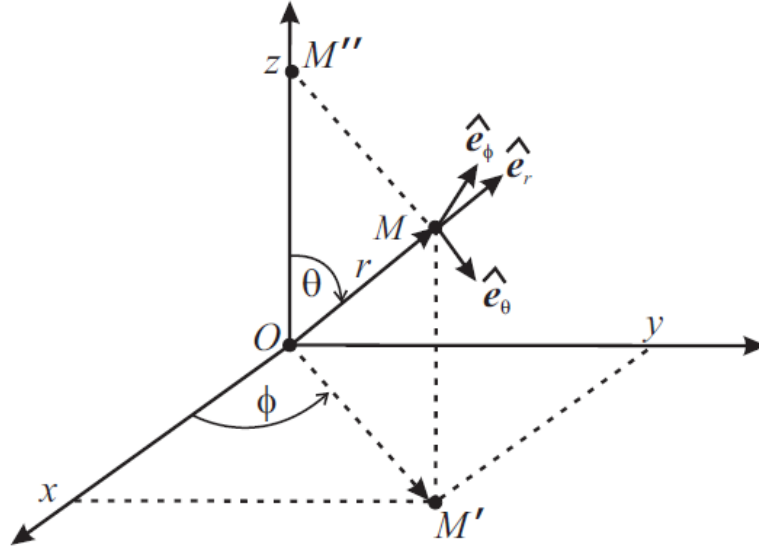


Figure I.2: Repère sphérique

On a:

$$\Delta c = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \quad (\text{I.28})$$

D'où l'expression de la deuxième équation de Fick dans ce repère:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{I.29})$$

Pour un milieu ayant une symétrie sphérique, la seconde équation de Fick ci-dessus se réduit; elle s'écrit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right) \quad (\text{I.30})$$

Comme système à symétrie sphérique on peut imaginer un matériau A de forme sphérique à l'intérieur d'un matériau B isotrope. Le flux des atomes de A dans B est radial et par conséquent c est indépendant de θ et ϕ .

Les équations de Fick sont utilisées dans divers domaines scientifiques : en chimie, en sciences des matériaux, en biologie, etc. Elles sont utilisées pour modéliser des processus se produisant dans des milieux.

I.1.3 Régimes de diffusion

Il existe deux régimes de diffusion: le régime permanent (stationnaire) et le non permanent. La figure montre la variation de la concentration dans les deux situations.

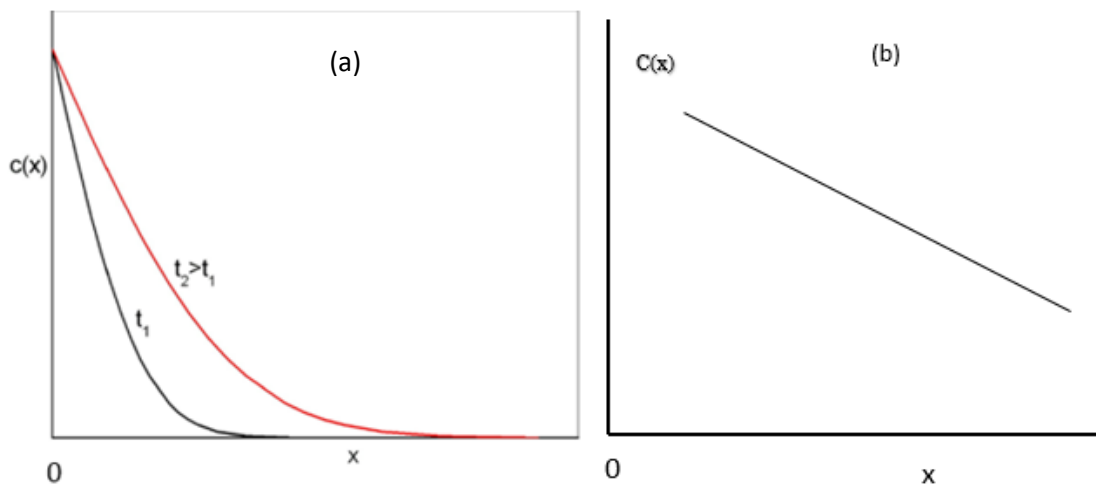


Figure I.3 : Variation de la concentration des atomes diffuseurs en régime non permanent (a) et permanent (b).

En (a), la concentration et le flux dépendent de x et de t . En (b), le flux est indépendant de x et par conséquent $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$.

I.1.2.3.a Régime permanent

En régime de diffusion permanent, le coefficient de diffusion D peut être déterminé par l'utilisation de la première équation de Fick.

Considérons le système suivant :

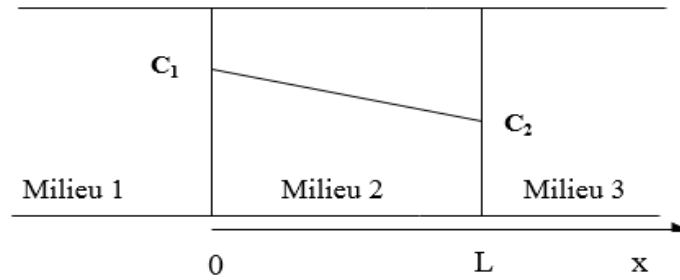


Figure I.4 : A l'intérieur du milieu 2 le flux de particules diffusantes, égale à $-D \frac{\partial c}{\partial x}$, est indépendant de x .

D'après la première équation de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{J}{D} \quad (\text{I. 31})$$

Comme J est indépendant de x , c est une fonction linéaire de x , de la forme :

$$c = -\frac{J}{D}x + b \quad (\text{I. 32})$$

Avec b une constante indépendante du temps car c l'est d'après la seconde équation de Fick.

En utilisant les conditions aux limites ($c = c_1$ pour $x = 0$, $c = c_2$ pour $x = d$), on tire le coefficient de diffusion D :

$$D = \frac{J}{c_1 - c_2} L \quad (\text{I. 33})$$

Ainsi, en mesurant le flux des particules entrant dans le milieu on détermine D .

I.1.2.3.b Régime non permanent

En régime de diffusion non permanent, la concentration $c(x, y, z, t)$ est solution de la seconde équation de Fick (Equation I.18). L'expression mathématique de cette solution ne peut être déterminée que pour D indépendant de c et donc de x, y et z . Cependant, l'équation (I.24) a

des solutions pour des conditions initiales et aux limites particulières. Considérons les cas suivants, pour une diffusion unidimensionnelle suivant l'axe x:

Cas 1: $c = 0$, à $t = 0$ et $x > 0$; $c = C_s$ à $t > 0$ et $x = 0$

Ces conditions correspondent à un échantillon semi infini dont la concentration C_s d'atomes diffuseurs à l'extrémité en $x = 0$ est constante. Ces conditions sont celles de la cémentation et la nitruration des métaux où la diffusion du carbone et de l'azote se produit à partir d'une atmosphère qui garde une concentration constante à la surface.

Dans ces conditions, la solution de l'équation de Fick a pour expression [18,20]:

$$c(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{I. 34})$$

Avec erfc une fonction appelée fonction erreur complémentaire.

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-z^2) dz \quad (\text{I. 35})$$

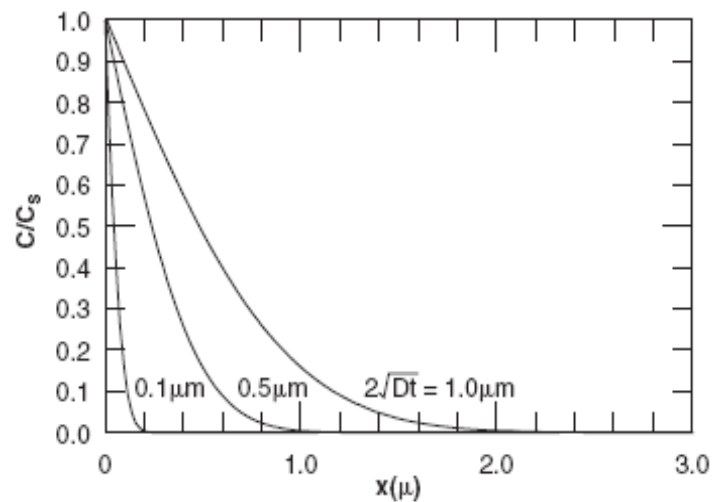


Figure I.5 : La variation de la concentration des atomes diffuseurs en fonction de x.

On peut vérifier que $c(x, t)$ satisfait aux conditions initiales données ci-dessus sachant que $\operatorname{erf}(0) = 0$ et $\operatorname{erf}(\infty) = 1$

Cas 2 : Dépôt d'une couche mince à la surface

Pour une couche mince d'une substance diffusante déposée à $t = 0$ à la surface d'un matériau très épais, la solution de l'équation de Fick est de la forme [18,20]:

$$c(x, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{I. 36})$$

q est le nombre de particules de substance déposée par unité de surface du matériau. La concentration à la surface, égale à $\frac{q}{\sqrt{\pi Dt}}$, décroît avec le temps de diffusion comme l'indique le profil de concentration montré sur la figure I.6.

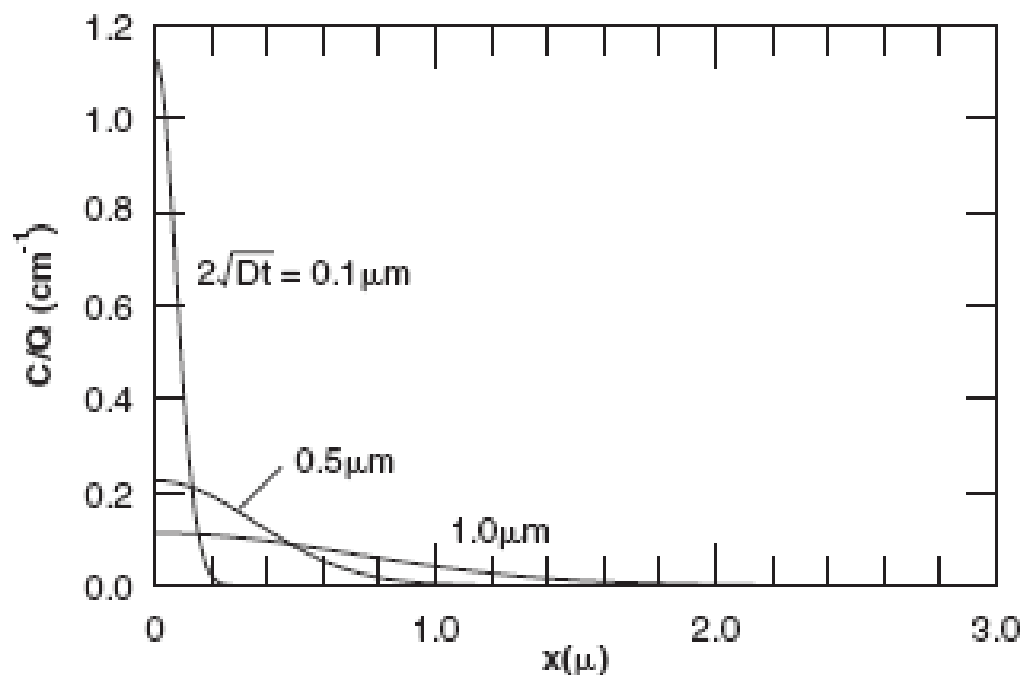


Figure I. 6 : Variation de la concentration des atomes diffuseurs en fonction de x .

I.1.3 Equation de Nernst- Einstein

D'après la loi de Fick, la diffusion d'une substance dans un milieu matériel est uniquement dû à un gradient de concentration de cette substance dans le milieu. Pour cela, elle est parfois incapable d'expliquer des flux atomiques qui sont dû à d'autres forces qui favorisent la diffusion. D'après la loi de Nernst-Einstein, la diffusion est dû à un gradient du potentiel

chimique et le flux atomique \vec{J} est relié au potentiel chimique μ de l'espèce diffusante par l'équation suivante :

$$\vec{J} = -\frac{cD}{kT} \overrightarrow{\text{grad}}\mu \quad (\text{I. 37})$$

où c , D , k et T sont respectivement la concentration des atomes diffuseurs, le coefficient de diffusion, la constante de Boltzmann et la température absolue du milieu.

Le flux J se déplaçant suivant la direction x est égal à:

$$J = -\frac{cD}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{I. 38})$$

Le potentiel chimique μ est relié à la concentration c des atomes comme suit:

$$\mu = kT \ln(\gamma c) \quad (\text{I. 39})$$

Avec γ le coefficient d'activité thermodynamique des atomes.

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = kT \frac{\partial}{\partial x} (\ln(\gamma c)) = kT \left(\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{I. 40})$$

D'où :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{cD}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (\text{I. 41})$$

Pour une solution infiniment diluée (solution idéale), $\gamma \approx 1$, et donc pour c très faible l'équation (I.41) tend vers l'équation suivante :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I. 42})$$

On retrouve la première équation de Fick et on conclut que le flux de diffusion donné par la première loi de Fick est approximatif.

I.1.4 Diffusion en régime forcé

S'il existent des forces extérieures s'exerçant sur les atomes de la substance diffusante, le flux atomique est modifié selon l'équation:

$$\vec{J} = -\frac{cD}{kT} \overrightarrow{\text{grad}} \mu + c\vec{v} \quad (\text{I. 43})$$

Où \vec{v} est la vitesse d'entraînement des particules due à une force extérieure totale \vec{F}_t ; elle est donnée par l'équation de Nernst-Einstein suivante :

$$\vec{v} = \frac{D}{kT} \vec{F}_t \quad (\text{I. 44})$$

Si la diffusion est unidirectionnelle, par exemple dans la direction des x, le flux est égal à :

$$J = -\frac{cD}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial x} + c\bar{v} \quad (\text{I. 45})$$

Où \bar{v} est la vitesse moyenne d'entraînement atomique dans la direction x associée à la force extérieure F agissant sur les sauts atomiques dans la direction x; elle est obéit à l'équation :

$$\bar{v} = \frac{DF}{kT} \quad (\text{I. 46})$$

Pour une solution idéale :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + c\bar{v} \quad (\text{I. 47})$$

Soit

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{cD}{kT} F \quad (\text{I. 48})$$

Cette équation est appelée équation de Fick généralisée.

L'équation (I.48) peut s'écrire sous la forme :

$$J = -D \left(1 - \frac{c}{kT} \frac{F}{\partial c / \partial x} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I. 49})$$

J est de la forme :

$$J = -D' \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I. 50})$$

Avec

$$D' = D \left(1 - \frac{c}{kT} \frac{F}{\partial c / \partial x} \right) \quad (\text{I. 51})$$

D' est le coefficient de diffusion sous l'action d'une force extérieure F . On a $D' = D$ en l'absence de force extérieure ($F=0$). L'équation montre que si la force extérieure est dirigée dans le sens contraire du gradient de concentration (dans le sens des x positifs, $F>0$), le coefficient de diffusion augmente.

Si la force est dû à un champ électrique \vec{E} , elle s'écrit :

$$F = qE \quad (\text{I. 52})$$

Où q est la charge électrique des atomes diffuseurs.

Si la force est dû à un gradient de température:

$$F = -\frac{\Delta H}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{I. 53})$$

Où H est l'enthalpie associée au phénomène de transport et T la température du milieu de diffusion.

