

# TECHNOLOGIE ET MAÎTRISE DES ASSEMBLAGES MÉTAL/CÉRAMIQUE

*Différents aspects bibliographiques sont traités au cours de ce chapitre. Nous présentons tout d'abord un aperçu historique sur les liaisons métal-céramique.*

*Nous abordons dans la deuxième partie l'aspect technologique des liaisons métal/céramique. Les difficultés concernant la réalisation des assemblages métal/céramique sont abordées. En effet, la liaison entre les matériaux est généralement effectuée à haute température et est influencée par différents facteurs. Nous nous intéressons plus particulièrement au cas des interfaces métal/ $Al_2O_3$  et nous mettons en évidence l'intérêt de réaliser les assemblages par la méthode de l'eutectique.*

*Lors du refroidissement de l'assemblage, des contraintes résiduelles apparaissent. Nous cherchons à mieux cerner leur distribution et leur amplitude par des solutions technologiques. Nous voyons comment des améliorations technologiques apportées au système de liaison permettent de diminuer le niveau des contraintes résiduelles et d'autoriser un bon fonctionnement des composants.*

*Enfin, nous terminons sur quelques exemples d'application industrielle de pointe.*

## I.1. HISTORIQUE DES LIAISONS MÉTAL-CÉRAMIQUE

Bien que l'émaillage soit appliqué depuis plus de trois millénaires, c'est seulement depuis l'apparition des céramiques techniques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlN}$ ...) et leur utilisation dans l'électronique que les recherches sur la liaison entre un métal et une céramique se sont développées. Parmi les applications visées, on peut citer les tubes électroniques, les isolateurs électriques, les valves à vide, les condensateurs, etc.... Les deux caractéristiques principales demandées à la liaison sont l'étanchéité et une tenue mécanique correcte.

Depuis une trentaine d'années, les céramiques thermomécaniques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ...) sont étudiées en vue d'applications dans les turbines à gaz et les moteurs thermiques afin d'en améliorer le rendement grâce à une augmentation de la température de fonctionnement. C'est ainsi que plusieurs programmes d'étude et de développement ont vu le jour dans divers pays [5] :

- 1972, U.S.A. « DARPA » moteur turbine pour véhicule terrestre.
- 1976, U.S.A. « NAVSEA » et « GARRET » céramisation de turbine 200 CV.
- 1980, R.F.A. moteur céramisé pour automobile avec la collaboration des Sociétés Volkswagen, Feldmühle, Rosenthal...
- 1984, Japon. Projet « moonlight », turbine à gaz à haut rendement.

Devant l'échec des programmes concernant les moteurs « tout céramique », les grands programmes nationaux ont été en nombre plus limités. Plus récemment d'autres applications sont apparues, par exemple :

2006, France. Projet ANR « CERAMAT » : composite céramique-métal pour EHT (Electrolyseur haute température) et SOFC (Solid Oxide Fuel cell).

Cette introduction ne serait pas complète si nous ne mentionnions pas les liaisons métal- céramique utilisées dans le génie biologique et médical. Dans le domaine dentaire, avec l'utilisation des barbotines comme revêtement sur les prothèses métalliques, mais aussi récemment avec les prothèses articulaires, l'emploi des céramiques appelées biocompatibles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  essentiellement) offre de réels espoirs pour la chirurgie osseuse.

## I.2. TECHNIQUE DE FORMATION DES LIAISONS MÉTAL-CÉRAMIQUE

L'assemblage des métaux massifs avec des céramiques massives reste toujours un problème d'actualité. Il est en effet relativement délicat de créer des liaisons entre des matériaux aux propriétés si différentes. Cependant, tout un éventail de techniques est proposé dans la littérature [6,7,8,9,10]. Ceci confère souvent à cette technologie un caractère empirique.

Les principales techniques de liaison métal/céramique sont les suivantes :

- métallisation brasage Mo-Mn (cf. Annexe I),
- brasage à basse température (cf. Annexe I),
- brasage à haute température (cf. Annexe I),
- liaisons par soudage diffusion et en particulier thermocompression,
- méthode de l'eutectique gaz-métal.

Nous ne présenterons ici que les techniques utilisées dans ce travail.

### ***1.2.1. L'assemblage par soudage diffusion***

C'est une technique largement utilisée industriellement pour de nombreuses applications [5,6] .

Le principe de ce procédé consiste à mettre en contact les surfaces de deux pièces à assembler, correctement préparées (sur le plan de leur physico-chimie, de la micro géométrie et de l'ajustement des surfaces). Puis à chauffer l'ensemble, éventuellement sous vide ou sous une atmosphère protectrice, à une température déterminée en fonction des caractéristiques physico-chimiques des matériaux, ainsi que des contraintes techniques, pendant une durée suffisante, en fonction des autres paramètres opératoires et du résultat souhaité.

### ***1.2.2. L'assemblage par thermocompression***

Bien que des nuances existent dans les termes anglo-saxons, c'est sous les noms de « *diffusion bonding* », « *pressure bonding* », « *pressure welding* », « *roll bonding* » et plus souvent « *solid state bonding* » que cette technique peut être rencontrée dans la littérature [5,6,11]. Tout comme le soudage diffusion, la thermocompression est une technologie qui permet d'assembler des matériaux hétérogènes sous l'action simultanée de la température et de la pression sans qu'aucune phase liquide ne se forme au cours du processus d'assemblage, le tout dans une atmosphère variable selon les cas (Figure I.1).

Le contact des deux surfaces à lier est assuré par l'application d'une pression uniaxiale. Entre les deux surfaces à lier, est intercalé un joint métallique malléable pour favoriser l'adhérence métal/céramique. De nombreuses précautions doivent alors nécessairement être apportées dans le choix du joint. Ainsi, sa température de fusion doit être supérieure à la température d'utilisation du couple et inférieure aux températures de transformation de phase de la céramique et du métal. Il faut éviter d'utiliser des métaux ou des alliages susceptibles de former des composés définis ou intermétalliques avec les substrats à relier, pour ne pas risquer de fragiliser les jonctions aux interfaces de liaison. De nombreuses études ont été effectuées pour déterminer l'influence des différents paramètres de réalisation, en particulier sur la tenue mécanique de la liaison selon le cycle de la figure I.1 :

- la température,
- la pression,
- l'atmosphère,
- le temps du palier,
- la vitesse de chauffage et de refroidissement.

