



**HAL**  
open science

## Adhérence aux interfaces : couplage physico-chimie/mécanique

Muriel Braccini

► **To cite this version:**

Muriel Braccini. Adhérence aux interfaces : couplage physico-chimie/mécanique. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), 2009. tel-04145764

**HAL Id: tel-04145764**

**<https://hal.science/tel-04145764>**

Submitted on 29 Jun 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

# **Adhérence aux interfaces : couplage physico-chimie / mécanique**

---

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme  
d'Habilitation à Diriger les Recherches présenté par

**Muriel BRACCINI**

soutenu le 29 juin 2009 devant le jury composé de

Francis DELANNAY (Pr Univ Catholique de Louvain)	rapporteur
Eric MARTIN (Pr Univ Bordeaux)	rapporteur
Michel SUERY (DR CNRS, Grenoble)	rapporteur local
Christophe COUPEAU (Pr Univ Poitiers)	examineur
Etienne BARTHEL (CR CNRS, Aubervilliers)	examineur
Jean-Claude VIALA (DR CNRS, Lyon)	président



## Préambule

Ce mémoire d'habilitation à diriger les recherches arrive à environ sept ans depuis mon entrée au CNRS. A ce stade, il s'impose si je souhaite pouvoir continuer à avancer dans mes recherches librement, or j'ai choisi ce métier de chercheur justement pour sa liberté. Il s'impose également dans mes collaborations : industrielles, où en tant "qu'universitaire" on attend de moi de diriger les thèses, et également académiques, pour rapporter sur des travaux de thèse notamment. En même temps, la rédaction de ce manuscrit n'est pas simplement un devoir imposé, il est l'occasion de faire le point à un moment de ma carrière où je pense avoir acquis suffisamment de maturité. Au début de mon entrée au CNRS j'étais un peu perdue. Etre seule à décider ce sur quoi je vais travailler, en trouver les moyens, encadrer de jeunes chercheurs et en même temps continuer à me faire plaisir, savoir gérer mon temps sur plusieurs projets .... Mais après quelques années, la tempête est passée et j'ai su mieux tenir le cap et faire ce pour quoi je suis devenue chercheuse : de la recherche. Et au bout de sept ans dans le domaine de l'adhérence et des interfaces solide-solide, j'ai acquis des notions de base et rencontré différents cas de figure, pour au final avoir un peu de recul sur mes projets de recherche, et de chercheuse, à moyen et long termes.

Ce mémoire se décompose pratiquement en deux parties : une première partie (chapitres I et II) expose les outils, théoriques et pratiques, permettant d'aborder la rupture interfaciale ; la seconde partie (chapitres III et IV) est dédiée à des travaux que j'ai encadrés ou réalisés et qui permettent d'illustrer l'intérêt d'une démarche relation microstructure/propriétés dans le cas particulier des interfaces solide-solide. Les deux parties sont indépendantes et peuvent être lues séparément.

Le chapitre I tente une synthèse des outils de la mécanique de la rupture appliquée au cas de la rupture interfaciale. En effet, la description des champs singuliers en pointe de fissure et la définition d'un critère en énergie pour la propagation de cette fissure, deviennent plus compliquées dans le cas d'une interface du fait de la différence de comportement mécanique de part et d'autre de celle-ci.

Le chapitre II quant à lui, introduit des outils expérimentaux pour la mesure de l'énergie de rupture d'une interface, que l'on appelle adhérence. Les trois essais que j'utilise le plus y sont décrits ainsi qu'une réflexion sur le possible développement de méthodes de caractérisation non-destructives.

Les chapitres III et IV décrivent des travaux sur le couplage physico-chimie/mécanique vis-à-vis de l'adhérence d'une interface, mettant en évidence l'intérêt d'une telle approche. Le chapitre III, à travers deux études d'assemblage par brasure, amène une réflexion sur la notion d'adhérence, et sur les divers paramètres qui peuvent l'influencer. Le chapitre IV traite de l'évolution possible de l'adhérence au cours du temps et des conditions d'exposition des systèmes, que cette évolution soit subie ou recherchée.



