

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de physique
Laboratoire des Semi-Conducteurs

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Semi-Conducteurs et Applications

Thème

**Investigation de l'adhérence des hétéro-structures et
interfaces dans les composants**

Par :

Zakaria HADEF

Directeur de thèse : Abdellaziz DOGHMANE Prof. Université d'Annaba

Devant le jury

Présidente : Zahia HADJOUR Prof. Université d'Annaba

Examineurs : Bouzid HADJOUR Prof. Université d'Annaba

Mokhtar GHERS Prof. Université d'Annaba

Mohamed MOUMENE M. C. A ESTI d'Annaba

Année universitaire 2017/2018

Remerciement

Le présent travail de thèse a été réalisé au niveau du laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) du département de physique, université Badji Mokhtar de Annaba..

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur **Abdellaziz DOGHMANE** (Professeur, Université Badji-Mokhtar, Directrice du Laboratoire des Semi-conducteurs), qui m'a soutenu dans cette épreuve. Il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils, son suivi permanent, ses discussions, son assistance tout le long de la réalisation de ces travaux de recherche. Il m'a encadré avec beaucoup de savoir-faire, compétences scientifiques et une grande patience particulièrement lors de la finalisation de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail en dépit des différentes responsabilités qui leur incombent et pour l'attention qu'ils ont porté au manuscrit de thèse.

La présence de Madame **Zahia HADJOUB** (Professeur, Université Badji-Mokhtar), comme présidente dans mon jury de thèse m'honore. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et l'expression de mes sentiments respectueux. Je la remercie également pour ses enseignements en Licence et en Master et pour ses orientations et sa présence depuis mes premières années universitaires.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Bouzid HADJOUDJA** (Professeur, Université Badji-Mokhtar), qui m'a été de grand aide tout au long de cette thèse, et aussi pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur **Mokhtar GHERS** (Professeur, Université Badji-Mokhtar), qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que monsieur **Mohamed MOUMENE** (Mètre de Conférence Ecole Supérieure des Technologies Industrielles Annaba), trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur **Baghdadi CHOUIAL** (Professeur, Université Badji-Mokhtar), pour ses précieux aides.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicaces

*Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ça bien vaillance, car sans lui je n'aurai rien pu faire et grâce à lui je suis devenu celui qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois avant tout dire merci **ALLAH**.*

*Je dédie ce travail, pour son encouragement, sa patience et son grand aide à l'étincelle de ma vie, le soleil de mes jours celle qui a été toujours avec moi, qui été présente à tous moments durant ce travail à ma très chère épouse **Kenza**, et je lui dis merci infiniment et que dieu te protège et te récompense comme tu mérites car tu mérites tous le bonheur du monde. Sans oublier notre mon bel ange, mon grand amour de tous les temps **Saja Ayate Errahmane**.*

*Et bien évidemment je tiens à dire merci à l'ange qui à veiller sur moi toute ma vie et à celle qui m'a appris comment être plus forte en soignant moi-même, et comment rencontré triomphe après défaite, à **ma mère** je dédie cette thèse et je lui dis que si je suis arrivé là c'est grâce à vous, alors veuillez m'accorder le plaisir d'accepter ceci.*

*Et à celui qui a été toujours présent quand j'avais besoin celui qui je ne pourrai jamais savoir le remercier assez, à **mon chère papa** je dédie ce travail et je lui dis merci pour tous tu es le meilleur des papas.*

*Sans oublier mes deux adorables beaux-parents **Hamid** qui est d'un grand aide pour moi et ma chère petite famille et **Akila**, je leurs dédie cette thèse avec toute ma reconnaissance pour leurs amour et soutien.*

*À mes très chères sœurs: **Hana**, **Soumaya** et **Nadjla**, qui étaient toujours comme le soleil pour moi Et à mes très chères belles sœurs, car elles êtes toutes comme le soupire du beau jour: **Nadjwa**, **Nahed** et **Fatima**, aussi mes deux beaux-frères **Halim**, **Fethi** et **Abdelhmid**.*

À tous mes amis, surtout Mourad Soltani, Oussama Amirat, Yahia El-Sayad, Rabie Beloucif, Hamza Medjkale, Hamza Amirat, Hamza Ksentini, Mohamed, Toutou, Hamid, Raide, Adel, Halim, Younes, Kader, aussi à toute ma grande famille je leurs dédie cette thèse.

Zakaria

دراسة تلاصق البنيات المتعددة والسطوح البينية للمركبات

من طرف

زكرياء هادف

الملخص

تهدف العمل المقدم خلال هذه الأطروحة إلى دراسة و نمذجة ظاهرة التلاصق البيني في أنظمة المعادن السائلة المودعة على ركائز السيراميك و ذلك باستعمال الفحص المجهرى الصوتي. تتركز هذه الدراسة على تحديد العلاقات بين الخصائص الفيزيو-كيميائية للمعادن السائلة على وجه الخصوص سرعة انتشار الصوت والتوتر السطحي بدلالة بعض الخصائص الصوتية - المرونية لهذه المعادن في حالتها الصلبة (سرعات أنماط انتشار الموجات الصوتية و الثوابت المرونية). إضافة إلى ذلك، فإن تحليل تأثير خصائص المعادن السائلة على تلاصق السطوح البينية من جهة وتأثر خصائص ركائز السيراميك على هذه الظاهرة من جهة أخرى، أدى إلى استنتاج مقاربات تنبؤية معبرة عن عمل التلاصق بدلالة الوسائط الصوتية (السرعات و الممانعات الصوتية) للمعادن و للسيراميك.

الكلمات المفتاحية: التلاصق ، للسطوح البينية، المعدن السائل، السيراميك، الوسائط الصوتية، الثوابت المرونية.

Adherence Investigation of heterostructures and interfaces in devices

By

Zakaria HADEF

Abstract

The aim of this work is to investigate interfacial adhesion in liquid metal deposited on ceramic substrates systems via acoustic microscopy. The study is based on the determination of analytical correlations between physic-chemical properties of liquid metals: such as sound velocity and surface tension from certain elasto-acoustic parameters (surface acoustic wave velocities and elastic constants) of these bulk metals. Moreover, the analysis of the influence liquid metal properties on interfacial adhesion and the effects of ceramic substrates led to the deduction of predictive approaches of the work of adhesion as a function of acoustic parameters (velocities and impedances of both metals and ceramics)

Keywords: Adhesion; interfaces; Liquid metal; Ceramic; Acoustic parameter; Elastic constant.

Investigation de l'Adhérence des Hétéro-Structures et Interfaces dans les Composants

Par

Zakaria HADEF

Résumé

Ce travail a pour objectif de modéliser l'adhésion inter-faciale dans les systèmes métaux liquides déposés sur des substrats céramiques par la microscopie acoustique. L'étude est basée sur la détermination de corrélations analytiques afin d'estimer les propriétés physico-chimiques des métaux liquides notamment, la vitesse de propagation du son et la tension de surface à partir de certains paramètres élastique-acoustiques (vitesses des modes de propagation de l'onde acoustique et constantes élastiques) de ces métaux à leurs états massifs. Quant à l'analyse de l'influence des propriétés des métaux liquides sur l'adhésion inter-faciale et l'effet des propriétés des substrats céramiques ont permis d'établir des approches prédictives du travail de l'adhésion en fonction des paramètres acoustiques (vitesses et impédance) du métal et de la céramique.

Mots clés: Adhésion; Interfaces; Métal liquide; Céramique; paramètre acoustique et constant élastique.

Liste des symboles

W_{ad}	Travail d'adhésion
γ_1	Energie libre de la surface 1
γ_2	Energie libre de la surface 2
γ_{12}	Tension interfaciale
W_{ch}	Travail de cohésion
θ_c	Angle de contact
θ_Y	Angle de contact de Young
γ_{sv}	Energie superficielle de l'interface solide/vapeur
γ_{LV}	Energie superficielle de l'interface liquide/vapeur
γ_{SL}	Energie interfaciale de l'interface liquide/solide
E_S	Energie libre totale de surface du système
F_S	Force appliquée sur un système liquide/solide
dx	Déplacement de la ligne triple
k_W	Facteur de Wenzel
θ_W	Angle d'équilibre sur surface rugueuse
δ_{max}	Pente maximale des aspérités à la surface du solide
f_α	Fractions surfaciques de phases α de surface d'une composite
f_β	Fractions surfaciques de phases β de surface d'une composite
θ_α	Angles d'équilibre de phases α sur surface d'une composite
θ_β	Angles d'équilibre de phases β sur surface d'une composite
θ_M	Angle de contact macroscopique de Cassie
F_m	Force motrice de l'étalement d'une goutte
θ_F	Angle de contact d'équilibre du système liquide/solide
θ_S	Angle de contact instantané du système liquide/solide
U	Vitesse d'étalement
η	Viscosité dynamique du liquide
K	Constante proche de 100
K_{eq}	Constante de Blake
λ	Distance interatomique
N	Nombre des sites d'adsorption par unité d'aire
N_A	Nombre d'Avogadro

h_P	Constante de Plank
k_B	Constante de Boltzmann
E_w	Energie d'activation
$W_{hors-equil}$	Contribution hors équilibre du travail d'adhésion
W_{equil}	Contribution à l'équilibre du travail d'adhésion
$W_{chem-equil}$	Energie de cohésion entre les deux phases conductrice de contact
W_{VDW}	Energie de l'interaction de van der Waals
E_p	Potentielle d'interaction
n'	Paires d'atomes en interaction par unité d'interface
l_c	Longueur capillaire
g	Gravité
h	Hauteur de la goutte du métal liquide
r	Rayon de base de la goutte du métal liquide
θ_d	Angles de contact à droite de la goutte posé
θ_g	Angles de contact à gauche de la goutte posé
SAM	Microscope acoustique à balayage
SAW	Onde acoustique de surface
$V(z)$	Signature acoustique
$R(\theta)$	Coefficient de reflexion
z	Défocalisation: distance entre la lentille et l'objet
k	Vecteur d'onde dans le liquide de couplage suivant la direction z
$P(\theta)$	Fonction pupille de la lentille
θ	Angle entre le vecteur d'onde k et l'axe de la lentille (oz)
Z_{liq}	Impédance acoustique du liquide de couplage
Z_{in}	Impédance acoustique de la couche mince dans la limite de l'interface couche/liquide
FFT	Transformée de Fourier rapide
Z_C	Impédance acoustique de la couche mince
Z_S	Impédance acoustique du substrat
$V_{lentille}(z)$	Réponse de la lentille
$V_{échantillon}(z)$	Réponse caractéristique de l'échantillon
Δz	Période spatiale,
V_R	Vitesse de Rayleigh
V_{liq}	Vitesse acoustique du liquide de couplage
f	Fréquence de fonctionnement du SAM

E	Module de Young
G	Module de cisaillement
V_L	Vitesse acoustique de propagation des modes longitudinales
V_T	Vitesse acoustique de propagation des modes transversales
E'	Module de Young déterminé par l'approche de un paramètre
G'	Module de cisaillement déterminé par l'approche de un paramètre
c	Vitesse de propagation du son dans le métal liquide
ρ_{LM}	Densité du métal liquide à la température de fusion
E_M	Module de Young du métal
G_M	Module de cisaillement du métal
ρ_{SM}	Densité du métal à l'état massif
V_{RM}	Vitesse de Rayleigh du métal à l'état massif
V_{LM}	Vitesse longitudinales du métal à l'état massif
V_{TM}	Vitesse transversales du métal à l'état massif
T_f	Température de fusion
C_P	Capacité calorifique isobare
C_V	Capacité calorifique isochore
γ	Rapport entre capacités calorifiques isobare et isochore
E_g	Gap
ρ_C	Densité de céramique
E_C	Module de Young de céramique
G_C	Module de cisaillement de céramique
V_{RC}	Vitesse de Rayleigh de céramique
V_{LC}	Vitesse longitudinales de céramique
V_{TC}	Vitesse transversales de céramique
θ_i	Angles d'incidence de l'onde acoustique
θ_R	Angle de Rayleigh critique
θ_L	Angle longitudinale critique
θ_T	Angles transversale critique
A_I	Constante caractéristique des vitesses acoustiques
V_m	Volume molaire
A	Constante caractéristique de Mayer
B_I	Constante caractéristique des vitesses acoustiques
A_M	Constante caractéristique des modules élastiques.

ξ_{ad}	Paramètre acoustique d'adhésion
R_g	Coefficient de régression
Z_{LM}	Impédance acoustique du métal liquide
Z_C	Impédance acoustique de céramique
R	Amplitudes d'onde transmise
T	Amplitudes de l'onde transmise

Liste des figures

Figure	Désignation Chapitre-I	Page
I-1	Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence	5
I-2	Grandeurs caractéristiques (a) longueur et (b) énergie associées aux différents types de liaisons interatomiques	6
I-3	Deux cas de mouillage partiel - Définition de l'angle de contact θ	10
I-4	Mouillage parfait $\theta_c > 90^\circ$	11
I-5	Représentation d'un coin de liquide dont la ligne triple est déplacée de dx par rapport à sa position d'équilibre	11
I-6	Représentation schématique montre le travail de l'adhésion et le travail de cohésion	12
I-7	Mouillage d'un liquide par un substrat solide	13
I-8	Représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent dans le modèle de Shuttleworth et Bailey	13
I-9	Schéma du modèle moléculaire de dynamique de mouillage	16
I-10	Schéma montre un étalement réactif, dissolutif ou avec formation d'un nouveau composé précédé par un étalement non réactif très rapide (temps d'étalement de l'ordre de 10 ms)	16
I-11	Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique, (a) Surfaces trop lisses, pas d'ancrage et (b) Rugosité optimale, ancrage efficace	18
I-12	Attraction électrostatique entre couche mince et son substrat	18
I-13	Exemple de liaison chimique (a) par réaction directe et (b) par l'intermédiaire d'un agent entre adhésif et substrat	19
I-14	Interdiffusion de chaînes à l'interface entre deux polymères	20

I-15	Indentation conique	21
I-16	Essai de rayage	22
I-17	Essai de Traction	22
I-18	Essai de cisaillement (a) standard (b) corrige	23
I-19	Essai de flexion trois pointes	23
I-20	Essai d'arrachage	24
I-21	Essai de pelage	24

Chapitre-II

II-1	Processus de la goutte posée classique: (a) alliage élaboré préalablement; (b) Elaboration de l'alliage in situ (1) configuration initiale, (2) dissolution de B dans A liquide ($T_{fB} > T_{fA}$), (3) étalement d'une goutte de composition homogène	30
II-2	Différentes étapes du dépôt d'une goutte de métal liquide à l'aide d'un introducteur capillaire	31
II-3	Visualisation des phénomènes à haute température dans un test de goutte transférée: (a) interaction entre un métal liquide et un substrat céramique accompagnant la formation de produits gazeux et solides responsables de défauts structuraux dans l'interface (porosité et inclusions non métalliques); (b) rétrécissement et expansion de l'Al liquide au cours du refroidissement et le chauffage entraînant le déplacement du substrat MgO en contact avec la goutte produite en pressant le métal à partir d'un capillaire situé au-dessus du substrat	32
II-4	Définition des dimensions linéaires et des angles de contact mesurés	33
II-5	(a) Montage expérimental pour des études à haute température (b) schéma de ses éléments mobiles permettant l'examen par différentes méthodes et procédures d'essai	34
II-6	Schémas de conception de montages expérimentaux	35
II-7	Banc de mesure du microscope acoustique à balayage	36
II-8	Image acoustique 600 MHz d'un découlement dans un système Al/PET réalisée par un SAM. La zone foncée correspond à la mauvaise adhésion entre l'aluminium et le PET; le champ balayé horizontal total est de (a) 50 x 35 μm^2 , (b) 20 x 14 μm^2 [10].	39

I-9	Schéma typique d'un microscope acoustique à balayage	40
II-10	Schéma représente les différentes étapes de détermination des vitesses de propagation : (a) signature $V(z)$, (b) réponse de la lentille, (c) signature de l'échantillon et (d) spectre FFT	43
Chapitre-III		
III-1	Coefficient de reflexion: (a) amplitude et (b) phase en fonction de l'angle d'incidence pour les métaux massifs: Sn (- - -) et Si (—)	53
III-2	(a) Signatures acoustiques et (b) spectres FFT d'incidence pour les métaux massifs: Sn (- - -) et Si (—)	54
III-3	Corrélation entre valeurs expérimentales de vitesses de propagation du son dans les métaux liquides et les vitesses de Rayleigh V_R de ces métaux à leurs états massifs calculées par SAM	55
III-4	Corrélation entre densités liquides et densités solides des métaux	56
III-5	Corrélation entre vitesse de Rayleigh V_{RM} et le rapport des tensions de surfaces et densités des métaux à l'état solide (γ_{LV}/ρ_{SM})	58
III-6	Corrélation entre module de Young E_M et les tensions de surfaces γ_{LV}	59
III-7	Corrélation entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes métaux liquides non réactifs/AlN et vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants	62
III-8	Corrélation entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes métaux liquides non réactifs/ Al_2O_3 et vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants	63
III-9	Corrélations entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes métaux liquides/céramiques et vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants	64
III-10	Dépendance du paramètre acoustique d'adhésion ξ_{ad} par l'impédance acoustique Z_C des céramiques	67
III-11	Dépendance de la tension superficielle γ_{LV} des métaux liquides par les vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants	68
III-12	Corrélation entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes Au fondu/céramiques et vitesses de Rayleigh V_{RC} des céramiques correspondantes	70

III-13	Corrélation entre le travail d'adhésion dans les systèmes métaux liquides: Au ($\square \square \square$), Cu ($\circ \circ \circ$), Sn ($\triangle \triangle \triangle$), Ga ($\nabla \nabla \nabla$), Ag ($\triangleright \triangleright \triangleright$) déposés sur divers substrats céramiques et vitesses de Rayleigh V_{RC} des céramiques correspondantes	72
III-14	Dépendance de la contribution de l'équilibre chimique $W_{chem-equil}$ par les vitesses de propagation du mode de Rayleigh normalisée (V_{RM}/Z) des métaux	75

Liste des Tableaux

Tableau	Désignation	Page
Chapitre-I		
I-1	Energies et distances d'interaction associées aux différents types de liaisons chimiques	8
I-2	Principales essais et unités de mesure de l'adhésion expérimentale	10
Chapitre-II		
II-1	Valeurs expérimentales des vitesses de propagation du son c , tensions de surface γ_{LV} et densités ρ_{LM} des métaux liquides à la température de fusion T_f . Modules d'élasticité (Young E_M et cisaillement G_M), densités ρ_{SM} et vitesses de Rayleigh V_{RM} des métaux à l'état massif	46
II-2	Valeurs expérimentales du gap E_g , densités ρ_C , modules d'élasticité (Young E_C et cisaillement G_C) et vitesses acoustiques: longitudinale V_{LC} , transversale V_{TC} et Rayleigh V_{RC} déterminées par SAM	49
Chapitre-III		
III-1	Valeurs expérimentales du travail d'adhésion W_{ad} des systèmes métaux liquides non réactifs déposés sur un seul type de céramique	61
III-2	Paramètre acoustique d'adhésion ξ_{ad} pour différentes céramiques avec coefficients de régression R	65
III-3	Valeurs expérimentales du travail d'adhésion W_{ad} des systèmes métal liquide non réactifs déposé sur poussières substrats céramiques	71
III-4	Corrélations estimées entre travail d'adhésion W_{ad} des systèmes métal liquide déposé sur divers substrats céramiques et vitesses acoustiques des céramiques correspondantes	74

Table des matières

Remerciement	
ماخص	i
Abstract	ii
Résumé	iii
Liste des symboles	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xii
Table des matières	xiii
Introduction générale	01
Chapitre-I: Concepts de base et théories de l'adhésion	
I.1. Introduction	05
I.2. Adhésion et Adhérence	05
I.3. Approches de l'adhésion	05
I.3.1. Adhésion fondamentale	06
I.3.1.1. Forces à longue distance	06
a. Interaction de Keesom	07
b. Interactions de Debye	07
c. Interactions de London	07
I.3.1.2. Forces à courte distance	07
a. Liaison covalente	07
b. Liaison ionique	08
c. Liaison métallique	08
I.3.2. Adhésion thermodynamique.	09
I.3.3. Adhésion pratique	09
I.4. Dynamique du mouillage	10
I.4.1. Equations fondamentales du mouillage	10
I.4.2. Facteurs influant sur le mouillage	13
I.4.2.1. Effet de la rugosité	13
I.4.2.2. Effets des défauts chimiques de la surface	14
I.4.3. Types de mouillage	15
I.4.3.1. Etalement non-réactif	15

I.4.3.2.	Etalement réactif	16
a.	Mouillage dissolutif	17
b.	Formation d'un composé tridimensionnel	17
I.5.	Théories de l'adhésion	17
I.5.1.	Théorie de l'ancrage mécanique	17
I.5.2.	Théorie électrostatique	18
I.5.3.	Théorie moléculaire	18
I.5.4.	Théorie de diffusion et interdiffusion	19
I.5.5.	Théorie de l'adsorption et de la mouillabilité	20
I.5.6.	Théorie de couches de faible cohésion	20
I.6.	Caractérisation classiques de l'adhérence	20
I.6.1.	Méthodes destructives	21
I.6.1.1.	Essai d'indentation	21
I.6.1.2.	Essai de rayage	22
I.6.1.3.	Essai de traction	22
I.6.1.4.	Essai de cisaillement	23
I.6.1.5.	Essai de flexion	23
I.6.1.6.	Essai d'arrachage	24
I.6.1.7.	Essai de pelage	24
I.6.2.	Méthodes non destructives	25
I.7.	Problématique	25
I.8.	Conclusion	27
Chapitre-II: Méthodologie et Matériaux		
II.1.	Introduction	29
II.2.	Méthode de goutte transférée à haute température	29
II.2.1.	Principe de la technique	29
II.2.1.1.	Processus de la goutte posée	29
II.2.1.2.	Processus de la goutte déposée	31
II.2.2.	Montage expérimental	34
II.3.	Microscope acoustique à balayage	36
II.3.1.	Parties du SAM	36
II.3.1.1.	Partie électronique	36
II.3.1.2.	Partie acoustique	37
a.	Transducteur	37

b.	Ligne à retard	37
c.	Lentille acoustique.	37
d.	Liquide de couplage	38
II.3.1.3.	Partie mécanique	38
II.3.1.4.	Partie informatique	38
II.3.2.	Modes de caractérisation	39
II.3.2.1.	Imagerie acoustique	39
II.3.2.2.	Micro-caratérisation acoustique quantitative	40
II.3.3.	Procédure de calculations	40
II.3.3.1.	Calcul de $V(z)$	41
II.3.3.2.	Détermination des vitesses acoustiques	42
II.3.3.3.	Déduction de constants élastiques	43
II.4.	Matériaux étudiés	44
II.4.1.	Métaux liquides	44
II.4.1.1.	Propriétés des métaux liquides	45
a.	Propriétés thermodynamiques	45
b.	Propriétés physico-chimiques	45
c.	Propriétés électroniques	47
II.4.1.2.	Comparaison des propriétés des métaux liquide avec celles des leurs états massifs	47
II.4.2.	Céramiques	47
II.4.2.1.	Propriétés des céramiques	47
a.	Propriétés physico-chimiques	48
b.	Propriétés thermiques	48
c.	Propriétés électriques	49
II.4.2.2.	Conditions de simulation	49
II.5.	Conclusion	50
Chapitre-III: Résultats et Discussions		
III.1.	Introduction	51
III.2.	Estimation des propriétés des métaux liquides à partir des paramètres acoustiques	51
III.2.1.	Calcul des vitesses acoustiques par SAM	51
III.2.1.1.	Coefficient de reflexion	51
III.2.1.2.	Signature acoustique	54

III.2.2.	Estimation des propriétés physico-chimiques des métaux liquides à partir de leurs paramètres acoustiques	54
III.2.2.1.	Estimation des vitesses de propagation du son dans les métaux liquides à partir des vitesses acoustiques	55
III.2.2.2.	Estimation des densités des métaux liquide à partir des densités des métaux à l'état solides	56
III.2.2.3.	Estimation de la tension superficielle à partir des paramètres acoustiques	57
III.2.2.4.	Estimation de la tension superficielle à partir des constantes élastiques	59
III.3.	Quantification de l'effet des propriétés des métaux liquides sur l'adhésion interfaciale	60
III.3.1.	Analyse des résultats	60
III.3.1.1.	Système Métaux liquides/AlN	62
III.3.1.2.	Système Métaux liquides/Al ₂ O ₃	62
III.3.1.3.	Autres systèmes métaux liquides/céramiques	63
III.3.2.	Etablissement d'une approche prédictive	64
III.3.2.1.	Paramètre acoustique d'adhésion	64
III.3.2.2.	Relation entre l'impédance acoustique et le paramètre acoustique d'adhésion	65
	a. Méthodologie	65
	b. Résultats et discussions	67
III.4.	Quantification de l'influence des propriétés des céramiques sur l'adhésion interfaciale	69
III.4.1.	Analyse des résultats	69
III.4.1.1.	Système Au/céramiques	70
III.4.1.2.	Autres systèmes métal liquide/céramiques	70
III.4.2.	Prédiction de travail de l'adhésion per les vitesses acoustiques	72
III.4.2.1.	Prédiction de contribution de van der Waals	72
	a. Cas des céramiques caractérisées par un faible gap	72
	b. Cas des céramiques caractérisées par un large gap	73
III.4.2.2.	Prédiction de contribution de l'équilibre chimique	74
III.5.	Conclusion	75
	Conclusions générales	77
	Références bibliographiques	79

Introduction générale

Les céramiques métallisées jouent un rôle majeur dans plusieurs applications modernes [1] telles que les couches métalliques déposées sur des substrats céramiques, les composites à matrice métal-céramique [2], les revêtements thermocollants (TBC) [3], les revêtements TiN durs [4], les matériaux photovoltaïques [5] et comme composants fonctionnels en micro-électronique [6]. Afin de maintenir la fiabilité de toutes ces applications il est nécessaire de tenir en compte du facteur le plus important qui est l'adhésion de l'interface. Le comportement de ce phénomène est directement lié à la nature de la liaison inter-faciale entre le métal et la céramique [7].

Le large domaine d'applications de ce type de matériaux est dû à leurs caractéristiques importantes notamment, leurs grandes capacités d'absorption d'énergie, leurs conductivités thermiques et électriques, leurs stabilités dimensionnelles, leurs faibles densités contrôlables et leurs grandes surfaces. Cependant, une mauvaise adhésion aux interfaces métal/céramique, pourrait conduire à de graves problèmes. Ainsi, une compréhension du mécanisme d'adhésion est nécessaire pour contrôler la nature des liaisons interfaciales [8] et pour déterminer l'énergie nécessaire pour endommager ces liaisons [9-12]. De plus, l'investigation de l'adhésion dans les interfaces métal liquide/céramique par les techniques non destructives est décisive pour les applications de ces matériaux. Dans ce contexte, différentes méthodes ultrasoniques sont utilisées pour la caractérisation de l'adhésion interfaciale dans les structures métal/céramique [13].

Le but de ce travail est l'investigation de l'adhésion interfaciale par la microscopie acoustique. La micro-caratérisation acoustique est utilisée de manière courante pour modéliser ce phénomène physico-chimique. Nouvelles approches acoustiques sont proposées pour interpréter ce phénomène basées sur la combinaison entre la propagation des ondes acoustiques et les liaisons chimiques formant l'interface.

La propagation des ondes acoustiques qui se fait avec une vitesse caractéristique dans les métaux liquides, s'accompagne d'un transfert d'énergie [13, 14]. Ces ondes ne dépendent pas seulement des propriétés élastiques du métal liquide, mais elles sont fortement affectées par les propriétés de l'interface formée avec le substrat céramique. Les régions faiblement ou fortement adhérentes ont des réponses différentes. Cela signifie qu'une modification des propriétés de l'adhésion doit entraîner un changement de la vitesse des ondes de surface dans la céramique [13].

Cette thèse est structurée en trois chapitres, précédés par une introduction générale.

Le premier chapitre est donné sous la forme d'une description du phénomène de l'adhésion à l'aide de trois approches. Il s'agit de l'adhésion fondamentale, l'adhésion thermodynamique et l'adhésion pratique ou tout simplement l'adhérence. La dynamique du mouillage est détaillée. Les théories d'adhésion sont décrites. La synthèse des méthodes classiques de caractérisation de l'adhérence est rappelée. Enfin, la problématique du sujet est posée au but de comprendre ce phénomène.

Le deuxième chapitre introduit la technique de goutte transférée à haute température. Cette méthode est présentée en tant que méthode de dépôt de des structures métaux liquides déposés sur substrats céramiques. Le microscope acoustique à balayage est décrit et utilisé comme technique de caractérisation et d'investigation de l'adhésion interfaciale. Une large gamme de métaux liquides et des céramiques sont étudiés ainsi que leurs différentes propriétés. Finalement, les objectifs principaux de ce travail sont énoncés.

Le troisième chapitre concerne une étude analytique basée sur la détermination des corrélations simples afin d'estimer les propriétés physico-chimiques des métaux liquides (vitesse de propagation du son et tension de surface) à partir de certains paramètres élastique-acoustiques (vitesses des modes de propagation de l'onde acoustique et constantes élastiques) de ces métaux à leurs états massifs. Les effets des propriétés des métaux liquides et celles des substrats céramiques sur l'adhésion sont établies par des approches prédictives afin d'investiguer ce phénomène interfacial.

Ce travail est bouclé par une conclusion générale qui regroupe les différents résultats obtenus, ce qui permet de proposer quelques perspectives de ce travail.