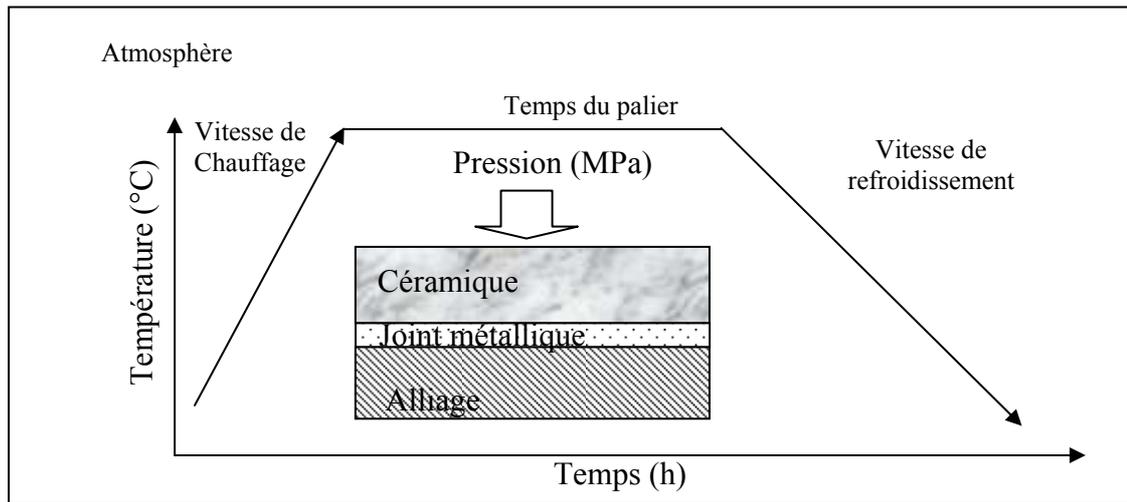


Figure I.1: Représentation schématique d'un assemblage métal/céramique réalisé dans un four-presse de thermocompression.

La variété des joints utilisés s'étend des métaux nobles (Au, Pt) [12,13] aux métaux avides d'oxygène (Nb, Zr, Ta, Al) [11,14]. Les sections des joints utilisés pour former une liaison de bonne qualité sont de formes assez variables. Si la section radiale circulaire est couramment utilisée, on trouve cependant plusieurs formes allant de la feuille à l'ellipse en passant par des sections complexes. Le joint peut être plein ou évidé [3]. Les recherches portent surtout sur les liaisons avec les oxydes réfractaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  principalement) [15]. Les liaisons sur des carbures et sur des nitrures sont à l'étude au Japon, Etats Unis [16] et en France [17,18].

La thermocompression est une technique très universelle puisqu'elle permet les assemblages les plus variés, du plomb sur du verre, à du platine sur de la zircone par exemple. Dans certaines applications c'est la seule méthode qui soit viable notamment lorsque les matériaux à assembler ont une température de fusion inférieure à celle des brasures des méthodes décrites en Annexe I [3]. Cette technique est non seulement intéressante pour la réalisation des assemblages métal/céramique mais elle contribue à l'étude fine des réactions à l'état solide.

La thermocompression est une technique qui permet de réaliser des liaisons métal/céramique présentant des énergies de rupture interfaciales jusqu'à  $2100 \text{ J/m}^2$  [19] et une tenue à chaud bien supérieure à celle des liaisons obtenues par métallisation ou autre. Les applications industrielles sont également nombreuses (fabrication de thermocouples, de composants électrotechniques, etc...) grâce au caractère plus général de cette méthode, qui possède en outre une bonne reproductibilité et une technologie de mise en œuvre relativement simple. Son principal inconvénient est la difficulté de réaliser des grandes séries.

### I.2.3. Mécanismes de liaison à l'état solide

Lorsqu'on met en contact deux surfaces solides, elles subissent des forces d'attraction de différentes natures (Figure I.2) [20] :

- des forces à longue portée, d'origine électrostatique, qui sont reliées aux mécanismes de polarisation (micrométrique),

- des forces à moyenne portée, qui correspondent à des interactions de type van der Waals (quelques nanomètres),
- des forces de courte portée, qui correspondent aux liaisons chimiques de type intramoléculaire (ionique, covalente, métallique) de l'ordre de 0,1-0,2 nm.

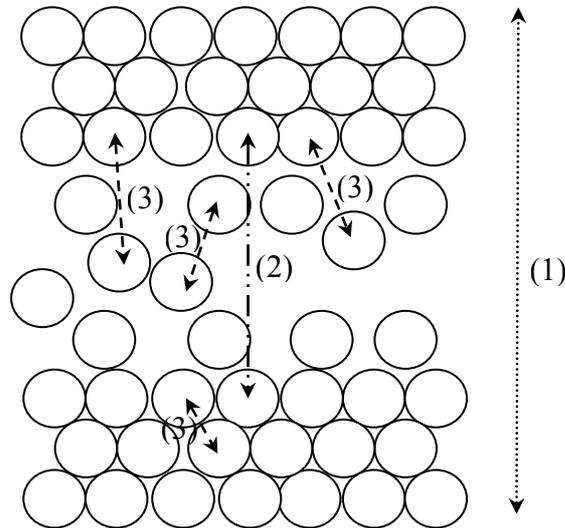


Figure I.2 : Différents types d'interaction ; Forces à longue (1), moyenne (2) et courte portée (3).

La force d'adhésion ainsi définie est mesurable directement par des « machines de force » [21]. Ce point sera vu au chapitre II.