## Table des matières

Chapitre I : Mécanique de la rupture appliquée aux interfaces .....	7
I.1. Champ de contrainte en pointe de fissure .....	8
I.1.1. Mixité modale .....	10
I.1.2. Cas particulier $\beta = 0$ .....	12
I.2. Propagation d'une fissure interfaciale : approche énergétique.....	12
I.2.1. Critère de Griffith [6].....	12
I.2.2. Relation entre K et G .....	16
I.2.3. Evolution de $G_c$ avec la mixité modale.....	17
I.3. Plasticité.....	18
I.4. Conclusion .....	20
Références .....	22
Chapitre II : Mesure de l'adhérence .....	23
II.1. Quelques méthodes de mesure de l'adhérence .....	23
II.1.1. Clivage.....	24
II.1.2. Flexion 4-points .....	27
II.1.3. Essai de gonflement-décollement .....	29
II.1.4. Bilan.....	32
II.2. Vers une caractérisation non-destructive : les méthodes acoustiques .....	33
II.3. Conclusion .....	36
Références .....	37
Chapitre III : Interface et zone interfaciale .....	41
III.1. Adhésion/adhérence .....	41
III.2. Brasage réactif métal/céramique .....	43
III.2.1. Introduction .....	43
III.2.2. Protocole de brasage.....	44
III.2.3. Zone de réaction et microstructure du joint brasé .....	45
III.2.4. Comparaison de la résistance mécanique des brasures réactives .....	48
avec la brasure sur alumine métallisée .....	48
III.2.5. Adhérence joint/céramique : effet de la plasticité.....	51
III.2.6. Conclusion.....	55
III.3. Liaison CFC/Cu pour composants face au plasma.....	55
III.3.1. Tenue mécanique de la géométrie tuiles .....	56
III.3.2. Tenue mécanique de la géométrie monobloc .....	57
III.3.3. Effet de l'addition de silicium sur la liaison .....	60
III.3.4. Conclusion.....	62
III.4. Conclusion.....	62
Références .....	63
Chapitre IV : Dégradation de l'adhérence .....	65
IV.1. Barrières thermiques pour aube de turbine .....	65
IV.1.1. Evolution microstructurale en oxydation cyclique .....	66

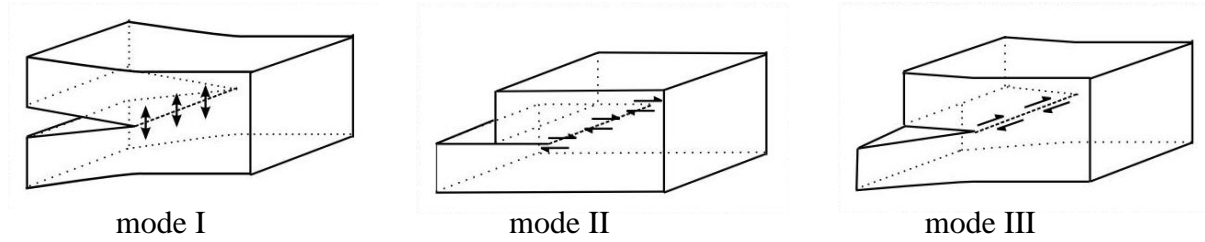
IV.1.2. Evolution de l'adhérence au cours des cycles.....	69
IV.1.3. Conclusion .....	72
IV.2. Vers un contrôle de l'adhérence : adhérence réversible.....	72
IV.3. Conclusion .....	75
Références .....	76
Perspectives .....	77
Annexe A.....	81
Annexe B.....	85
Curriculum Vitae.....	87
Encadrements .....	88
Production scientifique.....	89
Revue à comité de lecture .....	89
Conférences invitées dans des congrès .....	90
Actes de colloques à comité de lecture .....	90
Communications sans actes.....	92







## Chapitre I : Mécanique de la rupture appliquée aux interfaces



**Figure I.1** : les trois modes d'ouverture d'une fissure

En fonction de la sollicitation mécanique subie par une fissure, trois modes d'ouverture sont définis (figure I.1) : le mode I, mode d'ouverture en traction de la fissure, et les modes II et III, modes d'ouverture en cisaillement. Dans un matériau homogène isotrope, la propagation d'une fissure se fait généralement en mode I, mode le moins coûteux en énergie. Dans le cas d'une fissure interfaciale, la situation est différente et la propagation se fait généralement en mode mixte (mode I et mode II). En effet, l'interface représente souvent le chemin de rupture le plus facile, la fissure s'y trouve alors piégée, ne pouvant bifurquer facilement pour s'orienter perpendiculairement à la direction de traction locale comme dans un matériau homogène fragile par exemple. De plus, la différence de comportement mécanique des matériaux de part et d'autre de l'interface engendre une dissymétrie même si la géométrie et le chargement sont symétriques. On parle alors de singularité matérielle.