Chapitre-I:

Concepts de base et théories de l'adhésion

I.1 Introduction

Ce chapitre est centré sur la présentation de la problématique de ce travail de thèse. La notion d'adhésion inter-faciale est introduite et définie à l'aide de trois approches. Il s'agit de l'adhésion fondamentale, de l'adhésion thermodynamique et de l'adhésion pratique ou tout simplement l'adhérence. La dynamique du mouillage est détaillée. Les théories d'adhésion sont décrites. La synthèse des méthodes classiques de caractérisation de l'adhérence est mise en place. Enfin, la problématique du sujet est posée au but de comprendre ce phénomène.

I.2 Adhésion et Adhérence

Tout d'abord il est important de distinguer les deux aspects de racine étymologique proche: Adhésion et Adhérence. L'adhésion correspond à l'ensemble des interactions physico-chimiques (covalentes, ioniques, Van der Waals, métallique, etc.) présentes à l'interface lorsque deux surfaces sont mises en contact (figure I-1). Cependant, l'adhérence est une grandeur mesurée par des essais mécaniques. Elle correspond à la force macroscopique ou l'énergie nécessaire pour séparer deux objets en contact. L'adhésion et l'adhérence sont donc deux notions différentes mais complémentaires.

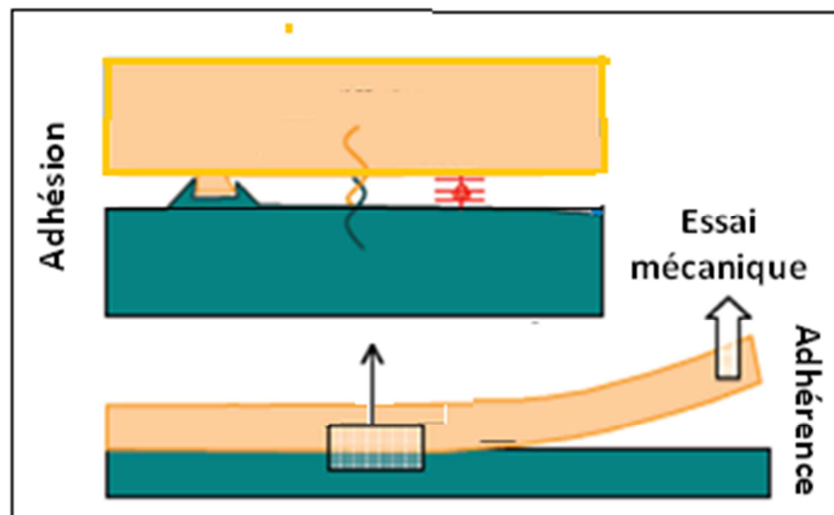


Figure I-1: Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence

I.3 Approches de l'adhésion

En générale, trois approches sont utilisées pour expliquer le concept d'adhésion. Il s'agit de l'adhésion fondamentale, de l'adhésion thermodynamique et de l'adhésion pratique [1].

I.3.1 Adhésion fondamentale

L'adhésion fondamentale ou l'adhésion intrinsèque est définie par la somme de différentes contributions des interactions inter-faciales de nature atomique ou moléculaire entre deux solides mis en contact. Cette grandeur n'est pas mesurable pour des systèmes réels, mais peut être déterminée lorsque le type d'interaction et le nombre de liaisons par unité de surface sont connus. Les forces d'adhésion fondamentale peuvent être de différentes natures, elles peuvent être de type van der Waals, électrostatiques et/ou des forces de liaison chimiques telles qu'illustrées par la figure I-2.

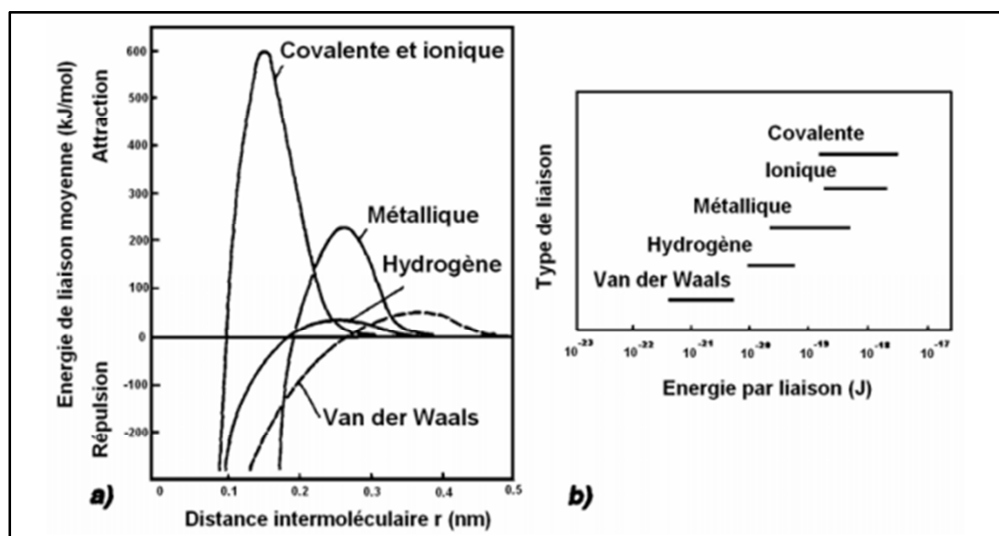


Figure I-2: Grandeurs caractéristiques (a) longueur et (b) énergie associées aux différents types de liaisons interatomiques [2].

Les niveaux d'énergie mis en place dépendent de la nature de l'interaction considérée comme le montre la figure I-2(b). Par ailleurs, la zone d'interaction permet de distinguer deux types d'interaction: les interactions à longue distance et les interactions à courte distance comme le montre la figure I-2(a).

I.3.1.1 Forces à longue distance

En général, les forces à longue distance sont des interactions de type de van der Waals. Elles permettent d'assurer l'adhésion entre deux matériaux à assembler. Ces forces sont caractérisées par des distances d'interaction élevées (0.3 - 1 nm) et de faible énergie (quelques dizaines de J.mol^{-1} à quelques kJ.mol^{-1}) [3]. Ce sont les conséquences de la somme de trois types de force: le terme prédominant dépend des effets à l'origine de ces interactions [4].

a. Interaction de Keesom

Les interactions de Keesom sont de nature « dipôle permanent-dipôle permanent ». Elles s'effectuent donc entre molécules ou arrangement atomique polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire non nul, résultante d'une distribution de charges asymétrique. Plus les molécules sont polaires, plus cette interaction est forte.

b. Interactions de Debye

Les interactions de Debye sont de nature « dipôle permanent - dipôle induit ». Elles s'effectuent donc entre une molécule ou un arrangement atomique polaire et une molécule ou un arrangement atomique apolaire qui se polarise sous l'effet du champ électrique créé par la molécule polaire (apparition d'une polarisation induite). Plus le moment dipolaire de la molécule polaire est élevé et plus la molécule induite a une forte polarisabilité, donc cette interaction est plus forte.

c. Interactions de London

Les interactions de London sont de nature « dipôle instantané - dipôle instantané » ou « dipôle instantané-dipôle induit ». Elles s'effectuent donc entre deux molécules apolaires. La distribution moyenne des charges est symétrique mais à un instant donné, l'arrangement des noyaux et des électrons peut présenter une dissymétrie due aux déplacements des électrons, entraîne l'apparition d'un moment dipolaire instantané. Cette molécule peut donc interagir avec une autre molécule possédant un moment dipolaire instantané ou elle peut créer un moment dipolaire induit sur une molécule voisine et donc interagir avec elle.

I.3.1.2 Forces à courte distance

Les interactions à courte distance [5] sont des forces de type: covalentes, ioniques ou métalliques. Elles sont caractérisées par des distances d'interaction inférieures à 0,3 nm et de fortes énergies de l'ordre de kJ/mol (tableau I.1).

a. Liaison covalente

La liaison covalente est créée par la redistribution des électrons de valence entre deux atomes qui partagent deux électrons de leurs couches périphériques afin de former un

doublet d'électrons liant ces deux atomes. Ces électrons se déplacent sur des orbitales atomiques communes. L'énergie de liaisons covalentes est responsable de produire l'attraction mutuelle entre atomes. Ce type de liaison est directionnel et la forme des orbitales détermine la valeur de cette énergie qui varie entre quelques dizaines et 1000 kJ/mol.

b. Liaison ionique

La liaison ionique résulte d'interactions électrostatiques entre une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité, typiquement entre deux ions de charges opposées. L'énergie des liaisons ioniques est comparable à celle des liaisons covalentes. Contrairement à la liaison covalente et en raison des forces attractives mutuelles qui s'exercent entre les anions et les cations dans toutes les directions de l'espace, ce type de liaison n'est pas directionnel ni localisé.

c. Liaison métallique

La liaison métallique établie entre atomes caractérisés par des électronégativités faibles et possédants peu d'électrons de valence sur leurs couches périphériques. La mise en commun des électrons forme un nuage d'électrons mobiles sur un nombre illimité d'atomes. L'énergie des liaisons métalliques n'est pas aussi forte que celle des liaisons covalente et ionique, du fait des forces répulsives qui s'exercent entre les électrons. Compte tenu de la répartition homogène des électrons, ce type de liaison n'est pas directionnel.

Tableau I-1: Energies et distances d'interaction associées aux différents types de liaisons chimiques [6].

Type de liaison	Energies (kJ/mol)	Distance d'interaction (°A)	Adhésion (N/mm ²)
Van der Waals	< 10	3 – 10	
Covalente	300 – 1000	1 – 2	17500
Ionique	160 – 800	1 – 2	30
Métallique	110 – 260	1 – 2	5000

Enfin, les trois types de liaisons de forte énergie expliquent bien la bonne adhésion inter-faciale, mais on est moins sûr que de telles liaisons puissent exister à l'interface entre une couche et son substrat car elles impliquent de véritables réactions chimiques et non plus une simple interaction très générale comme celle des forces de van der Waals.

I.3.2 Adhésion thermodynamique

L'adhésion thermodynamique ou l'adhésion réversible est définie par le changement d'énergie effectuée lors de la création d'une unité d'interface. Bien que ce concept soit intéressant pour l'étude de l'adhésion entre deux liquides ou entre un liquide et un solide, il ne peut être appliqué à l'adhésion entre deux solides (film mince sur substrat), car leurs énergies libres de surface ne sont pas connues avec assez de précision.

L'adhésion thermodynamique est définie aussi par la diminution de l'énergie libre du système lors de la séparation de deux surfaces 1 et 2. On note W_{12} , l'énergie d'adhésion est exprimée par l'équation de Dupré:

$$W_{ad} = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{I-1})$$

où γ_1 et γ_2 sont respectivement l'énergie libre de la surface 1 et 2, γ_{12} est la tension interfaciale. La grandeur, W_{ad} , caractérise l'intensité des interactions entre les surfaces 1 et 2.

Lorsqu'un matériau homogène est séparé en deux surfaces unitaires, le travail réversible effectué pour surmonter les forces cohésives est appelé travail de cohésion, W_{ch} . Il est défini par l'équation suivante:

$$W_{ch} = 2 \gamma_1 \quad (\text{I-2})$$

A l'échelle atomique, l'adhérence consiste à rompre les liaisons individuelles entre les atomes des deux matériaux mis en contact. L'adhésion microscopique peut donc être considérée comme la somme de ces forces atomiques individuelles. Ceci montre que la distance nécessaire pour que l'adhésion existe entre une couche mince et son substrat ne peut dépasser la distance d'interaction. Ce concept introduit tout naturellement la notion de mouillage de substrats solide par des métaux liquides, ce phénomène ne peut être appliqué entre deux solides, car leurs énergies libres de surface ne sont pas bien connues.

I.3.3 Adhésion pratique

L'adhésion pratique, expérimentale ou tout simplement l'adhérence est la quantité nécessaire pour caractériser la résistance à la rupture d'une interface ou de la limite d'adhésion d'un système. Cette grandeur peut être mesurée par les différents tests classiques (voir § I. 6). Plusieurs grandeurs caractérisant l'adhérence peuvent être mesurées, il s'agit

principalement de la force nécessaire pour déformer les deux matériaux, de l'énergie dissipée au cours de l'essai par unité de surface et de la contrainte d'interface dans le dépôt. La mesure de l'adhésion pratique dépend de plusieurs facteurs notamment, les caractéristiques mécaniques de chaque matériau, le mode de rupture, le mode d'application de la charge et les différents paramètres propres à chaque essai. Le Tableau I-2 regroupe quelques tests utilisés dans l'adhérence inter-faciale avec les unités correspondantes à ces grandeurs.

Tableau I-2: Principales essais et unités de mesure de l'adhésion expérimentale [7].

Grandeur	Unités	Essais
Force	N ou J/m	Rayage, flexion, choc laser et traction.
Energie	N/m ou J/m ²	Traction et indentation
Contrainte	N/m ² ou J/m ³	Arrachage, flexion, choc laser et traction.

I.4 Dynamique du mouillage

Dans ce paragraphe le mouillage statique est décrit en démontrant les relations essentielles reliant l'angle de contact avec les énergies inter-faciales. Nous allons nous intéresser à son aspect dynamique, c'est-à-dire au processus d'étalement qui conduit une goutte de liquide posée sur un solide de sa forme initiale.

I.4.1 Équations fondamentales du mouillage

L'aptitude d'une goutte de liquide à mouiller un solide plan parfaitement lisse et homogène est caractérisée par l'angle de contact θ_c formé à la ligne triple du système composé du liquide noté (L), du solide (S) et de la phase vapeur (V). Deux configurations peuvent apparaître:

- Un mouillage partiel caractérisé par un angle de contact compris entre 0 et 180° (figure I-3). Le liquide tend à prendre la forme d'une calotte sphérique. Si l'angle de contact est supérieur à 90° le liquide est dit non-mouillant, dans le cas contraire il est dit mouillant.

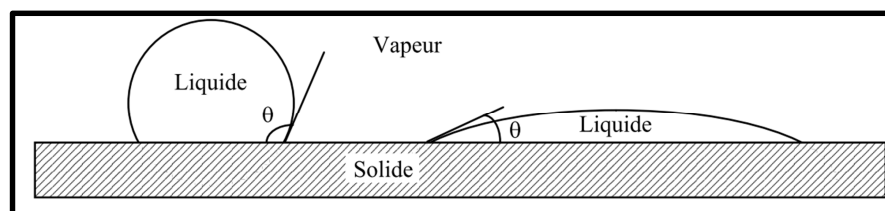


Figure I-3: Deux cas de mouillage partiel - Définition de l'angle de contact θ_c [8].

- Un mouillage parfait, caractérisé par un angle de contact nul, conduisant à la formation d'un film liquide recouvrant le solide (figure I-4). Dans le cas des systèmes de type métal liquide/céramique, le mouillage parfait reste un cas exceptionnel.

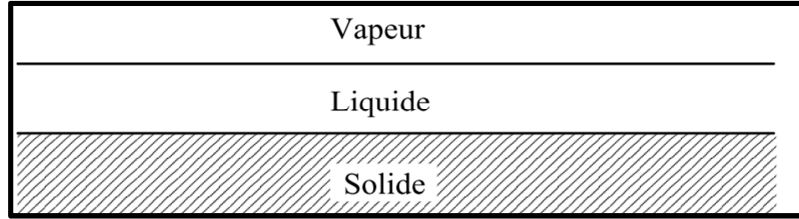


Figure I-4: Mouillage parfait $\theta_c = 0^\circ$ [8].

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact formé par un liquide sur la surface d'un solide plan, horizontal, parfaitement lisse, chimiquement homogène et non réactif avec le liquide est relié aux énergies superficielles solide-vapeur, γ_{SV} , liquide-vapeur, γ_{LV} , et interfaciale solide-liquide, γ_{SL} , par l'équation de Young :

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{I-3})$$

Une méthode simplifiée pour établir l'équation de Young est de minimiser l'énergie libre totale, E_s , de surface du système en fonction du déplacement de la ligne triple, en négligeant les forces de gravité (figure I-5) :

$$E_s = dF_s/dx = \gamma_{SL}dx - \gamma_{SV}dx + \cos\theta_c \gamma_{LV}dx \quad (\text{I-4})$$

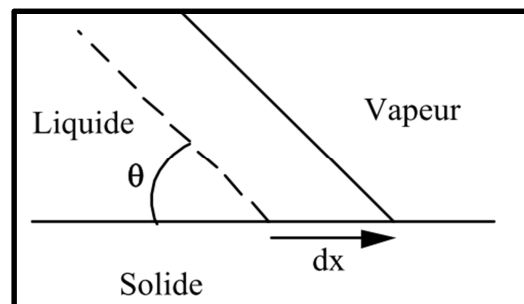


Figure I-5: Représentation d'un coin de liquide dont la ligne triple est déplacée de dx par rapport à sa position d'équilibre [8].

Toutefois, des démonstrations plus complètes, prenant en compte la courbure de l'interface liquide/vapeur et minimisant l'énergie totale (énergie gravitationnelle comprise) du

système conduisent à la même équation aussi bien dans le cas d'un ménisque formé sur une paroi verticale [9] que dans le cas d'une goutte posée [10].

Le mouillage peut être relié aux énergies d'interaction dans le liquide et entre le solide et le liquide à l'aide des transformations décrites sur la figure I-6. Pour cela considérons un système constitué de deux phases liquide et solide. La figure I-6 montre que la valeur de la grandeur W_{ad} appelée « travail d'adhésion » reflète directement l'intensité des interactions entre les atomes du liquide et du solide à travers l'interface commune.

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} \quad (I-5)$$

Tandis que pour le liquide, la quantité $2\gamma_{LV}$ est le « travail de cohésion », W_c , qui rend compte de l'intensité des interactions au sein même du liquide :

$$W_{ch} = 2 \gamma_{LV} \quad (I-6)$$

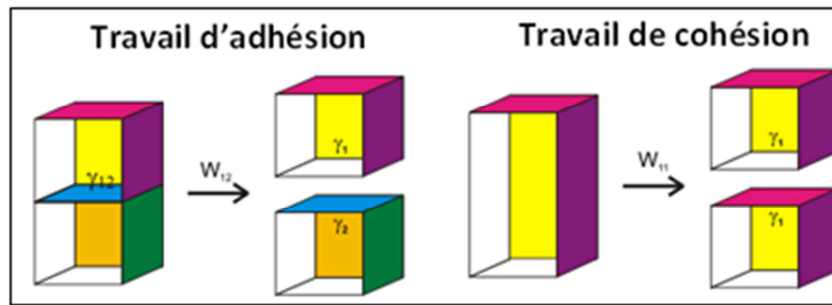


Figure I-6: Représentation schématique montre le travail de l'adhésion et le travail de cohésion [11].

En combinant l'équation de définition du travail d'adhésion (I-5) avec l'équation de Young (I-3), on obtient l'équation fondamentale du mouillage de Young-Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta_c) \quad (I-7)$$

Compte tenu du sens physique de W_{ad} et de γ_{LV} (figure I-7), cette équation montre que le mouillage dans un système S-L-V résulte de la compétition entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide (qui favorisent le mouillage) et les forces de cohésion du liquide (qui, en tentant de minimiser l'aire L/V, défavorisent la formation d'une interface commune avec le solide).

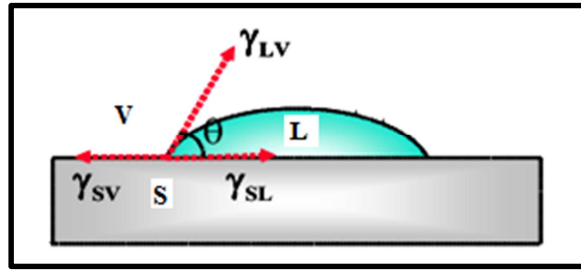


Figure I-7: Mouillage d'un liquide par un substrat solide [4].

I.4.2 Facteurs influant sur le mouillage

I.4.2.1 Effet de la rugosité

Wenzel [12] a été le premier à modéliser l'effet de la rugosité du substrat sur l'angle de contact. L'approche de cet auteur consiste à tenir compte de l'augmentation de l'aire réelle de la surface d'un solide rugueux par rapport à son aire géométrique. Wenzel a défini un angle d'équilibre sur surface rugueuse, θ_W , par la relation :

$$\cos\theta_W = k_W \cos\theta_Y \quad (\text{I-8})$$

où k_W est le facteur de Wenzel qui désigne le rapport de l'aire réelle sur l'aire géométrique ($k_W > 1$). Ce modèle suppose que la taille des défauts est négligeable devant les dimensions de la goutte et que leur géométrie n'intervient pas sur le mouillage. L'équation (I-8) prédit une augmentation de l'angle de contact pour les systèmes intrinsèquement non-mouillants (tels que $\theta_Y > 90^\circ$) et une diminution pour les systèmes intrinsèquement mouillants.

Le modèle de Shuttleworth et Bailey [13] tient compte de la géométrie locale du solide au niveau de la ligne triple. D'après ces auteurs, la ligne triple reste bloquée sur les défauts de surface dès que l'angle local est égal à l'angle de Young (figure I-8).

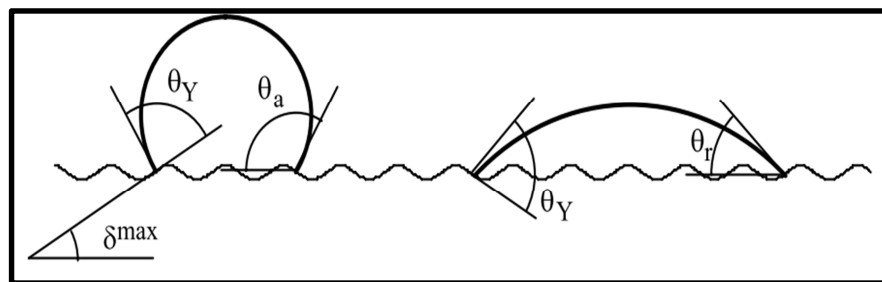


Figure I-8: Représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent dans le modèle de Shuttleworth et Bailey [13].

Cependant, l'angle apparent diffère de l'angle de Young puisqu'il est mesuré par rapport au plan général de la surface du solide. Dans le cas d'une rugosité bidimensionnelle constituée de sillons parallèles à la ligne triple, la valeur de l'angle de contact apparent est :

$$\theta_c = \theta_Y + \delta_{max} \quad (I-9)$$

où δ_{max} est la pente maximale des aspérités à la surface du solide. Shuttleworth et Bailey [13] montrent que la ligne triple s'immobilise sur une pente descendante ($\delta_{max} > 0$) après un étalement, alors qu'elle s'immobilise sur une pente ascendante ($\delta_{max} < 0$) après un recul. Ce modèle prédit donc l'existence de l'hystérésis de mouillage et lui associe la valeur $2\delta_{max}$.

1.4.2.2 Effets des défauts chimiques de la surface

La présence de deux phases de composition chimique différente à la surface d'un solide conduit à des phénomènes similaires à ceux induits par une rugosité physique. Considérons le cas simple d'une surface composite constituée de deux phases α et β dont les fractions surfaciques sont f_α et f_β et les angles d'équilibre θ_α et θ_β respectivement.

L'angle de contact macroscopique θ_M dans ce système est donné par l'équation de Cassie [14]:

$$\cos\theta_M = f_\alpha \cos\theta_\alpha + (1 - f_\beta) \cos\theta_\beta \quad (I-10)$$

Cette équation est analogue à l'équation de Wenzel (équation (I-8)) dans le cas des surfaces rugueuses.

Afin de limiter les erreurs liées aux hétérogénéités chimiques lors de la détermination expérimentale des angles de contact, il est préférable, chaque fois qu'il est possible, de réaliser les études de mouillabilité sur des substrats de pureté élevée, monocristallins ou amorphes.

En effet, les matériaux poly-cristallins sont généralement moins purs que ces derniers et sont, de plus, le siège d'une ségrégation superficielle des impuretés favorisée par la diffusion inter-granulaire. Notons également, que la rugosité des substrats poly-cristallins est souvent supérieure à celle des monocristaux ou des amorphes car ils se prêtent moins bien au polissage qui entraîne l'arrachage des grains de leur surface.

I.4.3 Types de mouillage

Il est à noter que les forces de gravité sont négligées dans tout ce qui suit car celles-ci n'interviennent que dans le cas de gouttes de grandes dimensions (dans le cas des métaux pour des gouttes typiquement de masse supérieure à 100 mg). Pour les études réalisées dans ce travail, nous avons généralement évité de nous trouver dans ce cas. Nous considérons le processus d'étalement qui conduit une goutte de liquide posée sur un solide plan et horizontal, de sa forme initiale à sa forme d'équilibre. Nous traiterons tout d'abord le cas des systèmes non réactifs, puis le cas des systèmes réactifs.

I.4.3.1 Étalement non-réactif

Pour des métaux non réactifs, les expériences montrent que "le temps d'étalement", t_s , (c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une goutte de dimension millimétrique atteigne l'équilibre de mouillage) est de l'ordre de 10^{-2} s [15-17]. La force motrice de l'étalement d'une goutte posée par unité de longueur de la ligne triple est :

$$F_m = \gamma_{LV} (\cos\theta_F - \cos\theta_S) \quad (\text{I-11})$$

où θ_F et θ_S sont respectivement l'angle de contact d'équilibre et l'angle de contact instantané du système. Lorsque l'étalement est limité par la résistance visqueuse, la vitesse d'étalement $U = dR/dt$ pour $\theta < 135^\circ$, est donnée par l'expression [18-20] :

$$U = \frac{\gamma_{LV}}{\eta \cdot K} (\theta_c^3 - \theta_F^3) \quad (\text{I-12})$$

où η est la viscosité dynamique du liquide et K est une constante proche de 100.

D'autres processus ont été évoqués, en particulier les forces inertielles ou encore le mouvement d'atomes à l'interface liquide/solide [17]. Ainsi, le modèle établi par Blake [15] conçoit le mouillage comme un processus d'adsorption désorption d'une molécule ou d'un atome sur les sites d'adsorption du solide distants de λ (figure I-9). L'expression obtenue pour la vitesse de mouillage est [21]:

$$U = 2K_{eq} \lambda \sinh \left\{ \frac{\gamma_{LV} (\cos\theta_F - \cos\theta_c)}{2nK_B T} \right\} \quad (\text{I-13})$$

où

$$K_{eq} = \frac{K_B T}{h_p} \exp \left\{ -\frac{E_w}{N_A K_B T} \right\} \quad (\text{I-14})$$

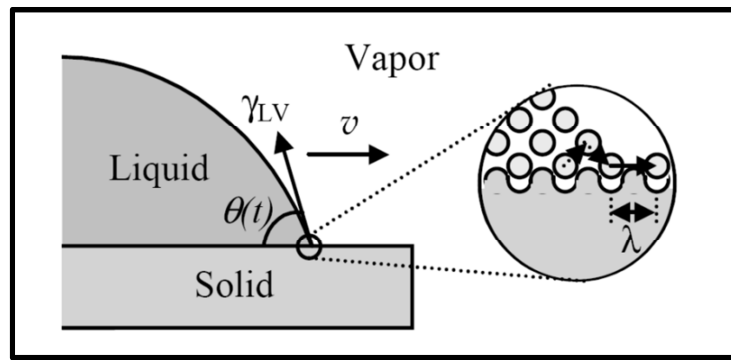


Figure I-9: Schéma du modèle moléculaire de dynamique de mouillage [21].

Dans les expressions (I.13 & I.14) N_A , h_P et k_B sont le nombre d'Avogadro, la constante de Plank et la constante de Boltzmann, respectivement, n est le nombre des sites d'adsorption par unité d'aire ($n \approx \lambda^{-2}$) et E_w est l'énergie d'activation du processus d'adsorption-désorption à l'interface liquide/solide (figure I-9). Une difficulté majeure pour l'application de l'équation (I-13) réside dans la valeur à prendre pour le paramètre E_w . Saiz et Tomsia [17] proposent de prendre pour E_w la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion sur la surface du substrat.

I.4.3.2 Étalement réactif

On peut distinguer deux grands types de réactivité entre un métal liquide et un solide: la simple dissolution du solide dans le liquide, et la formation d'une phase tridimensionnelle par réaction chimique entre le liquide et le solide.

On obtient ainsi deux types d'étalement réactif: l'étalement dissolutif et l'étalement avec formation d'une phase tridimensionnelle à l'interface (figure I-10). Ces deux types d'étalement réactif sont généralement précédés par une étape d'étalement non réactif avec $t_s \approx 10^{-2}$ s.