Dans les assemblages métal-céramique, les trois niveaux de force sont à rechercher pour obtenir un contact intime entre les deux surfaces solides. De plus, il faut tenir compte de la formation possible de produits de réactions entre les deux matériaux à associer. En l'absence de réaction chimique avec formation de phases nouvelles, nous utilisons le terme « système non réactif ». A l'inverse, si des nouvelles phases sont formées, nous parlerons de système réactif.

La formation d'une interface entre un métal et une céramique par thermocompression à l'état solide passe par les étapes schématisées sur la figure I.3 [22,23] :

### Etape 1 :

- mise en contact des deux matériaux sans pression (a),
- sous l'effet de la pression et de la température, les contraintes locales déforment les aspérités initialement en contact faisant apparaître un réseau de pores interconnectés qui se comblent à la fin de l'étape (b,c).

Les mécanismes de liaisons de ces deux premières étapes sont à rapprocher de ceux du frittage :

- déformation plastique entraînant le contact initial des aspérités,
- diffusion superficielle,
- diffusion en volume,
- évaporation-condensation,
- diffusion aux joints de grains,
- fluage.

### **Etape 2 :**

- création de liaisons chimiques avec formation d'une nouvelle phase (e) ou simplement d'une liaison non réactive (d).

### **Etape 3 :**

- cette 3<sup>ème</sup> étape, correspond à l'évolution des propriétés des matériaux, liée à la formation de la liaison et aux contraintes résiduelles générées, entre autres, par la différence de coefficient de dilatation des deux matériaux.

Sachant que la céramique est le plus souvent un solide rigide indéformable, les deux forces principales qui peuvent promouvoir la liaison sont :

- la pression utilisée pour maintenir les deux matériaux en contact pendant le soudage,
- la force induite par la réduction de surface pendant la formation de l'interface.

Pour avoir une très bonne liaison, nous partons de l'hypothèse selon laquelle l'amélioration de l'assemblage peut s'opérer par l'optimisation de chacune de ces trois étapes.

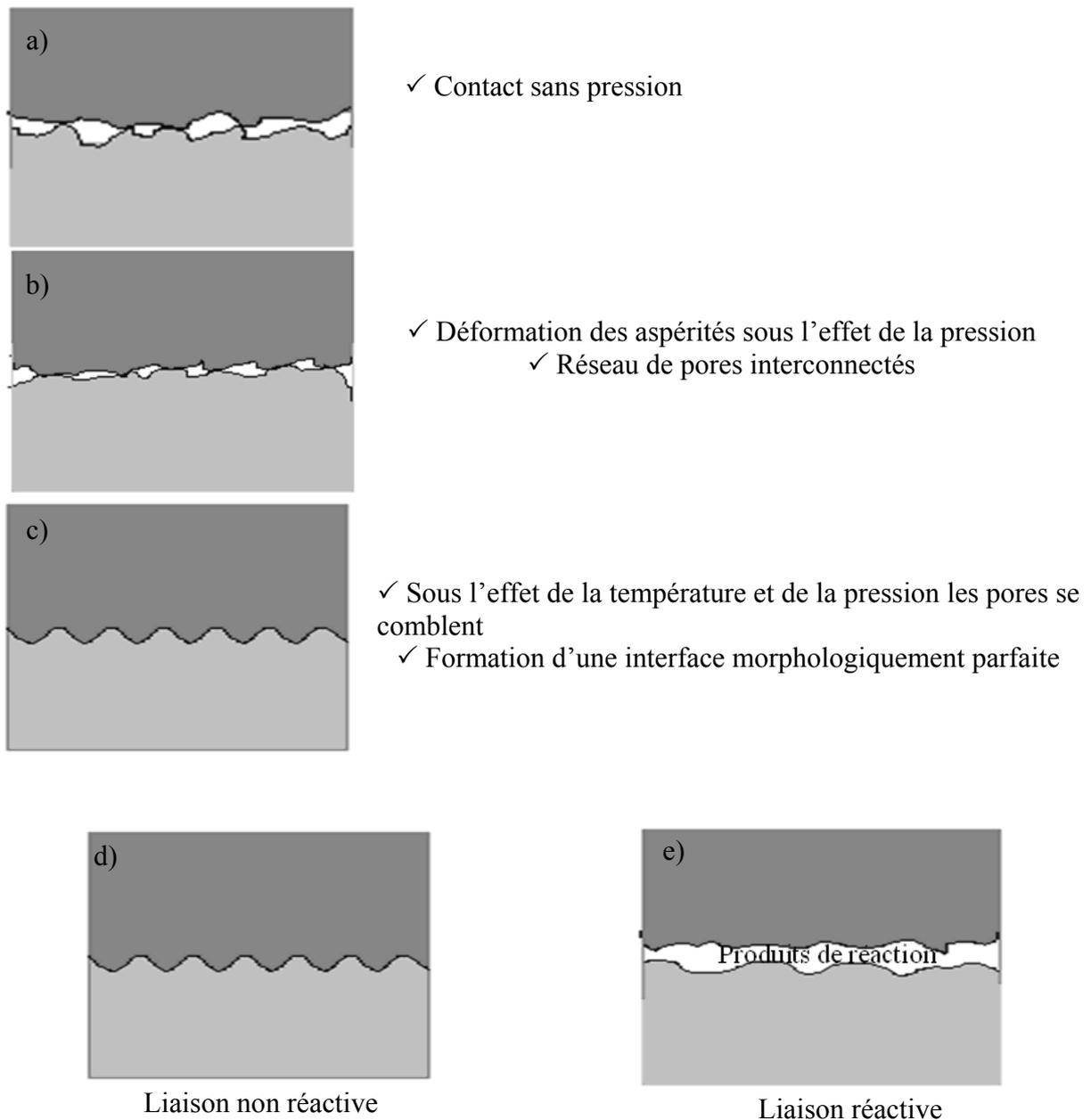


Figure 1.3 : Formation de l'interface métal-céramique.

#### ***1.2.4. Influence des paramètres d'élaboration***

Nous étudions ici l'effet des paramètres de réalisation du joint sur la tenue des liaisons. Nous retiendrons principalement à titre d'exemple les couples proches de ceux que nous utiliserons.