Dundurs (1969) a observé que la résolution de la plupart des problèmes plans de bi-matériaux en élasticité fait intervenir deux paramètres sans dimension, combinaisons des modules élastiques des deux matériaux [1,2] :

$$\alpha = \frac{\mu_1(\kappa_2 + 1) - \mu_2(\kappa_1 + 1)}{\mu_1(\kappa_2 + 1) + \mu_2(\kappa_1 + 1)} \quad (\text{I.1})$$

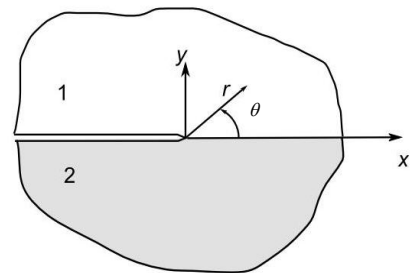
$$\beta = \frac{\mu_1(\kappa_2 - 1) - \mu_2(\kappa_1 - 1)}{\mu_1(\kappa_2 + 1) + \mu_2(\kappa_1 + 1)}$$

avec  $\mu_i$  les modules de cisaillement des matériaux ( $i=1,2$ ) et  $\kappa_i = 3 - 4\nu_i$  dans le cas d'un problème en déformations

planes et  $\kappa_i = \frac{3 - \nu_i}{1 + \nu_i}$  dans le cas d'un problème en

contraintes planes,  $\nu_i$  étant le coefficient de Poisson du matériau  $i$ . On peut écrire le paramètre  $\alpha$  de façon plus explicite

$$\alpha = \frac{\bar{E}_1 - \bar{E}_2}{\bar{E}_1 + \bar{E}_2} \quad (\text{I.2})$$



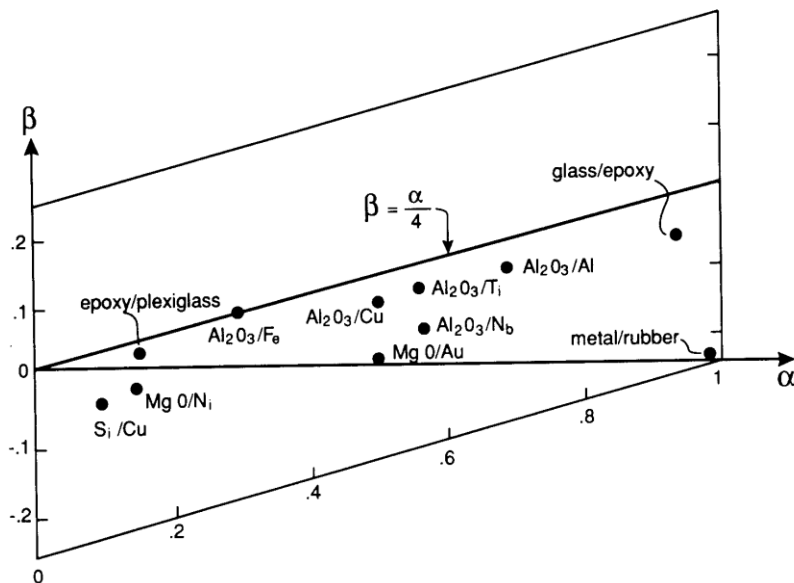
**Figure I.2** : fissure à l'interface entre deux matériaux

où  $\bar{E}_i = E_i$  en contraintes planes,  $E_i$  étant le module de Young du matériau  $i$ , et  $\bar{E}_i = \frac{E_i}{1-\nu_i^2}$

en déformations planes. Ainsi  $\alpha$  mesure la différence de module de part et d'autre de l'interface : il vaut donc 0 quand les deux matériaux ont même module, sinon il varie de +1, lorsque le matériau 1 est extrêmement plus rigide que le matériau 2, à -1 dans la situation inverse<sup>1</sup>. En déformations planes