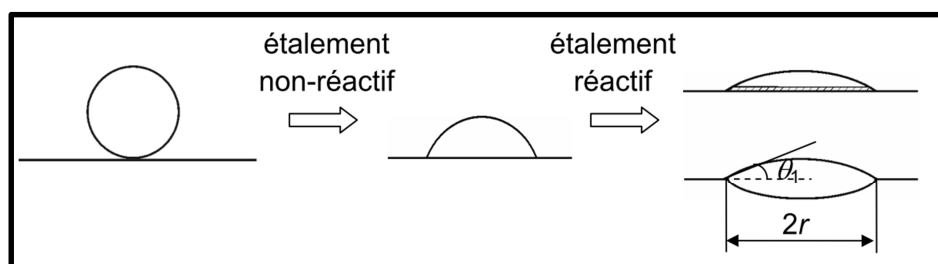


Figure I-10: Schéma montre un étalement réactif, dissolutif ou avec formation d'un nouveau composé précédé par un étalement non réactif très rapide (temps d'étalement de l'ordre de 10 ms) [17].

a. Mouillage dissolutif

Ce type de mouillage a été étudié essentiellement pour des couples métalliques L/S présentant une forte solubilité du solide S dans le liquide L . Si la dissolution du S dans le L ne modifie pas la tension de surface du liquide, la principale conséquence de la dissolution est de changer la géométrie du système: l'interface liquide/solide est une interface incurvée à l'échelle macroscopique. De ce fait l'angle apparent ne correspond plus à l'angle de Young du système.

b. Formation d'un composé tridimensionnel

La formation d'une nouvelle phase tridimensionnelle, sous la forme d'une couche continue à l'interface liquide/solide est provoquée par les réactions inter-faciales. Si l'épaisseur de la couche inter-faciale est négligeable devant les dimensions macroscopiques de la goutte (ce qui est vérifié pour des couches d'épaisseur de quelques microns), alors les mesures d'angle de contact ne sont pas perturbées par sa présence. De plus, bien que les réactions inter-faciales soient généralement exothermiques, on suppose que le dégagement de chaleur n'influe en rien sur la température. Cette hypothèse est raisonnable en configuration goutte posée pour des vitesses d'étalement inférieures à $100 \mu\text{m/s}$ [22]. Par ailleurs, des travaux réalisés [23] ont permis de montrer que l'angle final dans ce type de système est bien l'angle d'équilibre ($\theta_F = \theta_P$).

I.5 Théories de l'adhésion

Les phénomènes d'adhésion et d'adhérence sont expliqués par différentes théories. Cependant, il n'existe aucune théorie générale. Chacune d'elles est considérée valable dans des cas particuliers permettant l'explication de certains résultats expérimentaux.

I.5.1 Théorie de l'ancrage mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique [24] étudie la rugosité du substrat liée à la croissance de la surface du contact afin d'augmenter le nombre de liaisons inter-faciales et le mouillage liée à l'augmentation de la surface occupée quand un liquide est étendu sur un substrat solide. Elle considère que l'adhésion résulte d'un ancrage mécanique lié à la pénétration du liquide dans les pores d'un substrat poreux, ce qui permet de constituer de nombreux points d'ancrage après solidification du liquide.

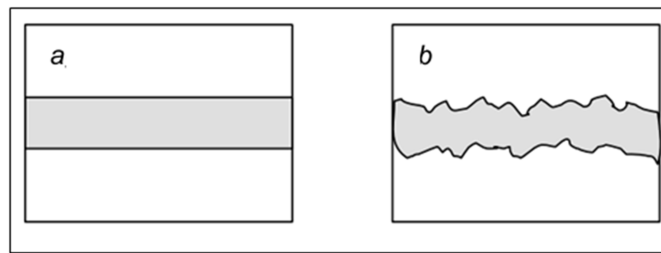


Figure I-11: Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique, (a) Surfaces trop lisses, pas d'ancrage (b) Rugosité optimale, ancrage efficace [27].

Dans une certaine limite, l'adhésion n'est pas possible avec des surfaces lisses (figure I-11(a)) [25, 27] et un meilleur ancrage mécanique est valable pour les substrats rugueux ou poreux (bois, alliages métalliques anodisés) (figure I-11(b)) [26, 27].

I.5.2 Théorie électrostatique

La théorie électrostatique [28] suppose qu'un transfert d'électrons se fait entre une double couche de charges électriques opposées à l'interface (polarisation d'interface) entre une couche et son substrat considérés comme les plaques d'un condensateur plan (figure I-12). L'adhésion serait due à l'existence des forces attractives à travers ce condensateur. Cette théorie est valable pour des systèmes verre/polymère ou métal/polymère entre autres. Néanmoins, les phénomènes électrostatiques mis en jeu seraient la conséquence des liaisons intermoléculaires fortes établies à l'interface et non pas la cause d'une bonne adhésion.

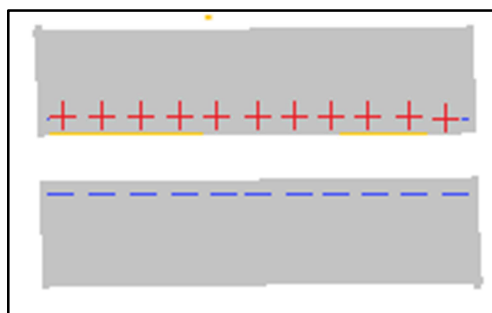


Figure 1-12: Attraction électrostatique entre couche mince et son substrat [29].

I.5.3 Théorie moléculaire

La théorie moléculaire [30] est particulièrement mise en évidence lors d'un contact couche/substrat formé par des liaisons covalentes ou ioniques au-cours des réactions

chimiques. Ces forces de forte énergie assurent une grande résistance à la rupture et une bonne durabilité de l'assemblage, elles peuvent être créées de deux manières [31-34]:

- Par réaction directe entre l'adhésif et le substrat; c'est par exemple le cas entre une résine époxyde et la couche d'oxyde superficielle d'un métal (figure I-12(a)).
- Par l'intermédiaire d'un agent de couplage, c'est-à-dire d'une molécule compatible à la fois avec l'adhésif et avec le substrat. C'est généralement la technique utilisée pour obtenir une bonne adhésion entre une matrice époxyde et des fibres de verre dans les matériaux composites (figure I-12(b))

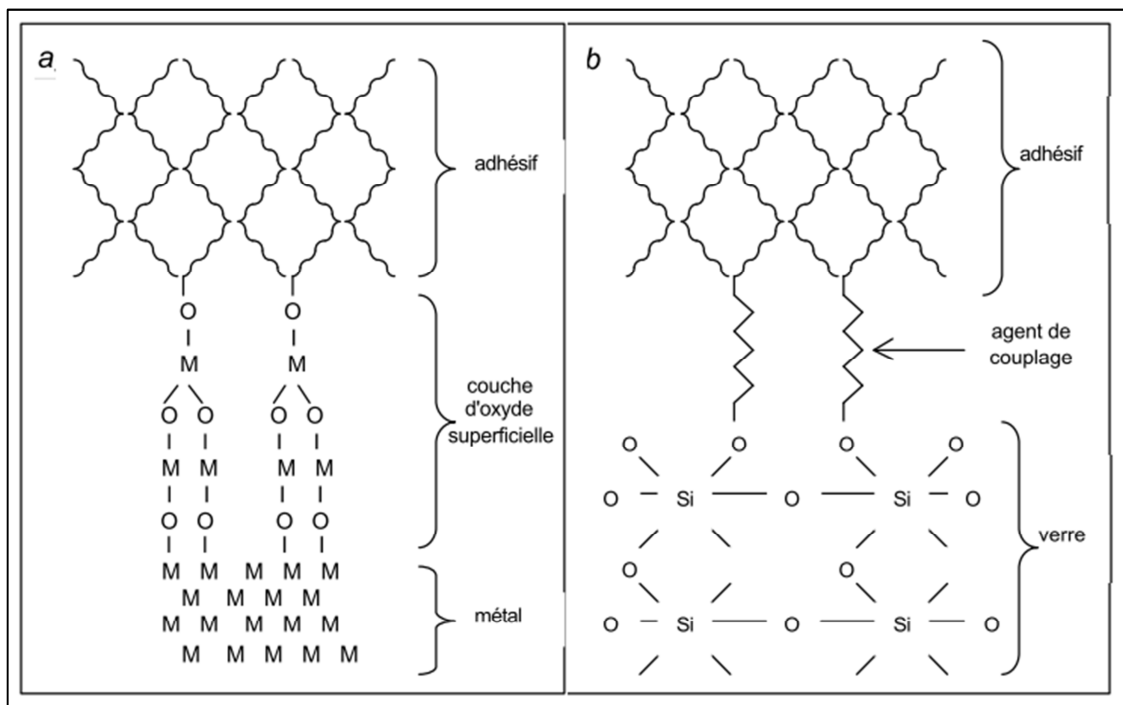


Figure I-13: Exemple de liaison chimique (a) par réaction directe et (b) par l'intermédiaire d'un agent entre adhésif et substrat [32].

I.5.4 Théorie de diffusion et inter-diffusion

La théorie de diffusion [35] suppose que les chaînes macromoléculaires des deux matériaux en contact diffusent à l'interface selon un mécanisme qui sera décrit plus tard par De Gennes en 1971 [36]. L'adhésion est assurée par la formation d'une interphase entre deux phases. Cette théorie s'applique essentiellement aux systèmes polymère/polymère (figure I-14) compatibles de type de contact élastomère/élastomère.

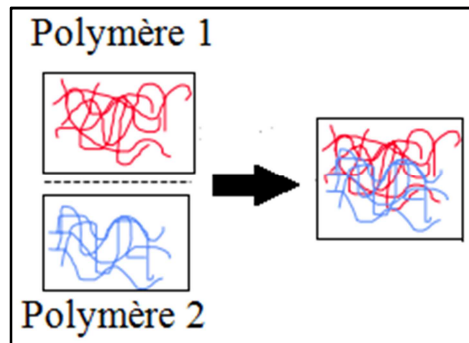


Figure 1-14: Inter-diffusion de chaînes à l'interface entre deux polymères [29].

I.5.5 Théorie de l'adsorption et de la mouillabilité

La théorie de l'adsorption [37] présente l'adhésion comme le résultat d'un meilleur contact intermoléculaire (liaisons de type Van der Waals) entre deux surfaces. Bien que ces forces soient de faible énergie et de courte portée, elles compensent plus ou moins la disparition des forces de l'adhésion internes de la couche liquide déposée lors de l'augmentation de l'air de contact avec le substrat, c'est-à-dire que la couche doit parfaitement mouiller le substrat. Selon ce modèle, l'adhésion s'expliquerait donc par l'existence de ces forces de liaisons physiques.

I.5.6 Théorie de couches de faible cohésion

La théorie proposée de couches de faible cohésion [38] consiste en l'existence d'une couche finie entre deux matériaux en contact. Cette couche, due à la présence d'imperfections provenant de la mise en œuvre (bulles d'air, etc.) et à la discontinuité entre les phases, constitue une zone de transition et présente des gradients de propriétés et de structure. Cette théorie permet de se placer à une échelle très fine car elle décrit l'interface en termes d'interactions moléculaires.

I.6 Caractérisation classiques de l'adhérence

Les principales méthodes de caractérisation classiques de l'adhérence d'une structure couche mince/substrat sont généralement classées en deux familles. Les méthodes destructives ou mécaniques sont celles impliquant un contact direct entre l'échantillon et l'installation du test. Les méthodes non destructives ou acoustiques sont celles basant sur la propagation et les propriétés des ondes ultrasoniques. Dans la littérature, il en existe peu de tests de caractérisation de l'adhérence couramment utilisés aux couches minces. En effet, la

faible quantité de matière qui constitue la couche par rapport au substrat et dans certains cas, les fortes adhérences obtenues limitent le nombre de techniques permettant d'imposer une sollicitation mécanique à l'interface. Les techniques les mieux adaptées à l'évaluation de l'adhérence des couches minces sont décrites dans les paragraphes suivants.

I.6.1 Méthodes destructives

Les méthodes destructives ou mécaniques sont basées sur le décollement de la couche et le retour à l'équilibre du substrat. La déformation dans le système est mesurée et l'énergie nécessaire pour rompre l'interface est calculée à partir des lois d'élasticité. On peut citer parmi lesquelles les essais les plus fréquents: l'indentation, le rayage, la traction, le cisaillement, la flexion, l'arrachage et l'essai pelage.

I.6.1.1 Essai d'indentation

L'indentation est un test mécanique macroscopique dérivé d'essai de dureté classique qui consiste à effectuer une indentation normale dans le film mince, en utilisant une pointe très dure et à enregistrer le déplacement de la pointe pour mesurer ces propriétés mécaniques. La géométrie de la pointe (figure I-15) peut être de différents types (cubiques, coniques, pyramidales ou sphériques) [39].

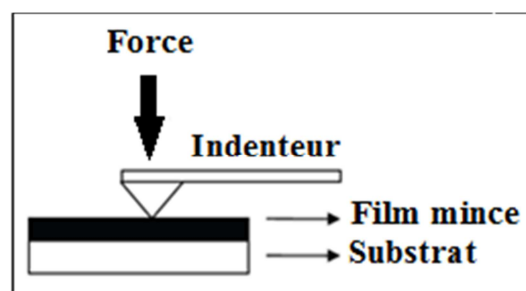


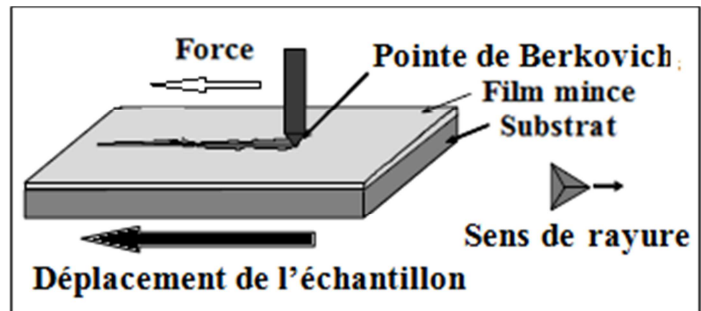
Figure 1-15: Indentation conique [39].

Ce test a été ensuite étendu à l'échelle nanométrique. L'appareillage de nano-dureté ou nano-indentation a rapidement été utilisé pour mesurer l'adhérence de films minces. Cette méthode développée par Oliver et al [40] consiste à provoquer le délaminage du film à l'aide d'un cône Rockwell. La nano-indentation est appliquée perpendiculairement à la surface de l'échantillon comme pour un test de dureté classique. A partir d'une force critique, il apparaît, sur le film dur, une fissure inter-faciale formant une cloque ou «blister».

1.6.1.2 Essai de rayage

L'essai de rayage « *scratch test* » a été utilisé pour la première fois en 1950 par Heavens [41]. Il consiste en une combinaison d'une indentation et d'un mouvement horizontal contrôlé, une pointe est déplacée parallèlement à la surface de l'échantillon à vitesse constante et avec une force d'appui croissante.

Figure 1-16: Essai de rayage [41].

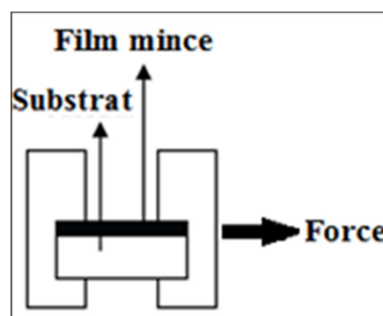


La détection de l'endommagement de la surface peut se faire par mesure de la profondeur de pénétration ou de la force tangentielle par observation microscopique [42]. Une valeur de force normale critique, traduisant un endommagement de l'échantillon, est alors obtenue. Ce test représente, toutefois, un test d'adhérence comparatif plutôt que quantitatif, car l'évaluation de cette propriété dépend dans ce cas de plusieurs paramètres : le rayon de courbure de la pointe, la vitesse de chargement, les propriétés mécaniques du substrat et du film, l'épaisseur du film ainsi que de la friction entre l'indenter et le film [43].

1.6.1.3 Essai de traction

L'essai de traction consiste à placer l'échantillon possédant une forme bien définie (plates ou cylindriques) dans un appareil spécial, pour lequel une extrémité est maintenue fixe à cet appareil tandis que l'autre est connectée à la cellule de charge comme le montre la figure I-17.

Figure 1-17 Essai de Traction [44].

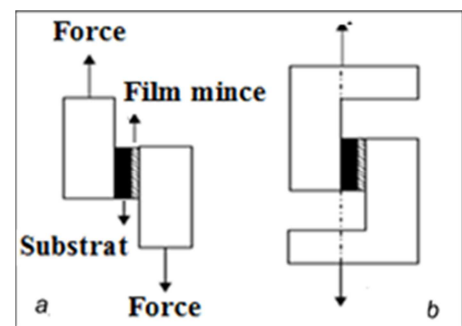


La déformation de l'échantillon est obtenue en déplaçant la travée tandis que l'effort auquel l'échantillon est soumis est mesuré en temps réel. Il est alors possible de déterminer la déformation ou l'effort minimum afin de créer une défaillance au niveau de l'interface film/substrat [44].

1.6.1.4 Essai de cisaillement

L'essai de traction consiste à coller deux échantillons recouverts à l'aide d'un adhésif. Ces derniers sont soumis simultanément à une force de traction jusqu'à provoquer une défaillance par cisaillement dans le film. Il est alors possible de calculer une valeur de résistance au cisaillement en mesurant l'aire de la surface de contact des deux échantillons et la force appliquée [45, 46]. Il existe deux formes de cisaillement standard et corrigé comme illustré sur la figure I-18.

Figure 1-18: Essai de cisaillement
(a) standard (b) corrigé [46].



1.6.1.5 Essai de flexion

L'essai de flexion consiste à déformer le film et le substrat suivant un angle et un rayon de courbure donné (généralement imposés par la pression sur un mandrin (figure I-19)) et à observer la fissuration ou l'écaillage de la couche. En particulier, l'essai de flexion à trois et quatre points fait partie de cette catégorie [47].

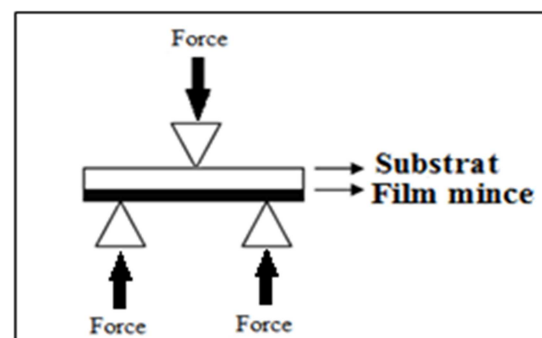


Figure 1-19: Essai de flexion trois points [47].

1.6.1.6 Essai d'arrachage

L'essai d'arrachage « *Pull-off test* » consiste à effectuer une traction perpendiculaire au plan de l'interface film/substrat, sur une éprouvette se présentant sous la forme d'une structure stratifiée de type substrat/film/joint de colle ou soudure/plot comme illustré sur la figure I-20.

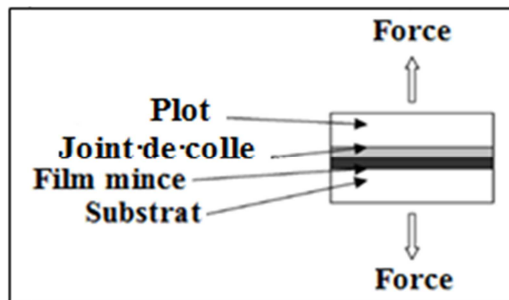


Figure 1-20: Essai d'arrachage [48].

Cet essai, dont l'utilisation est très répandue, comporte différentes variantes qui tendent à modifier la géométrie de l'aire de contact ou la façon d'appliquer la force. Dans ces conditions, l'interface est sollicitée en traction et sa ténacité est évaluée par la contrainte critique responsable de la rupture. Cependant, certains facteurs (défauts d'alignement de l'éprouvette, déformation plastique du substrat, du plot ou du joint de colle) peuvent influencer la valeur de cette contrainte et, ainsi, limiter la fiabilité du test [48].

1.6.1.7 Essai de pelage

L'essai de pelage "*Peel test*" consiste à coller une bande de ruban adhésif sur le film, puis arrachée sous l'effet d'une force perpendiculaire à l'interface film/substrat (figure I-21). La force peut être appliquée manuellement de façon contrôlée au moyen d'un instrument de traction. Il s'agit d'un test qui peut être qualifié soit de qualitatif ou de quantitatif selon la grandeur déterminée [49].

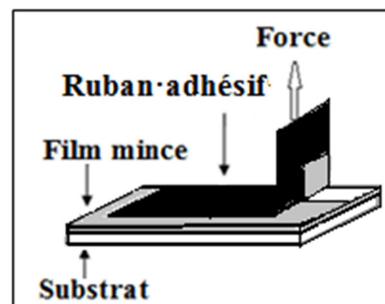


Figure I-21: Essai de pelage [49].

I.6.2 Méthodes non destructives

Les méthodes non destructives ou acoustiques sont généralement utilisées pour vérifier la qualité de l'adhésion. Il est possible de détecter les défauts inter-faciaux comme les fissures et les bulles, ou bien la présence d'un corps étranger à l'interface. Les méthodes ultrasonores, en particulier le microscope acoustique à balayage, sont basées sur la réflexion par les défauts au passage d'une onde acoustique envoyée, la distance entre échos correspond à des temps de propagation allée - retour de l'onde et permet donc de localiser les défauts en profondeur dans l'échantillon examiné. Les défauts peuvent être directement détectés par des techniques ultrasonores conventionnelles, alors que les faibles adhésions devraient être évaluées par la valeur d'un paramètre acoustique spécifique [50].

I.7 Problématique

L'investigation de l'adhésion inter-faciale dans un contact métal/céramique est à la fois la compréhension de la nature des liaisons formants l'interface, la performance est directement liée à la nature des interfaces métal/céramique. En plus de sa grande importance technique, une étude des interfaces métaux liquides/céramique est également très intéressante du point de vue théorique, car elle traite le problème de la liaison entre deux matériaux qui sont très différentes dans les propriétés physico-chimiques et des structures électroniques.

L'interface stable formée par des liaisons inter-faciales plus fortes appelée interface parfaite. Elle est appelé aussi contact soudé (*welded adhesion*) [51], bonne adhésion (*good adhesion*) [52], soudure parfaite (*perfect bonding*) [53], ou encore interface de bonne liaison (*good bond*) [54]. Par contre, l'interface formée par des liaisons d'énergie faible par exemple (liaison van der Waals) appelée interface imparfaite ou faible. Elle est appelé aussi mauvaise adhésion (*bad adhesion*) [52], interface lisse ou sans obstacles (*smooth interface*) [51], interface de mauvaise liaison (*bad bond*) [54], et interface de faible liaison (*weak bond*) [55].

La force de formation d'une interface métal/céramique est le rendement en énergie lorsque le contact intime est formé entre le métal et la céramique. Généralement, elle est caractérisée par l'énergie d'adhésion, W_{ad} , qui est le travail par unité de surface nécessaire pour séparer réversiblement une interface métal/céramique de manière à créer une interface métal -vapeur et une interface céramique-vapeur. En pratique, le travail d'adhésion, W_{ad} , est évalué à partir du dépôt d'un métal liquide sur un substrat céramique solide selon la célèbre équation (I-7) de Young-Dupré [56].

D'autre part, le travail de l'adhésion d'un système métal/céramique est, dans le cas général exprimé, comme la somme de différentes contributions des interactions inter-faciales entre deux phases [56].

$$W_{ad} = W_{equil} + W_{hors-equil} \quad (I-15)$$

où $W_{hors-equil}$ représente la contribution de hors équilibre du travail d'adhésion lors d'une réaction chimique à l'interface métal réactif-céramique. W_{equil} représente la contribution à l'équilibre, ce qui correspond à des systèmes non réactifs. Cette contribution peut être à son tour divisée en deux termes distincts.

$$W_{equil} = W_{chem-equil} + W_{VDW} \quad (I-16)$$

où $W_{chem-equil}$ l'énergie de cohésion entre les deux phases de contact, qui résulte de la mise en place des obligations d'équilibre chimique obtenu par la saturation mutuelle des bandes de valences libres des surfaces de contact. La mise en place de ces liaisons chimiques n'est pas accompagnée par la rupture des liaisons interatomiques dans chacune des phases de contact, qui se déroule dans les systèmes hors équilibre chimique. Le second terme W_{VDW} , représente l'énergie de l'interaction de van der Waals (force de dispersion). Cette énergie peut être estimée numériquement, et l'expression du potentielle d'interaction, E_p , ou d'une dispersion entre une paire d'atomes est habituellement égale [56]:

$$E_p = -\frac{3}{2} \left[\frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \right] \left[\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right] \quad (I-17)$$

où α_1 et α_2 sont le volume de la polarisabilité; I_1 et I_2 le premier potentiel d'ionisation des atomes 1 et 2, respectivement, R est la distance entre les centres des atomes qui interagissent.

La force de dispersion de van der Waals, W_{VDW} , est donnée par la somme des potentielles d'interaction résultant de n' paires d'atomes en interaction par unité d'interface.

$$W_{VDW} = \frac{3}{2} n' \left[\frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \right] \left[\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right] \quad (I-18)$$

En effet, derrière cette problématique, se cache l'investigation de l'adhésion inter-faciale et des modélisations à développer pour la prédire. Autrement dit, l'étude du comportement acoustique dans les interfaces métaux/céramiques, par le biais de modélisations, doit fournir les paramètres les plus influents sur la nature de ces interfaces.

I.8 Conclusion

Ce chapitre a permis dans un premier temps de rappeler les concepts de l'adhésion inter-faciale et de resituer les principales approches construisant ce phénomène; l'adhésion fondamentale, l'adhésion thermodynamique et l'adhésion pratique sont bien détaillées pour mettre en évidence une idée générale expliquant ce terme physico-chimique.

Après une synthèse approfondie sur le mouillage qui a permis de déterminer les différents facteurs influant sur ce phénomène ainsi que ses deux types : réactifs et non réactifs ; nous avons présenté les différentes théories d'adhésion et confirmé l'absence d'une théorie générale considérée valable dans tous les cas.

Par suite, les méthodes classiques de caractérisation de l'adhérence ont été présentées pour dégager les avantages et les inconvénients de chacune. Enfin, la dernière partie de ce chapitre a abordé une problématique posée dans le but d'investiguer et modéliser l'adhésion inter-faciale dans les interfaces métaux/céramiques par l'utilisation des méthodes acoustiques.

Chapitre-II:

Méthodologie et Matériaux

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de différentes interfaces métaux/céramiques. La technique de goutte transférée à haute température est détaillée en tant que méthode de dépôt de ces structures. La microscopie acoustique est décrite comme étant la technique de caractérisation et d'investigation de l'adhésion interfaciale de ces systèmes. Une large gamme de métaux liquides et de céramiques sont étudiés ainsi que leurs différentes propriétés physico-chimiques. Enfin, les objectifs principaux de ce travail sont énoncés.

II.2 Méthode de goutte transférée à haute température

Les progrès récents dans la compréhension scientifique du traitement des matériaux à haute température en utilisant de nouvelles méthodologies ont mis en lumière le rôle important des phénomènes de surface et d'interface entre métaux fondus et céramiques solides. Ainsi, l'interaction entre le métal liquide et le matériau solide et la nature des interfaces formées jouent un rôle clé dans le choix des matériaux ou des paramètres de traitement appropriés.

L'effet des hautes températures sur n'importe quelles réactions chimiques peut être accompagné par des changements importants dans la structure d'interfaces métal liquide/atmosphère et métal liquide/solide, affectant ainsi les propriétés du produit final. Par conséquent, il est hautement souhaitable de développer des techniques et des équipements expérimentaux qui permettent l'observation et l'analyse du comportement à haute température de ces interfaces.

Dans ce travail, les aspects méthodologiques, scientifiques et pratiques des études à haute température utilisant la technique « *goutte transférée* » sont discutés du point de vue de la production de structures métaux liquides déposées sur matériaux céramiques solides.

II.2.1 Principe de la technique

Parmi les méthodes de caractérisation des propriétés des métaux liquides ainsi que des phénomènes à haute température qui l'accompagnent, la méthode de goutte transférée est largement utilisée en raison de sa simplicité relative couplée avec l'opportunité d'extraire des informations fondamentales d'importance pratique [1]. Dans cette méthode les images enregistrées de la goutte sont utilisées pour mesurer l'angle de contact, θ , et donc la

détermination du travail d'adhésion, W_{ad} , entre le liquide et le substrat solide selon l'équation (I-7). Malgré la quantité limitée des métaux liquides utilisés dans cette technique, les observations du comportement de mouillage et d'étalement sont utiles dans divers procédés de fabrication assistés par métaux liquides [2].

De plus, la visualisation accompagnant cette méthode peut être utilisée pour observer le comportement du métal pendant sa fusion, l'estimation expérimentale de la déformation du métal pendant le chauffage ou pendant le refroidissement. Ces propriétés thermo-physiques sont particulièrement importantes pour la simulation de processus assistés par métal liquide. Deux différents processus peuvent être mis en place pour réaliser cette technique selon le type du métal liquide utilisé [1].

II.2.1.1 Processus de la goutte posée

Dans la pratique, le processus de la goutte posée dans sa version classique consiste à placer un petit morceau de solide sur le substrat de l'étude et de chauffer l'ensemble jusqu'à une température supérieure à la température de fusion. La goutte posée peut être constituée d'un métal pur ou d'un alliage (A, B) préparé préalablement (figure II-1a), par fusion d'une pièce du métal B posée sur le métal A lui-même placé sur le substrat (figure II-1b). Quand on s'intéresse à réaliser des études de cinétique d'étalement à température constante, la version classique de la goutte posée n'est pas satisfaisante car une partie de l'étalement a lieu lors de la montée à la température expérimentale. Dans ce cas on a intérêt à utiliser une variante de cette méthode qui permet de découpler les étapes de montée à la température expérimentale et d'étalement.

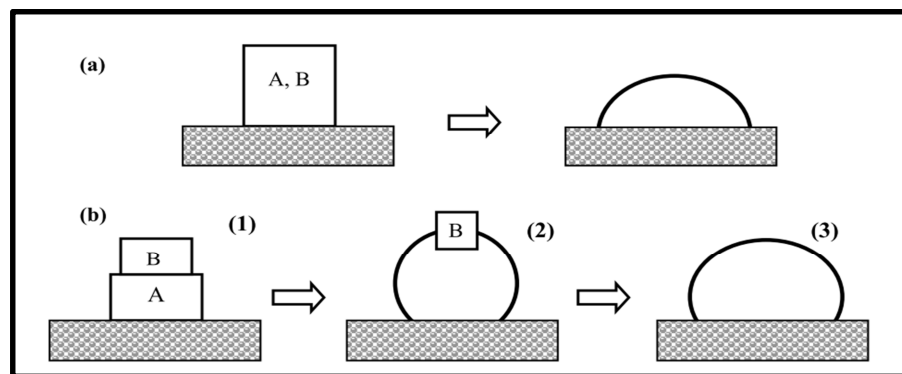


Figure II-1: Processus de la goutte posée classique: (a) alliage élaboré préalablement; (b) élaboration de l'alliage in situ (1) configuration initiale, (2) dissolution de B dans A liquide ($T_{fB} > T_{fA}$), (3) étalement d'une goutte de composition homogène [3].