##### ***1.2.4.1. Influence de la pression appliquée***

Les résultats des essais de cisaillement en fonction de la pression appliquée pour des liaisons réalisées par thermocompression diffèrent d'un auteur à un autre. Cela peut être

expliqué par des techniques d'élaboration qui diffèrent ainsi que par les puretés différentes des matériaux utilisés.

La résistance au cisaillement de liaisons Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24] établies par thermocompression entre un nickel fritté et de l'alumine monocristalline a été étudiée en fonction de la pression appliquée pour une température de 1100 °C (Figure I.4a).

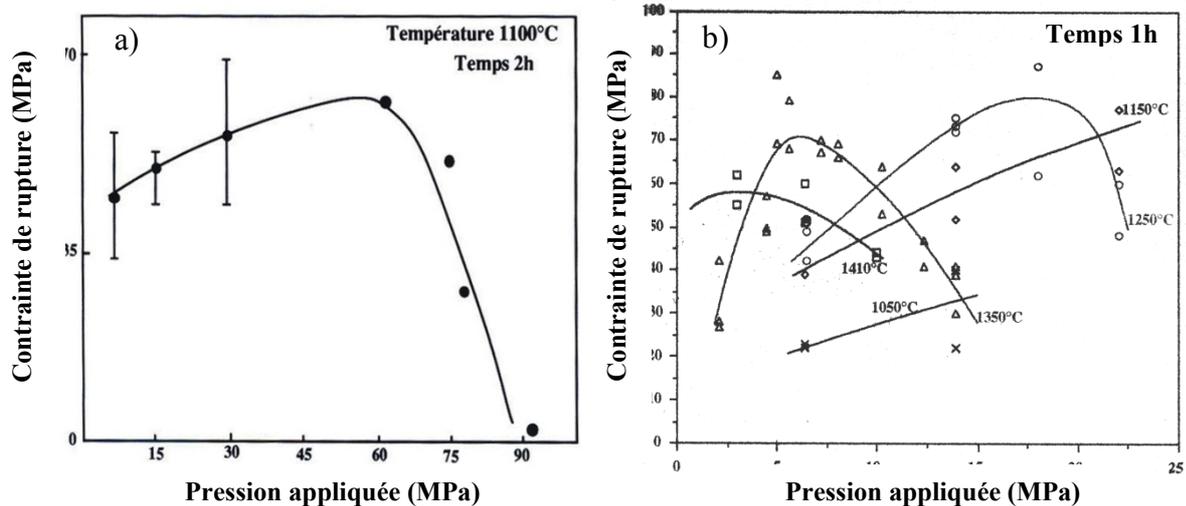


Figure I.4 : Résistance à la rupture en cisaillement en fonction de la pression appliquée.

a) Ni fritté, Alumine monocristalline [24].

b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycristalline [25].

Hourdin [25] a montré dans son étude, l'influence de la pression appliquée sur la résistance à la rupture du couple Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour une gamme de pression variant de 2 MPa à 25 MPa pour 5 températures différentes comprises entre 1050 °C et 1410 °C (Figure I.4b). Les résultats obtenus montrent que la résistance à la rupture augmente avec la pression appliquée dans la première partie de la courbe, grâce à l'augmentation de l'aire de contact qui est proportionnelle à la pression appliquée. La deuxième partie des courbes montre que la résistance décroît avec la pression appliquée pour des températures supérieures à 1250 °C suite à la fissuration de l'alumine. Pour des températures inférieures, le maximum n'est pas atteint pour la gamme de pressions appliquées. Courbière [3] a montré dans son étude du couple Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que l'aire de contact croît avec les paramètres de pression et de température à partir du centre du contact vers sa périphérie.

#### 1.2.4.2. Influence mutuelle de la pression et de la géométrie

La pression appliquée et l'épaisseur du joint agissent de la même manière sur la résistance à la rupture [25]. L'influence de ces paramètres suit les mêmes évolutions que la température. Dans un premier temps, la contrainte à la rupture augmente avec la pression et le rapport du rayon  $r$  de la céramique sur l'épaisseur  $h$  du joint métallique ( $r/h$ ), puis diminue.

Colin [26] dans son étude du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/inconel 600 a réalisé des calculs éléments finis avec un modèle élasto-plastique pour la détermination des contraintes résiduelles. La

figure I.5 présente l'évolution du maximum de la contrainte principale en fonction de l'épaisseur du métal. Elle atteint sa valeur maximale d'autant plus rapidement que l'épaisseur de la céramique est faible.

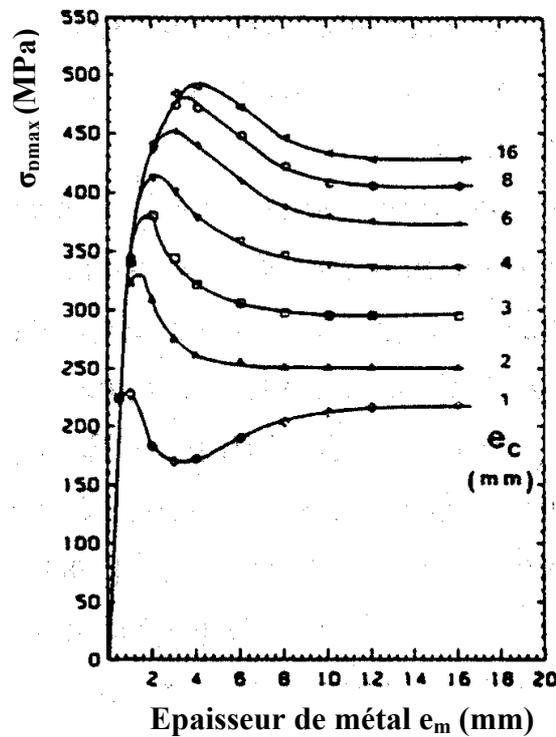


Figure I.5 : Evolution de la contrainte principale en fonction de l'épaisseur du métal et de la céramique pour différents épaisseurs de la céramique.  $e_m$  épaisseur du métal,  $e_c$  épaisseur de la céramique [26].