Si la F dérive d'un gradient de potentiel chimique:

$$F = -kT \frac{\partial}{\partial x} \ln \gamma \quad (\text{I. 54})$$

I.1.5 Coefficient de diffusion

En général, les coefficients de diffusion déterminés expérimentalement obéissent à la loi d'Arrhenius suivante :

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (\text{I. 55})$$

Où Q , R , et T sont respectivement l'énergie d'activation de la diffusion (en joule.mole⁻¹, la constante des gaz parfaits (=8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) et la température absolue de diffusion (en °K); D_0 est une constante indépendante de la température.

Dans un cristal cubique de paramètre de maille a , le coefficient de diffusion D des atomes est donné par l'équation suivante [17]:

$$D = a^2 \vartheta e^{-\Delta G/kT} \quad (I. 56)$$

Où ϑ , ΔG et $k T$ sont respectivement la fréquence de vibration des atomes qui diffusent, la variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ou de l'énergie libre de Gibbs), en joule, associée à la diffusion, la constante de Boltzmann (1,38 10⁻²³ J.K⁻¹) et la température absolue.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I. 57)$$

Où ΔH et ΔS les variations de l'enthalpie H et de l'entropie S du cristal respectivement.

Si le mécanisme de diffusion est le mécanisme interstitiel:

$$\Delta G = \Delta H_{mi} - T\Delta S_{mi} \quad (I. 58)$$

Où ΔH_{mi} est la variation de l'enthalpie de migration (énergie nécessaire pour qu'un atome puisse passer d'un site à un site voisin), et ΔS_{mi} la variation d'entropie de migration. Si le mécanisme de diffusion est le mécanisme lacunaire:

$$\Delta G = (\Delta H_{fl} + \Delta H_{ml}) - T(\Delta S_{fl} + \Delta S_{ml}) \quad (I. 59)$$

où ΔH_{fl} , ΔH_{ml} , ΔS_{fl} , ΔS_{ml} sont les variations d'enthalpie de formation et de migration des lacunes et les variations des entropies de formation et de migration des lacunes respectivement.

D est généralement écrit sous la forme:

$$D = D_0 e^{-E_a/kT} \quad (I. 60)$$

Où E_a est appelée l'énergie d'activation pour la diffusion, avec :

$$D_0 = a^2 \vartheta e^{\frac{\Delta S_{mi}}{k}} \quad \text{et} \quad E_a = \Delta H_{mi} \quad \text{pour une diffusion interstitielle.}$$

$$D_0 = a^2 \vartheta e^{\frac{\Delta S_{fl} + \Delta S_{ml}}{k}} \quad \text{et} \quad E_a = \Delta H_{fl} + \Delta H_{ml} \quad \text{pour une diffusion lacunaire.}$$

I.1.6 Effet de la pression sur le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion dans un milieu s'écrit :

$$D = a^2 \vartheta e^{-\Delta G/kT} \quad (I.61)$$

Où ΔG est l'enthalpie libre du système qui est égal à :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta u + p\Delta V - T\Delta S \quad (I.62)$$

Où u est l'énergie interne du système.

A une pression p , le coefficient de diffusion est égal à D :

$$D = a^2 \vartheta e^{-\frac{\Delta u - T\Delta S + p\Delta V}{kT}} \quad (I.63)$$

Et à une pression p_0 , il est égal à D_0 :

$$D_0 = a_0^2 \vartheta_0 e^{-\frac{\Delta u - T\Delta S + p_0\Delta V}{kT}} \quad (I.64)$$

D'où :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{a^2 \vartheta}{a_0^2 \vartheta_0} e^{-\frac{(p-p_0)\Delta V}{kT}} \quad (I.65)$$

et donc :

$$D = D_0 \frac{a^2 \vartheta}{a_0^2 \vartheta_0} e^{-\frac{\Delta P \Delta V}{kT}} \quad (I.66)$$

$$\text{Où} \quad \Delta P = p - p_0 \quad (I.67)$$

En général, le coefficient de diffusion diminue lorsque la pression augmente [17].

I.2. Formation de phases par réactions à l'état solide

I.2.1 Germination

Lorsque deux métaux sont mis en contact, il y a souvent formation de phases intermétalliques à l'interface des métaux à la suite de réactions chimiques entre les éléments. La formation d'une nouvelle phase commence par la création (germination ou nucléation) d'un germe (nucléon) de la nouvelle phase. Ce germe croît et donne la nouvelle phase ou disparaît. La variation de l'énergie d'un cristal est donnée par la variation de l'énergie libre de Gibbs, généralement notée G , du matériau. La variation de G due à la formation d'un germe sphérique de rayon r d'une nouvelle phase dans un cristal est égale à [21]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + \frac{4}{3}\pi r^2 \Delta G_S + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{I. 68})$$

Où ΔG_V , ΔG_S et γ sont respectivement la variation de l'énergie libre volumique, la variation de l'énergie libre volumique due aux contraintes et la variation de l'énergie libre par unité de surface d'interface.

L'évolution de ΔG en fonction du rayon r du germe est montrée sur la figure I.7 :

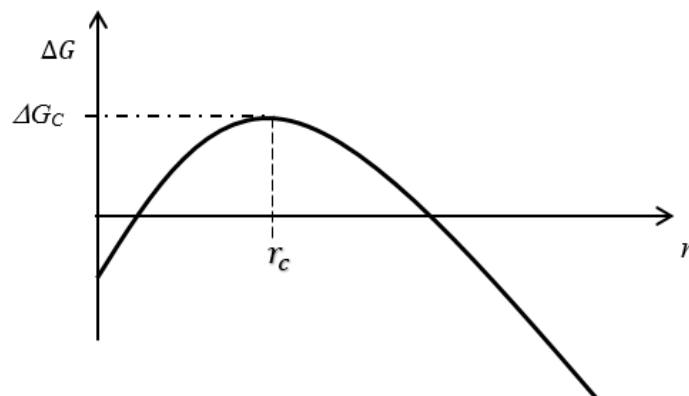


Figure I.7 : Variation de ΔG en fonction du rayon du germe.

Cette figure montre que :

Pour un germe de rayon $r < r_c$, une augmentation de son rayon entraîne une augmentation de ΔG et donc de l'énergie libre du système. Le nucléon n'est pas stable et se dissout après son apparition, ce qui diminue l'énergie libre du système.

Pour un germe de rayon $r > r_c$, une augmentation de son rayon entraîne une diminution de ΔG et donc de l'énergie libre du système. Le nucléon est stable et peut croître, ce qui diminue l'énergie libre du système. L'augmentation maximale de l'énergie libre d'un système dû à la formation d'un germe est ΔG_c . Elle représente l'énergie minimale à fournir au système pour que le germe formé puisse croître et donner naissance à la nouvelle phase. La valeur du rayon du germe correspondant est égale à r_c , appelée rayon critique.

La valeur de r_c est donnée par l'équation :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (I. 69)$$

On obtient :

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_V - \Delta G_S} \quad (I. 70)$$

En remplaçant l'expression de r_c dans l'équation de ΔG , on peut déduire l'énergie libre critique :

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^2}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad (I. 71)$$

1.2.2 Formation des phases intermétalliques

Considérons un couple de diffusion binaire A/B dans lequel une phase intermétallique A_pB_q a formé après un certain temps de diffusion t .

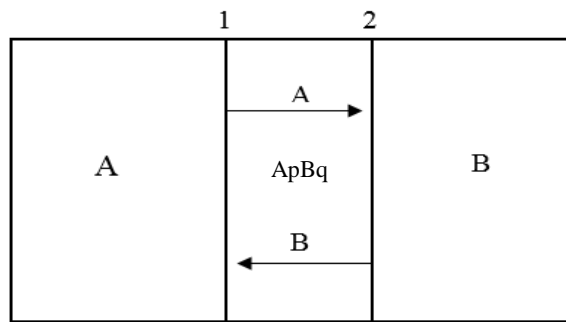


Figure I.8 : Représentation schématique d'un couple de diffusion A/B après un certain temps de diffusion.

La formation de la phase intermétallique $ApBq$ se produit après diffusion de B dans A ou de A dans B ou après diffusions simultanées des deux espèces. Une fois que les concentrations des solutions solides de A dans B et de B dans A aient atteint certaines valeurs, il y a germination et croissance de la phase. Celles-ci sont généralement inférieures aux concentrations limites de A dans B et de B dans A. La concentration maximale, C_A , à laquelle le réseau d'une solution solide AB devient instable est donnée approximativement par [22]:

$$C_A = 2 \lambda V_B (V_B - V_A) \quad (I.72)$$

λ est une constante entre 0.07 et 0.09 [23], V_A et V_B sont les volumes atomique de A et B.

De nombreux travaux scientifiques ont été effectués sur différents couples de diffusion métalliques pour l'étude de la diffusion réactive entre les matériaux [1-5] et divers modèles théoriques ont été proposées pour décrire la formation et la croissance des phases intermétalliques dans les couples binaires [24-30]. Nous décrivons ci-dessous les modèles de Kidson [24] et Dybkov [25-27].

A - Model de Kidson

Soit un couple de diffusion α/γ dans lequel a formé, après un certain temps de recuit, la phase β suite à l'inter diffusion dans le couple.

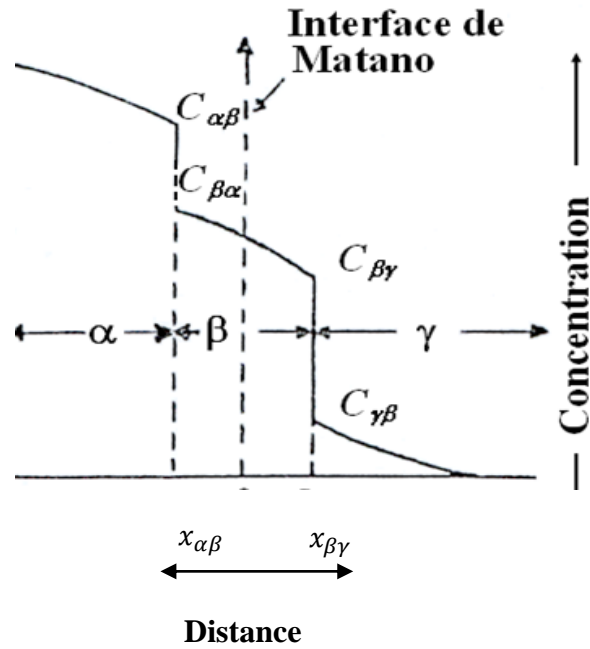


Figure I.9 : Représentation schématique d'un couple de diffusion α/γ (24).

C_{ij} est la concentration dans la phase i à l'interface i/j .

Dans ce modèle, les déplacements des interfaces sont calculés en utilisant la première loi de Fick avec l'hypothèse que les concentrations aux interfaces sont constantes. Ils sont calculés comme suit:

$$\frac{dx_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha}}{(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})} \quad (I.73)$$

Où $J_{\alpha\beta}$ est le flux d'atomes provenant de la phase α et $J_{\beta\alpha}$ est celui provenant de la phase β .

D'où :

$$\frac{dx_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left[\left(-D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\alpha\beta} - \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\beta\alpha} \right] \quad (I.74)$$

Soit $\lambda = x/\sqrt{t}$

$$\frac{\partial C}{\partial \lambda} = \frac{\partial C}{\partial x} \sqrt{t} \quad (I.75)$$

Ainsi :

$$\frac{dx_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (I.76)$$

$$\text{Où } K = \sqrt{t} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I.77)$$

Après intégration de l'équation (I.76), on a :

$$x_{\alpha\beta} = 2 \frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \sqrt{t} \quad (I.78)$$

De la même manière que précédemment, le déplacement de l'interface β/γ d'abscisse $x_{\beta\gamma}$ est obtenu :

$$x_{\beta\gamma} = 2 \frac{(DK)_{\beta\gamma} - (DK)_{\gamma\beta}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \sqrt{t} \quad (I.79)$$

L'épaisseur d de la couche est donnée par [24]:

$$d = x_{\beta\gamma} - x_{\alpha\beta} \quad (I.80)$$

D'où :

$$d = 2 \left(\frac{(DK)_{\beta\gamma} - (DK)_{\gamma\beta}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} - \frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right) \sqrt{t} \quad (I.81)$$

D'après ce modèle, les épaisseurs des couches dans un couple de diffusion suivent la loi parabolique avec le temps de diffusion.

Le problème des systèmes multi phases (les systèmes avec plus d'une couche) a également traité par Kidson et le déplacement d'une interface j est donné [24] par l'équation :

$$x_{j-1,j} = 2 \frac{(DK)_{jj-1} - (DK)_{j-1,j}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \sqrt{t} \quad (I.82)$$

Avec $D_{j-1,j}$ le coefficient de diffusion pris aux limites de solubilité $C_{j-1,j}$ et $K_{j-1,j} =$

$$\sqrt{t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{j-1,j}$$

B -Modèle de V. Dybkov

La croissance des phases intermétalliques dans des couples binaires a été traité par Dybkov en tenant compte du temps de réactions chimiques des atomes aux interfaces et du temps de leurs diffusions à travers les couches. Des équations des épaisseurs des phases en fonction du temps de diffusion ont été obtenues par l'utilisation de la première loi de Fick avec l'hypothèse que les concentrations atomiques aux interfaces sont constantes.

Soit un couple binaire A/B dans lequel a formé par interdiffusion une phase intermétallique A_nB_m .

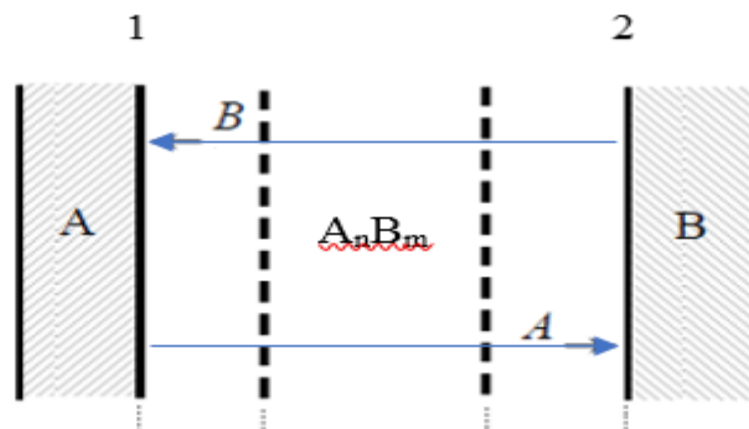


Figure I.10: Représentation schématique d'un couple de diffusion A/B après interdiffusion.

Par diffusion, les atomes A et B se déplacent à travers la couche A_nB_m du métal A vers le métal B et du métal B vers le métal A, respectivement comme le montre la figure I.10.

A l'interface 1, les atomes B réagissent avec les atomes du métal A et forment la phase A_nB_m selon l'équation :

$$nA_{\text{suf}} + mB_{\text{dif}} = A_nB_m \quad (\text{I.83})$$

A l'interface 2, les atomes A réagissent avec les atomes du métal B et forment la phase A_nB_m selon l'équation :

$$mB_{\text{srf}} + nA_{\text{dif}} = A_nB_m \quad (\text{I.84})$$

A la suite de ces réactions, l'épaisseur de la couche A_nB_m augmente.

Si les atomes B arrivant par diffusion à l'interface 1 ne réagissent pas tous avec les atomes du métal A, le taux de croissance de la couche est écrit comme suit [25]:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{react}} = K_{0B1} \quad (\text{I. 85})$$

Où x est l'épaisseur de A_nB_m , t le temps de diffusion et K_{0B1} une constante indicative de la capacité de réaction de la surface du métal A avec les atomes B. La croissance de la couche est dite contrôlée par réaction.