II.2.1.2 Processus de la goutte déposée

Ce processus a été mis en œuvre dans un four métallique. Une expérience se déroule comme suit. Le substrat est placé au centre du four sur une platine tournante. Le métal liquide est formé par fusion de ses constituants dans un creuset muni d'un piston. Dans la partie inférieure du creuset un capillaire céramique (par exemple en alumine de 0.6 mm de diamètre intérieur et environ 5 mm de longueur) est fixé.

Lorsque la température expérimentale est atteinte, un délai de 5 à 10 minutes est nécessaire à la stabilisation de la température. Le métal liquide est alors extrudé hors du creuset à travers le capillaire pour former une goutte (figure II-2) dont on peut estimer le volume et la masse à l'aide de son rayon. L'ensemble du creuset est amené au contact du substrat pour déposer la goutte et il est ensuite éloigné.

L'étalement isotherme de la goutte sur son substrat est donc visualisé en continu. Cette technique permet un contrôle satisfaisant de la quantité du liquide déposé .

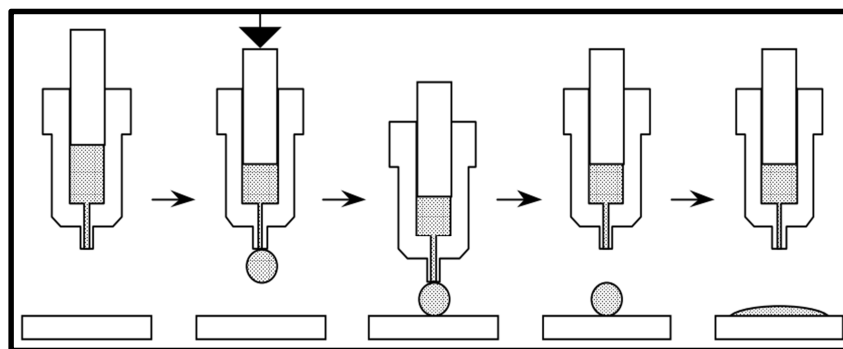


Figure II-2: Différentes étapes du dépôt d'une goutte de métal liquide à l'aide d'un introducteur capillaire [4].

La figure II-3 illustre un exemple utilisant la technique de goutte transférée à haute température avec ces deux processus pour l'observation de phénomènes critiques qui sont courants dans la pratique de la fonderie et qui affectent de manière significative la structure et les propriétés des fondus moulées.

La figure II-3(a) montre une interaction à haute température entre l'Aluminium, Al , liquide et un substrat d'oxyde de magnésium, MgO , accompagnée de la formation de produits réactionnels gazeux qui se manifestent par des augmentations périodiques du volume de goutte et des précipités solides flottant à la surface de la goutte.

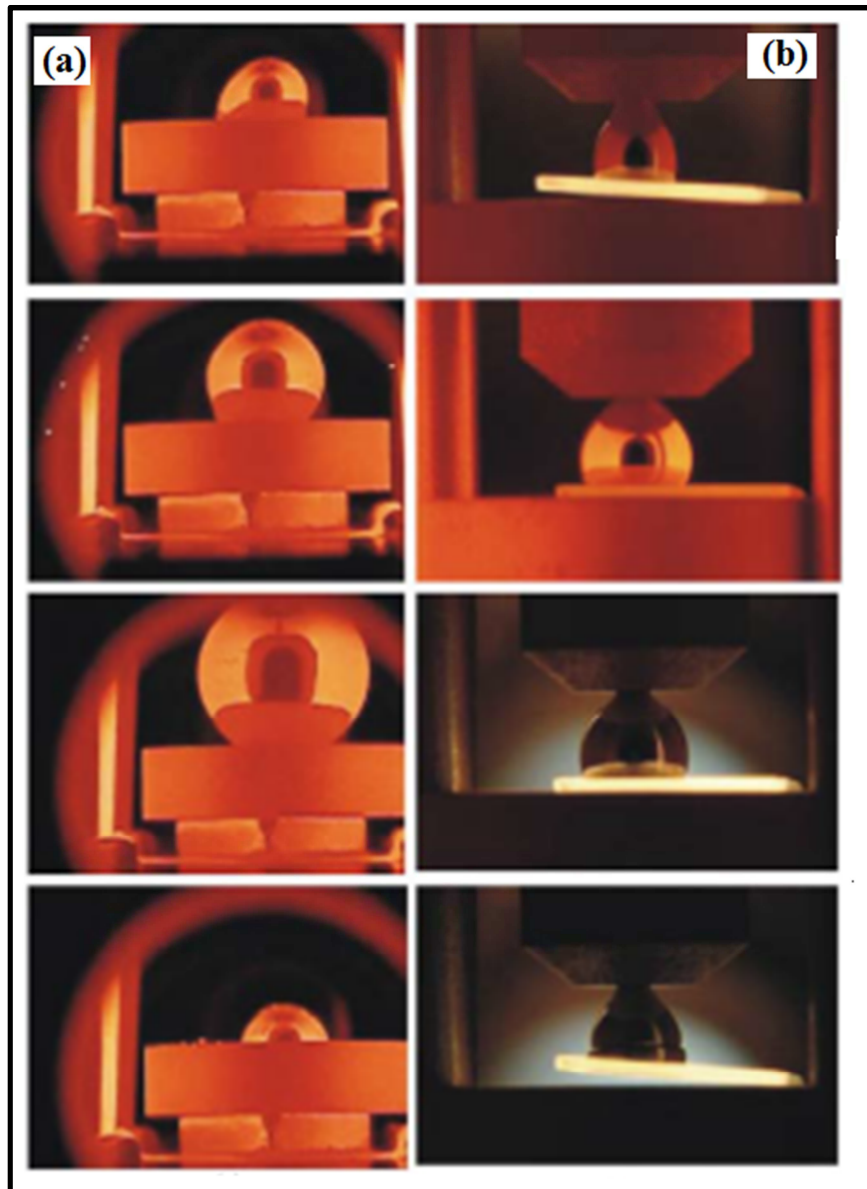


Figure II-3: Visualisation des phénomènes à haute température dans un test de goutte transférée: (a) interaction entre un métal liquide et un substrat céramique accompagnant la formation de produits gazeux et solides responsables de défauts structuraux dans l'interface (porosité et inclusions non métalliques); (b) rétrécissement et expansion de l'Al liquide au cours du refroidissement et le chauffage entraînant le déplacement du substrat MgO en contact avec la goutte produite en pressant le métal à partir d'un capillaire situé au-dessus du substrat [4].

Evidemment, ce matériau céramique n'est pas approprié pour faire fondre ou couler ce métal liquide particulier car la porosité formée de manière réactive et les inclusions non métalliques sont inévitables.

La figure II-3b présente le comportement d'une goutte d'Aluminium liquide, Al, en contact avec un substrat monocristallin d'oxyde de magnésium, MgO, pendant le chauffage et

le refroidissement périodiques. Dans cette méthode, la goutte d'Aluminium a été produite en pressant le métal liquide fondu dans un capillaire céramique situé au-dessus du substrat MgO à une distance constante. Pendant l'interaction, une forte adhésion entre la goutte et le substrat a été établie. Le retrait et l'expansion du métal ont entraîné le mouvement du substrat verticalement vers le haut ou vers le bas.

La question méthodologique, pratique et significative, dans les mesures de mouillabilité à des températures élevées par la méthode de la goutte transférée, a été posée sur la détermination de l'angle du contact θ_c entre la goutte métallique et le substrat céramique plan et horizontal. Sa détermination consiste à suivre l'évolution du profil de la goutte à l'aide d'un système vidéo relié à un ordinateur. On mesure θ_d , θ_g , h et r qui sont respectivement les angles de contact à droite et à gauche, la hauteur et le rayon à la base de la goutte (figure II-4). On vérifie que l'angle mesuré est un angle d'avance, c'est à dire un angle qui résulte d'une diminution en fonction du temps de la hauteur de la goutte et d'une augmentation de son rayon.

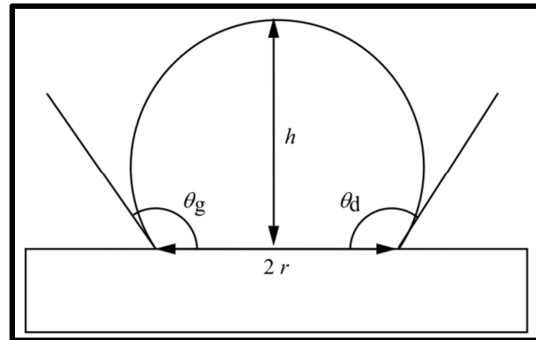


Figure II-4: Définition des dimensions linéaires et des angles de contact mesurés [4].

Pour des gouttes dont la masse est faible la déformation du liquide sous l'effet de la gravité est faible et la forme des gouttes s'écarte peu d'une sphère tronquée. Cette condition est vérifiée quand la hauteur de la goutte est inférieure à la longueur capillaire qui est égale à :

$$l_c = \left(\frac{2\gamma_{LV}}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{II-1})$$

Pour un métal liquide cette quantité est de l'ordre de quelques millimètres. Pour ces gouttes, on peut accéder à la valeur de θ en mesurant les dimensions linéaires qui sont la hauteur h et le rayon de base r :

$$\theta_c = 2 \arctan(h/r) \quad (\text{II-2})$$

Afin de mesurer θ expérimentalement, la détermination du travail d'adhésion, W_{ad} , entre le métal liquide et son substrat céramique solide devient facile en utilisant l'équation (I-7).

II.2.2 Montage expérimental

Afin de répondre à toutes les exigences, un montage expérimental présenté dans la figure II-5 avec des capacités opérationnelles uniques a été développé [4]. Sa conception permet de réaliser de multiples fonctions complexes incluant, entre autres, « pousser, maculer et frotter » une goutte étalée, permettant ainsi d'imiter le comportement du métal liquide ou substrat céramique solides dans les processus technologiques réels.

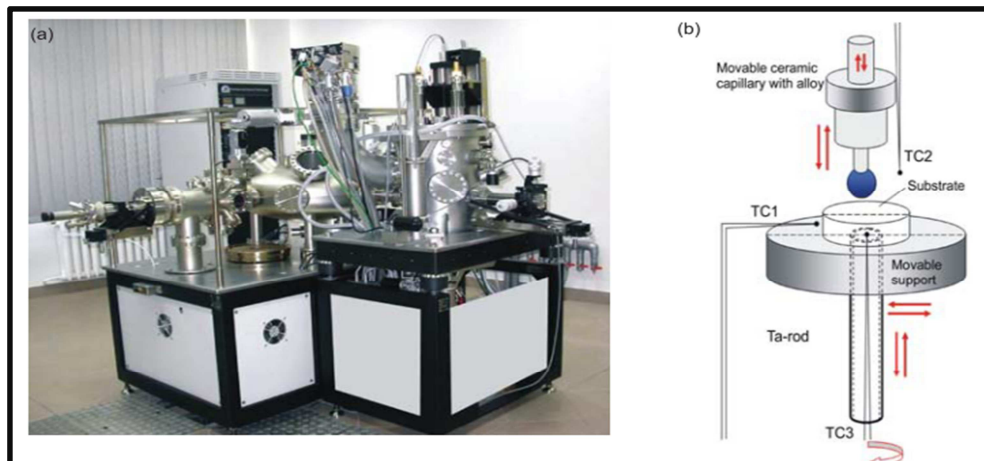


Figure II-5: (a) Montage expérimental pour des études à haute température
(b) schéma de ses éléments mobiles permettant l'examen par différentes méthodes et procédures d'essai [4].

Pour ce faire, des manipulateurs spéciaux ont été développés et utilisés pour un mouvement ascendant et descendant à la fois d'un support céramique et d'un capillaire céramique rempli de métal fondu; une rotation ou un mouvement latéral du support; et un mouvement de chute ou d'enlèvement en poussant ou en aspirant. En conséquence, en plus des procédures classiques de goutte transférée, de nouvelles procédures et méthodes de test peuvent être réalisées simultanément ou indépendamment. Les essais de différents matériaux (métaux, alliages, céramiques, verre, flux, scories) peuvent être effectués à une température allant jusqu'à 2100 °C sous vide jusqu'à 10^{-5} MPa ou dans une atmosphère protectrice (gaz statiques ou gazeux avec débit contrôlé dans un niveau donné de pression selon les besoins de l'expérience).

Le montage expérimental avec sa conception unique, comme le montre la figure II-6, a été construit sur le concept de blocs LEGO. Il intègre plusieurs appareils ayant des possibilités uniques pour la caractérisation de matériaux à haute température par différentes méthodes d'essai et diverses procédures pour l'estimation simultanée de différentes caractéristiques dans un essai sous vide poussé ou gaz inerte en circulation.

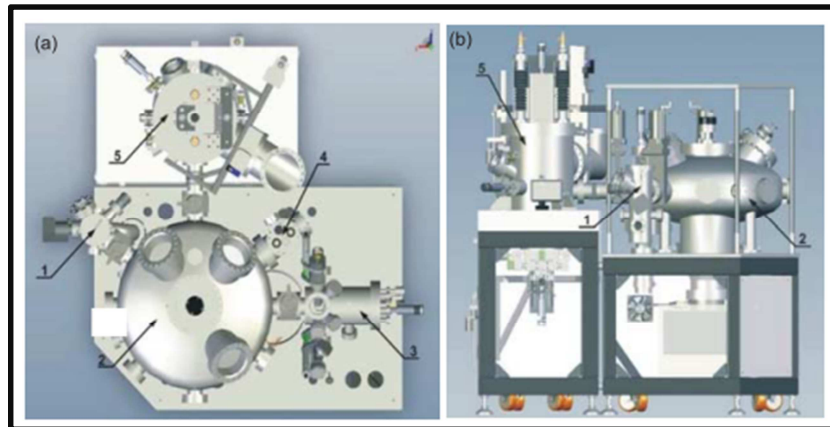


Figure II-6: Schémas de conception de montages expérimentaux [4].

Ce montage est composé de cinq chambres principales, notamment:

- (1) Chambre à vide pour la première étape de la préparation de l'échantillon par préchauffage sous vide jusqu'à 200 °C afin d'éliminer les gaz adsorbés.
- (2) Chambre de transfert des échantillons entre les chambres à l'aide d'un manipulateur permettant d'amener les échantillons de tailles et de formes différentes.
- (3) Chambre analytique contenant un spectroscope Auger pour la caractérisation de surface des matériaux examinés avant et après un traitement à haute température, un faisceau d'ions pour la gravure/nettoyage des échantillons et l'élimination des films de surface des échantillons examinés.
- (4) Chambre portative sous vide pour le stockage et la collecte des échantillons après essai sous vide.
- (5) Chambre expérimentale pour l'étude à haute température de matériaux à l'état solide, semi-solide ou fondu, contenant une table expérimentale (support métallique ou céramique) avec mouvement de rotation et de haut en bas.

II.3 Microscope acoustique à balayage

Le microscope acoustique à balayage, SAM, « *Scanning Acoustic Microscope* » est un instrument de micro-caractérisation non destructive de matériaux [5-9]. Il peut être utilisé aussi pour la détermination de l'adhésion inter-faciale [10-12]. Il se présente comme non seulement un complément mais aussi un moyen essentiel dans la micro-caractérisation.

II.3.1 Parties du SAM

Le microscope acoustique à balayage utilisé à cet effet peut opérer en transmission ou en réflexion. En générale le SAM est constitué de quatre parties périphériques (figure II-7) notamment, partie électrique, partie acoustique, partie mécanique et partie d'acquisition informatique.

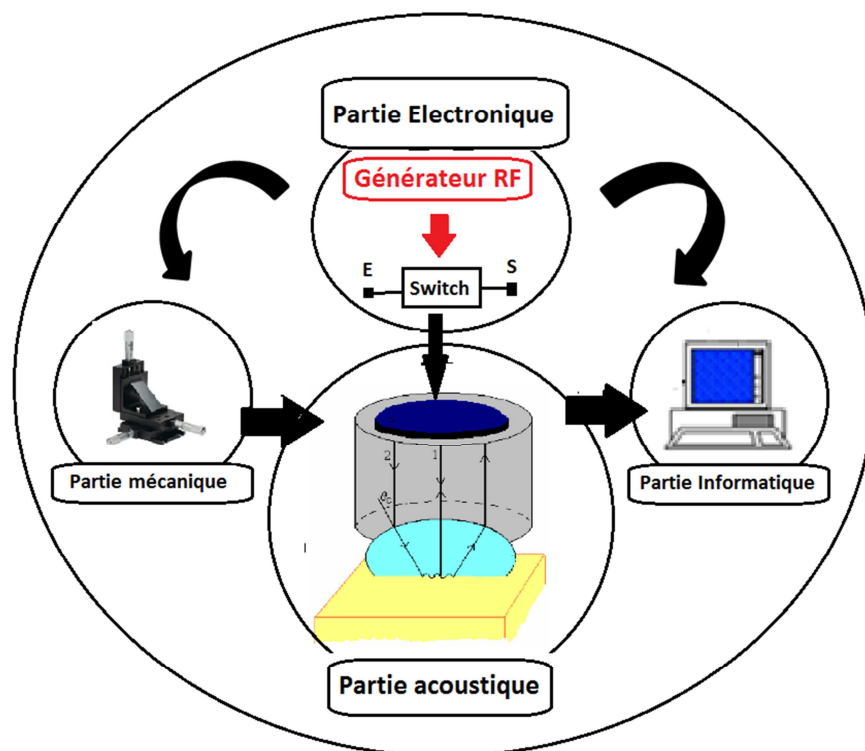


Figure II-7: Carte conceptuelle représente les différentes parties du microscope acoustique à balayage [5].

II.3.1.1 Partie électronique

La partie électronique assure l'alimentation électrique des autres parties du SAM. Son grand intérêt basé sur l'émission et la réception du signal renvoyé par le transducteur

piézoélectrique. Un analyseur large bande constitué de deux parties, une responsable de générer des impulsions électriques d'énergie contrôlée et l'autre reçoit et amplifie les impulsions ultrasonores qui sont ensuite disponibles à la sortie haute fréquence (*HF*). Le signal incident et celui réfléchi sont séparés par un circulateur. Une diode Schottky est utilisée pour détecter et redresser ce signal.

II.3.1.2 Partie acoustique

Le système acoustique représente la partie essentielle du SAM. Il contient les éléments nécessaires pour la mise en œuvre de l'appareil lui-même (figure II-7).

a. Transducteur

Le transducteur est un générateur d'ultrasons permet la conversion d'un signal électrique en une onde acoustique de même fréquence. Il est constitué d'une couche généralement de ZnO ou de LiNbO₃ prise entre deux électrodes métalliques, souvent en aluminium et en or. La fréquence de résonance est contrôlée par l'épaisseur de cette couche dont les paramètres géométriques comme le diamètre ou l'orientation cristallographique sont parfaitement optimisés pour avoir un bon rendement dans la conversion [14].

b. Ligne à retard

La ligne à retard est le milieu de propagation de l'onde générée par le transducteur, ce milieu est mis en place selon deux facteurs: la vitesse de propagation et l'atténuation. Les propriétés remarquables du saphir (vitesse de l'ordre de 11100 m/s et atténuation faible de 0,5 dB/cm à hautes fréquences), le qualifie d'idéal comme matériau constituant ce milieu. Ce barreau dont la longueur est limitée par la divergence du faisceau acoustique (longueur de Fresnel) possède une extrémité plane et polie sur laquelle se trouve une électrode du transducteur [14].

c. Lentille acoustique

Globalement plus simple qu'une lentille optique la lentille acoustique est aussi constituée d'une interface incurvée entre deux milieux de vitesses de propagation très différentes. A l'extrémité inférieure du barreau de saphir, une cavité d'un diamètre allant de 30 μm à quelques millimètres selon la distance focale choisie est creusée et polie, formant ainsi la lentille. C'est un dioptré sphérique constitué de deux milieux (saphir et fluide) dont

les indices sont différents. Cependant, pour des applications spécifiques, la lentille acoustique peut être conçue de telle sorte à inclure ou exclure la génération de certains modes et également taillée sphérique ou cylindrique selon l'isotropie ou l'anisotropie du matériau à étudier [15]. Le faisceau d'ondes ultrasonores est focalisé, à travers le liquide de couplage, par la lentille acoustique en une très petite tâche, dans le plan de l'objet. La dimension de la tâche focale dépend de la longueur d'onde, de l'ouverture de la lentille et de la profondeur de focalisation du faisceau. Le transducteur, la ligne de retard et la lentille constituent le capteur du microscope acoustique [15].

d. Liquide de couplage

La nécessité d'utiliser un liquide pour coupler acoustiquement la lentille à l'échantillon trouve son origine dans la très forte dissipation des ultrasons dans l'air. Aux conditions normales, le liquide de couplage est choisi selon ses qualités acoustiques [16, 17]: eau [18], métaux liquides [19] et certains gaz peuvent être aussi utilisés. En ce qui concerne ces derniers, un environnement particulier doit être utilisé (enceintes, pression) [20, 21]. C'est la raison pour laquelle que l'eau et le mercure sont les plus utilisés dans différents travaux [17]. Ce liquide de couplage joue un grand rôle dans la résolution et la pénétration des objets à observer.

II.3.1.3 Partie mécanique

La partie mécanique assure le balayage par motorisation électrique afin d'obtenir une image acoustique. Ce balayage mécanique se fait par rapport à la lentille, suivant les directions (ox) et (oy) et perpendiculairement à l'axe acoustique (oz). L'exploitation dans la surface se fait point par point le long d'une ligne, puis ligne par ligne. Par contre, en profondeur, le mouvement s'effectue selon l'axe de la lentille et permet de focaliser le faisceau en un point donné à la surface de l'échantillon [13].

II.3.1.4 Partie informatique

Cette partie gère l'acquisition, l'initialisation et la visualisation de l'image. Les informations recueillies après le balayage mécanique, c'est à dire à la sortie du capteur, sont au fur et à mesure digitalisés puis stockés. Cette acquisition de l'information est synchronisée avec le déplacement de l'échantillon.

II.3.2 Modes de caractérisation

Le microscope acoustique à balayage permet de faire une analyse qualitative pour examiner les défauts de structure à la surface ou en profondeur, en utilisant le mode d'imagerie [5, 22, 23]. L'autre mode du SAM [24] est utilisé pour déterminer les propriétés mécaniques et élastiques locales des matériaux massifs [6, 25] ou en couches [26, 27] ainsi que l'adhésion d'interfaces [11, 12]. Cette microcaratérisation se fait en utilisant la mesure des vitesses de propagation des ondes de surface SAW.

II.3.2.1 Imagerie acoustique

L'imagerie acoustique qualitative appliquée à la détection de défauts d'adhésion constitue d'ailleurs l'une des applications les plus importantes de cette technique. Les découlements qui s'expliquent la mauvaise adhésion au niveau de l'interface, sont à l'origine d'un très fort contraste (reflexion intense des ondes acoustiques) causé par la variation importante de l'impédance acoustique entre deux matériaux qui ne sont plus en contact direct. Un exemple est donné dans la figure II-8 de la détection de délaminations de la surfaces d'une structure Aluminium déposé sur polyéthylène tréphtalat (Al/PET) est une des défauts parmi lesquelles étudiés et la taille et la distribution de ces défauts d'adhésion interfaciale sont déterminées par l'imagerie acoustique [10, 23, 25].

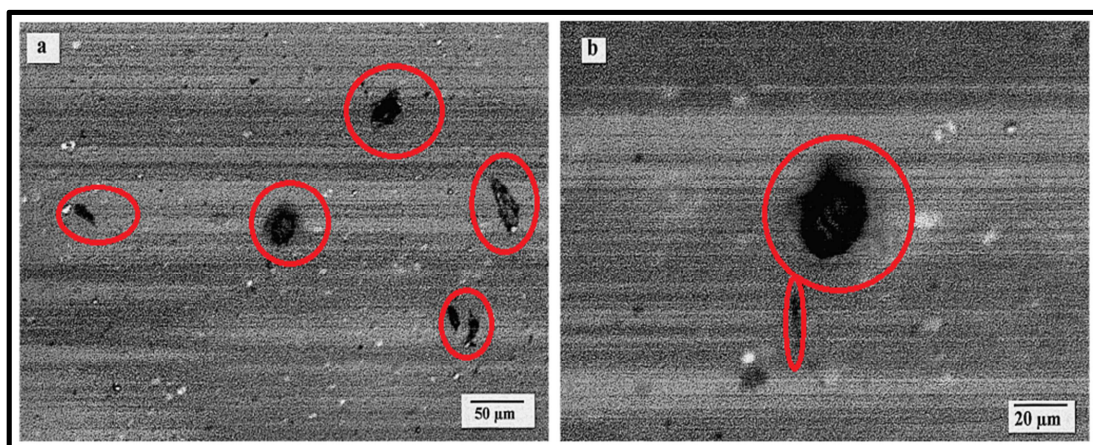


Figure II-8: Image acoustique 600 MHz d'un découlement dans un système Al/PET réalisée par un SAM. La zone foncée correspond à la mauvaise adhésion entre l'aluminium et le PET; le champ balayé horizontal total est de (a) 50 x 35 μm^2 , (b) 20 x 14 μm^2 [10].

II.3.2.2 Micro-caractérisation acoustique quantitative

La micro-caractérisation quantitative d'un matériau via l'utilisation du microscope acoustique en mode de réflexion (figure II-9) se fait à partir de l'investigation de la signature acoustique, $V(z)$, de ce matériau [24, 28, 29]. Son principe de fonctionnement est basé sur l'utilisation d'un transducteur au but de recevoir un signal analogique et le focaliser sur la surface de l'objet par une lentille sphérique ou cylindrique, convergente, qui permet de créer des ondes réfractées sous divers angles. La diminution de la distance z entre la lentille et l'objet (défocalisation), provoque des variations périodiques de $V(z)$ [5, 30, 31]. Dès que ces variations sont interprétées par les interférences de plusieurs modes généralisés de l'onde acoustique (SAW généralisé, pseudo-SAW généralisé, onde de Lamb, onde harmonique, onde de Rayleigh etc.) [32], mais seule la vitesse du mode le plus dominant sera déterminée à partir de la courbe de la signature acoustique [33].

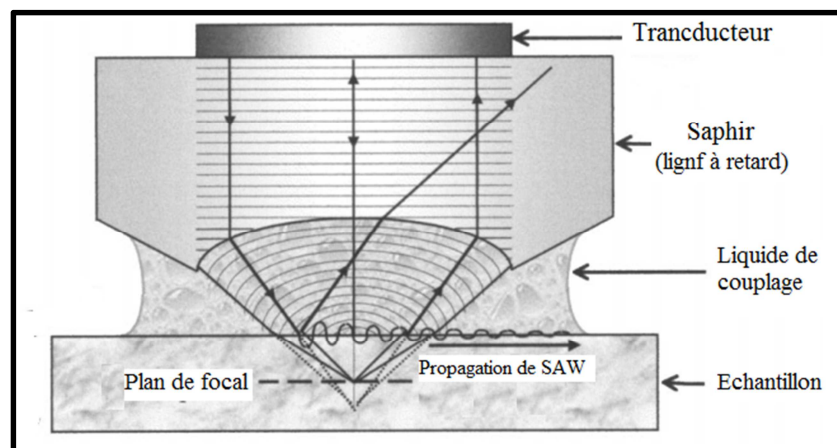


Figure II-9: Schéma typique d'un microscope acoustique à balayage [29].

Théoriquement, la détermination de $V(z)$ est basée sur le calcul du coefficient de réflexion $R(\theta)$. Ensuite l'analyse de $V(z)$ par la transformée rapide de Fourier, *FFT*, « *Fast Fourier Transform* » permet la détermination directe des vitesses de propagation des ondes de surface [34].

II.3.3 Procédure de calculassions

L'étude par microscopie acoustique des propriétés des interfaces liquide/solide nécessite la compréhension du phénomène de propagation des ondes dans les solides et dans les liquides ainsi que la connaissance des lois qui régissent les transferts d'onde aux interfaces.