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{\mu_1(1-2\nu_2) - \mu_2(1-2\nu_1)}{\mu_1(1-2\nu_2) + \mu_2(1-2\nu_1)} \quad (I.3)$$

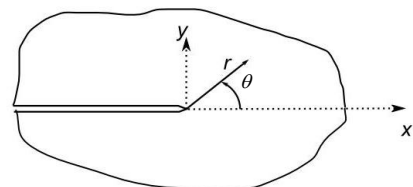
il s'annule alors lorsque les deux matériaux sont incompressibles ( $\nu_1 = \nu_2 = 1/2$ ) et vaut  $\alpha/4$  pour  $\nu_1 = \nu_2 = 1/3$ . Ainsi, en déformations planes les valeurs admissibles pour  $\alpha$  et  $\beta$  sont contenus dans un parallélogramme défini par  $\alpha = \pm 1$  et  $\alpha - 4\beta = \pm 1$  (figure I.3)<sup>2</sup>. On note que la plupart des systèmes exhibent des valeurs de  $\beta$  comprises entre 0 et  $\alpha/4$ . Comme nous le verrons par la suite, lorsque  $\beta = 0$  l'analyse des champs de contrainte en tête de fissure est plus simple que dans le cas où  $\beta \neq 0$ .



**Figure I.3** : valeurs des paramètres de Dundurs pour certains couples de matériaux (déformations planes) [2]

### I.1. Champ de contrainte en pointe de fissure

Ici nous nous limitons à un cas bidimensionnel (contrainte plane, déformation plane) et nous considérons une fissure plane ayant un front rectiligne (figure I.4).



**Figure I.4** : fissure plane dans un matériau homogène

<sup>1</sup> généralement et par convention le matériau 1, matériau au dessus de l'interface ( $y > 0$ ), est le matériau le plus souple de sorte que  $\alpha \geq 0$

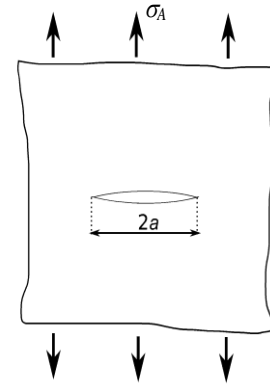
<sup>2</sup> en contraintes planes, ce domaine est plus réduit

Si l'on suppose un matériau homogène isotrope avec un comportement élastique linéaire, alors les contraintes deviennent infinies lorsque  $r$  tend vers 0. On dit que la pointe de fissure est une singularité. Bien sur, dans un matériau réel, la contrainte ne peut excéder une valeur limite due à l'intervention de phénomènes non linéaires (la plasticité par exemple).

Si l'on reste dans l'hypothèse d'élasticité linéaire, on peut exprimer les champs de déplacement et de contrainte, aux abords de la pointe de fissure dans un matériau homogène [2,3]

$$\begin{aligned} u_i &= \frac{K_I}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} g_i^I(\theta) + \frac{K_{II}}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} g_i^{II}(\theta) + o(\sqrt{r}) \\ \sigma_{ij} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^I(\theta) + \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{II}(\theta) + o\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right) \end{aligned} \quad (I.3)$$

où  $\mu$  est le module de cisaillement et les termes  $g_i^{I,II}(\theta)$  et  $f_{ij}^{I,II}(\theta)$  sont des fonctions angulaires sans dimension.  $K_I$  et  $K_{II}$  sont appelés facteurs d'intensité de contrainte pour le mode I et pour le mode II respectivement. Ces facteurs ne dépendent que de la géométrie de l'éprouvette et de son chargement extérieur. Par exemple, dans le cas simple d'une fissure de longueur  $2a$  dans une plaque infinie soumise à une contrainte  $\sigma_a$  perpendiculaire à la fissure (figure I.5),  $K_I = \sigma_a \sqrt{\pi a}$  qui s'exprime en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .



**Figure I.5** : fissure de longueur  $2a$  dans une plaque infinie

Ainsi, la seule connaissance des facteurs d'intensité de contrainte permet de décrire la répartition des contraintes autour de la pointe de fissure. Dès que l'on s'éloigne de la fissure, d'autres termes dits "réguliers" interviennent. On appelle rayon de " $K$ -dominance",  $r_K$ , le rayon qui caractérise l'étendue spatiale dominée par la singularité.