Si tous les atomes B qui arrivent par diffusion à l'interface 1 réagissent avec les atomes du métal A, le taux de croissance de la couche est écrite comme suit [25]:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{dif}} = \frac{J_B}{C_{B1}} \quad (\text{I. 86})$$

où J_B et C_{B1} sont respectivement le flux et la concentration des atomes B dans A_nB_m à l'interface 1.

L'équation (I.85) repose sur l'hypothèse que le transport des atomes dans les couches se produit par diffusion en volume. Cette hypothèse est généralement acceptée car il est largement admis que la diffusion réactive est principalement gouvernée par diffusion en volume [30-32].

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (\text{I. 87})$$

En supposant que la diffusion des atomes à l'intérieure de la phase A_nB_m est quasi-stationnaire,

la concentration des atomes diffuseurs à travers A_nB_m est linéaire et s'écrit [25]:

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} = - \frac{C_{B2} - C_{B1}}{x} \quad (\text{I. 88})$$

Avec C_{B2} et C_{B1} les concentrations des atomes B dans A_nB_m aux interfaces 2 et 1 respectivement.

On obtient :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{dif}} = \frac{K_{1B1}}{x} \quad (\text{I. 89})$$

Avec :

$$K_{1B1} = \frac{C_{B2} - C_{B1}}{C_{B1}} \quad (\text{I. 90})$$

L'équation générale du taux de croissance de la couche A_nB_m à l'interface 1 est donnée en sommant les inverses des équations [25-26]

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{1}{K_{0B1}} + \frac{x}{K_{1B1}}\right)^{-1} = \frac{K_{0B1}}{1 + K_{0B1} \frac{x}{K_{1B1}}} \quad (\text{I. 91})$$

Pour $x = 0$ à $t = 0$, l'intégrale de l'équation (I.90) donne :

$$t = \frac{x^2}{2K_{1B1}} + \frac{x}{K_{0B1}} \quad (\text{I. 92})$$

K_{0B1} et K_{1B1} sont des constantes alors que x est variable. Pour des valeurs de x très faibles, l'équation (1.90) tend vers :

$$\frac{dx}{dt} = K_{0B1} \quad (\text{I. 93})$$

Si $x = 0$ à $t = 0$, on obtient :

$$x = K_{0B1}t \quad (\text{I. 94})$$

Dans ces conditions, la croissance de la couche est contrôlée par réaction et linéaire.

Pour des valeurs de x relativement grandes, l'équation (I.91) tend vers :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{0B1}}{K_{0B1} \frac{x}{K_{1B1}}} = \frac{K_{1B1}}{x} \quad (\text{I. 95})$$

Ce qui donne, après intégration, l'équation suivante :

$$x^2 = 2K_{1B1}t + c \quad (\text{I. 96})$$

Où c est une constante d'intégration.

Dans ces conditions, la croissance de la couche obéit à la loi parabolique et contrôlée par diffusion.

Si les réactions aux interfaces 1 et 2 se produisent simultanément, le taux de croissance de la couche s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{0B1}}{1 + K_{0B1}x/K_{1B1}} + \frac{K_{0A2}}{1 + K_{0A2}x/K_{1A2}} \quad (\text{I. 97})$$

Durant le régime contrôlé par réaction, $x(t)$ est donné par :

$$x(t) = (K_{0B1} + K_{0A2})t \quad (\text{I. 98})$$

Et durant le régime contrôlé par diffusion, $x(t)$ est donnée par :

$$x^2 = 2(K_{1B1} + K_{1A2})t + C \quad (\text{I. 99})$$

Où C est une constante.

Des modèles de formation de multicouches dans les couples binaires ont aussi été proposés par Dybkov [25-26]. Dans la plupart des couples, seulement une ou deux couches se forment quel que soit le nombre de phases prévues par le diagramme d'équilibre des phases des éléments du couple. Si le coefficient de diffusion de l'un des deux composants prévaut dans tous les composés d'un système binaire, une couche se forme dans le couple. Si les coefficients de diffusion des deux éléments dans les composés sont comparables, deux couches se forment [33].

CHAPITRE II

CHAPITRE II : TRAVAIL EXPERIMENTAL

Nous rapportons dans ce chapitre le travail expérimental effectué lors de la préparation de cette thèse : préparation de couples Cu/Zn, traitement thermique des couples, observation microscopique et caractérisation de la zone de diffusion entre les différents matériaux.

II.1 Les matériaux utilisés :

Les matériaux utilisés dans ce travail étaient du cuivre et du Zinc de pureté 99,99 at.% et 99,95 at.% respectivement, fournis par Goodfellow cambridge. Les échantillons de cuivre étaient des disques de 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Ceux de zinc étaient des pièces de quelques mm d'épaisseur obtenus après découpage de barreaux de zinc rectangulaires et de largeurs 1 cm environ.

II-2 Polissage des matériaux.

La diffusion réactive entre deux matériaux, entraînant la formation d'une ou plusieurs couches de phases intermétalliques entre les deux matériaux, se produit si le contact physique entre les matériaux est intime. Pour obtenir un tel contact entre les pièces de cuivre et de zinc, les faces des métaux ont été mécaniquement polies. Le polissage garantit non seulement d'avoir une surface lisse et plate mais aussi la suppression de la

couche externe des matériaux qui peut être contaminée. Les différentes étapes de polissage comportent le polissage d'ébauche, le polissage fin et la finition.

II.2.1 Polissage d'ébauche

Afin d'éliminer la couche extérieure probablement contaminée des matériaux, nous avons utilisé du papier abrasif de grades 600, 800, 1000 et 1200 correspondant respectivement au nombre de grains par unité de surface de papier. Durant le polissage l'échantillon est lavé dans un bac à ultrasons rempli d'eau et observé au microscope optique pour voir l'effet du polissage. Le lavage aux ultrasons est destiné à enlever les particules de métal arrachées par les papiers abrasifs qui se sont encastrées dans les matériaux.

II.2.2 Polissage fin

Parce que des rayures sur les surfaces des échantillons, dus aux papiers abrasifs utilisés lors de l'étape précédente, persiste, il a été nécessaire de faire un polissage fin en utilisant des papiers abrasifs de grades supérieures (2400 et 4000) . Comme dans l'étape précédente, l'échantillon est lavé plusieurs fois dans un bac à ultrasons rempli d'eau au cours du polissage.

II.2.3 Finissage

Le but de cette étape est d'éliminer totalement les rayures causées aux surfaces des métaux par les papiers abrasifs utilisés précédemment afin d'obtenir des surfaces semblables à des miroirs. Pour cela nous avons effectué un polissage de finition en utilisant des pâtes diamantées. Une pâte diamantée est constituée de grains de diamant de dimensions micrométriques. Des pâtes diamantées de taille de grains allant de 3 μm à 0,5 μm ont été utilisées successivement. Avant l'utilisation d'une pâte diamantée de grade supérieure, l'échantillon est lavé aux ultrasons dans un bac rempli d'eau, pendant plusieurs minutes.

II.2.4 Nettoyage à l'acétone et séchage

Après polissage, l'échantillon est lavé aux ultrasons dans un bac rempli d'acétone pendant plusieurs minutes. Ensuite il est séché à l'air à l'aide d'un séchoir.

II.3 Fabrication de couples de diffusion

L'étude du phénomène d'inter diffusion dans un couple de matériaux quelconque nécessite un pré-soudage préalable des éléments du couple. Il existe différentes techniques de pré-soudage.

II.3.1 Le soudage par co-laminage

Le procédé consiste, suite à la préparation des surfaces en contact, à laminier conjointement deux tôles, ce qui les soude (Fig.II.1).

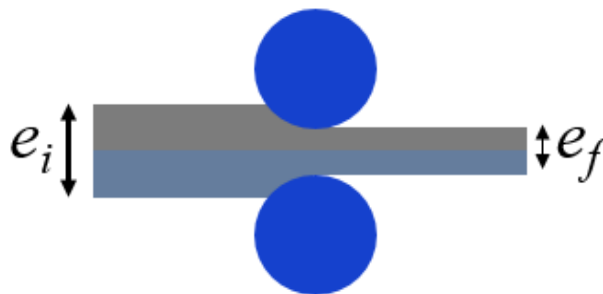


Figure II.1 : Schéma du co-laminage [2]

II.3.2 Le soudage par diffusion

Dans sa forme la plus simple, le collage par diffusion consiste à maintenir des composants pré-usinés sous une charge à une température élevée dans une atmosphère protectrice. Les charges utilisées sont généralement inférieures à celles qui provoqueraient une macro déformation du ou des matériaux parents et des températures de 0,5 à 0,8 T_m (où T_m = point de fusion en Kelvin) sont utilisées. Les temps de chauffage peuvent s'étendre jusqu'à 60 minutes et au-delà, mais cela dépend des matériaux à coller, des propriétés des

jointes requises et des autres paramètres de liaison. Bien que la majorité des opérations de collage soient réalisées sous vide ou sous atmosphère de gaz inerte, certaines liaisons ont été réalisées à l'air libre. Pour former une liaison par diffusion, il est nécessaire que les deux surfaces métalliques entrent en contact atomique et donc doivent être non polluées et parfaitement polies. Différents modèles ont été développés pour permettre de comprendre les mécanismes impliqués dans la formation d'une liaison. Premièrement, la charge appliquée provoque une déformation des aspérités de surface réduisant les vides interfaciaux. La liaison continue ensuite par des processus contrôlés par diffusion, comme la diffusion dans les joints de grains, et le fluage. Le collage en phase solide s'effectue principalement sous vide ou dans une autre atmosphère protectrice, la chaleur étant appliquée par chauffage radiant, par induction, par résistance directe ou indirecte. La pression peut être appliquée uni-axialement ou iso-statiquement. Dans le premier cas, une faible pression (3-10 MPa) est utilisée pour empêcher la macro déformation des pièces (c'est-à-dire pas plus de quelques pour cent). Cette forme de procédé nécessite donc un bon état de surface pour les surfaces de contact car la contribution à la liaison fournie par l'élasticité plastique est limitée.

II.3.3. Pré-soudage par électrolyse

Pour certains systèmes métalliques, différentes techniques de placage électrolytique et auto catalytique peuvent être utilisées pour fabriquer des couples bimétalliques. La seconde moitié du couple est formée en plaquant le deuxième matériau sur le substrat. L'évaporation thermique, l'évaporation par faisceau d'électrons ou l'évaporation laser peuvent également être utilisées pour déposer la deuxième couche de composants sur un substrat.

II.3.4 Méthode de pré-soudage utilisé

Pour effectuer le pré-soudage des couples de diffusion Cu/Zn, un dispositif en bronze, que nous avons conçu et montré sur la figure II.2, a été utilisé. A l'aide de ce dispositif, les faces des éléments du couple, préalablement bien polies, sont fortement pressés l'une contre l'autre par serrage de la vis.

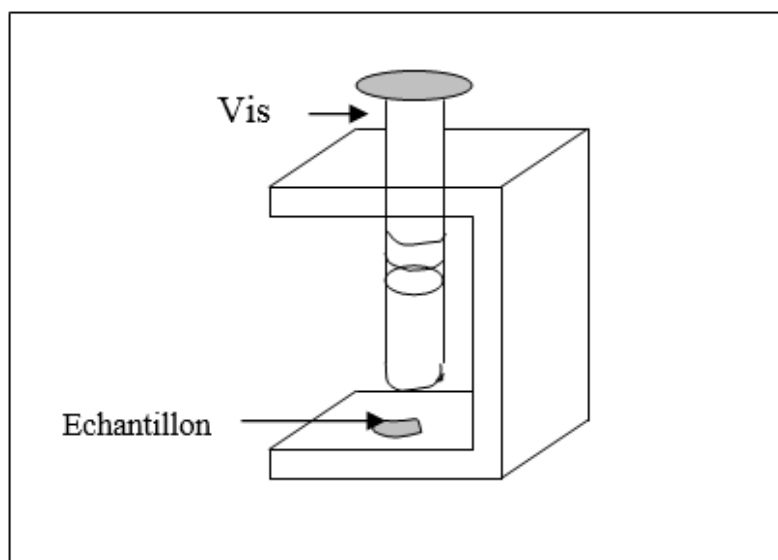


Figure II-2 : Dispositif en bronze conçu pour la préparation des couples Cu/Zn

Sans tarder, pour éviter toute pollution, l'ensemble (dispositif + échantillon) est introduit dans un tube en quartz relié à une pompe primaire comme le montre la figure II.3. Lorsque le vide dans le tube atteint $4 \cdot 10^{-3}$ torr ($5 \cdot 10^{-6}$ atm.) (la limite que nous obtenons avec notre installation), celui-ci est introduit dans un four tubulaire chauffé à la température voulue (250 ° C) et y maintenu pendant une heure et demie. Après cela, le couple de diffusion est laissé refroidir sous vide, dans le tube hors four, jusqu'à la température ambiante. Ensuite, le couple est retiré du tube et extrait du système de serrage.

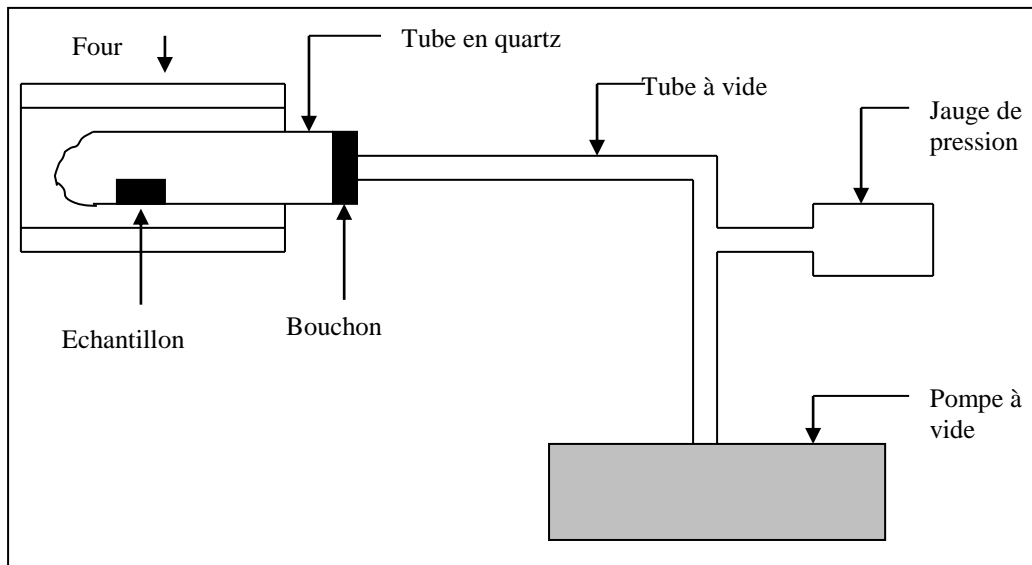


Figure II.3: Montage expérimental pour fabrication de Cu/Zn

II.4 *Traitement de diffusion*

Pour déterminer la variation en fonction du temps de la microstructure de la zone interfaciale dans Cu/Zn, plusieurs échantillons ont été fabriqués comme décrits précédemment et recuits à 250 °C. Le recuit a été effectué sous atmosphère inerte (d'Argon) à la pression atmosphérique grâce au montage montré sur la figure II.4. Après chaque temps de recuit, le système est sorti du four et laissé refroidir à l'air à la température ambiante. Pendant le temps de refroidissement du tube, le couple y est maintenu sous Argon. Lorsque la température du tube atteint celle de la salle, le couple est retiré du tube et sectionné pour observation et caractérisation dans un MEB de la zone interfaciale.