II.3.3.1 Expression de $V(z)$

La signature acoustique se détermine à partir du coefficient de réflexion en utilisant l'équation de Schépard et Wilson [35]:

$$V(z) = \int_0^{\theta_{max}} P^2(\theta) R(\theta) [\exp(2jkz \cos \theta)] \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (\text{II-3})$$

où $P(\theta)$ est la fonction pupille de la lentille, $k = 2\pi/\lambda_{liq}$ est le vecteur d'onde dans le liquide de couplage suivant la direction de défocalisation z [36, 37], $j = \sqrt{-1}$, θ est l'angle entre le vecteur d'onde k et l'axe de la lentille et $R(\theta)$ est le coefficient de réflexion le coefficient donné par [38, 39] :

$$R(\theta) = \frac{Z_{in} - Z_{liq}}{Z_{in} + Z_{liq}} \quad (\text{II-4})$$

où Z_{liq} est l'impédance acoustique du liquide de couplage et Z_{in} est l'impédance acoustique de la couche mince dans la limite de l'interface couche/liquide, elle est exprimée par la formule suivante:

$$Z_{in} = Z_C \frac{Z_S - iZ_C \tan \varphi}{Z_C - iZ_S \tan \varphi} \quad (\text{II-5})$$

où φ est la phase de l'onde plane qui traverse la couche mince d'épaisseur h et Z_C , Z_S et Z_{liq} sont les impédances acoustiques de la couche, du substrat et du liquide de couplage respectivement données par :

$$Z|_{i=liq, s, c} = \frac{\rho_i V_i}{\cos \theta_i} \quad (\text{II-6})$$

où les indices liq , C et S représente le liquide de couplage, la couche et le substrat respectivement. Il est clair que pour une incidence normale ($\theta_i = 90^\circ$) d'une onde plane, l'impédance acoustique devient de la forme suivante :

$$Z_i = \rho_i V_i \quad (\text{II-7})$$

L'intensité du coefficient de réflexion $R(\theta)$ d'un système couche/substrat s'écrit [40] :

$$R(\theta) = \frac{Z_C^2 (Z_S - Z_{liq})^2 \cos^2 k_C h + (Z_S Z_{liq} - Z_C^2)^2 \sin^2 k_C h}{Z_C^2 (Z_S + Z_{liq})^2 \cos^2 k_C h + (Z_S Z_{liq} + Z_C^2)^2 \sin^2 k_C h} \quad (\text{II-8})$$

Il est important de noter que le coefficient de réflexion est une fonction complexe caractérisée par une phase et une amplitude. La réflexion totale est obtenue pour $|R(\theta)| = 1$.

II.3.3.2 Détermination des vitesses acoustiques

Les vitesses sont obtenues via l'analyse de la réponse $V(z)$ par la transformée de Fourier rapide (*FFT*) qui est une méthode spectrale utilisée pour le traitement des signaux. Cette technique permet la détermination de la période de ces signaux et ainsi la vitesse des différents modes.

La courbe $V(z)$ donnée par l'équation (II-3) est illustrée dans la figure. II-10 (a) est composée de plusieurs sommets et vallées dues aux interférences constructives et destructives entre les différents modes de propagation de l'onde acoustique. Cette courbe est la somme de deux courbes :

$$V(z) = V_{\text{lentille}}(z) + V_{\text{échantillon}}(z) \quad (\text{II-9})$$

où $V_{\text{lentille}}(z)$ est la réponse de la lentille (figure II-10b) et $V_{\text{échantillon}}(z)$ est la réponse caractéristique de l'échantillon (figure II-10c). L'amplitude de la réponse de la lentille est maximale à la focale ($z = 0$). La réponse de la lentille peut être obtenue sur un échantillon parfaitement réfléchissant et dont la fonction $R(\theta)$ ne représentera pas de variation de phase. Lorsqu'on rapproche l'échantillon, ou on déplace le capteur selon l'axe z , l'amplitude décroît rapidement, seules les composantes normales ou proches atteindront le transducteur.

La figure II-10 représente les différentes étapes effectuées pour déterminer les vitesses de différents modes de propagation de l'onde acoustique.

- (i) Les données de $V(z)$ sont initialement enregistrées et tracées. La courbe obtenue de $V(z)$ est représentée par la figure II-10a.
- (ii) Obtention de la courbe de $V_{\text{échantillon}}(z)$ (figure II-10c) à partir de la soustraction de la réponse de la lentille figure II-10b).
- (iii) L'application d'une analyse de *FFT* à la courbe de $V(z)$ conduit à la distribution spectrale donnée par la figure II-10d.
- (iv) A partir de la raie principale, la période spatiale, Δz , entre deux maxima (ou deux minima) successifs peut être déterminée.

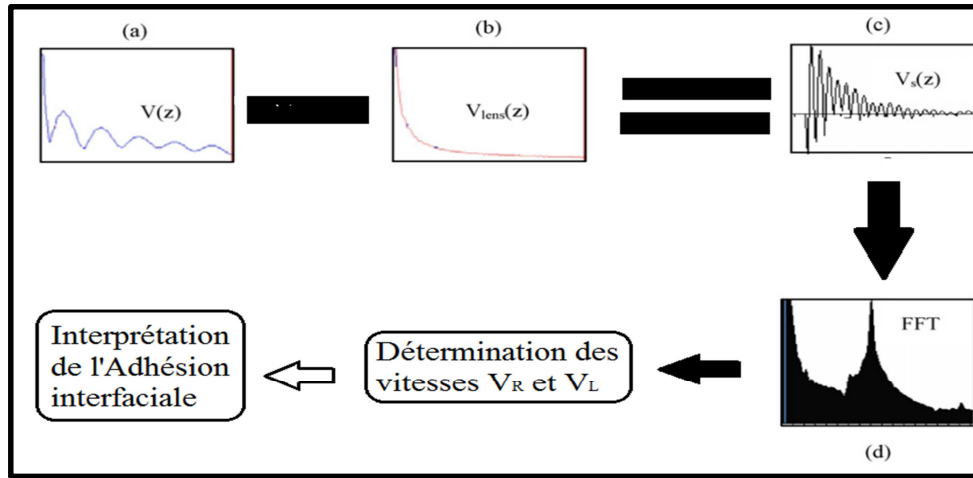


Figure II-10: Schéma représente les différentes étapes de détermination des vitesses de propagation : (a) signature $V(z)$, (b) réponse de la lentille, (c) signature de l'échantillon et (d) spectre FFT [5].

La vitesse du mode de Rayleigh peut être déterminée, en utilisant la relation suivante [33]:

$$V_R = \frac{V_{liq}}{\sqrt{1 - \left(\frac{V_{liq}}{2f\Delta z}\right)^2}} \quad (\text{II-10})$$

où f est la fréquence de fonctionnement.

II.3.3.3 Détermination des constantes élastiques

Les constantes élastiques peuvent être exprimées en termes de densité ρ et des vitesses acoustiques de propagation des modes longitudinales V_L et transversales V_T [41].

$$E = \frac{\rho V_T^2 [3V_L^2 - 4V_T^2]}{V_L^2 - V_T^2} \quad (\text{II-11})$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (\text{II-12})$$

D'un autre part, une approche a été proposée par Doghmane et al. [41] basée sur l'utilisation de vitesses de différents modes de propagation de l'onde acoustique (Rayleigh, longitudinale et transversale) dans une expression qui contient l'un de ces termes seulement.

$$E' = 2.99 \rho V_R^2 \quad (\text{II-13})$$

$$E' = 0.757 \rho V_L^2 \quad (\text{II-14})$$

$$E' = 2.586 \rho V_T^2 \quad (\text{II-15})$$

$$G' = 1.156 \rho V_R^2 \quad (\text{II-16})$$

$$G' = 0.293 \rho V_L^2 \quad (\text{II-17})$$

Il est important de noter que l'application de ces équations enlève plusieurs limitations reliées aux conditions opérationnelles du SAM.

III.4 Matériaux étudiés

Avant d'étudier les différentes structures matériaux liquides/céramiques, il fallait tout d'abord choisir les matériaux. Notons que les matériaux sont nombreux, mais chacun est unique par ses propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Du point de vue élasticité, les principales propriétés à retenir sont la résistance à la rupture, la masse volumique, la dureté, l'oxydabilité et la conductibilité. Une autre propriété très importante est la capacité d'un matériau à subir des déformations pour être façonné (aptitude au façonnage).

II.4.1 Métaux liquides

L'objectif de ce travail est d'analyser et d'investiguer l'adhésion interfaciale dans les systèmes métaux liquides/céramiques soumis à un mouillage non réactif afin d'éliminer la contribution hors équilibre, $W_{hors-equil}$, du travail d'adhésion lors d'une réaction chimique à l'interface. Une grande gamme des métaux liquides non réactifs utilisés dans cette étude, il s'agit de: (Ag, Al, Au, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ni, Pb, Pd, Si et Sn).

À température ambiante, la plupart des métaux sont des solides propres et cristallins, les plus utilisées sont le fer, l'aluminium et le cuivre. Ils sont souvent présents sous forme d'oxyde (oxyde de sodium, oxyde de magnésium, etc.), certains sont présents à l'état non-oxydé (les métaux précieux : platine, or) ou bien sous forme d'alliages. Les alliages métalliques sont en général, la combinaison de deux ou plusieurs métaux comme dans le cas des laitons (alliages de cuivre et du zinc); mais ils peuvent également contenir des éléments non métalliques (par exemple alliage fer-carbone). Les métaux et leurs alliages sont ordinairement très bon conducteurs de la chaleur et de l'électricité et opaque à la lumière visibles ; ils sont le plus souvent durs, rigides et plastiquement déformables. Notons qu'un nombre important de métaux possèdent une température de fusion très élevée, puisqu'ils ont

des propriétés mécaniques relativement faibles et sont caractérisés le plus souvent par une aptitude au façonnage, une conductivité thermique et électrique peu élevée (comme dans le cas du cuivre et l'or) [42]. De ce fait, l'utilisation des métaux dans les structures céramiques métallisées nécessite un processus de fusion afin de liquéfier ou fondre ces métaux. Pour cela, le rôle de la métallisation est de rendre la céramique mouillable par le métal liquide.

II.4.1.1 Propriétés des métaux liquides

Les métaux liquides sont des matériaux vraiment étranges, tant ils peuvent présenter des propriétés thermodynamiques, physico-chimiques et électroniques bien différentes les uns des autres.

a. Propriétés thermodynamiques

Les plus importantes propriétés thermodynamiques des métaux liquides sont leurs pressions de vapeur, leurs capacités calorifiques et leurs vitesses de propagation des ondes ultrasons dans le métal liquide. Les changements dans la pression de vapeur des métaux liquides sont liés aux changements de l'énergie d'adhésion [43]. Aucune approche théorique n'a encore réussi à prédire les valeurs des capacités calorifiques, en raison du mouvement extrêmement complexe des atomes à l'état liquide. Par contre, les mesures expérimentales des vitesses du son, qui est liée directement au rapport $\gamma = C_p/C_v$ sont indispensables, elles permettent de déterminer ces propriétés thermodynamiques [44]. Une revue des valeurs de, C_p , γ et c pour une large gamme de métaux liquides purs sont brièvement présentées dans le tableau II-1.

b. Propriétés physico-chimiques

La viscosité est une propriété importante de transport, en particulier dans le processus physico-chimique car elle renseigne sur le degré de fluidité d'un métal liquide. En général, la densité d'un métal dans son état liquide est presque la même que celle à son état massif [44]. Par contre, la tension de surface des métaux liquides est anormalement élevée (par rapport à celle des liquides non métalliques) et ainsi le caractère métallique (la présence d'électrons libres) est la principale cause de la haute tension superficielle des métaux. Les principales propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Valeurs expérimentales des vitesses de propagation du son c , tensions de surface γ_{LV} et densités ρ_{LM} des métaux liquides à la température de fusion T_f . Modules d'élasticité (Young E_M et cisaillement G_M), densités ρ_{SM} et vitesses de Rayleigh V_{RM} des métaux à l'état massif.

Metal	c (m/s) [44]	γ_{LV} (mJ/m ²) [46]	ρ_{LM} (Kg/m ³) [47]	T_f (K) [46]	E_M (GPa) [48]	G_M (GPa) [48]	ρ_{SM} (Kg/m ³) [48]	V_{RM} (m/s)
Na	2526	203	951	371	10	3.9	968	1875
Mg	4065	577	1589	922	45	17.4	1738	2978
Al	4561	1075	2390	933	70	27.1	2700	3130
Si	6920	859	2524	1685	169	18.2	2330	4863
Ca	2978	362	1378	1112	20	7.7	1550	2203
Fe	4200	1909	7042	1809	211	81.6	7874	3003
Co	4031	1928	7740	1768	209	80.8	8900	2905
Ni	4047	1834	7889	1726	207	80.0	8908	2796
In	2337	561	7015	430	11	4	7310	766
Cu	3440	1374	8089	1357	130	50.3	8920	2159
Zn	2850	817	6552	693	108	41.8	7140	2148
Ga	2873	724	5900	303	10	3	5910	749
Ge	2693	631	5487	1210	89,6	34.6	5323	2057
Ag	2790	955	9329	1234	83	32.1	10490	1658
Cd	2256	637	7997	594	51	19.3	8650	1446
Sn	2464	586	6973	505	50	19.3	7310	1400
Sb	1900	382	6077	904	55	21.3	6697	1540
Ba	1331	273	3343	1002	13	5.0	3510	1020
La	2030	728	5940	1193	37	14.3	6146	1443
Ce	1694	750	6550	1071	34	13.1	6689	1318
Pr	1926	716	6500	1204	37	14.3	6640	1380
Yb	1274	320	6720	1097	24	9.3	6570	1013
Ta	3303	2083	14353	3287	186	71.9	16650	2082
Pt	3053	1746	18909	2042	168	65.0	21090	1924
Au	2568	1162	17346	1336	78	30.2	19300	1536
Sc	4272	939	2680	1812	74	28.6	2985	3039
Ti	4309	1475	4141	1943	116	44.8	4507	3061
V	4255	1856	5340	2175	128	49.5	6110	2831
Y	3258	872	4180	1799	64	24.7	4472	2263
Zr	3648	1463	5650	2125	68	26.3	6511	2406
Nb	3385	1757	7830	2740	105	40.6	8570	2118
Pb	1821	471	10587	601	16	6	1146	742
Pd	2657	1482	10495	1825	117	45.2	12023	1789
Hf	2559	1517	11550	2500	78	30.2	13310	1503
Nd	2212	685	6890	1289	41	15.9	6800	1411
Sm	1670	431	7420	1345	50	19.3	7353	1301
Eu	1568	264	5130	1090	18	7.0	5244	1083
Gd	2041	664	7790	1585	55	21.3	7901	1537
Tb	2014	669	8050	1630	56	21.7	8219	1525
Dy	1941	648	8370	1682	61	23.6	8551	1561
Ho	1919	650	8580	1743	65	25.1	8795	1592
Er	1867	637	8860	1795	70	27.1	9066	1426
Lu	2176	940	9750	1936	69	26.7	9841	1538

c. Propriétés électroniques

Les métaux liquides sont caractérisés par des valeurs de densité électronique très importantes. Cette propriété électronique est responsable du transfert électronique entre le métal liquide et le matériau formant son substrat. Lorsque l'intensité du transfert d'électrons à l'interface est augmentée, la création des liaisons interfaciales ou la formation de l'interface est plus forte et stable. Ceci assure une bonne adhésion du système [45].

II.4.1.2 Comparaison des propriétés des métaux liquide avec celles des leurs états massifs

Le but de cette comparaison est de trouver des corrélations applicables pour la prédiction et l'estimation des propriétés importantes des métaux liquides (tension superficielle et vitesses de propagation du son) en fonction des vitesses acoustiques de Rayleigh déterminées par SAM et les modules d'élasticités (Young et cisaillement) de ces métaux à leur état massif. Plusieurs paramètres de métaux liquides utilisés dans cette comparaison sont énumérés dans le tableau II-1. Les valeurs des vitesses de propagation du son dans les métaux liquides sont tabulées par Blairs [44], les tensions de surface et leurs températures de fusion sont proposées par Keene [46], les densités de liquide sont prises par Crawley [47]]. Tandis que les constantes élastiques et les densités de ces métaux à leurs états massifs sont obtenues à partir de Briggs [48]. Les vitesses de Rayleigh sont calculées par SAM, les autres vitesses (longitudinale et transversale) sont déduits à partir de l'approche de un paramètre [41].

II.4.2 Céramiques

Les céramiques, sont des matériaux inorganiques qui, en règle générale, résultent de la combinaison d'un nombre limité d'éléments métalliques (Mg, Al, Si, etc.) avec des éléments non métalliques dont le plus courant est l'oxygène. Quoiqu'il existe d'autres combinaisons atomiques comme le carbure de silicium (SiC) ou le nitrure d'aluminium (AlN) [49].

II.4.2.1 Propriétés des céramiques

Les propriétés des matériaux céramiques déterminent le domaine de leur application, ce n'est qu'en évaluant exactement les qualités de ces matériaux, c'est-à-dire leurs propriétés les plus importantes, que l'on peut considérer comme substrats pour le dépôt des métaux liquides.

a. Propriétés physico-chimiques

Les matériaux céramiques, considérés comme des matériaux très durs, sont largement utilisés comme l'abrasif. Ces matériaux sont dédiés aux plusieurs applications industrielles, pour cela ils doivent avoir des propriétés physiques excellentes telles que : des dimensions géométriques bien définies, absence de fissuration et une bonne résistance à la flexion. L'utilisation des céramiques comme support dans l'industrie technologiques sont en rapport avec leurs propriétés physiques spécifiques. Ils sont caractérisés par des liaisons fortes, et possèdent généralement une grande résistance mécanique, une faible densité, une forte dureté et une résistance élevée à l'usure. Ils gardent leur solidité même à des températures très élevées. Le pouvoir de ces matériaux à résister à la compression, à la traction, aux chocs, à l'enfoncement des corps étrangers, ainsi qu'à tout résultant de l'application d'une force, caractérise leurs propriétés mécaniques [50]. Ils présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes. On peut supposer, avec une très bonne approximation, que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture. Comme les densités des céramiques sont faibles, leurs modules de Young E (raideurs spécifiques) très élevé les rendent très attractifs [51]. De plus, les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont très cohésives [52]. En outre, les céramiques sont constituées d'atomes légers (C, O, Si, Al) et présente une structure cristalline souvent non compacte.

b. Propriétés thermiques

Lorsque les céramiques sont traitées thermiquement, l'argile se transforme, et après refroidissement, elle est alors constituée d'une phase amorphe ou d'un mélange d'une phase amorphe et de phases cristallisées [53]. Le choix, souvent empirique, des matières premières et du cycle de cuisson dépend des propriétés d'usage recherchées pour les produits finaux: par exemple, une faible conductivité thermique, une forte résistance mécanique ou même certains aspects esthétiques (couleur) [53]. La cuisson des produits céramiques dans un four industriel est longue et nécessite plusieurs étapes. Cependant, depuis les années 70, il est question de réduction du temps de cuisson, non seulement pour des raisons de rentabilité (diminution du stockage), mais aussi pour diminuer la quantité d'énergie utilisée. Pour cela il est important de connaître les transformations structurales et microstructurales des matières premières lors d'un traitement thermique, car elles induisent une évolution de leurs propriétés thermo-physiques [53].

c. Propriétés électriques

Les céramiques sont d'excellents isolants électriques et peuvent servir de support à des éléments de circuits électriques. Ce sont elles, en particulier, qui constituent les isolateurs des lignes à haute tension. Dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, certaines céramiques deviennent des supraconducteurs [54], des conducteurs comme: (TiO, TiC) et des semi-conducteurs comme: (Ti₂O₃ et CoO) [55].

II.4.2.2 Conditions de simulation

Différents matériaux céramiques solides (AlN, Al₂O₃, BN, CoO, Er₂O₃, Ho₂O₃, LaB₆, Lu₂O₃, MgO, NiO, SiC, SiO₂, Si₃N₄, TiC, TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃, ZnO et Zr₂O₃) considérés comme substrats sont étudiés. Le tableau II-2 regroupe leurs valeurs du gap E_g [56], densités ρ_C [48] et leurs constants élastiques (modules du Young E_C et de cisaillement G_C) [48]. Leurs vitesses acoustiques notamment, longitudinales V_{LC} , transversales V_{TC} et Rayleigh V_{RC} sont calculées par SAM.

Tableau II-2: Valeurs expérimentales du gap E_g , densités ρ_C , modules d'élasticité (Young E_C et cisaillement G_C) et vitesses acoustiques: longitudinale V_{LC} , transversale V_{TC} et Rayleigh V_{RC} déterminées par SAM.

Substrat céramique	E_g (eV) [56]	ρ_C (kg/m ³) [48]	E_C (GPa) [48]	G_C (GPa) [48]	Technique SAM	Approche un paramètre		
					V_{RC} (m/s)	V_{LC} (m/s)	V_{TC} (m/s)	V_{RC} (m/s)
AlN	5.6	3260	318	123	5616	11367	6169	5712
Al ₂ O ₃	7.1	3980	330	125	5650	11437	6207	5747
BN	8.1	3487	34	13	1834	3594	1950	1806
CoO	0.5	9423	281	96	2871	5725	3107	2877
Er ₂ O ₃	3.2	8651	179	69	2633	5236	2841	2631
Ho ₂ O ₃	3.9	8414	175	67	2639	5248	2848	2637
Lu ₂ O ₃	4.0	9423	204	78	2691	5355	2906	2691
MgO	7.3	3580	310	119	5297	10710	5813	5382
NiO	2.5	6670	420	160	6205	12579	6827	6321
SiC	3.3	3210	393	150	6714	13626	7395	6847
SiO ₂	7.9	2600	75	30	3678	7383	4007	3710
TiC	0.3	4940	400	152	5370	10861	5895	5458
TiO	0.0	4950	387	147	3960	7964	4322	4002
TiO ₂	3.1	4230	315	120	4917	9932	5390	4991
Ti ₂ O ₃	0.1	4468	118	47	4411	8891	4825	4468
Y ₂ O ₃	5.5	5030	176	66	3398	6808	3695	3421
Yb ₂ O ₃	1.4	9293	229	87	2677	5325	2890	2676
ZnO	3.4	5606	125	49	2730	5435	2949	2731
ZrO ₂	8.0	5600	244	93	3781	7596	4122	3817

Les conditions de simulation utilisées sont considérées dans le cas d'un microscope acoustique opérant en mode de réflexion, à une fréquence de travail de 142 MHz, un demi-angle d'ouverture de la lentille acoustique de 50° et en utilisant l'eau comme liquide de couplage, ayant une densité de 1000 kg/m^3 et une vitesse acoustique égale à 1500 m/s.

III.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré dans un premier temps à l'étude des différentes interfaces métaux liquides/céramiques. La technique de goutte transférée à haute température est détaillée en tant que méthode de dépôt des métaux liquides sur des substrats céramiques.

La partie suivante a permis de décrire le microscope acoustique à balayage comme une technique de caractérisation et d'investigation de l'adhésion interfaciale de ces systèmes.

Par suite, une large gamme des métaux liquides et des céramiques utilisés dans ce travail sont cités ainsi que leurs différentes propriétés déterminées via une modélisation.

Chapitre-III:

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré pour l'étude de l'adhésion dans les interfaces métaux liquides déposés sur substrats céramiques basée en premier temps sur la détermination des corrélations simples afin d'estimer les propriétés physico-chimiques des métaux liquides (tension de surface et vitesse de propagation du son) à partir des paramètres acoustiques de ces métaux à leurs états massifs. L'établissement des approches prédictives est nécessaire afin d'investiguer les effets des propriétés des métaux liquides d'une part et l'influence des propriétés des substrats céramique d'une autre part sur l'adhésion interfaciale des systèmes métaux liquides non-réactifs/céramique.

III.2 Estimation des propriétés des métaux liquides à partir des paramètres acoustiques

L'objectif de l'estimation des propriétés des métaux liquides à partir des paramètres acoustiques de ces mêmes métaux à leurs états massifs est lié directement à la prédiction de ces propriétés en utilisant les paramètres acoustiques.

III.2.1 Calcul des vitesses acoustiques par SAM

Le calcul des vitesses de Rayleigh des métaux massifs déterminées par *SAM* consiste à la détermination du coefficient de réflexion $R(\theta)$ et de la signature acoustique $V(z)$. Un exemple de simulation de deux matériaux massifs (S_i et S_n) est donné.

III.2.1.1 Coefficient de réflexion

La fonction de réflexion $R(\theta)$ a été calculée en premier temps pour deux matériaux massifs (S_n et S_i) pour montrer leurs effets dans le calcul de la vitesse de Rayleigh. Les courbes obtenues sont représentées dans la figure III-1. Pour une meilleure clarté de représentation de la courbe et comme $R(\theta)$ est une fonction complexe, nous avons séparé les courbes d'amplitude (figure III-1(a)) et celles de la phase (figure III-1(b)). Ensuite, pour les matériaux massifs cités précédemment, nous avons superposé les parties réelles et les parties imaginaires en fonction des angles d'incidence θ_i .

D'après la figure III-1(a), on peut clairement observer:

- (i) Une première fluctuation d'amplitude lorsque l'angle d'incidence atteint les valeurs des angles longitudinaux critiques, θ_L .

- (ii) Un changement de θ_L vers des valeurs plus élevées.
- (iii) Une deuxième fluctuation lorsque l'angle d'incidence atteint les valeurs des angles transversaux critiques, θ_T .
- (iv) Au-delà de θ_T l'amplitude de $R(\theta)$ augmente pour atteindre l'unité correspondant à la réflexion totale.

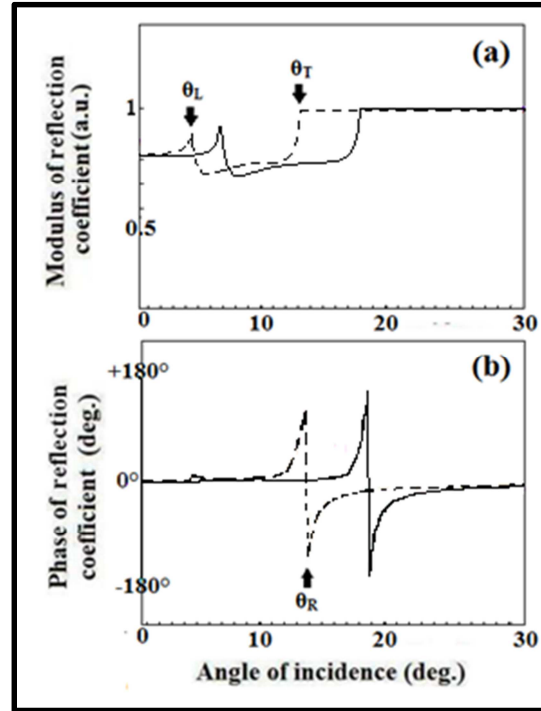


Figure III-1: Coefficient de réflexion: (a) amplitude et (b) phase en fonction de l'angle d'incidence pour les métaux massifs: Sn (- - -) et Si (—).

Suite à la figure III-1(b), on peut aisément remarquer que presque une transition de 2π est obtenue pour le Si. Cette transition se produit à l'angle critique θ_R qui correspond au mode de Rayleigh, qui est le plus important dans les conditions de simulation actuelles.

On peut également voir que l'amplitude de la transition en phase de mode Rayleigh devient inférieure à la valeur 2π habituelle pour Sn. Alors que la position, c'est-à-dire la valeur de θ_R se déplace vers des valeurs plus faibles (un comportement similaire à celui observé avec θ_L sur la figure III-1-(a)). Ces angles critiques dépendent fortement des conditions de simulation, en particulier des densités du liquide de couplage [1, 2].

III.2.1.1 Signature acoustique

La signature acoustique a été calculée à partir du modèle angulaire spectral [2]. Les courbes de $V(z)$ obtenues pour les deux métaux massifs étudiés (Sn et Si) présentent clairement un comportement oscillatoire, avec une période spatiale Δz , due à des interférences constructives et destructives entre les modes de propagation. Il est à noter que, les deux courbes sont distinctes aussi bien en amplitude que dans les périodes, Δz . En amplitudes, les courbes s'atténuent plus rapidement pour le Si correspondant à une grande période. Un tel comportement est le résultat des changements précédemment remarqués dans les courbes du module et de la phase des fonctions de réflectance.

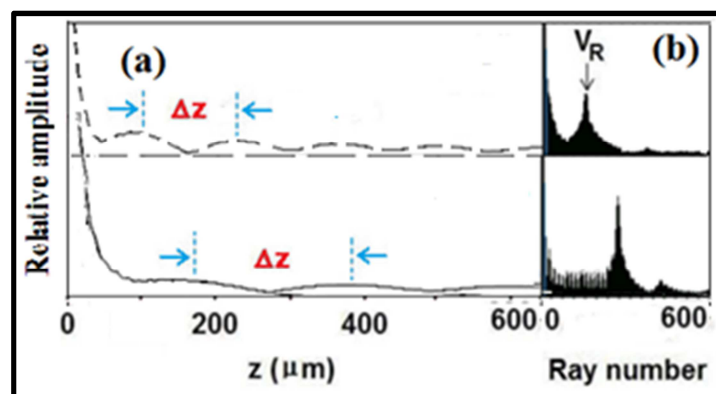


Figure III-2: (a) Signatures acoustiques et (b) spectres FFT d'incidence pour les métaux massifs: Sn (- - -) et Si (—).

La transformée de Fourier rapide *FFT* qui est l'analyse spectrale de ces courbes périodiques, $V(z)$, est montrée sur la figure III-2(b). Ces spectres sont caractérisés par un pic principal représentant le mode le plus dominant qui est celui de Rayleigh, dans les conditions présentes. Par ailleurs, on observe un petit décalage de la raie principale mettant en évidence les différences observées dans les périodes des $V(z)$.

III.2.2 Estimation des propriétés physico-chimiques des métaux liquides à partir de leurs paramètres acoustiques

Une étude analytique a été proposée pour exprimer les relations entre les propriétés physico-chimiques des métaux liquides (vitesses de propagation du son, densités et tensions superficielles à leurs températures de fusion) et les paramètres acoustiques des mêmes métaux mais à leurs états massifs (vitesses acoustiques déterminées par *SAM*, densités et constantes

élastiques) pour montrer la dépendance de ces propriétés l'une de l'autre et pour généraliser une relation semi-empirique qui regroupe toutes ces propriétés.

III.2.2.1 Estimation des vitesses de propagation du son dans les métaux liquides à partir des vitesses acoustiques

La variation des valeurs des vitesses de propagation du son, c , en fonction des vitesses de Rayleigh, V_{RM} , présente une corrélation linéaire illustrée dans la figure III-3.