Guipont [27] dans son étude des assemblages brasés (brasure AgCuTi) de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{XC18}$  a montré que le niveau mais aussi le signe des contraintes résiduelles au centre de la surface externe de la céramique sont très différents selon l'épaisseur de celle-ci. Les fortes épaisseurs de la céramique ( $e_c = e_m = 10$  mm) conduisent en surface à des valeurs de contraintes résiduelles faibles proches de l'erreur calculée. Pour des épaisseurs intermédiaire de la céramique ( $e_c = 1/2 e_m = 10$  mm), les contraintes sont en traction assez élevées (+200 et +300 MPa). Pour ce qui concerne les faibles épaisseurs ( $e_c = 1/10 e_m = 10$  mm), les contraintes résiduelles sont fortement en compression (- 695 MPa).

### 1.2.4.3. Influence de la température

La température agit sur de nombreux mécanismes à savoir :

- modification des propriétés mécaniques du métal notamment sa limite d'élasticité. Par conséquent on a modification des conditions de déformation plastique,
- activation des phénomènes de diffusion (en surface et en volume) et d'évaporation-condensation,
- établissement d'une liaison chimique entre le métal et la céramique.

Pour les mêmes conditions que celle présentée dans la figure II.4a, l'influence de la température est reportée sur la figure II.6. Calow [24] a montré que la pression à appliquer pour atteindre le maximum de contrainte à la rupture diminue quand la température augmente (Figure I.6). Il en est de même avec l'épaisseur. Il a montré aussi que cette résistance diminue lorsque la température croît au-delà de 1000 °C. Le maximum obtenu à 1000 °C, correspondrait à l'adaptation totale du nickel sur l'alumine.

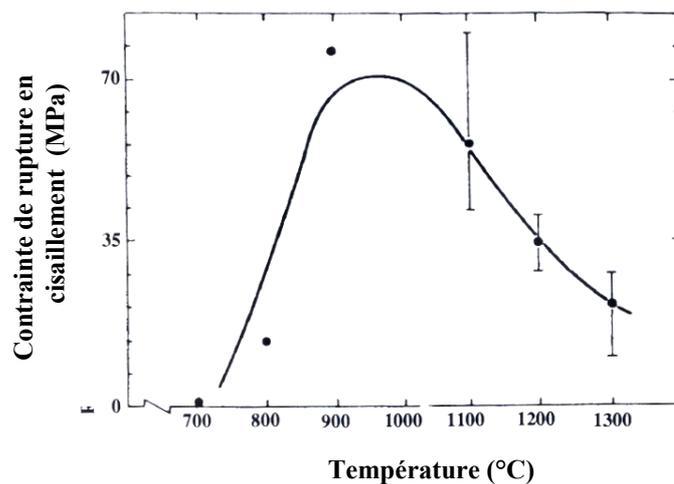


Figure I.6 : Résistance à la rupture en fonction de la température pour une pression appliquée de 77 MPa [24].

Nous notons que l'ensemble des études [3,23,28,25] révèle une augmentation de la résistance à la rupture en fonction de la température tout au moins en dessous de 1100 °C. Cela est dû essentiellement à une augmentation de l'aire réelle de contact.

Au-delà, la chute des caractéristiques est due à d'autres effets : fragilisation de la céramique, fluage du joint en dehors de la zone de contact etc... [22].

### 1.2.4.4. Influence du temps du palier à la température de thermocompression

Le temps du palier joue un rôle important sur le fluage du joint métallique à la température de thermocompression, et sur la cinétique de réaction.

L'évolution de la contrainte à rupture en fonction du temps est comparable à celle de la pression : une allure asymptotique comme dans le cas de la liaison Ni/ZrO<sub>2</sub> est

généralement observée (Figure I.7) [29]. Le maximum de contrainte à rupture est atteint plus ou moins rapidement selon la durée du palier de thermocompression, à savoir de 0 à plusieurs heures selon les couples, les températures, les pressions,...

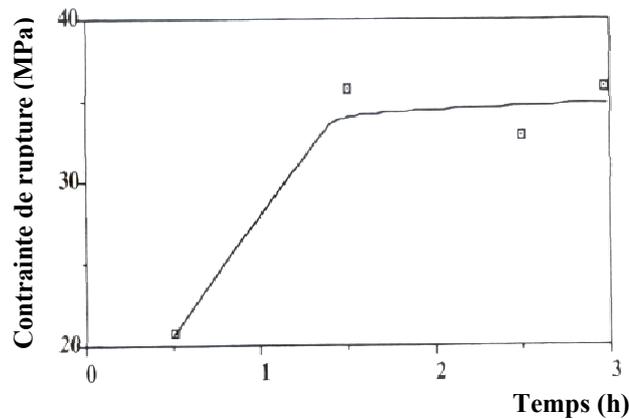


Figure I.7 : Contrainte de rupture de la liaison Ni/ZrO<sub>2</sub> en fonction du temps de palier [29].

#### I.2.4.5. Influence de la rugosité

Le comportement à la rupture de l'assemblage va dépendre également de la rugosité de la céramique. La rugosité agit sur :

- le phénomène d'accrochage mécanique (adhérence),
- l'augmentation du coefficient de frottement sur les conditions de la déformation plastique du métal et sur la formation de défauts interfaciaux au cours du frottement,
- la vitesse de formation de l'interface métal-céramique.

Derby [30] a créé un modèle permettant d'étudier l'influence de la rugosité sur la formation de l'interface. Ces résultats permettent de faire des prédictions sur les temps de liaison nécessaires à l'obtention d'un recouvrement maximal en fonction des rugosités initiales de la céramique, de la pression appliquée, de la température et des énergies d'activation de la diffusion interfaciale (Figure I.8).