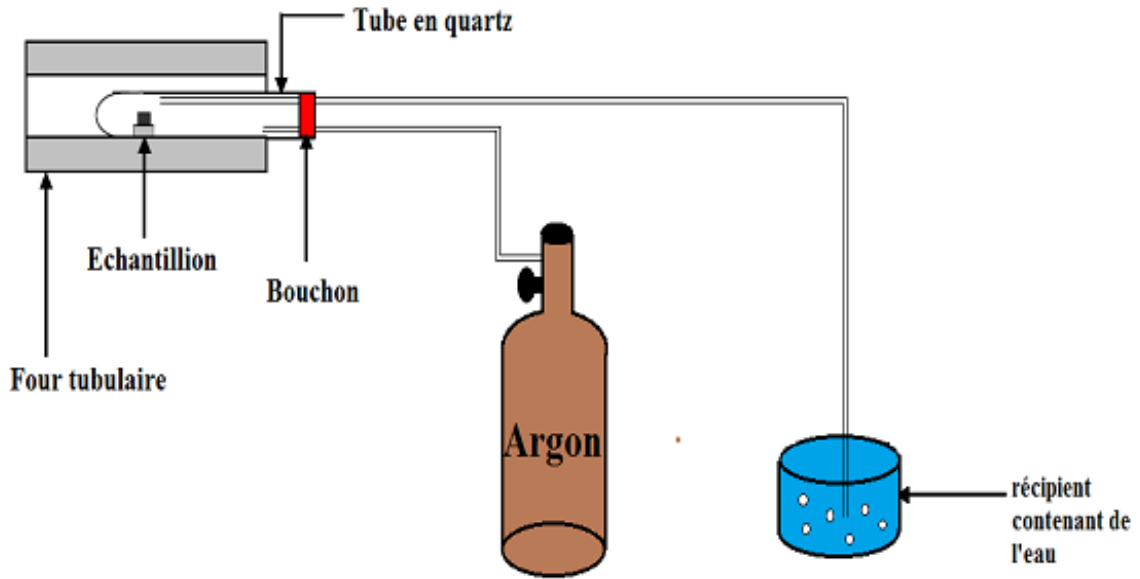


Figure II.4: Montage pour recuit des couples.

II.4- Préparation métallographique des sections.

Pour identifier la microstructure de la zone interfaciale de Cu/Zn et déterminer les composés chimiques qui forment à l'interface entre Cu et Zn, des couples Cu/Zn de ont été sectionnés perpendiculairement à l'interface. Les coupes ont été effectuées à l'aide d'une scie à fil diamanté (marque Well). Les surfaces des sections transversales ont subi un polissage mécanique, comme décrit ci-dessus. Le processus de polissage a été effectué avec soin. Une légère pression a été appliquée sur les surfaces des échantillons pour éviter tout dommage de la zone d'intérêt et l'échantillon a été abondamment lavé pendant le polissage pour réduire les débris du matériau à polir. Pour la même raison, l'échantillon a été poli dans la direction parallèle à l'interface. Après polissage, les échantillons ont été examinés dans un microscope électronique à balayage muni de détecteurs d'électrons (électrons secondaires et rétrodiffusés) et d'un spectromètre à dispersion d'énergie ou energy dispersive spectrometer en anglais servant à la détermination de compositions chimiques.

II.6 Techniques d'observation et d'analyse

II.6.1 Le microscope optique

Le microscope optique a été utilisé pour les observations des surfaces des échantillons lors des opérations de polissage. Les surfaces des pièces de zinc et de cuivre doivent être bien polies afin d'obtenir un bon pré-soudage. Les surfaces des sections transversales le doivent également car la qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend beaucoup de la qualité de la surface de l'échantillon. De plus un mauvais état de surface affecte les résultats d'analyses chimiques obtenues en MEB. Le microscope nous permettait de vérifier sur place la qualité des surfaces des échantillons avant leurs observations dans un MEB.

II-6-2 Le Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un équipement très utile dans beaucoup de domaines pour des études de morphologie et d'analyses chimiques. Il permet de créer des images agrandies d'un objet afin que l'œil puisse voir des détails de cet objet qui sont trop petits pour être observés ni au microscope optique ni à l'œil nu.

II.6.2.1 Schéma d'un MEB

La figure II.5 suivante schématise un microscope électronique à balayage.

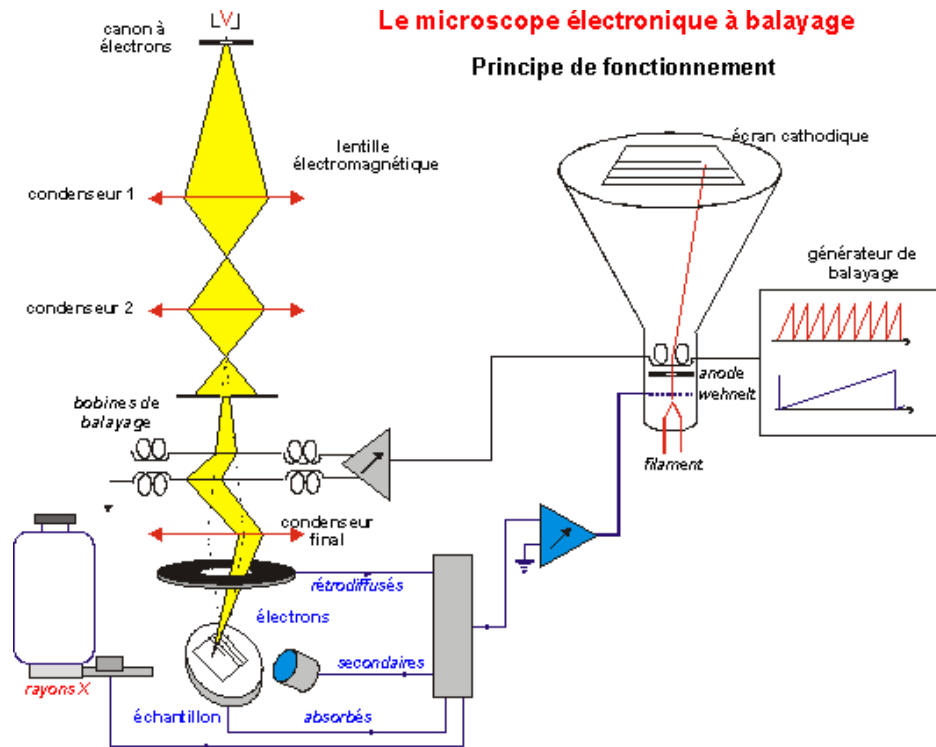


Figure II.5: Schéma d'un MEB

II.6.2.2 Principe de fonctionnement d'un MEB

Un faisceau d'électrons émis par une source d'électrons (le canon à électrons) balaye la surface de l'échantillon. Celui-ci émet des électrons (des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés) et des rayons X à la suite d'interactions des électrons du faisceau incident avec l'échantillon. Les électrons émis par l'échantillon sont détectés et utilisés pour former une image agrandie de l'échantillon sur un écran cathodique. L'analyse des rayons X émis par l'échantillon permet de connaître sa composition chimique.

II.6.2.3 Les composants d'un MEB

II.6.2.3.a Le canon à électrons

Le canon à électrons d'un MEB est un filament de tungstène qui chauffé à haute température produit par effet thermoélectronique les électrons du faisceau d'électrons incidents. Le "Wehnelt" focalise les électrons en un point ("cross over") (voir figure II.6), équivalent d'une source lumineuse ponctuelle. Pour obtenir une source plus ponctuelle et

plus brillante, le filament est souvent remplacé par un monocristal de LaB6 de forme pointue.

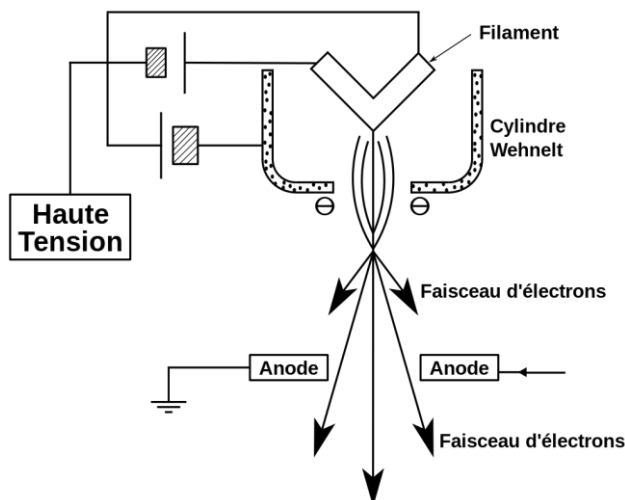


Figure II.6 : Schéma d'un canon à électrons d'un MEB

II.6.2.3.b Les lentilles de focalisation

Afin d'obtenir sur l'échantillon un faisceau d'électrons le plus fin et intense, un groupe de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs sont utilisées. La focalisation du faisceau sur la surface de l'échantillon à examiner est assurée par une lentille électromagnétique finale appelée objectif. En faisant varier le courant on peut varier la distance focale de celui-ci et par conséquent le point d'impact du faisceau sur la surface de l'échantillon. En variant la distance focale on varie le grossissement de l'appareil car on fait varier la surface de l'échantillon balayée. Afin d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur correspondante à la tension accélératrice V ou qui s'écartent trop par rapport à l'axe du système, un diaphragme est placé après l'objectif.

II.6.2.3.c Le système de balayage

Le système de balayage du microscope est constitué de bobines électromagnétiques. Ces bobines sont alimentées par une source électrique qui fait déplacer le faisceau incident sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles-mêmes selon la direction perpendiculaire y (figure II.7). La même source est appliquée à un

oscilloscope cathodique servant d'écran de visualisation de l'image. Ainsi chaque point de l'image correspond à un point de l'échantillon. Le grandissement obtenu est égal au rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran (figure II.7).

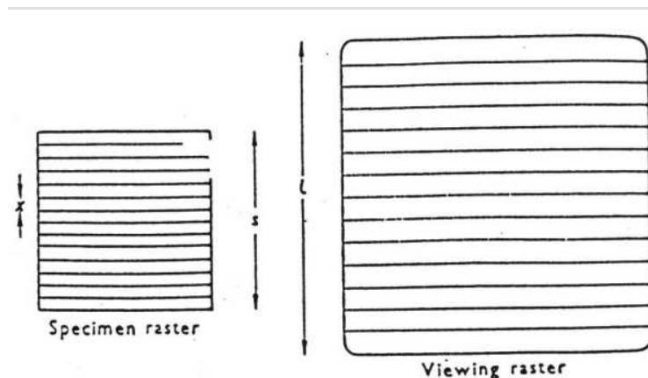
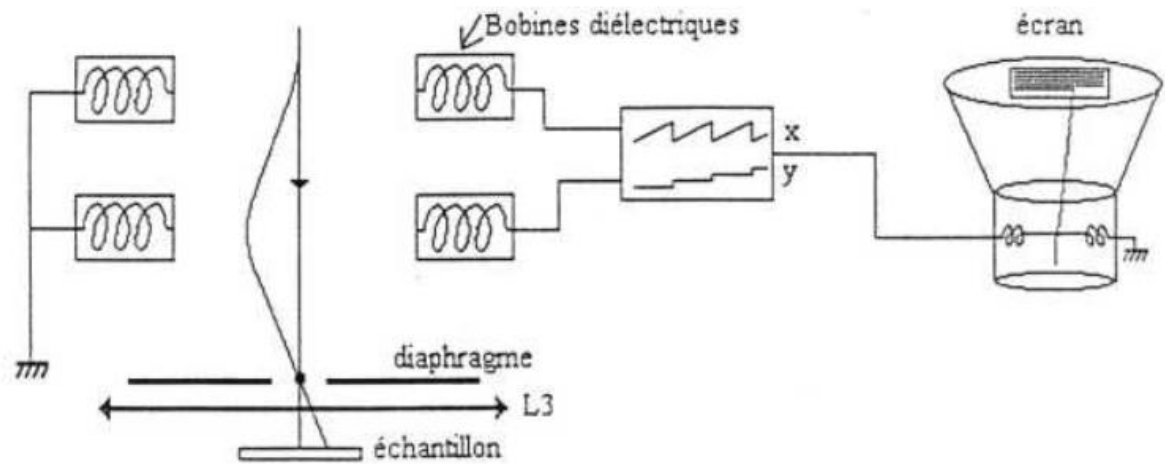


Figure II.7 : Système de balayage du MEB.

II.6.2.3.d Les détecteur d'électrons

Il existe deux types de détecteurs: les détecteurs d'électrons secondaires et les détecteurs d'électrons rétrodiffusés. Ils sont utilisés pour former les images d'échantillons. Les premiers sont utilisés pour mettre en évidence la morphologie et la topographie des échantillons. Les deuxièmes sont utilisés pour détecter les phases en révélant le contraste chimique. Un type de détecteur d'électrons secondaires est celui de Eberhart-Thornle.

II.6.2.3.e Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X sert à capter les photons émis par l'échantillon suite à l'interaction du faisceau d'électrons incidents avec la surface de l'échantillon. Chaque photon qui arrive dans le détecteur crée en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie du photon. Par un dispositif, on peut séparer les impulsions selon les énergies des photons. Chaque énergie est caractéristique d'un élément chimique. On obtient un spectre (spectre de rayon X) dont les pics correspondent aux éléments présents au point de l'échantillon sous le faisceau. Avec ce système on peut faire une analyse qualitative et une analyse quantitative. Pour une analyse quantitative, la méthode la plus fiable est l'utilisation des témoins. Si on veut déterminer la concentration C d'un élément A dans un échantillon, on utilise un témoin dans lequel la concentration de A, C(t) est connue. Si I est l'intensité du pic caractéristique de A dans l'échantillon et I(t) dans le témoin :

$$\frac{C}{C(t)} = K \frac{I}{I(t)}$$

Où K est une constante qui tient compte des effets du nombre atomique moyen de l'échantillon, de l'absorption et de la fluorescence (correction ZAF).

2.6.2.3 : La résolution d'un MEB

La résolution (ou pouvoir de résolution ou pouvoir séparateur) d'un MEB est un paramètre très important. C'est la distance minimale entre deux points de l'échantillon qui peuvent être distingués sur l'image. Le pouvoir de résolution théorique d'un microscope (optique ou électronique) est donné par la formule d'Abbé:

$$\delta = \frac{0,6\lambda}{n \sin\alpha}$$

avec λ la longueur d'onde dans l'espace entre l'objet et la lentille objectif, α le demi-angle d'illumination (coté objet), et n l'indice de réfraction du milieu objet. La longueur d'onde des électrons soumis à un potentiel V est donnée par :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

h est la constante de Planck, m la masse de l'électron et v sa vitesse. La relation entre la vitesse et l'énergie de l'électron s'écrit :

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV$$

d'où

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

$$\lambda(\text{\AA}) \sim \sqrt{\frac{150}{V(\text{volt})}}$$

Pour $V = 20$ kV, la longueur d'onde des électrons est égale à 0,008 nm ; pour $V = 100$ kV, elle est égale à 0,004 nm ; pour $V = 500$ kV elle est égale à 0,0017 nm (elle est plus petite que la distance entre atomes). Les lentilles utilisées, qui sont électrostatiques ou électromagnétiques, sont imparfaites. Pour limiter leurs aberrations, il faut utiliser de très petits angles d'ouverture ($\alpha \sim 0,01$ radian = 0,6 degré), ce qui a pour conséquence une grande profondeur de champ.