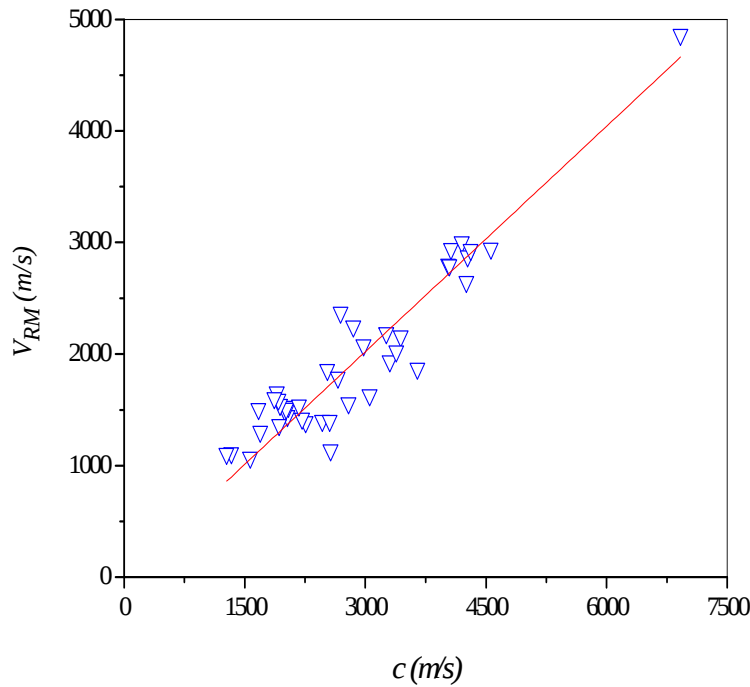


Figure III-3: Corrélation entre valeurs expérimentales de vitesses de propagation du son dans les métaux liquides et les vitesses de Rayleigh V_R de ces métaux à leurs états massifs calculées par SAM.

La quantification de la dépendance de la vitesse de Rayleigh d'un métal à son état massif par la vitesse de propagation du son dans ce métal mais à son état liquide s'écrit :

$$V_{RM} = 0.674 c \quad (\text{III-1})$$

Le même comportement est remarqué pour la dépendance de la vitesse de propagation dans un métal liquide pour les autres modes longitudinale et transversale.

$$V_{LM} = 1.342 c \quad (\text{III-2})$$

$$V_{TM} = 0.724 c \quad (\text{III-3})$$

Cette dépendance de propriétés acoustiques du métal dans deux différents états physique est généralisée par la relation analytique suivante:

$$V_{IM} = A_I c \quad (\text{III-4})$$

où A_I est une constante caractéristique des vitesses acoustiques, l'indice ($I = L, T, R$) représente le mode de propagation longitudinale, transversale ou Rayleigh.

III.2.2.2 Estimation des densités des métaux liquide à partir des densités des métaux à l'état solides

On peut remarquer une bonne tendance entre les densités des métaux liquides et celles des mêmes métaux à leurs états massifs, comme il est montré sur la figure III-4.

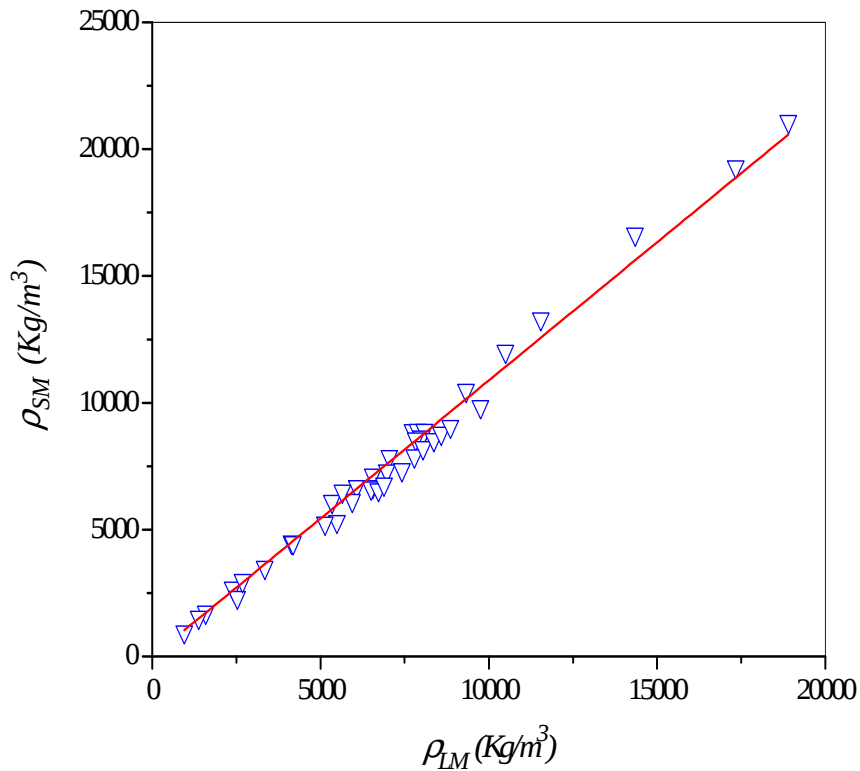


Figure III-4: Corrélation entre densités des métaux liquides et celles de leurs états solides.

La relation qui peut exprimer cette tendance est de la forme suivante:

$$\rho_{SM} = 1.088 \rho_{LM} \quad (\text{III-5})$$

L'importance des équations (III-4) et (III-5) est liée à la prédiction des propriétés des métaux liquides à partir de leurs paramètres acoustiques de leur état solide.

III.2.2.3 Estimation de la tension superficielle à partir des paramètres acoustiques

La théorie statistique de Many est établie pour associer la tension de surface et la vitesse de propagation du son dans une équation empirique [3 - 6]. Dans ce contexte, Auerbach propose une relation semi-empirique pour exprimer la vitesse de propagation du son dans un liquide en termes de sa tension de surface et sa densité [7].

$$c = (\gamma_{LV}/6.3310^{-10} \rho_{LM})^{2/3} \quad (III-6)$$

Selon Mayer [8] l'équation précédente s'exprime par:

$$c = A [\gamma^{1/2} V_m^{1/6}] (\gamma_{LV}/\rho_{LM})^{1/2} \quad (III-7)$$

où A est une constante caractéristique, V_m est le volume molaire et γ est le rapport entre les capacités calorifiques isobare C_P et isochore C_V .

La représentation de la courbe ($\log c$) en fonction de ($\log [\gamma_{LV}/\rho_{LM}]$) montre une droite avec une pente égale à 0.67 pour l'équation (III-6) proposée par Auerbach et égale à 0.50 pour l'équation (III-7) proposée par Mayer; le même point a été étudié aussi par Blairs [9] une pente égale à 0.552 a été trouvée.

Dans ce contexte, l'analyse de la dépendance fonctionnelle de la tension de surface avec les vitesses acoustiques des métaux massifs est étudiée. Une corrélation linéaire est trouvée et illustrée dans la figure III-5.

Pour quantifier la relation entre les quantités précédentes V_{RM} et (γ_{LV}/ρ_{SM}) , nous avons opté pour une présentation logarithmique. La corrélation déterminée est de la forme:

$$\text{Log } V_{RM} = 0.497 \text{ Log } (\gamma_{LV}/\rho_{SM}) + 8.53 \quad (III-8)$$

Il est important de noter que le même comportement a été trouvé avec V_{LM} et V_{TM} , c'est évident dans les relations suivantes:

$$\text{Log } V_{LM} = 0.497 \text{ Log } (\gamma_{LV}/\rho_{SM}) + 9.22 \quad (\text{III-9})$$

$$\text{Log } V_{TM} = 0.497 \text{ Log } (\gamma_{LV}/\rho_{SM}) + 8.60 \quad (\text{III-10})$$

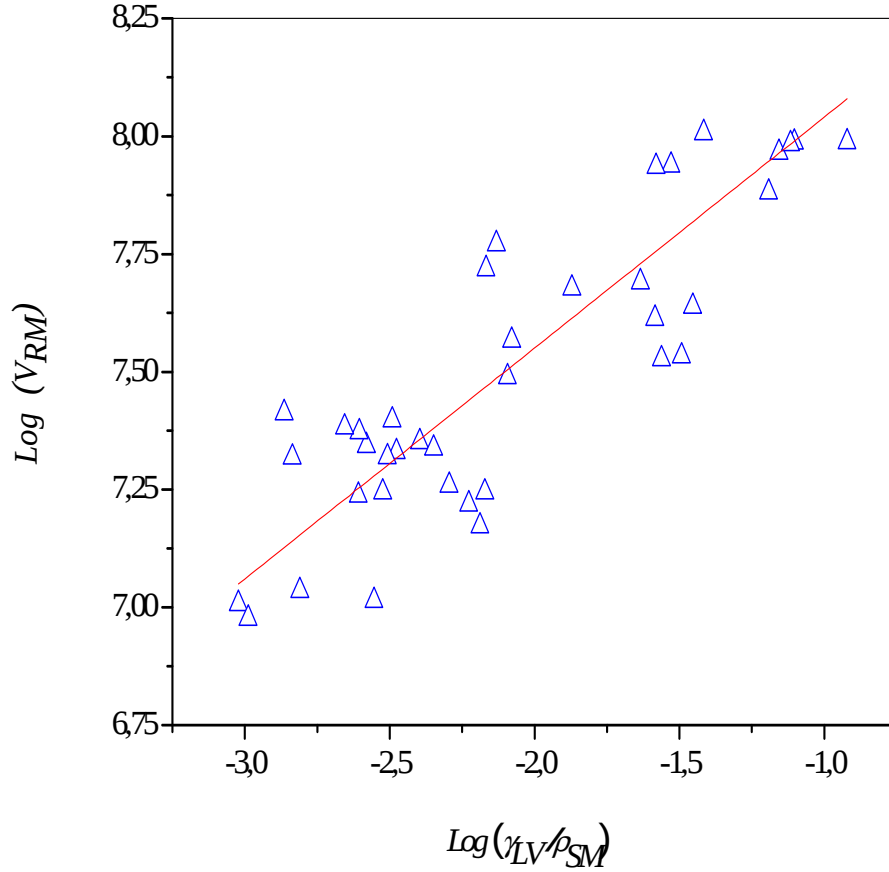


Figure III-5: Corrélation entre vitesse de Rayleigh V_{RM} et le rapport des tensions de surfaces et densités des métaux à l'état solide (γ_{LV}/ρ_{SM}) .

Cette dépendance des propriétés acoustiques de la tension superficielle est généralisée par la relation analytique suivante:

$$\text{Log } V_{IM} = 0.497 \text{ Log } (\gamma_{LV}/\rho_{SM}) + B_I \quad (\text{III-11})$$

où B_I est une constante caractéristique des vitesses acoustiques, l'indice ($I = L, T, R$) représente le mode de propagation longitudinale, transversale ou Rayleigh.

L'équation (III-11) indique que la pente déterminée à partir de la courbe $\log(V_{IM})$ en fonction de $\text{Log}(\gamma_{LV}/\rho_{SM})$ est proche de la prédiction de Mayer, la proposition de Blairs et ainsi que la relation d'Auerbach. Elle est applicable pour l'estimation des tensions de surfaces

inconnues des métaux liquides à partir des vitesses acoustiques et des densités caractéristiques des métaux à leurs états massifs.

III.2.2.4 Estimation de la tension superficielle à partir des constantes élastiques

Une simple comparaison entre les équations (II-14), (III-1) et (III-7) montre une convergence entre la tension superficielle qui caractérise le métal liquide et les constantes élastique caractérisant ce métal, mais à son état massif. La variation des valeurs de tension de surface en fonction des valeurs du module de Young, E_M , présente une corrélation linéaire illustrée dans la figure III-6..

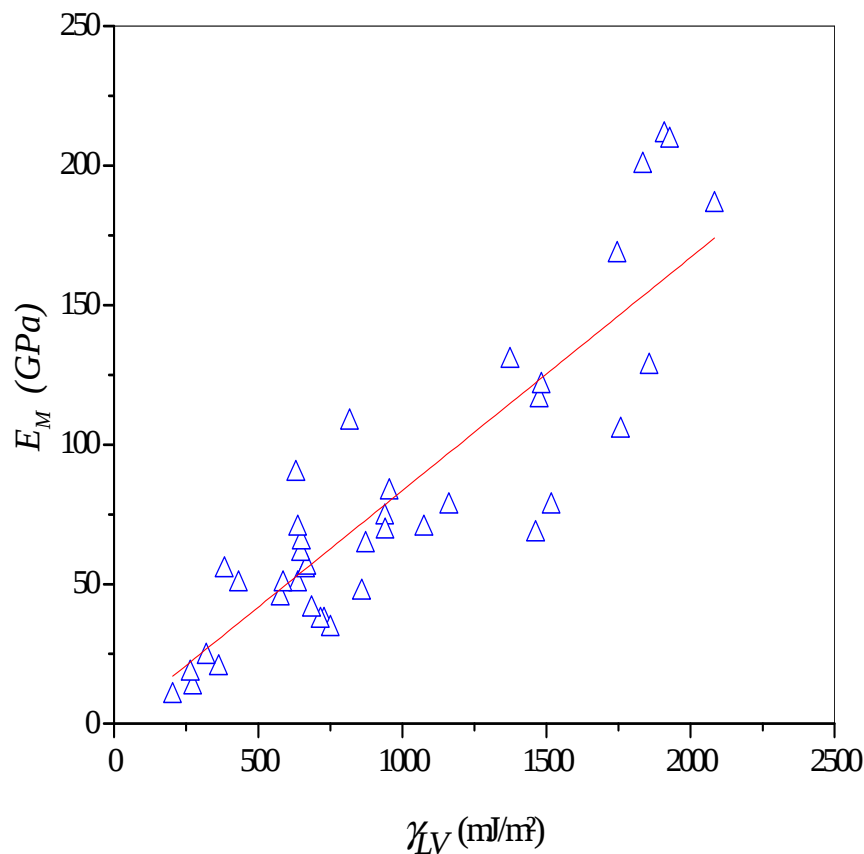


Figure III-6: Corrélation entre module de Young E_M et les tensions de surfaces γ_{LV} .

La quantification de la relation qui relie les quantités citées précédemment s'écrit:

$$E_M = 0.083 \gamma_{LV} \quad (\text{III-12})$$

Le même comportement est remarqué pour la dépendance de la tension superficielle avec le module de cisaillement G_M .

$$G_M = 0.032 \gamma_{LV} \quad (\text{III-13})$$

La dépendance des constantes élastiques de la tension superficielle est généralisée par la relation analytique suivante :

$$M_M = A_M \gamma_{LV} \quad (\text{III-14})$$

où A_M est une constante caractéristique des modules élastiques.

L'importance de l'équation (III-14) apparaît dans la prédiction des tensions de surfaces inconnues des métaux liquides à partir des modules élastiques caractéristiques des métaux à leur état massif.

III.3 Quantification de l'effet des propriétés des métaux liquides sur l'adhésion interfaciale

Nouveau modèle acoustique est rapporté afin d'investiguer l'adhésion dans les interfaces métal/céramique. Il est basé sur la détermination du paramètre acoustique d'adhésion ξ_{ad} défini par la corrélation linéaire entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes métaux liquides non réactifs déposés sur substrat de céramique et la vitesse de propagation du son dans les métaux correspondants accompagnée par un transfert d'énergie assuré par l'existence et l'excès des liaisons interfaciales entre le métal et la céramique.

III.3.1 Analyse des résultats

Plusieurs métaux liquides déposés à chaque fois sur un seul type de céramique sont analysés afin de montrer l'influence des propriétés de ces métaux liquides sur l'adhésion interfaciale. Plusieurs valeurs expérimentales du W_{ad} utilisées dans cette étude sont listées dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Valeurs expérimentales du travail d'adhésion W_{ad} des systèmes métaux liquides non réactifs déposés sur un seul type de céramique

Céramique	Métal	Atmosphère	W_{ad} (mJ/m ²)	Ref.
AlN	Ag	Vacuum	630	[10]
	Al	Vacuum	1136	[10]
	Au	Vacuum	650	[10]
	Co	Vacuum	1270	[10]
	Cu	Vacuum	1060	[11]
	Fe	Vacuum	1320	[10]
	Ga	Vacuum	750	[10]
	Ge	Vacuum	811	[10]
	In	Vacuum	448	[10]
	Ni	Vacuum	1305	[10]
	Pb	Vacuum	203	[10]
	Si	Vacuum	1058	[10]
	Sn	Vacuum	461	[11]
Al ₂ O ₃	Al	Vacuum	948	[12]
	Au	Vacuum	577	[12]
	Fe	Vacuum	1202	[12]
	In	Vacuum	335	[12]
	Ni	Vacuum	1191	[12]
	Pb	Vacuum	218	[12]
	Si	Vacuum	876	[12]
	Sn	Vacuum	305	[12]
BeO	Cu	Ar	600	[11]
	Fe	He	717	[11]
	Ni	Vacuum	680	[11]
	Pb	Vacuum	130	[13]
BN	Au	Vacuum	205	[14]
	Cu	Vacuum	345	[14]
	Si	Vacuum	364	[14]
	Sn	Vacuum	128	[14]
CoO	Co	Ar	2526	[15]
	Ni	Ar	2705	[15]
	Sn	Vacuum	994	[11]
MgO	Ag	Ar	421	[14]
	Fe	Vacuum	820	[14]
	In	Vacuum	172	[11]
	Ni	He	585	[14]
	Sn	Vacuum	278	[11]
NiO	Ag	Ar	1267	[16]
	Cu	Ar	1738	[16]
	Ni	Ar	2652	[15]
	Sn	Vacuum	921	[17]
TiO	Au	Vacuum	1858	[18]
	Cu	Vacuum	1581	[18]
	Ni	Vacuum	2652	[18]
SiO ₂	Au	Vacuum	165	[19]
	Cu	Vacuum	390	[11]
	Sn	Vacuum	253	[11]
ZnO	Ag	Ar	747	[20]
	Cu	Ar	1060	[20]
	Sn	Ar	481	[16]
ZrO ₂	Ag	Vacuum	446	[21]
	Cu	Vacuum	594	[21]
	Pb	Vacuum	114	[21]

III.3.1.1 Système Métaux liquides/AlN

. La variation des valeurs du travail d'adhésion des structures métaux liquides/nitride d'aluminium (AlN) en fonction des vitesses de propagation du son des métaux correspondants représente une corrélation linéaire illustrée dans la figure III-7.

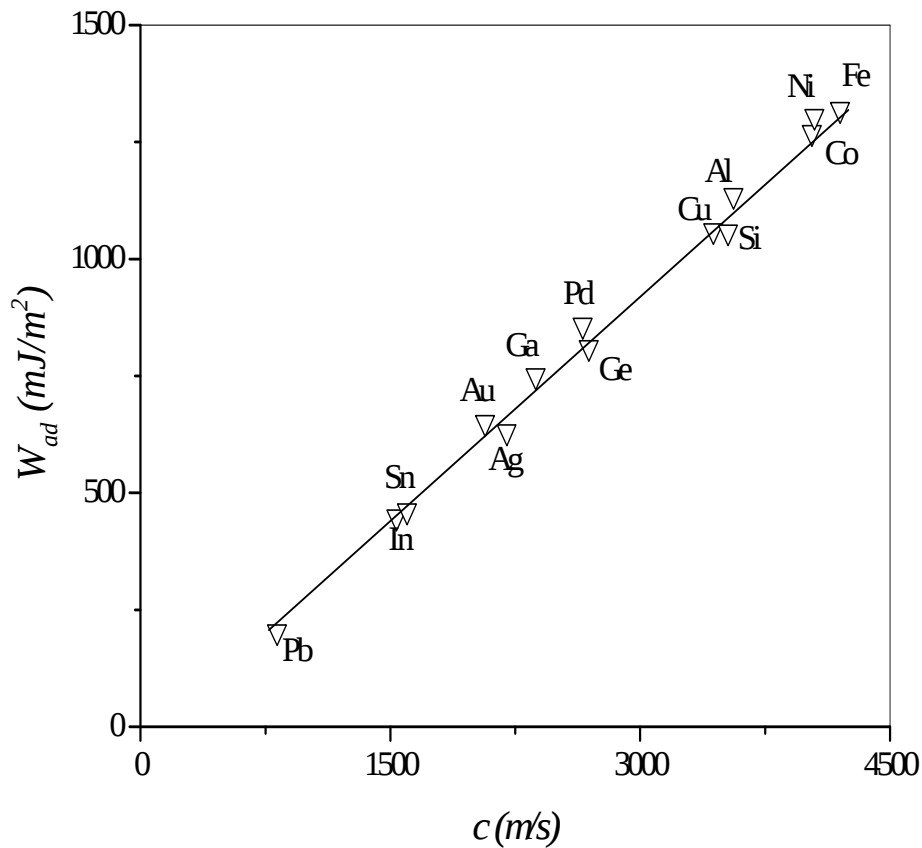


Figure III.7: Corrélation entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes métaux liquides non réactifs/AlN et vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants.

III.3.1.2 Système Métaux liquides/Al₂O₃

. L'observation de la figure III-8 montre une augmentation linéaire des valeurs du travail d'adhésion des systèmes métaux/alumine (Al₂O₃) lorsque les vitesses de propagation du son des métaux correspondants augmentent

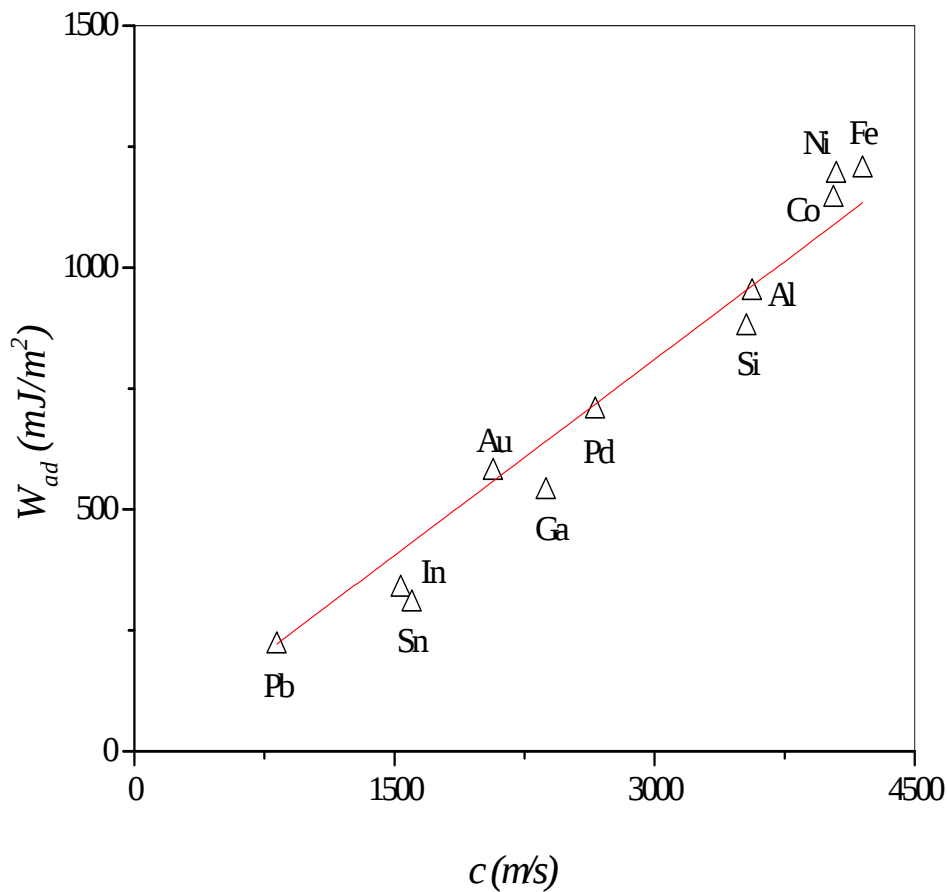


Figure III-8: Corrélation entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes métaux liquides non réactifs/ Al_2O_3 et vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants

III.3.1.3 Autres systèmes métaux liquides/céramiques

Les résultats de plusieurs autres systèmes métaux fondus en contact avec différentes céramique notamment BeO, BN, MgO et NiO sont analysés. La variation des valeurs du travail d'adhésion, W_{ad} , de chaque structure en fonction des vitesses de propagation du son c des métaux liquides correspondants montre une corrélation linéaire à chaque fois entre les quantités précédentes. Ces relations linéaires sont illustrées dans la figure III-9. L'observation de cette figure montre que chaque corrélation est caractérisée par une valeur de pente dépendante uniquement et essentiellement du type de la céramique.

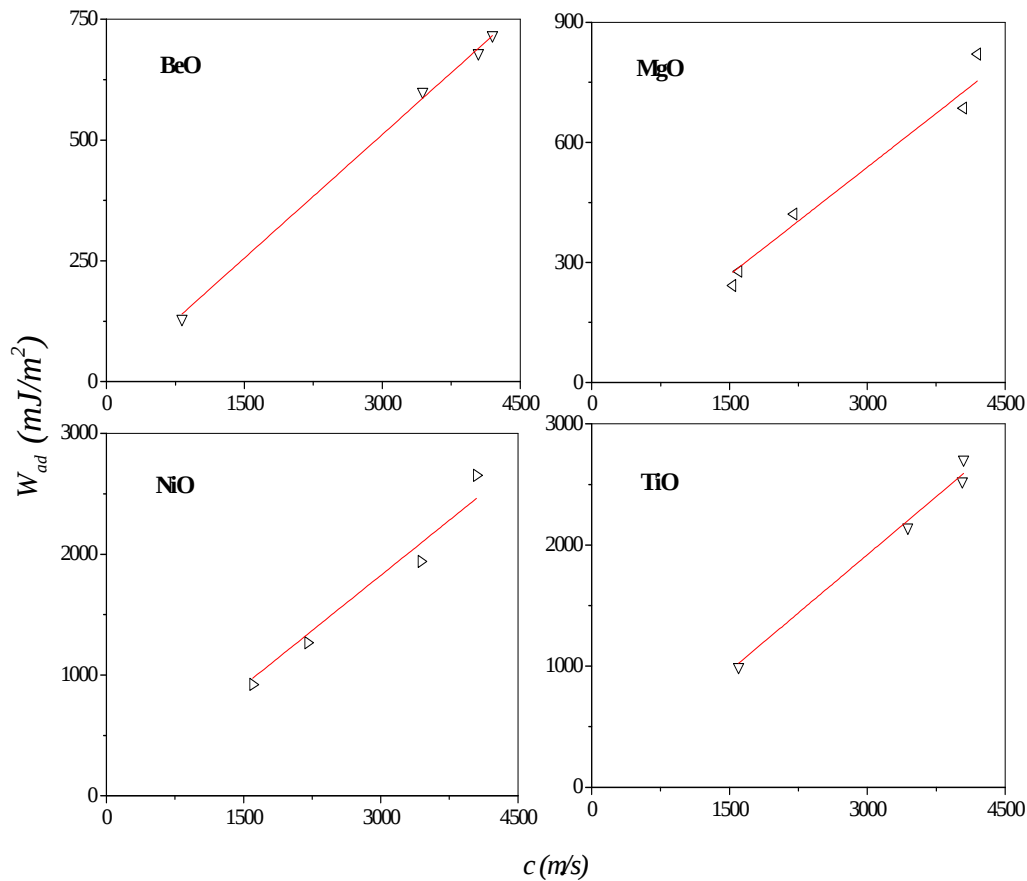


Figure III-9: Corrélations entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes métaux liquides/céramiques et vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants.

III.3.2 Etablissement d'une approche prédictive

III.3.2.1 Paramètre acoustique d'adhésion

Il est évident de définir une nouvelle caractéristique interfaciale, qui représente la force de transfert d'énergie qui accompagne la propagation de l'onde sonores du métal vers la céramique à travers les liaisons interfaciales. Elle montre la stabilité et de la force de l'adhésion interfaciale d'un système. Cette caractéristique représente le paramètre acoustique d'adhésion $\zeta_{ad} = dW_{ad}/dc$, qui dépend uniquement des propriétés de la céramique mise en contact avec différents métaux fondus. La corrélation linéaire montre une valeur de paramètre acoustique d'adhésion $\zeta_{ad} = 0.312 \text{ mJ.s/m}^3$ pour divers métaux fondus non réactifs déposés sur un substrat de nitrure d'aluminium. D'autres résultats obtenus de cette caractéristique interfaciale pour plusieurs céramiques solides sont présentés dans le tableau III-2.

Tableau III-2: Paramètre acoustique d'adhésion ξ_{ad} pour différentes céramiques avec coefficients de régression R_g .

Céramique	ξ_{ad}	R_g
AlN	0.312	0.9951
Al ₂ O ₃	0.270	0.9780
BeO	0.200	0.9991
BN	0.184	0.9846
CoO	0.606	0.9954
MgO	0.203	0.9389
NiO	0.604	0.9526
TiO	0.603	0.9066
SiO ₂	0.183	0.9464
ZnO	0.585	0.9880
ZrO ₂	0.183	0.9764

Il est important de noter que le travail d'adhésion pour plusieurs systèmes métaux liquides en contact avec différents céramiques montre une bonne dépendance aux vitesses sonores des métaux fondus correspondants, comme le prouve les coefficients de régression R donnés dans le tableau III-2.