Si dans le cas d'un matériau homogène isotrope la fissure se propage généralement de sorte que seul le mode I intervient, dans le cas d'un bi-matériau, une fissure à l'interface est le plus souvent soumise à un mode mixte. Dans la pratique, dans le cas bidimensionnel tel que étudié ici on se limite aux modes I et II. On définit alors un facteur d'intensité de contrainte complexe pour l'interface [2]

$$K = K_I + iK_2 \quad (I.4)$$

où  $K_I$  et  $K_2$  jouent des rôles similaires aux facteurs d'intensité de contrainte en mode I et mode II dans le cas homogène dans la description du champ singulier. Celui-ci prend alors la forme suivante

$$\sigma_{ij} = \text{Re} \left[ \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} r^{i\varepsilon} f_{ij}(\theta, \varepsilon) \right] \quad (I.5)$$

$\varepsilon$  est appelé paramètre d'hétérogénéité élastique et s'exprime en fonction du coefficient de

$$\text{Dundurs } \beta : \quad \varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{1-\beta}{1+\beta} \right) \quad (I.6)$$

Les  $f_{ij}$  sont des fonctions sans dimension de  $\theta$  et de  $\varepsilon$ . On note que le facteur d'intensité de contrainte complexe a ici la dimension  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{(1/2-i\varepsilon)}$  et caractérise seulement le champ singulier, ses composantes réelle  $K_I$  et imaginaire  $K_2$  ne sont pas directement assimilables aux

facteurs d'intensité de contrainte  $K_I$  et  $K_{II}$  des matériaux homogènes, en cela ils ne sont pas directement les facteurs d'intensité de contrainte des modes I et II.

Dans le plan de l'interface en particulier ( $\theta=0^\circ$ ) :

$$\sigma_{22} + i\sigma_{12} = \frac{Kr^{i\varepsilon}}{\sqrt{2\pi r}} \quad (\text{I.7})$$

qui met en évidence l'absence de découplage entre  $K_I$  et  $K_2$  dans le cas où  $\varepsilon \neq 0$  du fait du terme  $r^{i\varepsilon}$ . De plus, ce champ de contrainte a un caractère oscillatoire ( $r^{i\varepsilon} = \cos(\varepsilon \ln r) + i \sin(\varepsilon \ln r)$ ) avec une enveloppe en  $r^{-1/2}$ . Ceci apporte quelques complications par rapport au cas homogène en termes d'interprétation des modes de rupture.

On peut également exprimer les déplacements relatifs des lèvres de fissure par l'expression

$$\Delta u_y + i\Delta u_x = (u_y + iu_x)_{\theta=\pi} - (u_y + iu_x)_{\theta=-\pi} = \frac{8}{(1+2i\varepsilon)\cosh(\pi\varepsilon)} \frac{Kr^{i\varepsilon}}{E^*} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \quad (\text{I.8})$$

$$\text{où } E^* = 2 \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right)^{-1} \quad (\text{I.9})$$

Ainsi, une conséquence de l'oscillation des champs de déplacement est l'interpénétration des lèvres de la fissure, ce qui n'est pas possible physiquement. On définit alors une zone de contact en calculant la distance  $r_c$  la plus grande telle que  $\Delta u_y$  s'annule. Cependant, dans la plupart des applications le rayon de contact ainsi calculé reste négligeable devant les autres distances caractéristiques de la singularité créée par la fissure ( $r_K$  par exemple) [3].

### ***1.1.1. Mixité modale***

Il peut être intéressant de définir la proportion de contribution du mode II par rapport au mode I à la pointe de fissure, à travers un paramètre que l'on appelle la mixité modale. Pour cela on peut partir de l'équation (I.5) : nous allons voir qu'il existe deux façons de décomposer cette équation, conduisant à deux expressions de la mixité modale.