Pour $V = 100$ kV, le pouvoir séparateur théorique du microscope électronique est égale 0,23 nm et égale 0,1 nm = 1 A° pour $V = 500$ kV.

Théoriquement, avec une tension accélératrice $V = 100$ kV, on peut distinguer deux points de l'échantillon distants de 0,23 nm (2,3 A°) en utilisant un grandissement donné par l'équation :

$$G = \frac{\varepsilon}{\delta} = 86900$$

Où ε est le pouvoir séparateur de l'œil sur l'image ($\sim 0,2$ mm)

La plupart des microscopes électroniques à balayage sont limités à des grossissements de 100 000 ou moins. Mais il existe des microscopes à balayage qui peuvent atteindre des grossissements jusqu'à 500 000 (résolution = 0,4 nm) ou plus.

La résolution d'un MEB dépend non seulement des performances du microscope, mais également de l'objet observé, de la nature du signal recueilli et des moyens d'observation. Le contraste fixe le courant minimal et fixe donc la résolution maximale. La résolution maximale d'un MEB est égale au diamètre de la sonde. Elle peut atteindre des niveaux très élevés, parfois inférieur à 0,1 nm.

La figure II.8 montre des images d'échantillons prises par MEB avec haute résolution.

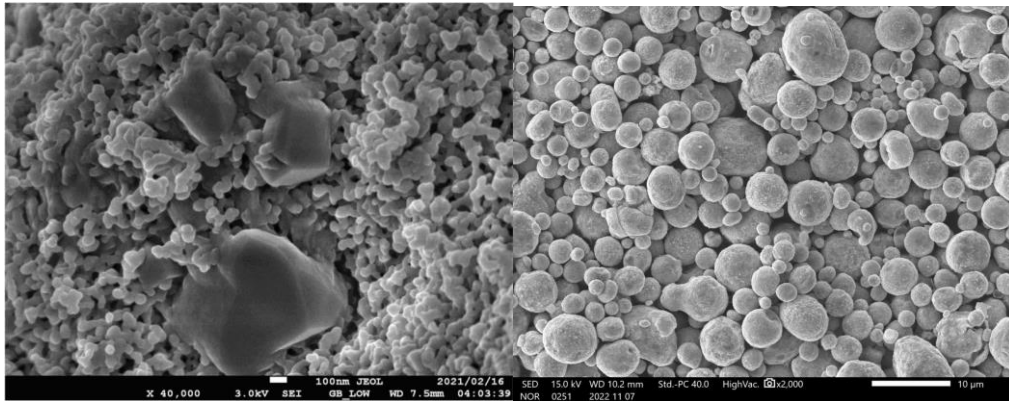


Figure II.8 : Images MEB d'échantillons (Research Gate)

CHAPITRE III

CHAPITRE III : INTERPRETATIONS DES RESULTATS

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus sur la diffusion réactive à 250°C dans le couple Cu/Zn et leurs interprétations. Il est subdivisé en quatre parties : la microstructure de la zone interfaciale du couple, la nature des produits de réactions, la cinétique de croissance des couches des produits de réactions, et la description de notre modèle de croissance des phases intermétalliques dans Cu/Zn.

III.1 Microstructure des couples Cu/Zn :

La figure III.1 montre la microstructure type révélée par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) de la zone de diffusion du couple Cu/Zn après recuit isotherme à 250°C.

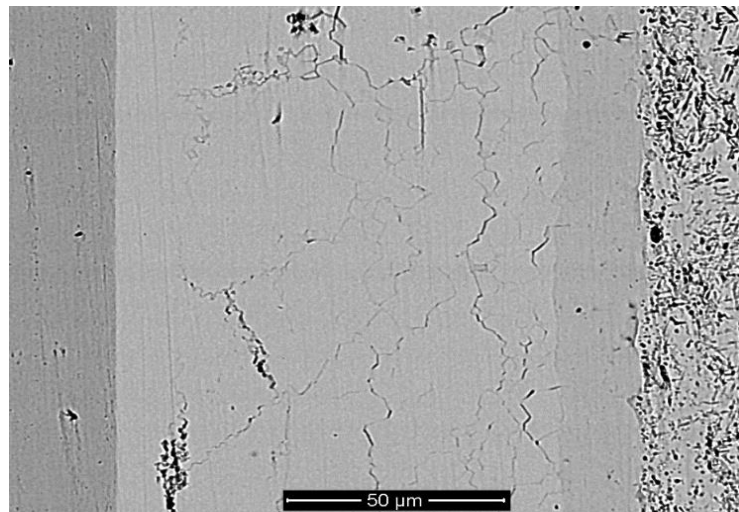


Figure III.1 : Image MEB, en mode BSE, de la zone de diffusion d'un couple Cu/Zn après 13 heures de recuit à 250°C.

Dans le mode électrons rétrodiffusés (BSE), le contraste de composition résultant de différences de numéros atomiques apparaît dans les images. Les zones d'éléments de nombres atomiques plus élevés apparaissent relativement plus brillantes que d'autres. En conséquence, les métaux de départ et les produits de réaction peuvent être facilement distingués. On peut voir l'existence de deux couches entre les métaux de départ. On peut noter que les bordures des couches sont pratiquement rectilignes.

III.2 Nature des produits de réactions

Pour identifier les produits de réactions, on a effectué des analyses chimiques par EDAX dans le MEB à différents points de la surface de chaque couche. D'après le diagramme de phase d'équilibre du système Cu-Zn [19], représenté sur la figure III.2, trois phases intermétalliques sont stables à la température étudiée (250°C): β' , γ et ε . La phase β' a une structure cubique centrée [20]. La phase γ a une structure cristalline complexe constituée de 52 atomes dans une cellule cubique, de formule Cu_5Zn_8 [21] et existe dans une large gamme de compositions autour de la composition stœchiométrique (61,5 at.% Zn) comme le montre la figure III.2. La phase ε a une structure hexagonale compacte, de formule CuZn_4 ([22], et est stable pour plusieurs compositions chimiques.

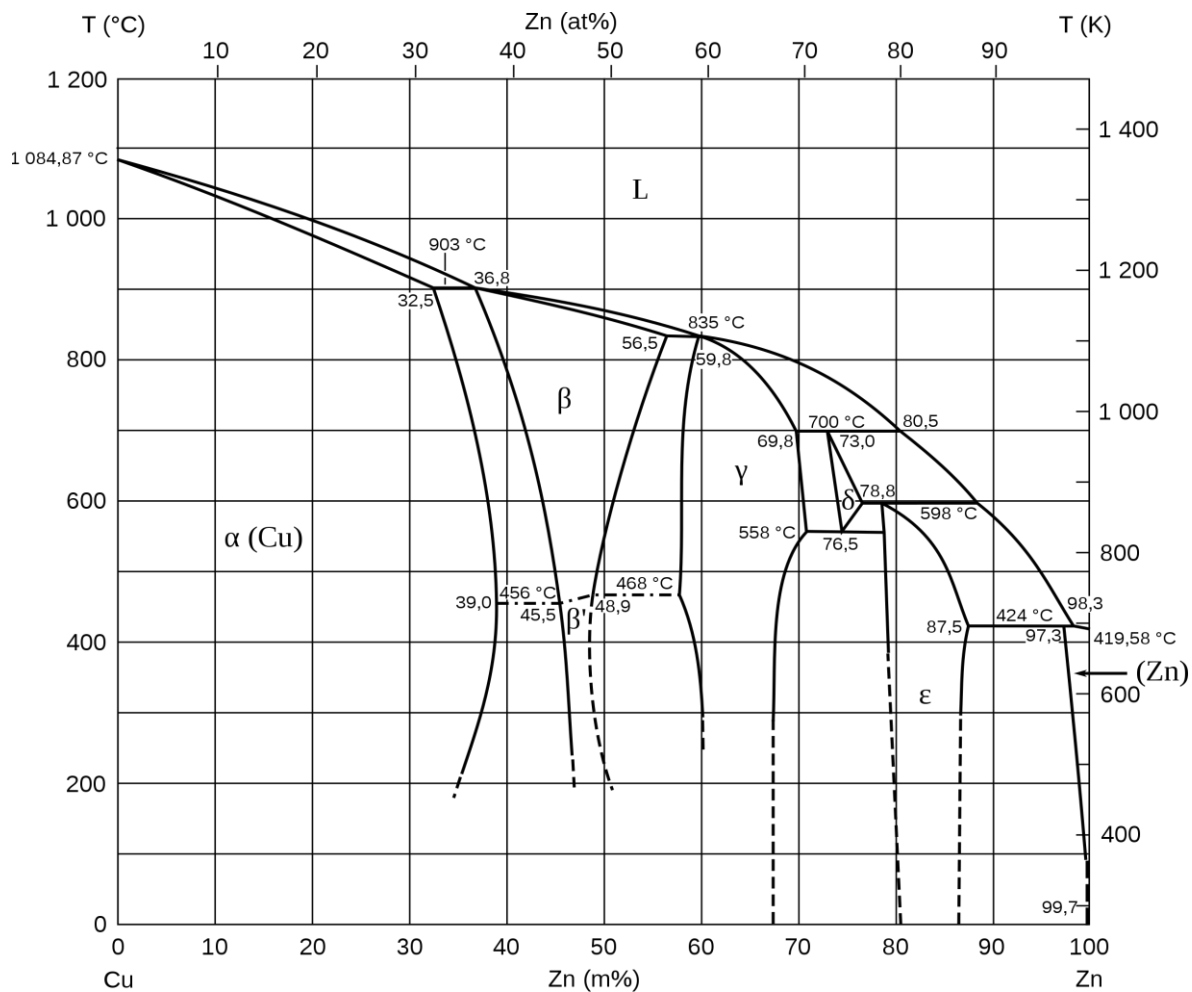


Figure III.2 : Diagramme d'équilibre des phases du système Cu-Zn [19]

La figure III.3 montre les profils de concentration des éléments Cu et Zn à travers la zone interfaciale du couple Cu/Zn obtenus par MEB. Elle met en évidence l'existence de quatre phases distinctes dans le couple.

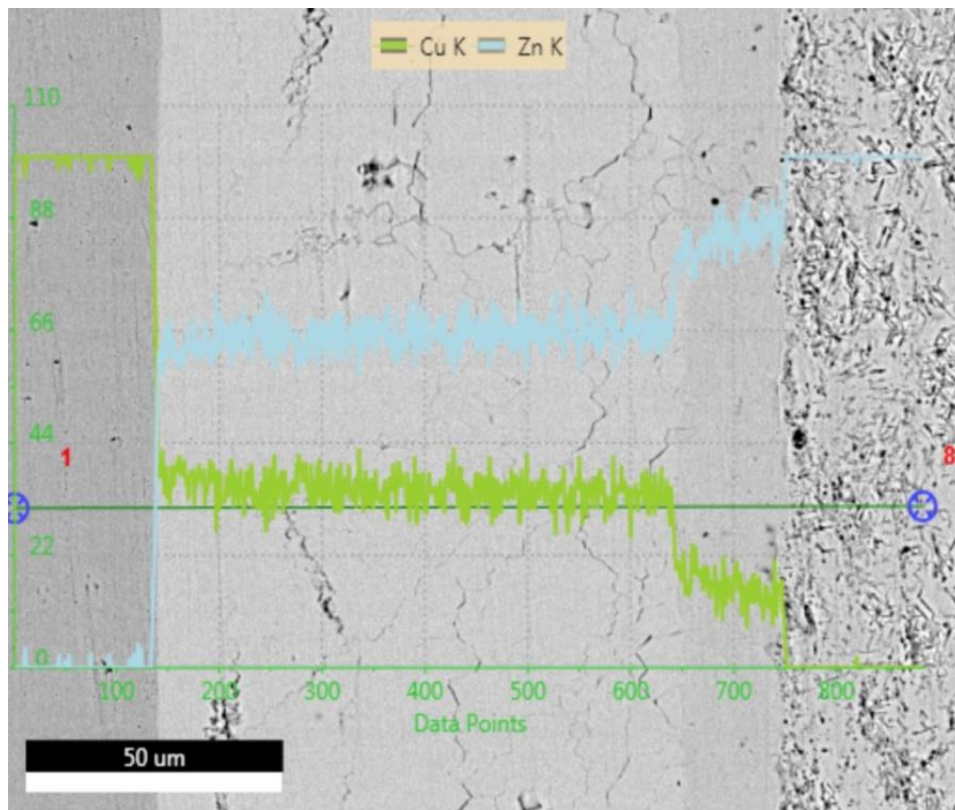
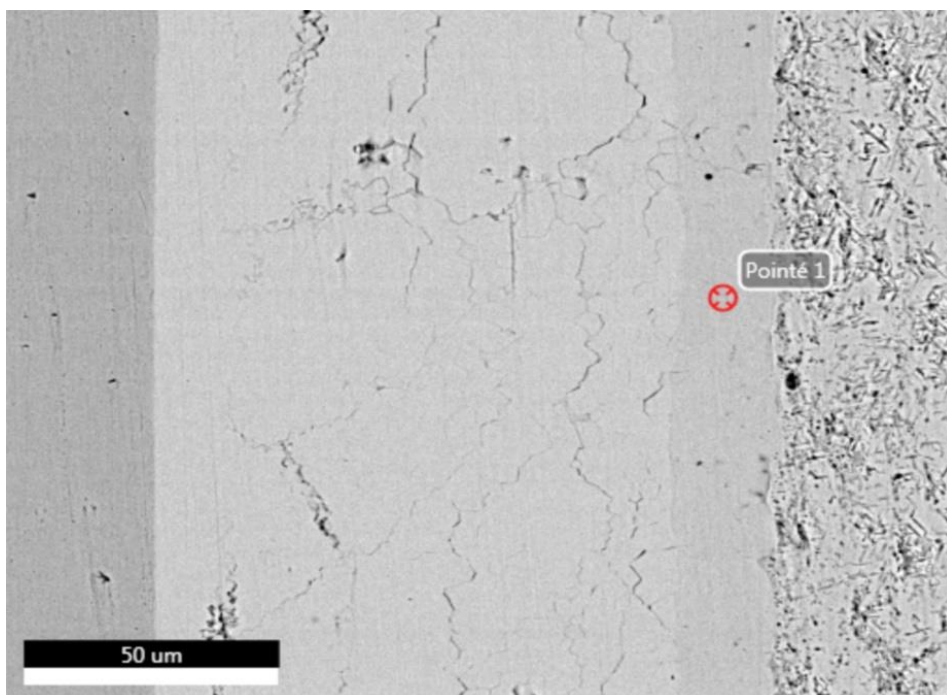
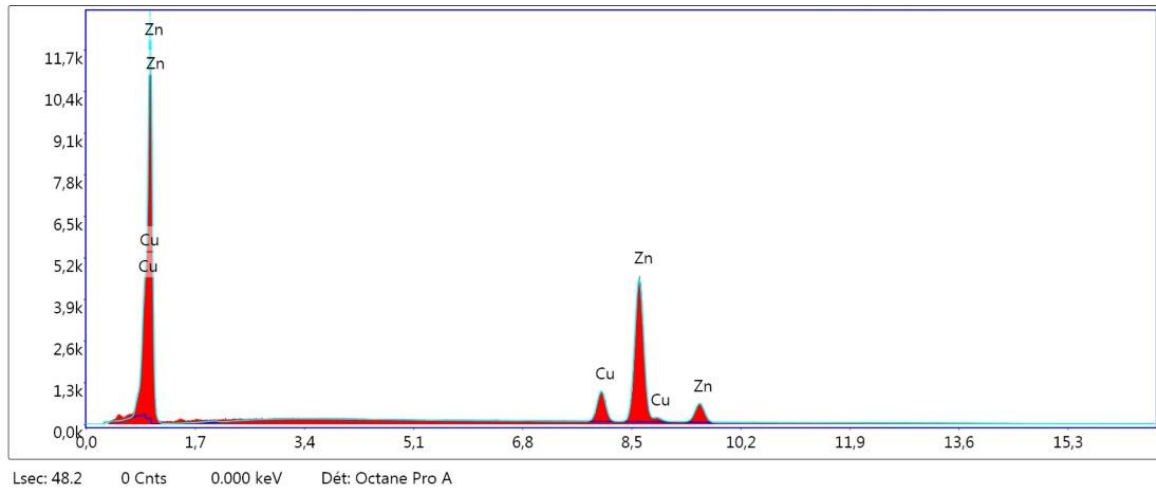