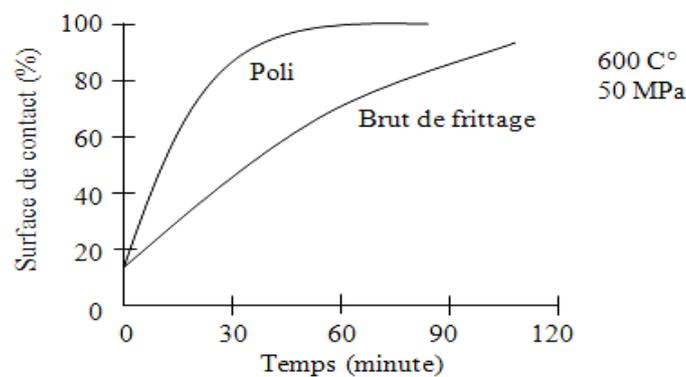


Figure I.8 : Evolution de la surface de contact en fonction de l'état de surface de l'alumine [30].

Le métal s'écoule sous une faible pression du fait d'une température élevée, d'un frottement interfacial faible, d'une épaisseur importante. Il faut modifier l'un des paramètres à savoir la température, l'épaisseur ou le frottement afin de pouvoir appliquer une pression suffisante qui permettra l'établissement d'une liaison résistante.

L'étude de la variation de la résistance mécanique à la rupture en fonction de la rugosité de l'alumine, faite par *Courbière* [3], a montré qu'au delà d'une rugosité  $R_a > 0.5 \mu\text{m}$  la contrainte à rupture en cisaillement chute brutalement de 55 MPa à 20 MPa. L'optimum a été obtenu pour une rugosité moyenne de  $0.5 \mu\text{m}$ .

#### ***1.2.4.6. Influence du taux d'écrouissage initial du joint métallique***

*Serier* [31] a montré dans son étude que le laminage initial du joint métallique en créant des dislocations permet d'abaisser les temps et les températures de liaison pour le couple Ag/Alumine, alors que *Lourdin* [22] sur son étude du couple Ni/Alumine a montré que ce paramètre a peu d'influence. Les hypothèses proposées pour expliquer les résultats obtenus avec l'argent [31] sont :

- les dislocations produites par l'écrouissage permettent de stocker de l'oxygène, élément favorable à la liaison,
- le nombre des sources de dislocations, permet d'accroître la vitesse de déformation de l'argent,
- la recristallisation de l'argent favorise l'accommodation des surfaces en cours d'élaboration.
- système non réactif pour l'argent.

Alors que les hypothèses retenues pour expliquer les résultats du nickel sont les suivantes:

- la température de recristallisation du nickel est de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  et comme la vitesse de montée en température du four est de  $150 \text{ }^\circ\text{C/h}$ , alors il suffit environ de 2 heures 15 minutes pour monter à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quel que soit l'état initial (recuit ou écroui), tous les échantillons seront équivalents lorsque le four atteint cette température. Ce paramètre ne peut agir que sur la déformation initiale des aspérités (cf. Figure I.3, étape 1),
- l'adhésion du nickel sur l'alumine est plus forte dans le vide de même que la tenue mécanique. Le stockage de l'oxygène par les dislocations n'est pas un mécanisme qui favorise la liaison  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  du fait de la formation du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [32].

### I.2.5. Assemblage par la méthode de l'eutectique gaz-métal

Cette méthode de liaison métal/céramique est utilisée pour des couples dont le métal présente un eutectique de la forme métal/oxyde, métal/sulfure ou métal/phosphore.

Le principe consiste à utiliser la formation de cet eutectique sous la forme d'un film liquide qui vient mouiller entièrement les surfaces des deux matériaux à lier [33].

Les brevets déposés à ce sujet [34,35] indiquent qu'il est possible d'obtenir une telle phase liquide dans le cas de systèmes métal/céramique pour lesquels un eutectique métal-gaz existe. Nous allons prendre l'exemple le plus étudié dans la littérature et le plus largement utilisé dans l'industrie, qui est celui du couple cuivre/alumine [8,3,36,37]. Le système Cu-O présente un eutectique pour une composition en poids de 0.39 % d'oxygène avec un point de fusion de 1065 °C. Ce point de fusion est très proche de celui du cuivre pur qui est de 1083 °C (Figure I.9).

Néanmoins d'autres systèmes ont été évoqués dans ces deux brevets, comme l'eutectique Fe-O (1523 °C à 0.16 % en poids d'oxygène) ou encore les eutectiques (Mo, Al-Si), le gaz utilisé dans ce dernier cas pouvant être du silane.