III.3.2.2 Relation entre l'impédance acoustique et le paramètre acoustique d'adhésion

a. Méthodologie

Lors de la propagation des ondes ultrasonores, les particules subissent un déplacement vibratoire sinusoïdal autour de leur position de repos. Par conséquent, leurs densités varient en faisant apparaître des régions plus denses et d'autres moins denses qu'à l'état de repos. Le rapport de ces suppressions et dépressions par la célérité acoustique définit la notion d'impédance. Lorsqu'une onde acoustique est incidente sur une surface plane avec un angle θ par rapport à la normale, chaque rayon réfracté obéit à la loi de Snell [22]:

$$\sin\theta/V = \text{cte} \quad (\text{III-15})$$

Dans notre cas étudié l'onde sonore arrive avec une incidence normale perpendiculaire à la surface du métal liquide ($\theta = 0^\circ$), l'impédance Z_{LM} sera exprimée par:

$$Z_{LM} = \rho_{LM} c \quad (\text{III-16})$$

Considérons que cette onde sonore arrive une autre fois à la surface de la céramique solide avec l'impédance Z_C sera exprimée [22] par:

$$Z_C = Z_{LC} \cos^2 (2\theta_{TC}) + Z_{TC} \sin^2 (2\theta_{TC}) \quad (\text{III-17})$$

où θ_{TC} est l'angle critique correspondant à l'excitation du mode transversal. Z_L et Z_T sont respectivement les impédances acoustiques longitudinale et transversale dans la céramique solide exprimées par :

$$Z_{LC} = \frac{\rho_C V_{LC}}{\cos \theta_{LC}} \quad (\text{III-18})$$

$$Z_{TC} = \frac{\rho_C V_{TC}}{\cos \theta_{TC}} \quad (\text{III-19})$$

où V_{LC} et V_{TC} sont respectivement les vitesses des ondes longitudinale et transverse dans le substrat céramique solide qui a une densité ρ_C et θ_{LC} est l'angle critique correspondant à l'excitation du mode transversal. La différence des impédances acoustiques de part et d'autre de l'interface liquide/solide provoque une baisse de l'énergie des rayons qui devrait entrer dans le solide. Par conséquent il faut assurer une bonne adaptation des impédances acoustiques des deux milieux. La valeur est d'autant plus importante que le milieu est solide. Elle s'exprime en rayl, avec $1 \text{ rayl} = 1 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.

Les contraintes imposées par le métal liquide à la surface de la céramique sont principalement dues à la viscosité. Le couplage métal liquide-céramique entraîne un rayonnement dans le liquide d'une onde transversale fortement amortie. Le coefficient de réflexion acoustique à l'interface est écrit comme:

$$R = (Z_{LM} - Z_C) / (Z_{LM} + Z_C) \quad (\text{III-20})$$

où Z_{LM} et Z_C sont les impédances acoustiques du métal liquide et de céramique.

Le coefficient de réflexion R permet de déterminer l'énergie transmise en fonction des impédances acoustiques à l'interface métal liquide/céramique. Cette énergie déterminée par son coefficient de transmission, qui est définie par la relation suivante:

$$T = 1 - R \quad (\text{III-21})$$

b. Résultats et discussions

La variation des valeurs du paramètre acoustique d'adhésion, ζ_{ad} , pour différentes céramiques en fonction de l'impédance acoustique, Z_C , de ces céramiques est représentée dans la figure III-10. On peut observer trois variations dans la courbe:

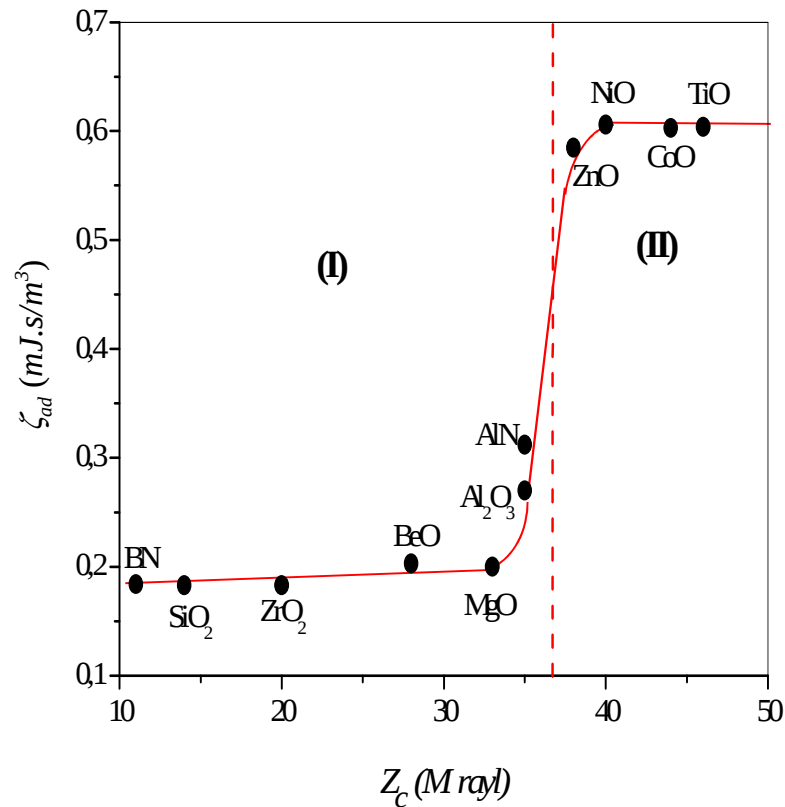


Figure III-10: Dépendance du paramètre acoustique d'adhésion ζ_{ad} par l'impédance acoustique Z_C des céramiques.

- Pour $Z_C < 33$ M rayl: valeurs stables de ζ_{ad} à environ 0.185 mJ.s/m³.
- Pour 33 M rayl $< Z_C < 38$ M rayl : les valeurs de ζ_{ad} augmente rapidement.
- Pour $Z_C > 38$ M rayl : les valeurs de ζ_{ad} stables à environ 0.600 mJ.s /m³.

La dépendance exceptionnelle de ζ_{ad} par Z_C prouve que le paramètre acoustique d'adhésion dépend fortement des paramètres acoustiques du substrat céramique et non seulement des paramètres acoustiques des métaux liquides. La courbe ζ_{ad} en fonction de Z_C présentée dans la figure III-10 peut être expliquée qualitativement par la considération des deux différents cas extrêmes.

- (i) Le mode de réflexion R de propagation du son dans le métal liquide devient le plus dominant selon l'équation (III-20). Par conséquent, l'onde acoustique sera réfléchi dans ce milieu liquide et seule une faible énergie sera transmise à travers l'interface métal/céramique en raison d'une faible adhésion de cette interface imparfaite.

Il est important de noter que dans ce cas, la contribution d'équilibre chimique $W_{chem-equil}$ du travail d'adhésion est négligeable [20] et la contribution de van der Waals W_{VDW} représente la totalité du travail d'adhésion W_{ad} . La détermination des valeurs de W_{VDW} pour différents systèmes métaux liquides/céramique a été rapportée dans différentes recherches précédentes. Par exemple, Naidich [13] a trouvé une valeur W_{VDW} de $350 \pm 150 \text{ mJ/m}^2$ pour des structures métal liquide déposés sur céramiques oxydées.

- (ii) Pour les valeurs de l'impédance acoustique des céramiques supérieures à celle de nitrure d'aluminium ($Z_C > Z_{AlN}$), le mode de transmission T devient le mode le plus dominant.

Dans ce cas, le travail d'adhésion est déterminé par l'équation (I-7) fortement dépendante de la tension de surface γ_{LV} des métaux liquides.

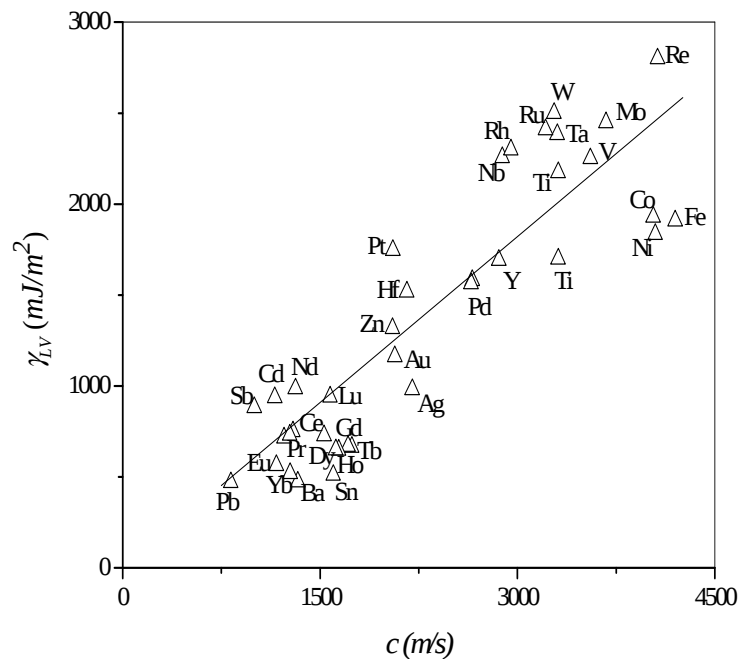


Figure III-11: Dépendance de la tension superficielle γ_{LV} des métaux liquides des vitesses de propagation du son c dans les métaux correspondants.

Le paramètre acoustique d'adhésion ξ_{ad} a la même valeur de $d\gamma_{LV}/dc$, celui-ci montre une forte dépendance linéaire entre la tension superficielle de divers métaux liquides et les vitesses de propagation du son de ces métaux fondus avec une pente égale à 0.6 mJ.s/m^3 comme illustré sur la figure III-11.

La pente déterminée est superposée exactement à la valeur du paramètre acoustique d'adhésion ξ_{ad} dans la deuxième partie de la figure III-11, qui est saturé par des céramiques solides caractérisées par la domination de son mode de transmission d'énergie en raison d'une adhésion parfaite causée par la richesse de l'interface par les liaisons chimiques.

III.4 Quantification de l'influence des propriétés des céramiques sur l'adhésion interfaciale

Nouvelles approches acoustiques vont être proposées pour interpréter le phénomène d'adhésion interfaciale sur la base de lier les liaisons chimiques interfaciales dans les structures métal non réactif déposé sur différents substrats céramiques avec la propagation d'ondes acoustiques. Les vitesses de ces dernières ne dépendent pas uniquement des propriétés mécaniques des substrats céramiques solides, mais elle est aussi fortement affectée par les propriétés de la zone de l'interface.

Les régions faiblement ou fortement adhérentes ont des réponses différentes. Ceci signifie qu'une modification des propriétés d'adhésion doit se traduire par un changement des vitesses acoustiques dans le substrat céramique.

III.4.1 Analyse des résultats

Divers substrats céramiques misent en contact avec un seul type métal liquide sont analysés pour étudier l'effet des propriétés de ces substrats céramiques sur l'adhésion interfaciale. Plusieurs valeurs expérimentales du W_{ad} utilisées dans cette étude sont listées dans le tableau III-3. Il est important de noter que le critère de sélection de ces systèmes est leurs existences dans la littérature.

III.4.1.1 Système Au/céramiques

La variation des valeurs du travail d'adhésion W_{ad} des structures Or fondu déposé sur différents substrats céramiques en fonction des vitesses de Rayleigh V_{RC} de propagation de l'onde acoustique dans la surface de la céramique correspondante montre une dépendance linéaire entre ces quantités selon deux droites parallèles avec la même pente. Cette dépendance est illustrée dans la figure III-12.

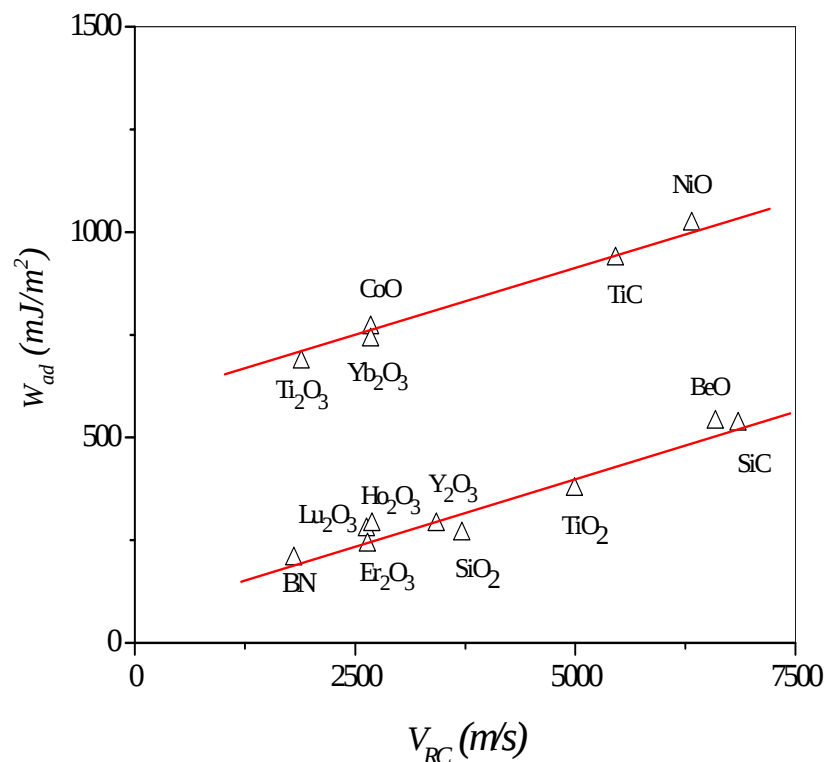


Figure III-12: Corrélation entre le travail d'adhésion W_{ad} dans les systèmes Au fondu/céramiques et vitesses de Rayleigh V_{RC} des céramiques correspondantes.

III.4.1.2 Autres systèmes métal liquide/céramiques

Plusieurs autres systèmes métal fondu notamment (Cu, Sn, Ga et Ag) en contact avec divers substrats céramique sont analysés. La variation des valeurs du travail d'adhésion W_{ad} de chaque structure en fonction des vitesses de propagation du mode de Rayleigh dans la surface des céramiques correspondantes montre des corrélations linéaires entre ces quantités à chaque fois selon deux droites parallèles avec la même pente. Ces relations linéaires sont illustrées dans la figure III-13.

Tableau III-3: Valeurs expérimentales du travail d'adhésion W_{ad} des systèmes métal liquide non réactifs déposé sur poussières substrats céramiques.

Metal	Substrat Céramique	W_{ad} (mJ/m ²)	Ref.	W_{VDW} (mJ/m ²) par équation (III.23)
Au	Al ₂ O ₃	329	[13]	402
	BN	205	[13]	126
	CoO	767	[23]	201
	Er ₂ O ₃	275	[24]	184
	Ho ₂ O ₃	238	[24]	185
	Lu ₂ O ₃	288	[24]	188
	SiC	532	[13]	479
	SiO ₂	265	[13]	259
	TiC	935	[19]	382
	TiO ₂	374	[19]	349
	Ti ₂ O ₃	864	[13]	312
	Y ₂ O ₃	288	[24]	239
	Yb ₂ O ₃	738	[24]	187
Cu	AlN	592	[10]	400
	Al ₂ O ₃	555	[13]	402
	BN	345	[13]	126
	CoO	1491	[20]	201
	NiO	1738	[13]	442
	SiO ₂	490	[13]	259
	TiO	1581	[18]	280
	ZnO	424	[20]	191
Sn	ZrO ₂	467	[25]	267
	AlN	461	[10]	400
	BN	128	[13]	126
	CoO	994	[13]	201
	Lu ₂ O ₃	230	[26]	188
	MgO	278	[25]	376
	NiO	1121	[13]	442
	SiC	533	[16]	479
	SiO ₂	253	[25]	259
	TiO	865	[20]	280
Ga	Yb ₂ O ₃	955	[26]	187
	AlN	482	[10]	400
	Al ₂ O ₃	465	[13]	402
	CoO	1064	[20]	201
	MgO	356	[25]	376
	NiO	1331	[20]	442
	TiO	1153	[20]	280
Ag	ZrO ₂	337	[20]	267
	AlN	358	[10]	400
	Al ₂ O ₃	323	[13]	402
	BN	145	[13]	126
	CoO	1188	[20]	201
	MgO	421	[27]	376
	NiO	1439	[27]	442
	TiO	1257	[20]	280
	ZrO ₂	241	[25]	267

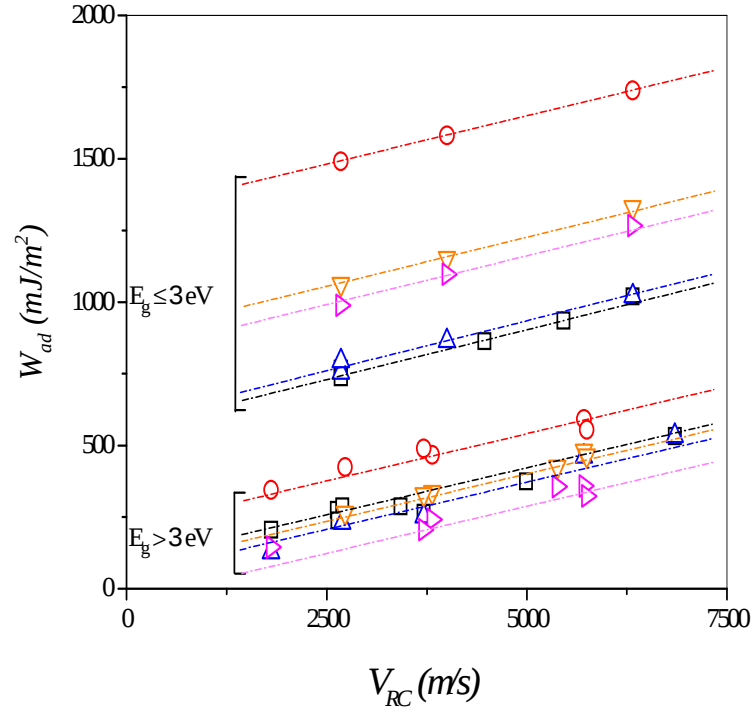


Figure III-13: Corrélation entre le travail d'adhésion dans les systèmes métaux liquides: Au ($\square\square\square$), Cu ($\circ\circ\circ$), Sn ($\triangle\triangle\triangle$), Ga ($\nabla\nabla\nabla$), Ag ($\blacktriangleright\blacktriangleright\blacktriangleright$) déposés sur divers substrats céramiques et vitesses de Rayleigh V_{RC} des céramiques correspondantes

Il est évident donc de noter que le comportement remarqué pour toutes les structures examinées peut être généralisé à tous les systèmes métaux liquides non réactifs/céramiques. Le tableau III-3 regroupe les différentes structures étudiées y compris leurs travaux d'adhésion, W_{ad} , et leurs énergies de van der Waals W_{VDW} .

III.4.2 Prédiction de travail de l'adhésion per les vitesses acoustiques

III.4.2.1 Prédiction de contribution de van der Waals

L'observation de la figure III-13 peut être discutée en considérant deux cas limites.

a. Cas des céramiques caractérisées par un faible gap

Les céramiques caractérisées par de petites énergies de gap (figure III.13) sont des solides qui peuvent devenir conducteurs (E_g tend vers 0) ou bien des semi-conducteurs ($E_g < 3$ eV). Dans ce cas limite, le travail d'adhésion, W_{ad} , est approximativement déterminé par la contribution à l'équilibre, W_{equil} , correspond à des systèmes non réactifs comme indiqué par

l'équation (I-16). Cette contribution exprimée comme la somme de l'énergie de l'interaction de van der Waals, W_{VDW} , et l'énergie d'adhésion entre les deux phases en contact, $W_{chem-equil}$.

La quantification de corrélation entre le travail de l'adhésion des systèmes métal liquide déposé sur différents substrat céramiques, W_{ad} , et les vitesses de propagation du mode de Rayleigh, V_{RC} , dans la surface des céramiques correspondantes montre une équation linéaire de la forme suivante:

$$W_{ad} = 0.07 V_{RC} + W_{chem-equil} \quad \text{III-22)}$$

Il est intéressant de définir une propriété d'interface représentant l'énergie minimale nécessaire pour l'apparition d'un nombre limite des liaisons interfaciales responsables de générer l'adhésion dans l'interface métal/céramique. Cette énergie varie proportionnellement avec la vitesse de Rayleigh des substrats céramiques, elle représente en réalité l'énergie d'interaction de van der Waals, W_{VDW} . Cette contribution du travail de l'adhésion peut s'exprimer par la relation suivante :

$$W_{VDW} = 0.07 V_{RC} \quad \text{(III-23)}$$

Le second terme, $W_{chem-equil}$ représente la contribution d'énergie de cohésion entre la phase métallique et celle céramique, cette énergie est relativement importante par rapport à W_{VDW} , elle représente une autre propriété interfaciale importante responsable de mettre la stabilité et la perfection à l'adhésion du système.

b. Cas des céramiques caractérisées par un large gap

Les céramiques solides deviennent des isolants ($E_g > 3eV$). Dans ce cas, il n'y aura pratiquement pas de charges libres à l'intérieur du cristal céramique, même à des températures élevées. Le transfert d'électrons aux interfaces métal/céramique ne peut être considéré depuis le transfert d'électrons inter-faciales et il dépend exclusivement de la concentration des charges libres dans le cristal céramique [20]. En conséquence, la contribution de l'équilibre chimique, $W_{chem-equil}$, du travail d'adhésion est pratiquement négligeable. La quantification de la corrélation entre W_{ad} et V_{RC} montre une équation linéaire de la forme suivante:

$$W_{ad} = 0.07 V_{RC} + W_{négl} \quad \text{(III-24)}$$

Le même comportement est trouvé pour les vitesses longitudinales et transversales; le tableau III-4 regroupe les différentes relations pour estimer les W_{ad} des métaux liquides (Au, Cu, Sn, Ag et Ga) mis en contact avec différentes céramiques en fonction des vitesses acoustiques des substrats céramiques.

Tableau III-4: Corrélations estimées entre travail d'adhésion W_{ad} des systèmes métal liquide déposé sur divers substrats céramiques et vitesses acoustiques des céramiques correspondantes.

Métal liquide	Z [28]	Equations estimées	
		$E_g \leq 3 \text{ Ev}$	$E_g \geq 3 \text{ Ev}$
Au	3	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Au)} + 553$	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Au)} + 76$
		$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Au)} + 554$	$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Au)} + 76$
		$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Au)} + 553$	$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Au)} + 76$
Cu	2	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Cu)} + 1309$	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Cu)} + 228$
		$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Cu)} + 1310$	$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Cu)} + 229$
		$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Cu)} + 1310$	$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Cu)} + 228$
Sn	3	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Sn)} + 602$	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Sn)} + 37$
		$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Sn)} + 599$	$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Sn)} + 34$
		$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Sn)} + 600$	$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Sn)} + 36$
Ag	2	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Ag)} + 991$	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Ag)} + 14$
		$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Ag)} + 992$	$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Ag)} + 15$
		$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Ag)} + 991$	$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Ag)} + 14$
Ga	1	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Ga)} + 863$	$W_{ad} = 0.070 V_{RC(Ga)} + 78$
		$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Ga)} + 863$	$W_{ad} = 0.065 V_{TC(Ga)} + 77$
		$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Ga)} + 864$	$W_{ad} = 0.035 V_{LC(Ga)} + 78$

III.4.2.2 Prédiction de contribution de l'équilibre chimique

La variation des valeurs de la contribution de l'équilibre chimique, $W_{chem-equil}$, du travail d'adhésion, W_{ad} , de chaque structure en fonction des vitesses de propagation du mode de Rayleigh normalisée (V_{RM}/Z) dans le métal, montre une bonne dépendance linéaire entre ces quantités comme illustré par la figure III-14. La quantification de la relation entre les quantités citées précédemment s'écrit:

$$W_{chem-equil} = (0.835/Z) V_{RM} \quad (III-25)$$

Il est évident donc de noter que la valeur de $W_{chem-equil}$ dépend essentiellement des paramètres acoustiques du métal liquide. La quantification générale du travail de l'adhésion dans les systèmes métaux liquides déposés sur substrat céramique s'écrit:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{ad} = 0.07 V_{RC} + (0.835/Z) V_{RM} \text{ si } [E_g(\text{céramique}) < 3 \text{ eV}] \end{array} \right. \quad (III-26)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{ad} = 0.07 V_{RC} + W_{négl} \text{ si } [E_g(\text{céramique}) \geq 3 \text{ eV}] \end{array} \right. \quad (III-27)$$

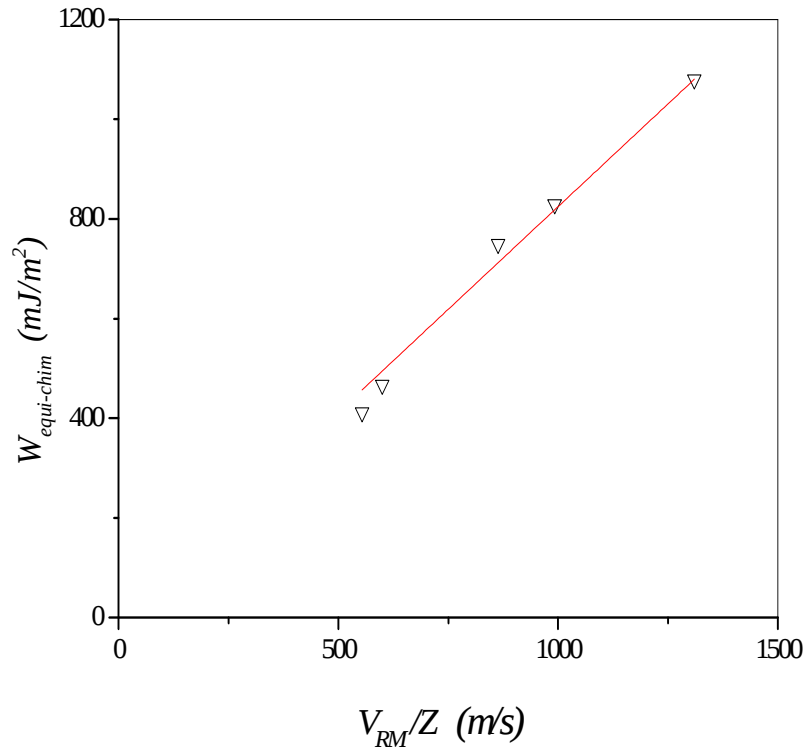


Figure III-14: Dépendance de la contribution de l'équilibre chimique $W_{\text{chem-equil}}$ par les vitesses de propagation du mode de Rayleigh normalisée (V_{RM}/Z) des métaux.

L'importance de cette quantification apparait dans la possibilité de la détermination du travail d'adhésion dans les systèmes métaux liquides/céramiques à partir des paramètres acoustiques des métaux et celles des céramiques.

III.5 Conclusion

Ce chapitre a été employé pour modéliser l'adhésion interfaciale dans les structures métaux liquides déposés sur des substrats céramiques.

Afin d'estimer les propriétés de ces métaux liquides (tension superficielle et vitesse de propagation du son) à partir des paramètres acoustiques de ces métaux à leurs états massifs, des corrélations analytiques simples ont été déterminées.

Finalement, l'investigation des influences de propriétés des métaux liquides et des substrats céramique sur l'adhésion interfaciale dans les systèmes métaux liquides non-réactifs/céramique a été mise en place par l'établissement des approches prédictives.

Conclusions générales

Ce travail a contribué à la compréhension d'un phénomène physico-chimique qui est l'adhésion interfaciale dans les systèmes métaux liquides déposés sur des substrats céramiques, en vue de leurs diverses applications technologiques.

L'étude menée est avant tout bibliographique, la description de l'adhésion interfaciale a été bien définie, la dynamique du mouillage a été détaillée, les théories d'adhésion ont été décrites, la synthèse des méthodes classiques de caractérisation de l'adhérence a été rappelée.

L'étude et la compréhension globale de l'adhésion ont été effectuées via l'utilisation de la microscopie acoustique afin d'évaluer le phénomène inter-facial. La micro-caractérisation simultanée de plusieurs paramètres importants du système métal liquide/céramique est présentée. Enfin, différentes relations entre paramètres acoustiques et les constantes élastiques des matériaux et de l'interface sont établies.

Nos investigations ont été menées via une simulation théorique. Les influences des propriétés des métaux liquides et celles des substrats céramiques sur l'adhésion inter-faciale sont estimées ou quantifiées :

- Vitesses de propagation du son dans les métaux liquides à partir de vitesses acoustiques de ces métaux à leurs états massifs.
- Densités des métaux liquides à partir des densités de ces métaux à leurs états massifs.
- Tension superficielle à partir de paramètres acoustiques.
- Tension de surface à partir des constantes élastiques.
- Effet des propriétés des métaux liquides sur l'adhésion inter-faciale.
- Influence des propriétés des substrats céramiques sur l'adhésion interfaciale.

Ce travail ouvre un certain nombre de perspectives, car, il pourrait être intéressant de déposer des métaux liquides sur substrats céramiques. Ces structures seront caractérisées qualitativement (imagerie acoustique) par l'utilisation d'un microscope acoustique à balayage qui existe au niveau de notre laboratoire afin de détecter les défauts d'adhésion.