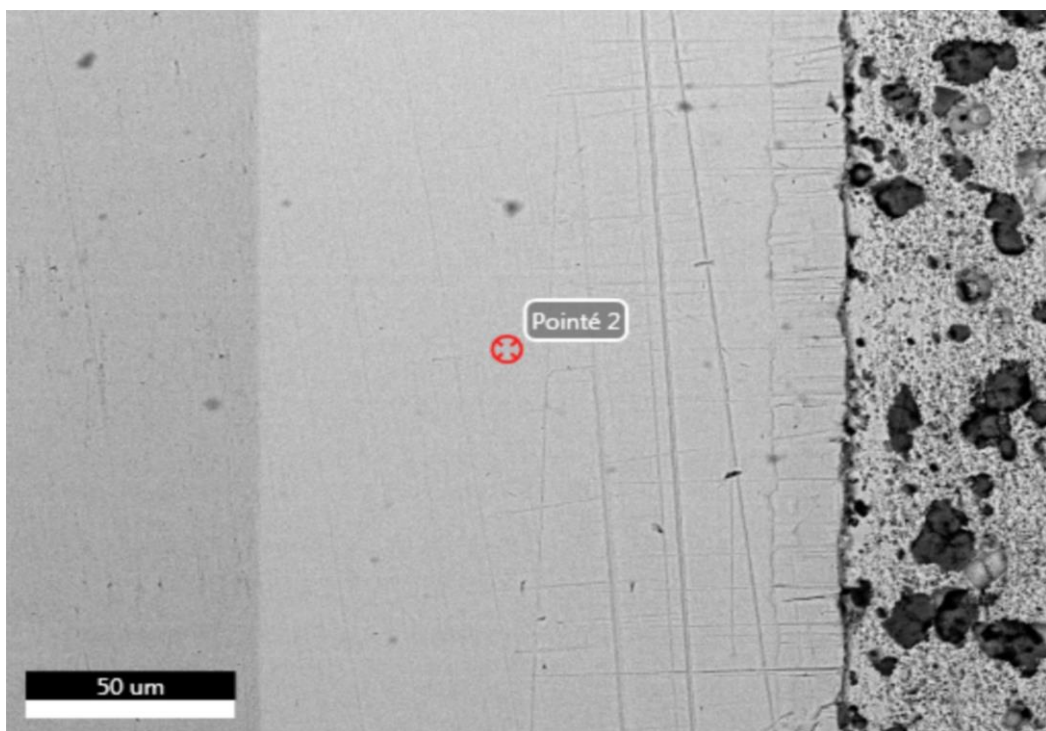
Figure III.3 : Profils de concentration de Zn et Cu à travers la zone de diffusion dans un couple Cu/Zn après recuit à 250°C.

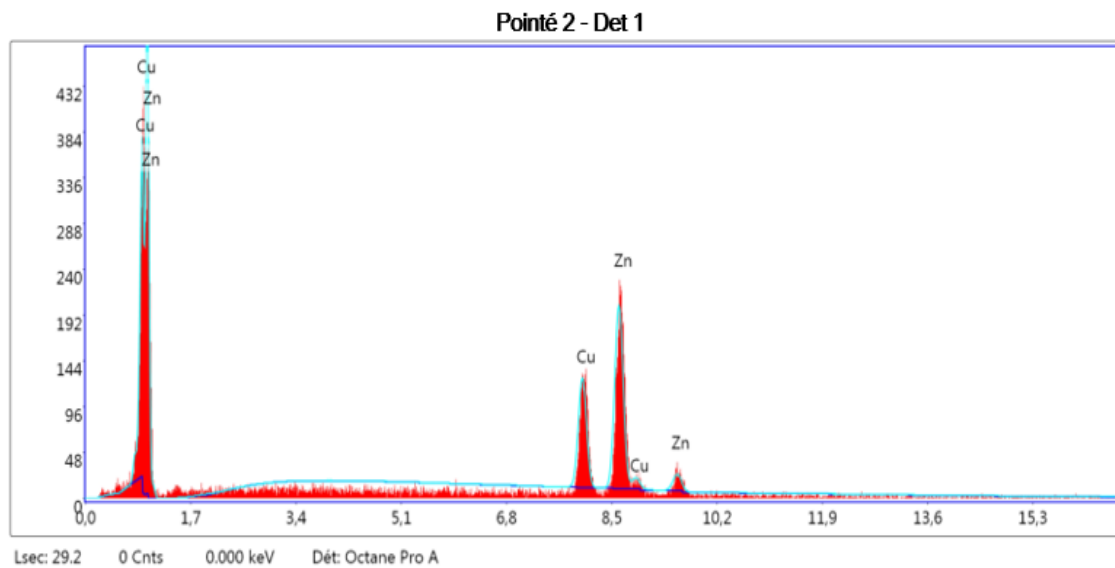




Elément	% massique	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
CuK	13.73	14.07	330.39	3.35	0.1532	0.9988	0.9927	1.1251
ZnK	86.27	85.93	1624.20	1.65	0.8591	1.0001	0.9954	1.0004

Figure III.4 : Spectre RX et concentrations de Cu et Zn en un point de la phase adjacente au zinc, dans un couple Cu/Zn recuit à 250°C.





eZAF Résultats quantitatifs intelligents

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
CuK	32.02	32.64	63.12	8.07	0.3381	0.9991	0.9927	1.0647
ZnK	67.98	67.36	110.23	4.91	0.6719	1.0004	0.9871	1.0009

Figure III.5 : Spectre RX et concentraions de Cu et Zn en un point de la phase adjacente au cuivre, dans un couple Cu/Zn recuit à 250°C.

Les compositions chimiques (13.73 % at. Cu, 86.27 % at. Zn) et (32.02 % at Cu, 67,98 % at. Zn) des produits de réactions dans le couple Cu/Zn correspondent aux phases ϵ et γ du système Cu-Zn. La couche de la phase ϵ était du côté du Zinc et celle de la phase γ du côté de Cu dans le couple Cu/Zn. L'épaisseur de la couche de la phase ϵ était beaucoup plus petite que celle de la couche de la phase γ et ceci après tous les temps de diffusion étudiés. La phase β' du système Cu-Zn indiqué par le diagramme d'équilibre, montré sur la figure III.2, n'a pas été détectée dans le couple. Evidemment, les concentrations chimiques ont été déterminées par EDAX dans le MEB en différents points des couches et ceci pour chaque phase. L'absence de la phase β' peut être due à des difficultés de nucléation et/ou à des vitesses de croissance lentes de la phase [23]. Ces résultats sont cohérents avec ceux d'études antérieures de diffusion réactive à l'état solide réalisées sur des couples Cu/Zn préparés par une technique de collage

par diffusion et recuits isotherme à des températures dans l'intervalle 250-350°C [7-10]. Ainsi, la distribution des phases dans le couple Cu/Zn est montrée par la figure III.6.

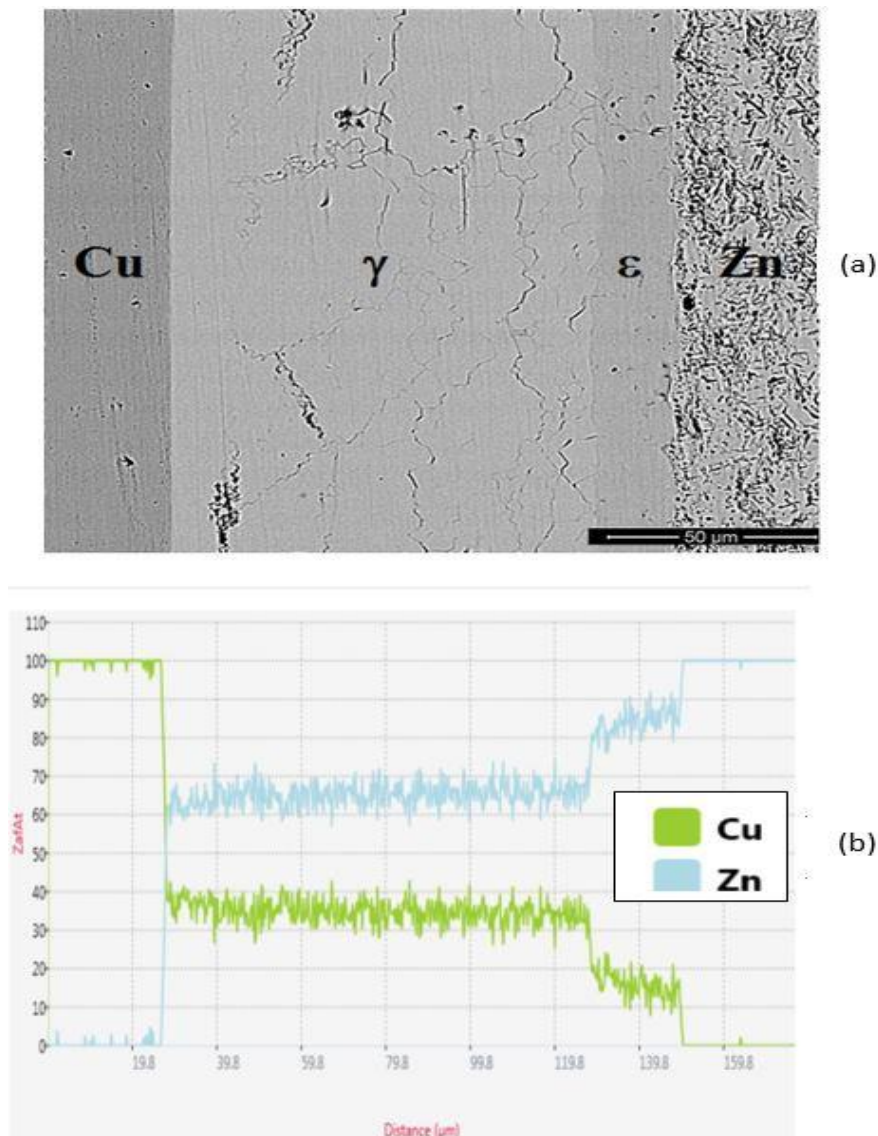


Figure III.6 : Distribution des phases dans un couple Cu/Zn à 250°C et profils de concentrations de Cu et Zn

III.3 Cinétique de croissance des phases

Pour étudier la cinétique de croissance des couches intermétalliques dans le couple de diffusion Cu/Zn, plusieurs échantillons ont été préparés et recuits pendant différents temps de

diffusion. La figure III.7 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche γ en fonction du temps de diffusion.

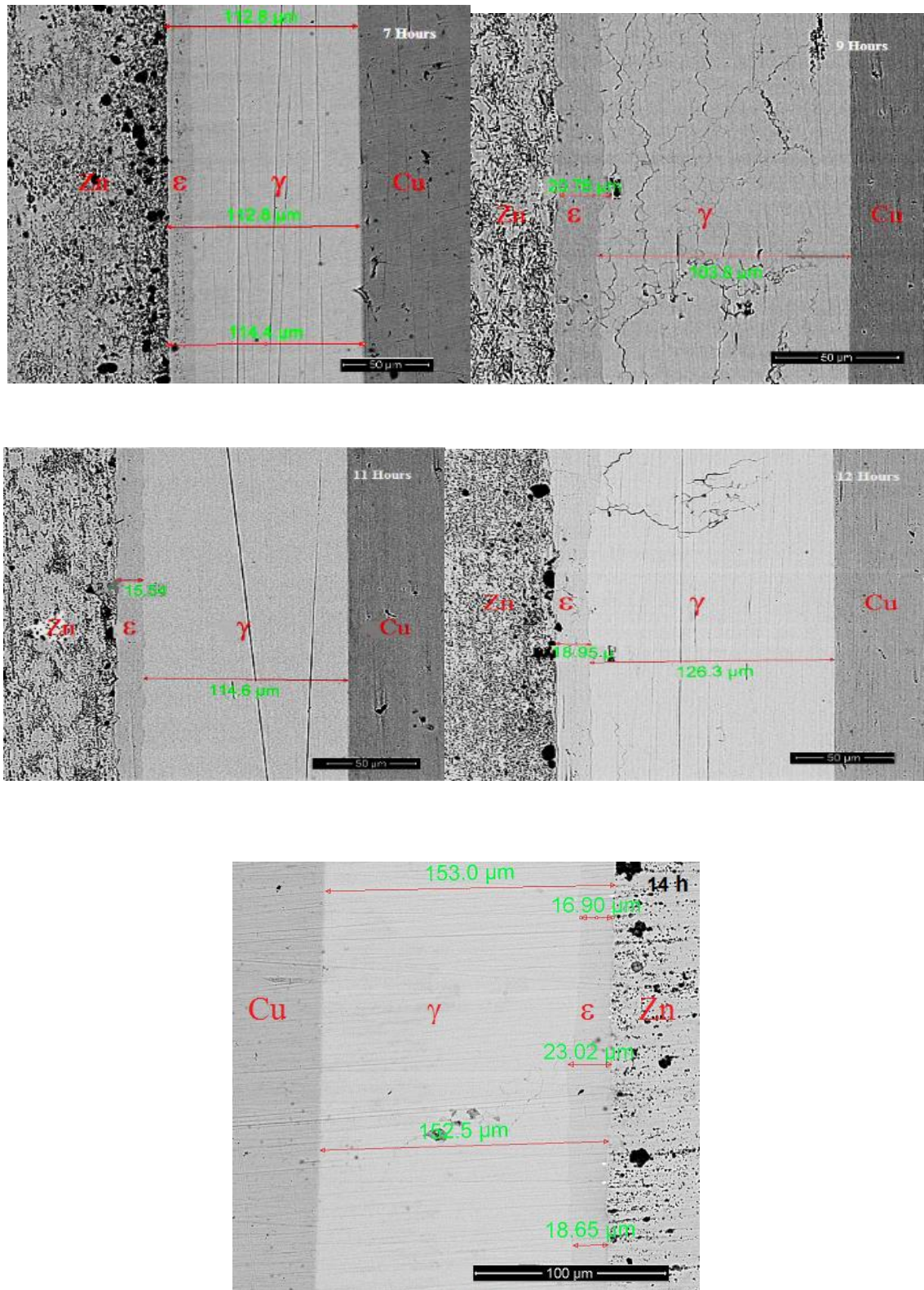


Figure III.7 : Images MEB de la zone de diffusion du couple Cu/Zn après différents temps de recuits.