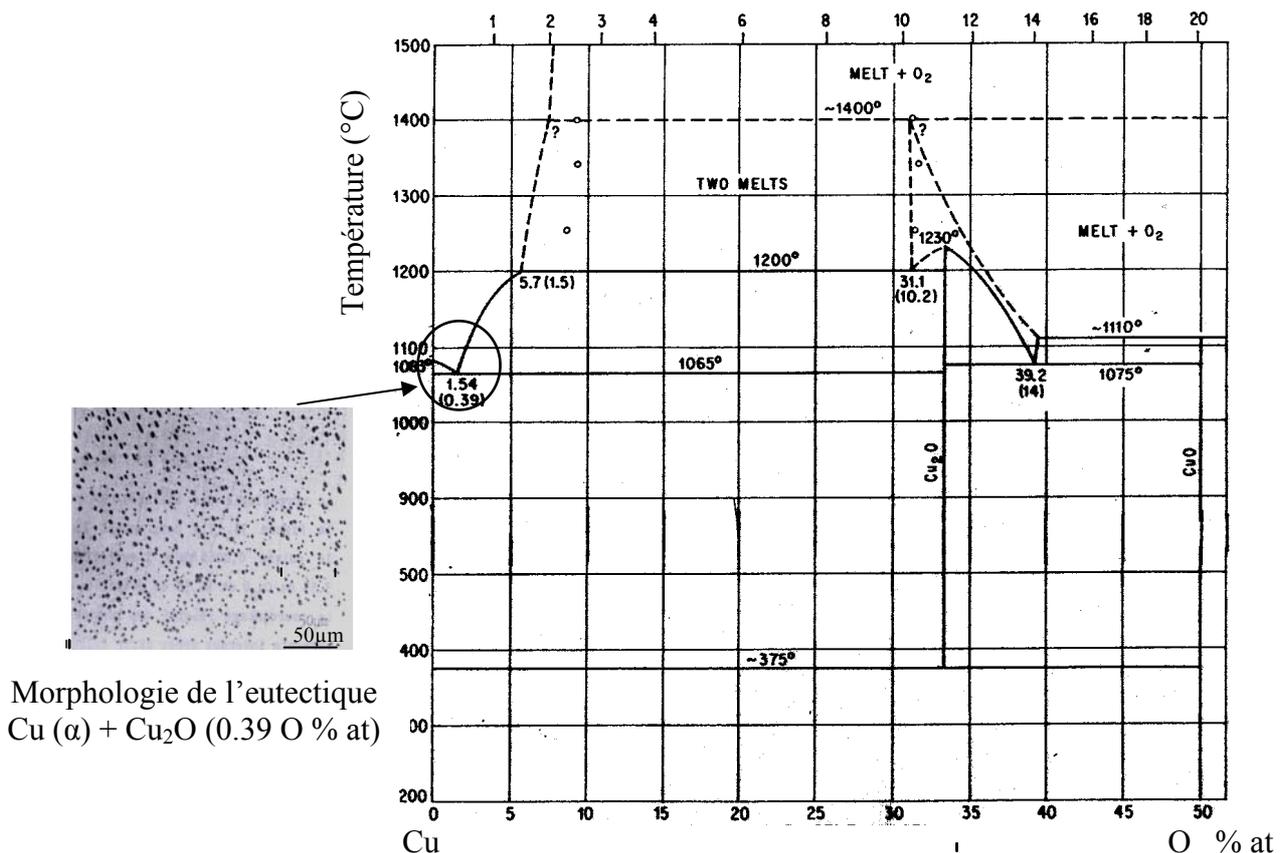


Figure I.9 : Diagramme d'équilibre Cu-O [3,38].

Dans le cas du couple Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la formation de la phase intermédiaire liquide peut se faire soit in situ dans le four sous une atmosphère réactive de quelques pour cent d'oxygène, ou par une préoxydation du cuivre thermique ou chimique. On introduit au préalable l'oxygène nécessaire à la formation d'un mélange eutectique ou proche de

l'eutectique qui couvre la surface du cuivre au dessus de 1065 °C et qui vient mouiller de façon très intime la surface de la céramique (le cuivre liquide saturé en oxygène mouille parfaitement l'alumine) [39,40]. Au cours du refroidissement, il y a solidification du mélange eutectique sous forme de précipités d'oxyde de cuivre dans une matrice de cuivre. Il a également été mis en évidence la formation à l'interface Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'oxydes mixtes tels que AlCuO<sub>2</sub> et éventuellement AlCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pour un tel système, la contrainte à la rupture est de 150 MPa en traction et 50 MPa en cisaillement [32].

Comme dans le cas des liaisons élaborées par thermocompression, l'état de surface de la céramique avant liaison influence très largement le résultat obtenu. En effet, la présence entre les deux matériaux d'impuretés qui pourraient être pyrolysées en température, peut donner lieu à la formation de bulles à l'interface, phénomène nuisible aussi bien dans la recherche d'une bonne tenue mécanique de la liaison que d'une bonne conductivité électrique ou thermique.

Ce procédé est applicable à de nombreux matériaux céramiques et alliages. De bons résultats sont obtenus avec l'alumine mais aussi avec l'AlN, la silice, le saphir, l'oxyde de béryllium, les spinelles, différents métaux notamment le cuivre lui-même. Par contre, la technique est inopérante sur le graphite, le nitrure de bore et les métaux très avides d'oxygène tels que le titane, le zirconium, etc... [41].

*Courbière* [3] a étudié, à partir de caractérisations mécaniques (essais de traction et de cisaillement, ténacité), des interfaces Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycristallines élaborées par thermocompression ou par l'eutectique Cu-Cu<sub>2</sub>O. Les liaisons Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par les procédés de thermocompression ou par la fusion d'eutectique mettent en jeu à l'interface des composés prévus par la thermodynamique. Ainsi, *Béraud* [8] a mené par Microscopie électronique en transmission (MET) une analyse microstructurale des composés formés à l'interface, tel que l'oxyde mixte CuAlO<sub>2</sub>. Des travaux similaires ont été effectués par *Mellul* [36] sur des couples Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborés par la fusion de l'eutectique. Il est donc indispensable de rappeler quelques propriétés thermodynamique du système Cu-Al-O.

### ***1.2.6. Thermodynamique du système Cu-Al-O***

Les diagrammes d'équilibre du système Cu-Al-O (Figure I.10), indiquent que pour des températures supérieures à 600 °C et pour deux pressions partielles d'oxygène ( $P_{O_2} = 0.21$  et  $P_{O_2} = 0.4$  atm) deux composés sont susceptibles de se former : l'oxyde mixte CuAlO<sub>2</sub> et le spinelle CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'apparition de l'oxyde mixte CuAlO<sub>2</sub> diminue quand la pression partielle d'oxygène diminue [42].