#### Décomposition 1 : définition de $\psi$ [4]

La première décomposition qui peut être envisagée est la suivante

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left[ \text{Re}(K)A_{ij}^1(\theta, \varepsilon, r) + \text{Im}(K)A_{ij}^2(\theta, \varepsilon, r) \right] \quad (\text{I.10})$$

Ceci conduit à définir la mixité modale sous une forme similaire au cas homogène<sup>3</sup>

$$\psi = \tan^{-1} \left( \frac{\text{Im}(K)}{\text{Re}(K)} \right) = \tan^{-1} \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = \text{Arg}(K) \quad (\text{I.11})$$

En utilisant l'expression (I.7) des composantes du champ de contrainte dans le plan de la fissure on obtient l'expression suivante de  $\Psi$

---

<sup>3</sup> dans le cas homogène  $\psi = \tan^{-1} \left( \frac{K_{II}}{K_I} \right)$

$$\psi = \tan^{-1} \left( \frac{\sigma_{12} \cos(\varepsilon \ln r) - \sigma_{22} \sin(\varepsilon \ln r)}{\sigma_{12} \sin(\varepsilon \ln r) + \sigma_{22} \cos(\varepsilon \ln r)} \right)_{\theta=0^\circ} \quad (\text{I.12})$$

Cette expression de la mixité modale pose toutefois un problème, car sa valeur dépend du choix de l'unité de longueur. En effet, si  $c$  est un facteur de changement d'échelle, alors le module de  $K$  est multiplié par  $\sqrt{c}$  et sa phase  $\psi$  est augmentée de  $\varepsilon \ln c$ . Ainsi, excepté dans le cas où  $\varepsilon = 0$  (soit  $\beta = 0$ ), cette définition de la mixité modale est difficilement utilisable, c'est pourquoi une autre définition a été suggérée par Rice [3].

#### Décomposition 2 : définition de $\psi^*$ [2,3]

L'expression du champ de contrainte (I.5) peut également être décomposée comme suit

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left( \text{Re}(Kr^{i\varepsilon}) B_{ij}^I(\theta, \varepsilon) + \text{Im}(Kr^{i\varepsilon}) B_{ij}^{II}(\theta, \varepsilon) \right) \quad (\text{I.13})$$

La mixité modale peut alors être définie comme

$$\psi^* = \tan^{-1} \left( \frac{\text{Re}(Kr^{i\varepsilon})}{\text{Im}(Kr^{i\varepsilon})} \right) = \text{Arg}(Kr^{i\varepsilon}) \quad (\text{I.14})$$

D'autre part, si l'on utilise de nouveau l'expression de composantes en contrainte dans le plan de la fissure données par l'équation (I.7) on obtient

$$\psi^* = \tan^{-1} \left( \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} \right)_{\theta=0^\circ} \quad (\text{I.15})$$

Ainsi,  $\psi^*$  s'annule effectivement pour le mode I tel que  $\sigma_{12} = 0$  et est égale à  $\pi/2$  en mode II ( $\sigma_{22} = 0$ ). Cependant, le rapport de la contrainte de cisaillement par rapport à la contrainte normale varie avec la distance  $r$  à la pointe de fissure. Ainsi, si  $\psi^*$  ne dépend pas du choix de l'unité de longueur, elle dépend de la distance  $r$  à la pointe de fissure à laquelle on la calcule. Se pose alors le problème du choix de cette distance, qui doit être dans la zone où le champ singulier domine. Deux voies sont possibles pour le choix de la distance  $l$  à laquelle  $\psi^*$  est calculée : soit un choix basé sur les grandeurs géométriques de l'éprouvette : longueur de fissure, épaisseur d'un joint adhésif... ; soit en se basant sur des distances caractéristiques dépendantes des matériaux comme le rayon de  $K$ -dominance  $r_K$  ou le rayon de la zone plastique en tête de fissure [2,5]. Rice [3] après avoir étudié les différentes possibilités conclut que dans un souci de comparaison entre différents systèmes de bi-matériaux il est peut être préférable de fixer  $l$  à une longueur finie telle que quelque soit le système elle soit suffisamment petite devant  $r_K$ . Rice choisit  $l = 1 \mu\text{m}$ , distance supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la distance inter-atomique. Ce choix peut se révéler difficile lorsque les distances caractéristiques du système sont inférieures au  $\mu\text{m}$ , comme dans le cas de couches minces de quelques dizaines de nm d'épaisseur.