L'épaisseur moyenne d de la couche de la phase γ pour chaque temps de diffusion a été mesurée dans le MEB à l'aide d'un logiciel. En général, la cinétique de croissance d'une couche d'un composé intermétallique dans un couple de diffusion est soit linéaire soit parabolique. La croissance linéaire se produit quand le taux de croissance est limité par le taux de réactions aux interfaces et parabolique quand le taux de croissance est limité par diffusion. Des théories montrent que quand les réactions aux différentes interfaces sont très rapides telle que la croissance est limitée par diffusion, l'épaisseur d est donnée par l'équation :

$$d^2 = 2K_p t \quad (\text{III. 1})$$

où K_p est la constante de croissance parabolique et l'équation (III.1) est appelée la loi de croissance parabolique. Cependant, si à $t = 0$, $d = d_0$, la relation entre d et t est donnée par l'équation :

$$d^2 - d_0^2 = 2K_p t \quad (\text{III. 2})$$

La variation de l'épaisseur d de la couche γ en fonction de la racine carrée de t est montrée sur la figure III.8.

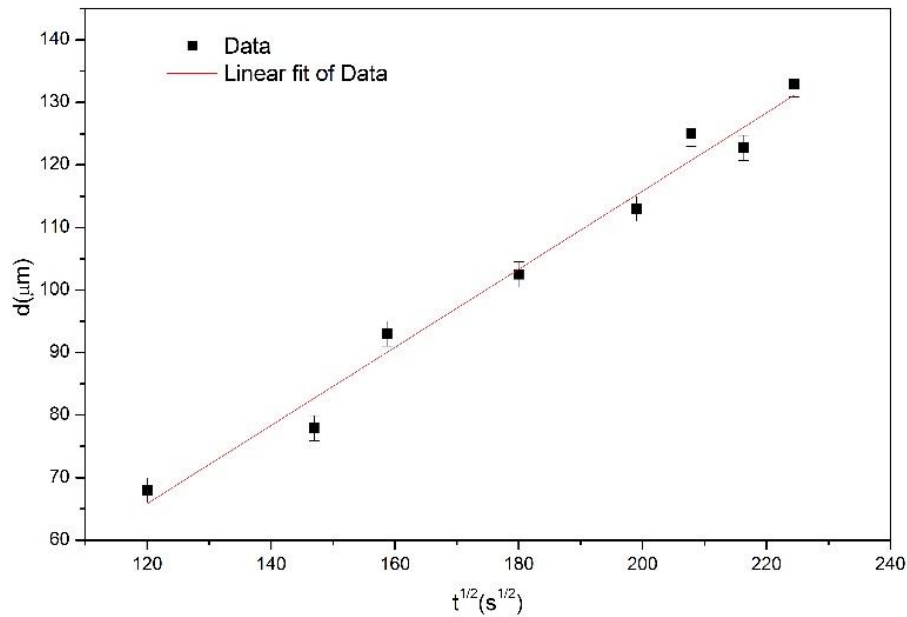


Figure III.8 : Tracé de l'épaisseur de la couche de la phase γ , d , dans un couple de diffusion

Cu/Zn recuit à 250°C en fonction de la racine carrée du temps de diffusion $t^{\frac{1}{2}}$.

La droite est le graph de la fonction reliant d et $t^{\frac{1}{2}}$ obtenu par la technique de régression linéaire appliquée aux points expérimentaux. Comme le montre la figure III.8, les points expérimentaux s'ajustent bien à la droite. On peut conclure que l'épaisseur de la couche γ augmente linéairement avec $t^{\frac{1}{2}}$ et obéit donc à l'équation :

$$d = kt^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.3})$$

Où k est une constante. Ceci signifie que la croissance de la phase obéit à la loi parabolique et par conséquent elle est contrôlée par diffusion. La valeur déterminée de k (= pente de la droite) est égale $(0.6 \pm 0.035) 10^{-6} m^2 s^{-1}$. Donc, la constante de croissance parabolique de la couche ($K_p = \frac{k^2}{2}$) est égale à :

$$K_p = (1,9 \pm 0,02)10^{-13} m^2 s^{-1}$$

La constante de croissance parabolique d'une couche d'un composé intermétallique dans un couple de diffusion obéit souvent à la loi d'Arrhenius suivante :

$$K_p = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{III. 4})$$

Où R est la constante des gaz parfaits qui est égale à $8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Q l'énergie d'activation de croissance (en J par mole), T la température de diffusion (en Kelvin) et K_0 le facteur pré-exponentiel qui est indépendant de la température. Le tracé de $\ln K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet de déterminer Q et K_0 : La pente de la droite donne $-\frac{Q}{R}$ et son intersection avec l'axe des ordonnées donne K_0 .

Dans le cas d'une croissance contrôlée par diffusion en volume, K_p est donné par l'équation :

$$K_p = \sum_1^2 k_i D_i \quad (\text{III. 5})$$

Où D_i est le coefficient de diffusion de l'atome i dans la couche et k_i une constante proportionnelle à la différence de concentration des atomes i à travers la couche. La variation de D_i avec la température obéit à l'équation :

$$D_i = D_{i0} e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (\text{III. 6})$$

Où D_{i0} est le facteur pré-exponentiel et E_i l'énergie d'activation pour la diffusion ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) des atomes i , R la constante des gaz parfaits. Si les énergies d'activation des éléments dans la couche sont similaires ou bien la diffusion d'un élément est prépondérante, K_p obéit à la loi d'Arrhénius.

III.4 Model de croissance des phases intermétalliques

La figure III .9 montre une image microscopique MEB de la zone d'inter-diffusion d'un couple Cu/Zn après recuit pendant 7 heures à 250°C . L'image permet de voir l'emplacement

du plan initial de contact de Cu et Zn. Elle montre clairement que les interfaces Zn/ ϵ et ϵ/γ se sont déplacées vers le côté Zn et que l'interface γ/Cu s'est déplacée vers le côté Cu, par rapport au plan de contact initial des métaux. Les déplacements des interfaces Zn/ ϵ , ϵ/γ et γ/Cu indiquent que des réactions chimiques s'y sont déroulées. Bien entendu, la variation de l'épaisseur de la couche de phase ϵ est due aux réactions se produisant simultanément aux interfaces Zn/ ϵ et ϵ/γ et celle de la couche de phase γ est due aux réactions se produisant aux interfaces ϵ/γ et γ/Cu interfaces. La réaction à l'interface ϵ/γ indique que les atomes de Cu arrivent de la couche Cu à la couche ϵ , par diffusion au sein de la couche γ , et forment la phase γ . La réaction à l'interface Zn/ ϵ indique que les atomes de Cu arrivent de la couche de Cu à la surface de la couche de Zn, par diffusion dans la couche ($\epsilon + \gamma$), et forment la phase ϵ . La réaction à l'interface γ/Cu indique que les atomes de Zn arrivent du métal Zn au métal Cu, par diffusion dans la couche ($\epsilon + \gamma$), et se combinent avec les atomes de Cu pour former la phase γ . Le changement d'épaisseur de la couche de phase γ est le résultat de la croissance due à la réaction à l'interface γ/Cu et de celle due à la réaction à l'interface ϵ/γ . Celle de la couche de phase ϵ est le résultat de la croissance à l'interface Zn/ ϵ et de la consommation à l'interface ϵ/γ . L'apparition d'une réaction chimique à l'interface Zn/ ϵ , dans le couple Cu/Zn, signifie que certains atomes de Cu n'ont pas réagi à l'interface ϵ/γ et ont diffusé vers la couche de Zn. La migration de l'interface ϵ/γ de l'interface originale Zn/Cu vers la couche de Zn est plus rapide que celle de l'interface γ/Cu vers la couche de Cu. La distance de l'interface γ/ϵ à l'interface d'origine Cu/Zn est d'environ 60 μm tandis que la distance de cette interface à l'interface γ/Cu est d'environ 25 μm . Le rapport des distances de migration est d'environ 2,4. Cela suggère que la croissance de la couche de phase γ est principalement due à la diffusion des atomes de Cu de la couche de Cu vers la couche de Zn.

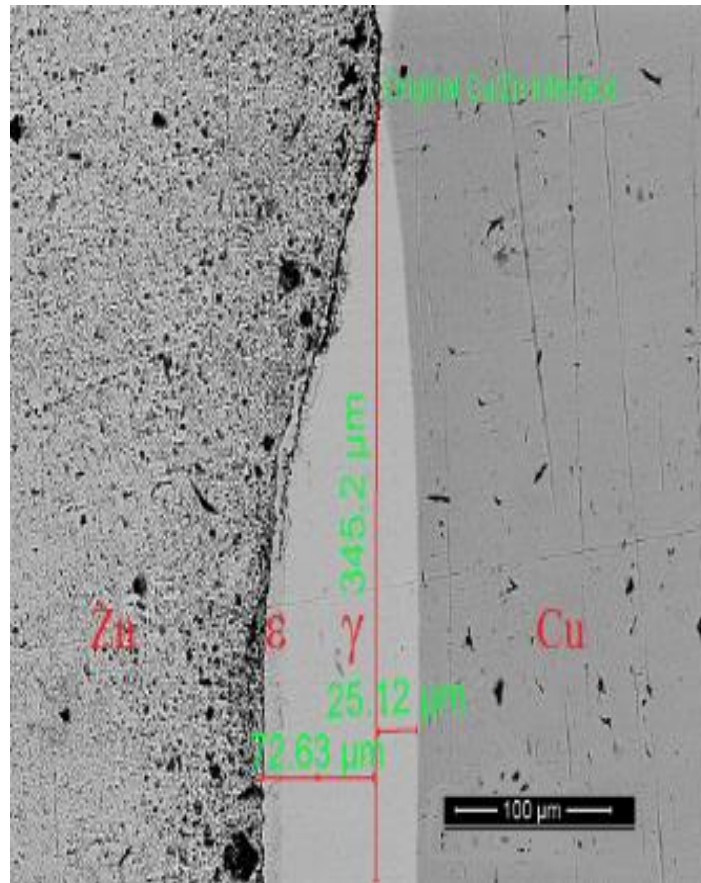


Figure III.9 : Image MEB de la zone interfaciale d'un couple Cu/Zn après 7 heures de recuit.

III.4.1 Mécanisme de croissance des phases

Sur la base des observations faites ci-dessus, nous pensons que la diffusion réactive dans un couple Cu/Zn se produit de la manière suivante :

a) Les atomes de Cu diffusent dans la phase γ de la couche de Cu vers la couche de Zn.

Certains atomes réagissent avec la phase ϵ à l'interface γ/ϵ pour former la phase γ selon l'équation :



Le reste des atomes de Cu diffuse à travers la couche de phase ϵ et réagit avec les atomes de Zn à l'interface Zn/ ϵ pour former la phase ϵ selon l'équation :



b) Les atomes de Zn diffusent de la couche de Zn vers la couche de Cu à travers la couche ($\epsilon + \gamma$) et réagissent avec les atomes de Cu à l'interface γ/Cu pour former la phase γ selon l'équation :



En résumé, la diffusion réactive dans le couple de diffusion Cu/Zn peut être illustrée schématiquement sur la figure III.10.

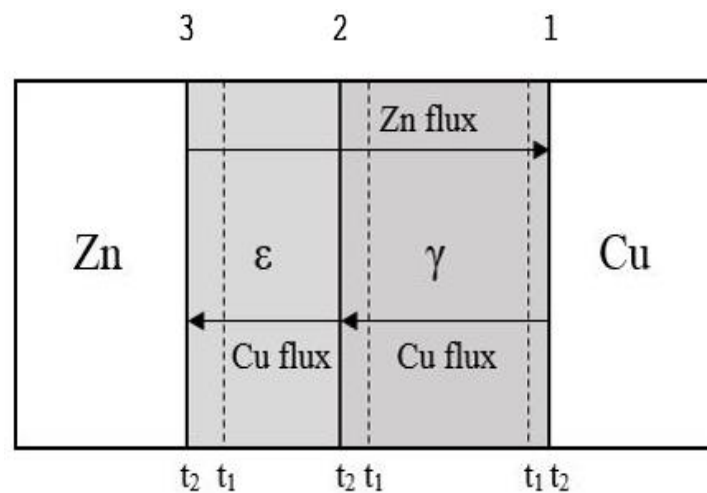


Figure III.10 : Représentation schématique des flux de Zn et Cu dans un couple Cu/Zn ; les positions des différentes interfaces à deux instants de diffusion t_1 et $t_2 > t_1$ sont représentées.

III.4.2 Croissance des épaisseurs en fonction du temps.

Les variations avec le temps de diffusion des épaisseurs des couches intermétalliques dans Cu/Zn peuvent être déterminées de la manière suivante, par l'utilisation de la première loi de Fick. La figure III.11 illustre un couple de diffusion Cu/Zn dans lequel ont formé les phases ϵ et γ pour lesquelles les épaisseurs des couches sont égales à x_1 et x_2 après un certain

temps de diffusion. Comme expliqué précédemment, la croissance de la phase γ est due aux diffusions de Cu et Zn atomes (voir figure III.10) et leurs réactions aux interfaces données par les équations (III.7) et (III.9).

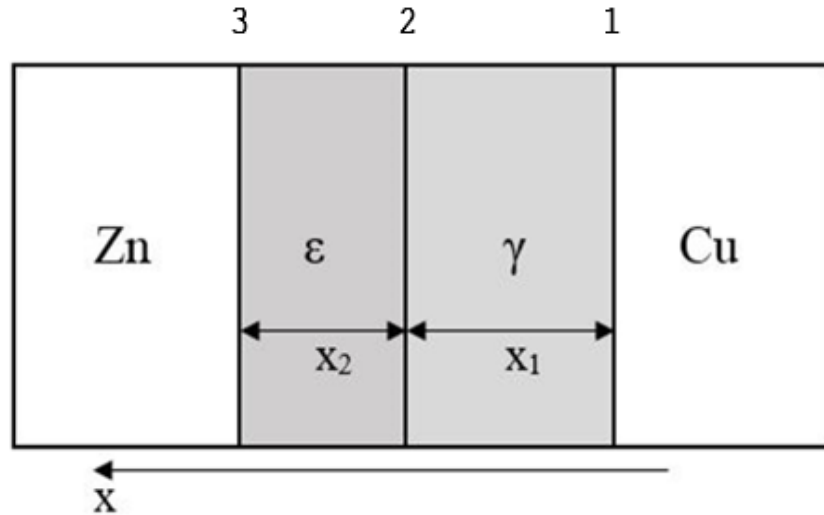


Figure III.11: Représentation schématique de la zone interfaciale d'un couple Cu/Zn après un certain temps de diffusion.

Le flux J_1 d'atomes de Cu arrivant à l'interface ε/γ (interface 2) depuis la couche de Cu (interface 1) (voir figure III .11) est donné par :

$$J_1 = -D_{Cu}^{\gamma} \left(\frac{\partial c_{Cu}^{\gamma}}{\partial x} \right)_2 \quad (III10)$$

Où D_{Cu}^{γ} est le coefficient de diffusion des atomes de Cu dans la couche γ , c_{Cu}^{γ} la concentration de Cu dans la couche γ et $\left(\frac{\partial c_{Cu}^{\gamma}}{\partial x} \right)_2$ le gradient de la concentration des atomes Cu à l'interface 2.