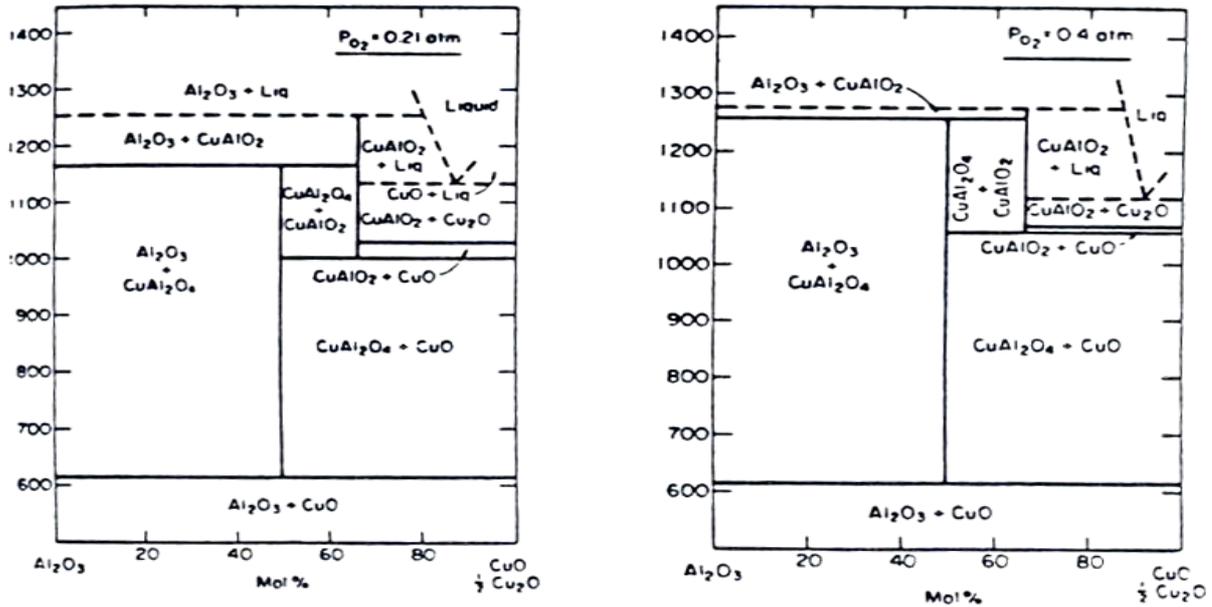


Figure I.10 : Diagramme d'équilibre dans le système Cu-Al-O pour deux pressions partielles d'oxygène [42].

Elsner *et al.* [43] ont montré que les liaisons Cu/ $Al_2O_3$  réalisées par thermocompression sous ultravide n'avaient une tenue mécanique mesurable que si les assemblages étaient réalisés après avoir nettoyé les deux matériaux par bombardement d'ions argon à 3-5 KeV, avec une dose maximale de  $5 \cdot 10^{19} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ .

Ces résultats montrent que le couple Cu/ $Al_2O_3$  peut être réactif ou non réactif et qu'il est très sensible à l'oxygène et aux impuretés en général. Cette réactivité dépend visiblement de la teneur en oxygène dans le cuivre ou dans l'atmosphère. Mais à partir de quelle pression partielle d'oxygène passe-t-on d'un système non réactif à un système réactif ?

Kara-Slimane *et al.* [44] ont répondu à cette question, en étudiant le système Cu/ $Al_2O_3$  réalisé par thermocompression sous différentes atmosphères contrôlées à 1000 °C sous 6 MPa et deux temps, 30 minutes et 2 heures.

La figure I.11 répond à notre question à savoir :

La teneur en oxygène et par suite l'atmosphère de liaison joue un grand rôle sur les propriétés mécaniques des assemblages métal/oxyde, soit par une action directe au niveau de la création de liaisons intermoléculaires fortes soit par la formation de nouvelles phases interfaciales.

Ainsi, dans le cadre d'un système « non réactif »  $P_{O_2} < 4.9 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ , une faible teneur en oxygène dans l'atmosphère peut entraîner la formation de clusters M-O de caractère ionique coté métal et une faible teneur en lacune oxygène, coté céramique. Pour avoir une tenue mécanique optimale, il faut obtenir l'adaptation des surfaces grâce à un palier de thermocompression suffisamment long (2h). Si  $P_{O_2} > 4.9 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ , il y a formation de  $CuAlO_2$ . Là encore, l'adaptation des surfaces est nécessaire mais obtenue plus rapidement qu'en système non réactif. Une forte teneur d'oxygène ( $P_{O_2}$  élevée) conduit à l'oxydation du cuivre et par conséquent à des tenues mécaniques médiocres.

Selon la physique de la charge d'espace que nous appliquerons plus loin, une faible teneur en oxygène, entraîne une augmentation des lacunes d'oxygène au niveau de l'interface : cela conduit à un stockage d'énergie de polarisation accrue au niveau de l'interface donc à une fragilisation de cette dernière. On notera de plus que si l'on retient cette hypothèse diélectrique, une augmentation de l'énergie de polarisation conduit à une augmentation du coefficient de frottement donc entraîne une déformation plus lente du métal et par suite une adaptation interfaciale plus lente. Cela est très cohérent avec l'augmentation plus rapide de la tenue mécanique des assemblages. Ces résultats tendent à prouver que l'énergie de rupture interfaciale en présence de  $\text{CuAlO}_2$  serait supérieure à celle du système non réactif, et que cette transition se produit avec ou sans formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ceci est en accord avec les très bonnes tenues mécaniques observées lors de liaisons directes par eutectique optimisée qui sont toujours réactives.

En effet, *Béraud* et *Courbière* [8,3] avaient étudié l'évolution comparative des propriétés mécaniques des assemblages  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés sous argon soit à l'aide de cuivre non oxydé, soit à l'aide de cuivre préoxydé superficiellement en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . On notera que la teneur exacte en oxygène dans le four de thermocompression n'était pas connue dans ces expériences. Ces auteurs ont montré après avoir réalisé l'assemblage  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sous 4 MPa à 1000 °C que :

Après 6 h de liaison, avec du cuivre non oxydé, la zone interfaciale correspond à une liaison directe  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  mais avec présence d'une couche d'alumine recristallisée. Pour le cuivre oxydé, avec 0.7  $\mu\text{m}$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il y a formation à l'interface d'une couche de  $\text{CuAlO}_2$  d'environ 0.3  $\mu\text{m}$  au bout de 2 heures. Cette couche disparaît dans le temps pour laisser place à une couche d'alumine recristallisée, provoquée par la décomposition du  $\text{CuAlO}_2$ , et de nombreux précipités de Cu et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cette microstructure complexe fait chuter la tenue mécanique de l'assemblage. Pour des épaisseurs fortes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2.2  $\mu\text{m}$ ) la persistance de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à l'interface, quel que soit le temps, rend la liaison toujours médiocre.