Références Bibliographiques

Introduction générale

- [1] W. Wunderlich, *The Atomistic Structure of Metal/Ceramic Interfaces Is the Key Issue for Developing Better Properties*, *Metals*, **4** (2014)410-427.
- [2] J. G. Li, *Role of electron density of liquid metals and bandgap energy of solid ceramics on the work of adhesion and wettability of metal-ceramic systems*, *J. Mat. Sci. let.*,**11** (1992) 903-905.
- [3] P. Seiler, M. Baker, J. Roesler, *Multi-scale failure mechanisms of thermal barrier coating. Systems*, *J. Comp. Mat. Sci.*, **80** (2013)27-34.
- [4] P. H. Mayrhofer, D. Sonnleitner, M. Bartosik, D. Holec, *Structural and mechanical evolution of reactively and non-reactively sputtered Zr–Al–N thin films during annealing*, *Surf. Coat. Tech.*, **244** (2014) 52-56.
- [5] N. J. Ekins, K. H. Lee, L. Hirst, A. Chan, M. Führer, J. Adams, B. Browne, *Controlling radiative loss in quantum well solar cells*, *J. Journal of Physics D: Applied Physics*, **46** (26) (2013) 44120136.
- [6] Y. Imanaka, H. Amada, F. Kumasaka, N. Takahashi, T. Yamasaki, M. Ohfuchi, C. Kaneta, *Nano-articulated Dense and Stress-Free Ceramic Thick Film for Material Integration*, *Adv. Eng. Mat.* **15** (2013) 1129-1135.
- [7] J. G. Li, *Chemical trends in the thermodynamic adhesion of metal/ceramic systems*, *Mat. Let.*, **22** (1995) 169-174.
- [8] S. Barzilai, N. Argaman, N. Froumin, D. Fuks, N. Frage, *First-principles modeling of metal layer adsorption on $\text{CaF}_2(1\ 1\ 1)$* , *Surf. Sci.*, **602** (2008) 1517-1524.
- [9] J. T. M. De Hosson, B.J. Kooi, *Metal/Ceramic Interfaces-A Microscopic Analysis*, *Surf. Interf. Anal.*, **31** (2001) 637-658.
- [10] Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, D. Fuks, S. Dorfman, *Principles slab calculations of the regular Cu-MgO (001) interface*, *Surf. Sci.*, **566-568** (2004) 122-129.
- [11] D. Matsunaka, Y. Shibutani, *Electronic states and adhesion properties at metal-MgO incoherent interfaces-First-principles calculations*, *Phy. Rev.*, **B 77** (2008) 165435.
- [12] Z. Zhang, Y. Long, S. Cazottes, R. Daniel, C. Mitterer, G. Dehm, *The peculiarity of the metal-ceramic interface*, *Scientific Reports*. (2015) 1-12.
- [13] B. Cros, M. F. Vallat, G. Despaux, *Characterization by acoustic microscopy of adhesion in Poly-(ethylene terephthalate) films coated by aluminium*, *Appl. Surf. Sci.*, **126** (1998) 159-168.

[14] A. Briggs, *Acoustic Microscopy*. Clarendon Press. Oxford, (1992).

Chapitre-I:

[1] K. L. Mittal, *Adhesion measurement of films and coatings*, Ed. VSP, Utrecht, (1995) 1-13.

[2] S. J. Bull, *Advanced techniques for surface engineering*, W. Gissler, H. A. Jehn. Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1** (1992) 31-68.

[3] C. Gros, *Durabilité de joints adhésifs silicone sous conditions environnementales sévères: application au packaging en électronique de puissance*, Thèse doctorat, INP Toulouse, (2006).

[4] F. Simon, Endommagement et rupture des joints colles sollicitent en traction ou cisaillement application au collage du bois, Thèse doctorat, Université Bordeaux I, (2001).

[5] W. Gutowski, *Fundamentals of Adhesion*, L. H. Lee, Ed. Plenum Press, New York, (1991) 87-136.

[6] A. Roche, *Le Vide, Couches Minces*, **257** (1991) 197-230.

[7] P. Richard, Etude de l'adhésion de films minces par microscopie acoustique, Thèse doctorat, EPF Lausanne, (1996).

[8] N. Eustathopoulos, *Wetting by Liquid Metals-Application in Materials Processing-The Contribution of the Grenoble Group*, *Metals*, **5** (2015) 350-370.

[9] A. W. Neumann, R. J. Good, *Thermodynamics of contact angles*, *J. Coll. Int. Sci.*, **38** (2) (1972) 341-358.

[10] J. P. Garandet, B. Drevet, N. Eustathopoulos, *On the Validity of Young's Equation in the Presence of Gravitational and Other External Force Fields*, *Scripta Materialia*, **38(9)** (1998) 1391-1397.

[11] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Ed. Keller, New York, (1982).

[12] R. N. Wenzel, *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*, *Ind. Eng. Chem.*, **28(8)** (1936) 988-994.

[13] R. Shuttleworth, G. L. Bailey, *The spreading of a liquid over a rough solid*, *Discuss of Faraday Society*, **3** (1948) 16-22.

[14] A. B. D. Cassie, *Contact angles*, *Discussion of Faraday Society*, **3** (1948) 11-16.

- [15] N. Eustathopoulos, M. Nicholas, B. Drevet, *Wettability at high temperatures*, Pergamu Materials Series, , Oxford, Pergamon, **3** (1999).
- [16] O. Kozlova, R. Voytovych, P. Protsenko et N. Eustathopoulos, *Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates*, J. Mater. Sci., **45** (2010) 2099–2105.
- [17] E. Saiz, A. P. Tomsia, *Atomic dynamics and Marangoni films during liquid-metal spreading*, Nat. Mater., **3**(12) (2004) 903-909.
- [18] P. G. de Gennes, *Wetting: statics and dynamics*, Rev. Mod. Phys., **57**(3) (1985) 827-863.
- [19] R. G. Cox, *The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface Part 1 Viscous flow*, J. Fluid Mechanics, **168** (1986) 169-.194.
- [20] O. V. Voinov, *Hydrodynamics of wetting*, Fluid Dynamics, **11** (1976) 714-721.
- [21] T. D. Blake, *Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics*, Marcel Dekker, New York, (1993)
- [22] A. Mortensen, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, *On thermal effects in reactive wetting*, Scripta Mater., **3** (9) (1998) 1411-1417.
- [23] N. Eustathopoulos, *Dynamics of wetting in reactive metal-ceramic systems*, Acta. Mater., **46**(7) (1998) 2319-2327.
- [24] J. W. Mac Bain and D. G. Hopkins, *On adhesives and adhesive action*, J. Phys. Chem., **29**(2) (1925)188-204.
- [25] K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts, *Surface energy and the contact of elastic solids*, Proc. Roy. Soc., **A324** (1971) 301-313.
- [26] P. Cognard, *Collage des métaux - Mécanismes, Classification des colles. Techniques de l'Ingénieur*, **BM 7** (2002) 615.
- [27] H. Monternot, D. Benazet and H. Ancenay, *Guide du collage du CETIM*, Paris: Lavoisier, France, **232** (1978).
- [28] B. V. Deryagin, N. A. Krotova, *Electrification due to the separation of materials*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **61** (1948) 843.
- [29] M. A. Bruneaux, Thèse de Doctorat, *Durabilité des assemblages colles: modélisation mécaniques physico-chimique*, ENPC Rome, (2004).

- [30] S. Buchan and W. D. Rae, *Chemical nature of the rubber to glass bond*, Trans. Inst. Rubb. Ind., **20** (1946) 205-216.
- [31] L. Lavielle, J. Schultz, *L'adhésion polymère-métal*, Matériaux et Techniques, **7** (1984) 215-222.
- [32] M. F. Vallat, *Joints adhésifs et mesure de leur résistance*, Matériaux et Techniques, **77** (1989) 27-30.
- [33] J. A. Petit, *Bases scientifiques de l'assemblage par collage*, Matériaux et Techniques, **4** (1992) 3-10.
- [34] S. S. Voyutskii, *Autohesion and adhesion of high polymers*, New-York: Wiley Interscience, (1963)
- [35] S. S. Voyutskii, *The Nature of Self-Adhesion*, Rubber Chem. Tech., **30** (1957) 531-543.
- [36] P. G. De Gennes, *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*, J. Chem. Phys., **55** (1971) 572-579.
- [37] L. H. Sharpe, H. Schonhorn, *Surface energetics, adhesion and adhesive joints In: Contact angle, wettability and adhesion*, F. M. Fowkes Ed, Washington: American Chemical Society, (1964) 189 - (Advances in Chemistry Series, 43).
- [38] J. J. Bikerman, *The science of adhesives joints*, 2nd ed., Acad. Press: New York, **273** (1968).
- [39] N. Inagaki, H. Yasuda, *Adhesion of glow discharge polymers to metals and polymers*, J. App. Poly. Sci., **26** (1981) 3333-3341.
- [40] W. C. Oliver, R. Hutchings, J. B. Pethica, ASTM STP 889, Eds. P. J. Blau et B. R. Lawn (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1986) 90-108.
- [41] O. S. Heavens, *Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation*, J. Phys. Radium, **11** (1950) 355-360.
- [42] A. Strojny, X. Xia, A. Tsou, W. W. Gerberich, *Techniques and considerations for nanoindentation measurements of polymer thin film constitutive properties*, J. Adhes. Sci. Technol., **12** (1998) 1299-1321.
- [43] P. R. Chalker, S. J. Bull, D.S. Rickerby, *A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion*, Mater. Sci. Eng., **A 140** (1991) 583- 592.
- [44] A. Kinbara, I. Kondo, *in Adhesion measurement of films and coatings* K. L. Mittal, Ed. VSP, Utrecht (1995) 71-86.

- [45] N. Inagaki, H. Yasuda, *Adhesion of glow discharge polymers to metals and polymers*, J. Appl. Polym. Sci., **26** (1981) 3333-3341.
- [46] P. J. Dynes, D. H. Kaelble, *Plasma polymerization of metal*, J. Macromol. Sci. Chem. **10** (1976) 535-545.
- [47] C. Wang, G. Kinzel, T. Altan, *Mathematical modeling of plane-strain bending of sheet and plate*, J. Mater. Process. Tech. **39** (1993) 279-304.
- [48] A. A. Roche, P. Dole, M. Bouzziri, in *Adhesion measurement of films and coatings* K. L. Mittal, Ed. VSP, Utrecht, (1995) 299-321.
- [49] S. Benayoun, J.J. Hantzpergue, *Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces – une synthèse bibliographique*, Matériaux et techniques, **23(10-12)** (2004) 23-31.
- [50] B. Cros, M. F. Vallat, G. Despaux, *Characterization by acoustic microscopy of adhesion in Poly (ethylene terephthalate) films coated by aluminium*, Appl. Surf. Sci., **126** (1998) 159-68.
- [51] J. D. Achenbach, S. P. Keshava, *Free Waves in a Plate Supported by a Semi-Infinite Continuum*, J. Appl. Mech., **34**(1967) 397-404.
- [52] R. D. Weiglein, A. K. Mal, *A study of layer adhesion by acoustic microscopy*, Ultrason. Symp. Proc. IEEE, (1987) 823-826.
- [53] N. Nakaso, Y. Tuskahara, J. Kushibiki, N. Chubachi, *Evaluation of adhesion of films by V(z) curve method*. J. Appl. Phys. Suppl., **28** (1989) 263-265.
- [54] L. Singher, Y. Segal, E. Segal, *Considerations in bond strength evaluation by ultrasonic guided waves*, J. Acoust. Soc. Am., **96** (1994) 2497-2505.
- [55] L. Adler, M. de Billy, G. Quentin, M. Talmant, P. B. Nagy, *Evaluation of friction welded aluminum/steel bonds using dispersive guided modes of a layered substrate*, J. Appl. Phys., **68** (1990) 6072-6076.
- [56] Yu. V. Naidich, *The wettability of solids by liquid metals*, Prog. Surf. Mem. Sci., **14** (1981) 353-484.

Chapitre-II:

- [1] N. Sobczak, M. Singh et R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in ceramic-metal systems – some methodological issues*, Materials Science, **9 (4-5)** (2005) 241-253.

- [2] N. Sobczak, *Some methodological aspects of high temperature capillarity phenomena investigations – Part I. Transactions of the Foundry Research Institute, Krakow, Poland, XLIV 4* (1994) 221-238.
- [3] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, K. Nogi, *Measurements of contact angle and work of adhesion at high temperatures*, J. Mater. Sci., **40** (2005) 2271-2280.
- [4] N. Sobczak, J. Sobczak, R. Asthana et R. Purgert, *The mystery of molten metal*, China Foundry, **7(4)** (2010) 425-437..
- [5] Z. Hadjoub, *Microanalyse acoustique des surfaces planes et non-planes des matériaux massifs et couches minces ainsi que la micro caractérisation des composants à semi-conducteurs et à ondes de surface*, Thèse Doctorat d'Etat, Université Annaba, (1993).
- [6] L. Touati-Tliba, Z. Hadjoub, I. Touati, A. Doghmane, *Quantification of interatomic distances effects on elastic properties of metals*, J. Physics, IOP, **55** (2017) 2614-2620.
- [7] A. Doghmane, S. Douafer, Z. Hadjoub, *Investigation of pressure effects on elastic parameters of isotropic and anisotropic MgO*, J. Optoelectron. Adv. Mater., **16 (11-12)** (2014) 1339-1343.
- [8] A. Gacem, A. Doghmane, Z. Hadjoub, *Density determination of nano-layers by non-destructive method*, AIP Conf. Proc. **1569** (2013) 190-193.
- [9] Y. Boumaiza, Z. Hadjoub, A. Doghmane, I. Deboub, *Porosity Effects on Different Measured Acoustic Parameters of Porous Silicon*, J. Mater. Sc. Lett., **18** (1999) 295-297.
- [10] B. Cros, M. F. Vallat, G. Despaux, *Characterization by acoustic microscopy of adhesion in Poly (ethylene terephthalate) films coated by aluminium*, Appl. Surf. Sci., **126** (1998) 159-168
- [11] Z. Hadeif, A. Doghmane, K. Kamli, Z. Hadjoub, *Acoustical Investigation of Adhesion in Liquid Metal/Ceramic Interfaces*, Ind. Jour. Sci. Tec., **11 (21)** (2018) 1-9.
- [12] Z. Hadeif, A. Doghmane, K. Kamli, Z. Hadjoub, *Correlation between surface tension, work of adhesion in liquid metals/ceramic systems and acoustic parameters*, Prog. Phys. Met., **19 (2)** (2018) 198-223.
- [13] S. Bouhedja, *Etude des vitesses des ondes de surface et de l'atténuation du mode de Rayleigh via un capteur fonctionnant en champ noir*, Thèse Doctorat d'Etat, Université Constantine, (2005).
- [14] E. Dieulesaint, D. Royer, *Ondes Elastiques dans les Solides: Application au Traitement du Signal*, Ed Masson et Cie, (1974).

- [15] A. Atalar, *Improvement of Anisotropy Sensitivity in the Scanning Acoustic Microscope*, IEEE Trans. Ultras. Ferr. Freq. Cont, 36 (2) (1989) 264-273.
- [16] J. Attal, C. Amaudric du Chaffaut, K. Alami, H. Coelho-Mandes and A. Saied, *Role of the Coupling Fluid in the Acoustic Signature $V(z)$* , Ultrasonics International, Madrid, (1989).
- [17] A. Doghmane, Z. Hadjoub, K. Alami, J. M. Saurel, J. Attal, *Effects of Couplant Mass Loading on the Acoustic Signature $V(z)$* , J. Acoust. Soc. Am., **92** (3) (1992) 1545-1550.
- [18] R. A. Lemons, C. F. Quate, *Acoustic Microscope-Scanning Version*, Appl. Phys. Lett., **24** (1974) 163-165.
- [19] J. Attal, *Acoustic Microscopy: Imaging Microelectronic Circuits with Liquid Metals*, in *Scanned Image Microscopy*, E. A. Ash, (Ed) Academic Press, New-York, (1980) 97-118.
- [20] J. Heiserman, *Cryogenic Acoustic Microscopy*, in *Scanned Image Microscopy*, E. A. Ash (Ed), Academic Press, New-York, (1980) 71-96.
- [21] H. Wickramasinghe, C. Petts, *Gas Medium Acoustic Microscopy*, in *Scanned Image Microscopy*, in *Scanned Image Microscopy*, E. A. Ash, (Ed) Academic Press, New-York, (1980) 57-70.
- [22] D. Laux, F. Augereau, G. Despaux, *Ultrasonic assessment of coatings dispersion curves by micro defocusing*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 32 (2005) 23-28.
- [23] A. Doghmane, G. Despaux, Z. Hadjoub L. Robert, R. J. M. Dafonseca, *Recent Progress in Acoustic Imaging and Microanalysis of New Materials and Devices by Scanning Acoustic Microscopy*, in 'Acoustic Imaging and Sensing, IEE, London, UK, **369** (1993).
- [24] I. AL-Suraihy, I. Hadjoub, A. Doghmane, Z. Hadjoub, *Study of the sintering temperature effects on reflection coefficient and acoustic signatures of $Na_{1.5}Go_2O_4$* , J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp., **1**(3) (2009) 408-416.
- [25] J. Gomez-Moralez, R. Rodrigues, J. Durand, H. Ferdj-Allah, Z. Hadjoub, J. Attal, A. Doghmane, *Characterisation and Identification of Berlinite Crystals by Acoustic Microscopy*, J. Mater. Res., **6**(11) (1991) 2484-2489.
- [26] I. Beldi, Z. Hadjoub, A. Doghmane, A. Gacem, *Observation and interpretation of mode splitting in positive Rayleigh wave dispersion characteristics*, IEEE, ICTON-MW'09, ThP.15 (2009).
- [27] I. Touati, Z. Hadjoub, A. Doghmane, *Influence des propriétés élastiques des couches minces déposées sur Si et/ou Mg sur l'évolution de la dispersion de la vitesse de Rayleigh*, Physics Procedia, **2**(3) p. (2009) 899-903.

- [28] E. Dieulesaint, D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides*, Edition Masson, Paris, (1974).
- [29] A. Doghmane, Z. Hadjoub, M. Doghmane, F. Hadjoub, *Acoustic investigations of elastic properties of highly porous silicon layers*, Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron. **9(3)** (2006). 4-11.
- [30] P. V. Zinin, in: Levy, Bass and Stern (Ed.), *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids and Gases*, vol. 1, Academic Press, New-York, (2000) 187-226.
- [31] A. Briggs, *Advances in Acoustic Microscopy*, Kluwer Academic, New York, (1996).
- [32] L. Robert, N. Brunet, T. Flaherty, T. Randles, E. Mattheai-Schulz, H. Vettters, D. Rats, J. von Stebut, *Characterization of TiN and carbon-doped chromium thin coatings by acoustic microscopy*, Surface and Coatings Technology, **116** (1999) 327-334.
- [33] J. Kushibiki et N. Chubachi, *Material characterization by line-focus-beam acoustic microscope*, IEEE Trans. Sonics Ultrason. **SU-32** (1985) 189-212.
- [34] W. Li, J. Achenbach, *Measuring Thin-Film Elastic Constants by Line –Focus-Acoustic Microscopy*, IEEE. Ultrasonic Symposium, (1995) 883-892.
- [35] C. G. R. Sheppard, T. Wilson, *Effects of High Angles of Convergence on $V(z)$ in the Scanning Acoustic Microscopy*, Appl. Phys. Lett., **38** (1981) 884-892.
- [36] K. L. Kenneth, S. K. Kino, *Material Characterization by the Inversion of $V(f)$* , IEEE Trans. Sonics Ultrasonics, **SU-32** (1985) 213-231.
- [37] P. B. Nagy et L. Adler, *Acoustic Material Signature from Frequency Analysis*, J. Appl. Phys., **67** (8) (1990) 3876- 3878.
- [38] L. M. Brekhovskikh, *Wave in Layered Media*, Academic Press, New York, (1980).
- [39] L. M. Brekhovskikh, O. Godin, *Acoustics of Layered Media I*, Springer Verlag, Berlin, (1990).
- [40] Z. Hadjoub, I. Beldi, A. Doghmane, *Origin and quantification of anomalous behaviour in velocity dispersion curves of stiffening layer/substrate configurations*, C. R. Physique, **8** (2007) 948-954.
- [41] M. Doghmane, F. Hadjoub, A. Doghmane, Z. Hadjoub, *Approaches for evaluating Young's and shear moduli in terms of a single SAW velocity via the SAM technique*, Materials Letters, **61** (2007) 813- 816.

- [42] M. Boiret, *Réduction du Tribromure de Bore par l'Hydrogène sur Substrat Métallique: Structure des Dépôts de Bore et Phénomènes de Diffusion dans le Substrat*, Eds., (1969).
- [43] R. I. L. Guthrie et T. Iida, *Thermodynamic properties of liquid metals*, Materials Science and Engineering, **A178** (1994) 35-41.
- [44] S. Blairs, *Correlation between surface tension, density, and sound velocity of liquid metals*, J. of Col. and Int. Sci., **302** (2006) 312-314.
- [45] J. G. Li, *Chemical trends in the thermodynamic adhesion of metal/ceramic systems*, Materials Letters, **22** (1995) 169-174.
- [46] B. J. Keene, *Review of data for the surface tension of pure metals*, Int. Mat. Rev., **38** (1993) 157-192.
- [47] A. F. Crawley, *Densities of liquid metals and alloys*, Int. Met. Rev., **19** (1974) 32-48.
- [48] A. Briggs, *Acoustic microscopy*, Oxford: Clarendon Press, (1992).
- [49] J. M. Haussonne, J. l. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, *Traité des Matériaux - Céramiques et Verres: Principes et Techniques d'élaboration*, PPUR, **16** (2005).
- [50] F. Andreola, C. Siligardi, *Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites*, Ceramic international, **35** (2009) 1159-1164.
- [51] B. Singh, R. Gilkes, *An electron-optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite*. Clays. Clay. Miner. **40** (1992) 212-229.
- [52] J. P. Bailon, J. M. Dorlot., *Des matériaux*. 3^{ème} éd. Montréal, Presses Internationales Polytechnique, (2002) 736.
- [53] P. Boch. *Frittage et microstructure des céramiques*. Matériaux et processus céramiques, Paris, Hermès Science Publications, (2001) 73-112.
- [54] K. Devineau, *Déstabilisation haute température de poudres granitiques: évolution des propriétés minéralogiques et physiques*, Thèse doctorat de l'université de Lorraine, (2002).
- [55] J. G. Li, *Wettability of Solid Inorganic Materials by Gold*, Scripta Metallurgica and Materialia, **30** (1994) 337-342.
- [56] W. H. Strehlow, E. L. Cook, *Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **2** (1973) 163-199.

Chapitre-III:

- [1] A. Doghmane, Z. Hadjoub, K. Alami, J. M. Saurel, J. Attal, *Effects of Couplant Mass Loading on the Acoustic Signature $V(z)$* , J. Acoust. Soc. Am., **92**(3) (1992) 1545-1550.
- [2] C. G. R. Sheppard, T. Wilson, *Effects of High Angles of Convergence on $V(z)$ in the Scanning Acoustic Microscopy*, Appl. Phys. Lett., 38 (1981) 884-892.
- [3] P. J. Flory, R. A. Orwall, A. Vrij, *Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons*, J. Am. Chem. Soc., **86** (1964) 3507-3514.
- [4] D. J. J. Pandey, *Evaluation of the van der waals constant, internal pressure and sound velocity in binary liquid mixtures from flory's theory*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **76** (1980) 1215-1222.
- [5] T. Iida, R. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*, Press, Oxford, UK, 1988.
- [6] B. R. Chaturvedi, R. P. Pandey, J. D. Pandey, *Theoretical evaluation of the velocity of sound in liquid mercury at elevated pressures*, J. Chem. Soc., **78** (1982) 1039-1042 .
- [7] N. Auerbach, *Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit*. Experientia, **4** (1948) 473-474.
- [8] S. W. Mayer, *A molecular parameter relationship between surface tension compressibility*, J. Phys. Chem., **67** (1963) 2160-2164.
- [9] S. Blairs, *Correlation between surface tension, density, and sound velocity of liquid metals*, J. Col. Int. Sci., **302** (2006) 312-314.
- [10] N. Y. Taranets, Yu. V. Naidich, *Wettability of aluminum nitride by molten metals*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **35** (1996) 74-78.
- [11] J. G. Li, *Role of electron density of liquid metals and bandgap energy of solid ceramics on the work of adhesion and wettability of metal-ceramic systems*, J. Mat. Sci. let., **11** (1992) 903-905.
- [12] D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos, *Adhésion thermodynamique dans les systèmes non-réactifs métal liquide-alumine*, J. Chim. Phy. **83** (1986) 561-567.
- [13] Yu. V. Naidich, *The wettability of solids by liquid metals*, Prog. Surf. Membr. Sci., **14** (1981) 353-484.
- [14] M. C. Munoz, S. Gallego, J. I. Beltran, J. Cerda, *Adhesion at metal-ZrO₂ interfaces*, Surf. Sci. Reports, **61** (2006) 303-344.

- [15] J. G. Li, *Wetting and Interfacial Bonding of Metals with Ionocovalent Oxides*, J. Am. Ceram. Sot., **75** (1992) 3118-3126..
- [16] J. G. Li, *Microscopic approach of adhesion and wetting of a liquid metal on a solid ionocovalent oxide surface*, Rare Metals, **12** (1993) 84-96.
- [17] J. G. Li, in: *Designing ceramic interfaces*, ed. S.D. Peteves (Commission of the European Communities, Luxemburg, **481** (1993).
- [18] H. Goretzki, W. Scheuermann, High Temp. High Pres., **3** (1971) 649-658.
- [19] J. G. Li, *Wettability of Solid Inorganic Materials by Gold*, Scripta Metallurgica et Materialia, **30** (1994) 337-342
- [20] J. G. Li, *Chemical trends in the thermodynamic adhesion of metal/ceramic systems*, Mat. Let., **22** (1995) 169-174.
- [21] D. Sotiropoulou, P. Nikolopoulos, *Work of adhesion in ZrO₂-liquid metal systems*, J. Mater. Sci., **28** (1993) 356-360.
- [22] A. Briggs, *Acoustic Microscopy*. Oxford Science Publication, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [23] M. N. Tikkanen, S. Ylisaari, K. Blomster, *Wettability of CoO by liquid metals*, Phys. Sintering, **3** (1971) 1-9.
- [24] Yu. V. Naidich, V. S. Zhuravlev and N.I. Frumina, *Wetting of rare-earth element oxides by metallic melts*, J. Mater. Sci., **25** (1990) 1895-1901.
- [25] F. L. Harding and D. R. Rossington, *Wetting of ceramic oxides by molten metals under ultrahigh vacuum*, J. Am. Ceram. Sot., **53** (1970) 87-93.
- [26] Yu. V. Naidich, V. S. Zhuravlev, *Wetting of ceramics based on silicon nitride by metallic melts*, Porosh. Metall., **13 (311)** (1988), 58-61.
- [27] J. G. Li, H. Hausner, *Contact angle and work of adhesion isotherms of silicon-tin alloys on monocrystalline silicon carbide*, Mater. Lett., **11** (1991) 355-357.
- [28] O. Olubosede, *Comparison of Calculated Work Function of Metals Using Metallic Plasma Model with Stabilized Jellium, Ab-Initio Approach and Experimental Values*, App. Phy. Res., **3(2)** (2011) 171-178.

الملخص

تهدف العمل المقدم خلال هذه الأطروحة إلى دراسة و نمذجة ظاهرة التلاصق البيني في أنظمة المعادن السائلة المودعة على ركائز السيراميك و ذلك باستعمال الفحص المجهرى الصوتي. ترتكز هذه الدراسة على تحديد العلاقات بين الخصائص الفيزيو-كيميائية للمعادن السائلة على وجه الخصوص سرعة انتشار الصوت والتوتر السطحي بدلالة بعض الخصائص الصوتية - المرنة لهذه المعادن في حالتها الصلبة (سرعات أنماط انتشار الموجات الصوتية و الثوابت المرنة). إضافة إلى ذاك، فإن تحليل تأثير خصائص المعادن السائلة على تلاصق السطوح البينية من جهة وتأثير خصائص ركائز السيراميك على هذه الظاهرة من جهة أخرى، أدى إلى استنتاج مقاربات تنبؤية معبرة عن عمل التلاصق بدلالة الوسائط الصوتية (السرعات و الممانعات الصوتية) للمعادن و للسيراميك.

الكلمات المفتاحية: التلاصق ، للسطوح البينية، المعدن السائل، السيراميك، الوسائط الصوتية، الثوابت المرنة

Abstract

The aim of this work is to investigate interfacial adhesion in liquid metal deposited on ceramic substrates systems via acoustic microscopy. The study is based on the determination of analytical correlations between physico-chemical properties of liquid metals: such as sound velocity and surface tension from certain elasto-acoustic parameters (surface acoustic wave velocities and elastic constants) of these bulk metals. Moreover, the analysis of the influence liquid metal properties on interfacial adhesion and the effects of ceramic substrates led to the deduction of predictive approaches of the work of adhesion as a function of acoustic parameters (velocities and impedances of both metals and ceramics)

Keywords: Adhesion; interfaces; Liquid metal; Ceramic; Acoustic parameter; Elastic constant.

Résumé

Ce travail a pour objectif de modéliser l'adhésion inter-faciale dans les systèmes métaux liquides déposés sur des substrats céramiques par la microscopie acoustique. L'étude est basée sur la détermination de corrélations analytiques afin d'estimer les propriétés physico-chimiques des métaux liquides notamment, la vitesse de propagation du son et la tension de surface à partir de certains paramètres élasto-acoustiques (vitesses des modes de propagation de l'onde acoustique et constantes élastiques) de ces métaux à leurs états massifs. Quant à l'analyse de l'influence des propriétés des métaux liquides sur l'adhésion inter-faciale et l'effet des propriétés des substrats céramiques ont permis d'établir des approches prédictives du travail de l'adhésion en fonction des paramètres acoustiques (vitesses et impédance) du métal et de la céramique.

Mots clés: Adhésion; Interfaces; Métal liquide; Céramique; paramètre acoustique et constant élastique.