Dans l'approximation de la diffusion quasi stationnaire dans les couches des phases :

$$\left(\frac{\partial c_{Cu}^{\gamma}}{\partial x} \right)_2 = -\frac{c_{Cu1}^{\gamma} - c_{Cu2}^{\gamma}}{x_1} \quad (III. 11)$$

Où x_1 est l'épaisseur de la couche γ et c_{Cu1} et c_{Cu2} sont les concentrations à l'interface 1 et à l'interface 2 respectivement.

Ainsi,

$$J_1 = D_{Cu}^{\gamma} \frac{c_{Cu1}^{\gamma} - c_{Cu2}^{\gamma}}{x_1} \quad (III. 12)$$

Le flux J_2 d'atomes de Cu diffusant de l'interface ε/γ vers la couche de Zn est égal à :

$$J_2 = -D_{Cu}^{\varepsilon} \left(\frac{\partial c_{Cu}^{\varepsilon}}{\partial x} \right)_2 \quad (III. 13)$$

Où c_{Cu}^{ε} est la concentration de Cu dans la couche ε .

Le flux J d'atomes de Cu réagissant à l'interface ε/γ avec la phase ε selon l'équation (III.7) est égal à :

$$J = J_1 - J_2 \quad (III. 14)$$

Alors :

$$J = D_{Cu}^{\gamma} \frac{c_{Cu1}^{\gamma} - c_{Cu2}^{\gamma}}{x_1} - D_{Cu}^{\varepsilon} \frac{c_{Cu2}^{\varepsilon} - c_{Cu3}^{\varepsilon}}{x_2} \quad (III. 15)$$

Le taux de croissance de l'épaisseur de la couche γ dû à la réaction se produisant à l'interface 2 est lié à J par l'équation (25-27) :

$$J = c_{Cu2}^{\gamma} \frac{dx_1}{dt} \quad (III. 16)$$

Cette équation est basée sur l'hypothèse que le transport des atomes dans les couches des phases se produit par diffusion en volume. Cette hypothèse est largement acceptée car beaucoup de travaux [30-32] ont montré que la diffusion réactive est gouvernée principalement par la diffusion en volume.

Donc :

$$dx_1 = \frac{1}{c_{Cu2}^{\gamma}} \left(D_{Cu}^{\gamma} \frac{c_{Cu1}^{\gamma} - c_{Cu2}^{\gamma}}{x_1} - D_{Cu}^{\varepsilon} \frac{c_{Cu2}^{\varepsilon} - c_{Cu3}^{\varepsilon}}{x_2} \right) dt \quad (III. 17)$$

Le flux J_3 d'atomes de Zn réagissant avec Cu atomes à l'interface 1 est égal :

$$J_3 = -D_{Zn}^Y \left(\frac{\partial c_{Zn}^Y}{\partial x} \right)_1 \quad (III. 18)$$

Le taux de croissance de l'épaisseur de la couche γ dû à la réaction se produisant à l'interface 1 est lié à J_3 par l'équation :

$$J_3 = c_{Zn1}^Y \left(\frac{dx_1}{dt} \right)_1 \quad (III. 19)$$

D'où :

$$dx_1 = \frac{J_3}{c_{Zn1}^Y} dt = \frac{1}{c_{Zn1}^Y} D_{Zn}^Y \frac{c_{Zn2}^Y - c_{Zn1}^Y}{x_1} dt \quad (III. 20)$$

L'augmentation totale de l'épaisseur de la couche γ est égale à :

$$dx_1 = \frac{1}{c_{Cu2}^Y} \left(D_{Cu}^Y \frac{c_{Cu1}^Y - c_{Cu2}^Y}{x_1} - D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{x_2} \right) dt + \frac{1}{c_{Zn1}^Y} D_{Zn}^Y \frac{c_{Zn2}^Y - c_{Zn1}^Y}{x_1} dt \quad (III. 21)$$

Ce qui donne :

$$x_1 dx_1 = \left(D_{Cu}^Y \frac{c_{Cu1}^Y - c_{Cu2}^Y}{c_{Cu2}^Y} + D_{Zn}^Y \frac{c_{Zn2}^Y - c_{Zn1}^Y}{c_{Zn1}^Y} - D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{c_{Cu2}^Y} \frac{x_1}{x_2} \right) dt \quad (III. 22)$$

Le flux d'atomes de Cu arrivant à l'interface 3, J_4 , est donné par l'équation :

$$J_4 = -D_{Cu}^\varepsilon \frac{\partial c_{Cu}^\varepsilon}{\partial x} = D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{x_2} \quad (III. 23)$$

Le taux de croissance de l'épaisseur de la couche ε dû à la réaction se produisant à l'interface 3 est lié à J_4 par l'équation :

$$dx_2 = \frac{J_4}{c_{Cu3}^\varepsilon} dt = \frac{1}{c_{Cu3}^\varepsilon} D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{x_2} dt \quad (III. 24)$$

L'augmentation totale de l'épaisseur de la couche ε est égale à :

$$dx_2 = \frac{1}{c_{Cu3}^\varepsilon} D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{x_2} dt - \frac{1}{c_{Cu2}^\gamma} \left(D_{Cu}^\gamma \frac{c_{Cu1}^\gamma - c_{Cu2}^\gamma}{x_1} - D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{x_2} \right) dt \quad (III. 25)$$

$$dx_2 = \left(\frac{1}{c_{Cu3}^\varepsilon} + \frac{1}{c_{Cu2}^\gamma} \right) D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{x_2} dt - \frac{1}{c_{Cu2}^\gamma} D_{Cu}^\gamma \frac{c_{Cu1}^\gamma - c_{Cu2}^\gamma}{x_1} dt \quad (III. 26)$$

Ce qui donne :

$$x_2 dx_2 = \left[\left(\frac{1}{c_{Cu3}^\varepsilon} + \frac{1}{c_{Cu2}^\gamma} \right) D_{Cu}^\varepsilon (c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon) - \frac{1}{c_{Cu2}^\gamma} D_{Cu}^\gamma (c_{Cu1}^\gamma - c_{Cu2}^\gamma) \frac{x_2}{x_1} \right] dt \quad (III. 27)$$

Si le rapport $\frac{x_1}{x_2}$ est une constante, l'intégration des équations (III.22) et (III.27) est possible et

donne :

$$x_1 = 2 \left(D_{Cu}^\gamma \frac{c_{Cu1}^\gamma - c_{Cu2}^\gamma}{c_{Cu2}^\gamma} + D_{Zn}^\gamma \frac{c_{Zn2}^\gamma - c_{Zn1}^\gamma}{c_{Zn1}^\gamma} - D_{Cu}^\varepsilon \frac{c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon}{c_{Cu2}^\gamma} \alpha \right) t^{\frac{1}{2}} \quad (III. 28)$$

et

$$x_2 = 2 \left[\left(\frac{1}{c_{Cu3}^\varepsilon} + \frac{1}{c_{Cu2}^\gamma} \right) D_{Cu}^\varepsilon (c_{Cu2}^\varepsilon - c_{Cu3}^\varepsilon) - \frac{1}{c_{Cu2}^\gamma} D_{Cu}^\gamma (c_{Cu1}^\gamma - c_{Cu2}^\gamma) \frac{1}{\alpha} \right] t^{\frac{1}{2}} \quad (III. 29)$$

Où $\alpha = \frac{x_1}{x_2}$

Les équations ci-dessus, pour α constant, prévoient des cinétiques de croissance des phases ε et γ obéissant à la loi parabolique. Plusieurs travaux expérimentaux [11,15] ont montré que les cinétiques de croissance des phases ε et γ qui se forment dans un couple Cu/Zn sont toutes deux paraboliques à différentes températures de recuit ce qui implique que le rapport des épaisseurs des dites phases est une constante par rapport au temps de diffusion. Par conséquent, on peut déduire que les cinétiques de croissance des phases ε et γ qui se forment dans un couple Cu/Zn, prévues par les équations (III.28) et (III.29) calculées selon le modèle décrit ci-dessus, sont en accord avec celles déterminées expérimentalement.

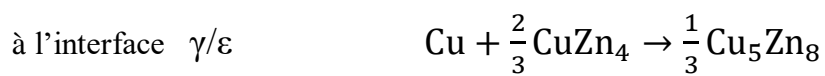
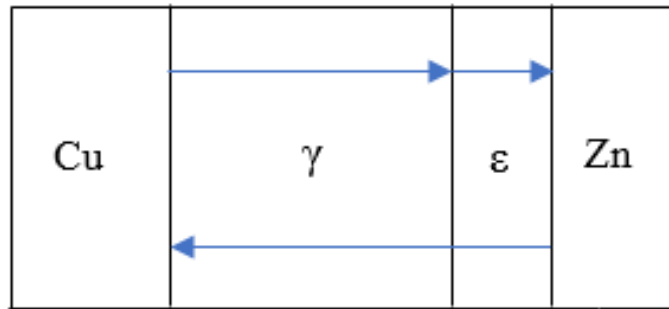
CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié, dans le cadre de la préparation de cette thèse, la formation de phases dans un couple de diffusion Cu/Zn à la température 250°C.

Pour cela, plusieurs couples de diffusion Cu/Zn ont été fabriqués par la technique de soudage par diffusion (diffusion bonding en anglais). La technique a consisté à serrer des échantillons des différents matériaux l'un contre l'autre et à chauffer l'ensemble à 250°C pendant 1H30 mn sous un vide secondaire (4.10^{-3} tor). Cette opération est appelée pré-soudage. Après pré-soudage, les couples Cu/Zn ont subi des recuits isothermes à 250°C sous atmosphère d'Argon à la pression atmosphérique, pendant des temps de recuits variés. Après recuits, les couples ont été sectionnés perpendiculairement à l'interface. Les surfaces des sections, après leurs préparations métallographiques méticuleuses, ont été étudiées au microscope électronique à balayage. Les phases intermétalliques formées dans les couples et la cinétique de croissance des épaisseurs ont été déterminées. Les résultats de cette étude ont été les suivants :

1- Les phases intermétalliques qui forment dans le couple Cu/Zn à 250°C sont les phases ϵ et γ prévues par le diagramme d'équilibre des phases du système Cu-Zn. Les observations et les analyses chimique effectuées au MEB de la zone de diffusion n'ont révélé aucune trace de la phase β' du système.

2- D'après les observations faites au MEB de la zone de diffusion des différents métaux, nous concluons que la formation des couches des phases est due aux réactions chimiques suivantes :



3- Un modèle de calcul des cinétiques de croissance des épaisseurs des phases intermétalliques dans un couple Cu/Zn a été proposé. Les résultats sont en accord avec les cinétiques de croissance déterminées expérimentalement.

REFERENCES

- [1] Yuan Y, Guan Y, Li D, Moelans N. *Journal of Alloys and Compounds* (2016;661:282–293. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.214>.
- [2] Wang X, Li D, Li N, Wang R. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019;30:12639–12646. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01627-z>.
- [3] Assari AH, Eghbali B. 2019;120:260–268. Available from: <https://doi.org/10.1134/S0031918X19030025>.
- [4] Baheti VA, Kashyap S, Kumar P, Chattopadhyay K, Paul A. Solid–state diffusion–controlled growth of the phases in the Au–Sn system. *Philosophical Magazine*. 2018;98(1):20–36. Available from: <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1392052>.
- [5] Adioui N, Hannech EB, Guergueb W, Bououdina M. *Surface Review and Letters*. 2017;24:1850023. Available from: <https://doi.org/10.1142/S0218625X18500233>.
- [6] Bernasko PK, Mallik S, Takyi G. Effect of intermetallic compound layer thickness on the shear strength of 1206 chip resistor solder joint. *Soldering & Surface Mount Technology*. 2015;27(1):52–58. Available from: <https://doi.org/10.1108/SSMT-07-2013-0019>.
- [7] Choudhury SF. 2016. Available from: <https://opencommons.uconn.edu/dissertations/1010>.
- [8] Wang XGG, Dongyuan X, Li JNN, Li XGN. *Materials Research*. 2020;23(5). Available from: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0325>.

- [9] Wadud MA, Gafur MA, Qadir MR, Rahman MO. *Materials Sciences and Applications*. 2015;06(11):1008–1013. Available from: <https://doi.org/10.4236/msa.2015.611100>.
- [10] Zhu X, Peng J, Wei X, Yan P, Wang F. *Metals*. 2019;9(5):604–604. Available from: <https://doi.org/10.3390/met9050604>.
- [11] Hoxha A, Oettel H, Heger D, Angelopoulos A, Fildisis T. *AIP Conference Proceedings*. 2010;1203(1):591. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.3322515>.
- [12] Hoxha A, Jani J. *International journal of Science and Technology Research*. 2015;4(6). Available from: <http://www.ijstr.org/final-print/june2015/The-Diffusion-Coefficients-Of-Cu-And-Zn-In-913-And-919-Solid-Solutions.pdf>.
- [13] Shimozaki T, Lee JHG, Lee CGG. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2016;37(5):548–555. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0479-6>.
- [14] Takamatsu Y, Kajihara M.. 2017;58(1):16–22. Available from: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016278>.
- [15] Ke L, Ding W, Tao X, Chen H, Ouyang Y, Du Y. system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;812:152141. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152141>.
- [16] Y.Adda, J.Philibert, Presse universitaire de France, Paris, (1966).
- [17] Diffusion dans les métaux, Techniques de l'Ingénieur, par pierre Guiralenk, (1994).
- [18] Diffusion in Solids, Helmut Mehrer, Editeur Helmut Mehrer (2007).
- [19] M.E. Glikzman, Joh Wiley and sons, Inc., (2000).
- [20] J. D. Plumer, P.B. Griffin, Silicon VLSI Technology : Fundamentals, Practice and Modeling.

- [21] GARANDET, Jean-Paul. In: *Collection de la Société Française d'Optique*. EDP Sciences, 2003. p. 23-55.
- [22] K. Bhanumurthy and all. *J. Phys.* Vol. 32 (1989) 289-297.
- [23] Liou SH and Chien CL *Appl. Phys. Lett.* Vol. 48, (1986) 1436.
- [24] G. V. Kidson, *J. Nucl. Mater.* Vol. 3 (1961) pp. 21-29.
- [25] V. I. Dybkov, *J. Mater. Sci.* Vol. 21 (1986), 3078-3084.
- [26] V. I. Dybkov, *J. Mater. Sci.* Vol. 21 (1986), 3085-3090.
- [27] V. I. Dybkov, *J. Mater. Sci.* Vol. 22 (1987), 4233-4239.
- [28] L. Wang, Y. Wang, P. Prangnel, and J. Robson, *Metall Mater Trans A*, Vol.46 (2015) 4106.
- [29] X. Lei, X. Wang, F. Kong, H. Zhou, Y. Chen, *Vacuum*, Vol. 194 (2021), 110589.
- [30] M. Kajihara *Mater. Sci. Eng. A* Vol. 403, (2005) 234.
- [31] H. Springer, A. Kostka, E.J.Payton, D. Raabe, A. Kaysser-Pyzalla, G. Eggeler: *Acta Mater.*,vol.59,(2011),pp.15861.
- [32] J.Robson, A.Panteli, P.B. Prangnell: *Sci.Technol.Weld. Join.*, 2012, vol.17, pp.447-453.
- [33] *Reaction diffusion and Solid State Chemical Kinetics*, V. I. Dybkov, The IPMS Publications (2021).
- [34] Y. Bienvenu, *Techniques de l'ingénieur*, Réf : bm7747 (2010)