Enfin, on note que

$$\psi^* = \text{Arg}(K) + \varepsilon \ln r = \psi + \varepsilon \ln r \quad (\text{I.16})$$

### I.1.2. Cas particulier $\beta=0$

Lorsque  $\beta$  s'annule,  $\varepsilon$  s'annule également et par conséquent l'analyse des champs de contrainte liés à la singularité se simplifie. Notamment, les facteurs d'intensité de contrainte  $K_I$  et  $K_{II}$  utilisés pour décrire ces champs retrouvent la fonction des facteurs  $K_I$  et  $K_{II}$  du cas homogène et définissent effectivement les modes I et II. De plus, les champs perdent leur caractère oscillatoire<sup>4</sup>. Enfin, les mixités modales  $\psi$  et  $\psi^*$  sont égales et il n'y a plus de dépendance ni avec l'unité de longueur ni avec la distance à la pointe de fissure.

## I.2. Propagation d'une fissure interfaciale : approche énergétique

Jusqu'ici nous avons abordé la présence d'une fissure interfaciale sous l'angle de la mécanique des milieux continus, déterminant ainsi le champ de contrainte en tête de fissure. Nous allons à présent étudier la propagation de cette fissure sous un angle énergétique. Ce type d'approche a été initié par Griffith en 1920 par l'étude des conditions énergétiques pour la propagation d'une fissure dans un matériau homogène fragile.

### I.2.1. Critère de Griffith [6]

Griffith s'appuie sur le premier principe de la thermodynamique considérant un matériau fissuré comme un système fermé qui tend à minimiser son énergie. Soit  $U$  l'énergie totale de ce système, elle se décompose en différents termes :

- $U_P$  : l'énergie potentielle stockée dans le système ;
- $U_S$  : l'énergie de surface ;
- $E_c$  : l'énergie cinétique.

L'énergie totale du système étant constante, une extension infinitésimale  $dA$  de la surface de fissure conduit à

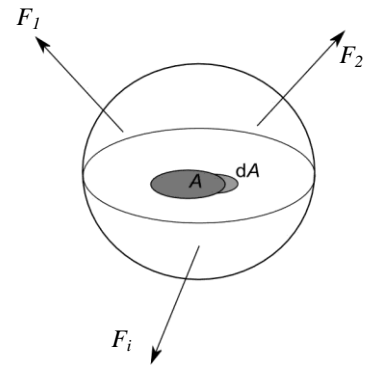
$$\frac{dU_P}{dA} + \frac{dU_S}{dA} + \frac{dE_c}{dA} = 0 \quad (\text{I.17})$$

On définit alors  $G$ , le taux de restitution d'énergie élastique, par

$$G = -\frac{dU_P}{dA} = -\left(\frac{dU_A}{dA} + \frac{dU_E}{dA}\right) \quad (\text{I.18})$$

qui représente la force motrice disponible pour l'extension de la fissure et qui se décompose en deux termes, l'un dérivé de l'énergie potentielle des forces appliquées  $\frac{dU_A}{dA}$ , l'autre dérivé de l'énergie élastique

emmagasinée  $\frac{dU_E}{dA}$ .



**Figure I.6** : fissure dans une pièce soumise à des efforts extérieurs

<sup>4</sup> les fonctions  $B_{ij}^{I,II}$  de l'expression (I.13) du champ de contrainte sont alors égales aux fonctions  $f_{ij}$  du cas homogène (I.3).

A l'équilibre, au repos,  $\frac{dE_c}{dA} = 0$ , et  $\frac{dU_s}{dA} = 2\gamma_s$  d'où finalement

$$G = 2\gamma_s \quad (\text{I.19})$$

où  $\gamma_s$  est l'énergie de cohésion du matériau, énergie critique, puisque si  $G$  est supérieur à cette valeur la fissure se propage. Si  $G$  est inférieur à cette valeur, la fissure devrait se refermer, ce qui en réalité ne se produit pas du fait de phénomènes irréversibles (oxydation des surfaces par exemple).

Cette approche est transposable au cas d'une fissure à l'interface de deux matériaux. On considère alors que l'interface se rompt de façon fragile lorsque le taux de restitution d'énergie  $G$  atteint une valeur critique  $G_c$  caractéristique de l'interface. Dans une approche similaire à celle de Griffith on pourrait estimer ce seuil critique comme l'énergie d'adhésion telle que donnée par la relation de Dupré :

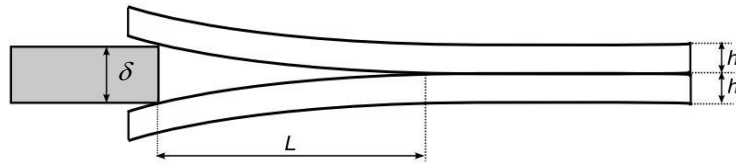
$$W_{adhésion} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (\text{I.20})$$

où  $\gamma_{AB}$  est l'énergie de surface de l'interface AB, et  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  sont les énergies de surface libre respectivement du matériau A et du matériau B. En fait, comme nous le verrons plus loin (Chapitre III), différents processus dissipent de l'énergie lors de la propagation de la fissure et conduisent à un seuil critique de 10 à 1000 fois supérieur à l'énergie d'adhésion. On définit alors l'énergie d'adhérence comme l'énergie nécessaire pour provoquer la décohésion d'une unité d'aire de l'interface et on la notera  $G_c$  par la suite.



### Exemples d'application du critère de Griffith

- clivage en coin : cet essai est utilisé dans l'étude des collages notamment. Il consiste à insérer un coin d'épaisseur  $\delta$  entre deux plaques collées ensemble afin de tester la résistance de l'adhésif.



**Figure I.7** : essai de clivage en coin

Considérons deux plaques d'acier inoxydable collées via un joint adhésif. L'épaisseur de l'adhésif étant souvent négligeable devant celle des plaques, on considère pour les calculs uniquement les deux plaques. L'insertion du coin entre les deux plaques provoque la propagation d'une fissure entre elles-ci. Nous sommes dans une configuration à déplacement imposé ce qui implique que  $dU_A = 0$  et par conséquent  $dU_M = dU_E$ . Or, en se basant sur la

théorie de flexion des plaques et pour une largeur unitaire : 
$$U_E = 2 \left[ \frac{Eh^3}{8L^3} \left( \frac{\delta}{2} \right)^2 \right] = \frac{Eh^3}{16L^3} \delta^2.$$

De plus, la création de surface engendre l'énergie  $U_s = LG_c$ . La dérivée de l'énergie totale du système par rapport à la longueur  $L$  de la fissure est donc

$$\frac{dU}{dL} = \frac{dU_E}{dL} + \frac{dU_s}{dL} = -\frac{Eh^3}{16} \delta^2 \frac{3}{L^4} + G_c.$$

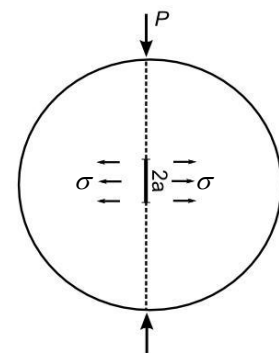
Cette dérivée s'annule pour une valeur  $L_{eq}$  de la longueur de fissure 
$$L_{eq} = \left( \frac{3Eh^3}{16G_c} \delta^2 \right)^{1/4}$$

qui reste constante, ce qui signifie que le fond de fissure avance à la même vitesse que l'insertion du coin : l'équilibre est stable. Si l'on regarde la courbe de l'énergie  $U$  en fonction de la longueur de fissure  $L$  (figure I.9.a) on constate effectivement un minimum pour  $L_{eq}$  : en

ce point  $\frac{dU}{dL} = 0$  et  $\frac{d^2U}{dL^2} > 0$ .

- essai Brésilien : cet essai est parfois utilisé dans l'étude des interfaces car il présente l'avantage de pouvoir balayer différentes mixités modales sans changer de géométrie d'éprouvette. Il a d'abord été développé pour la rupture de matériaux constituant les sols puis appliqué aux matériaux frittés. L'idée est alors d'exercer un effort de traction : en effet la compression suivant un diamètre du disque provoque perpendiculairement des contraintes de traction en son centre. Si l'interface est placée suivant un diamètre on peut ainsi exercer des efforts mixtes sur l'interface et faire varier leur mixité en sollicitant le disque suivant un angle variable par rapport au plan de l'interface.

Nous nous plaçons dans le cas d'un angle nul et nous considérons qu'il existe une fissure de longueur  $2a$  au milieu de l'interface,  $a$  étant très petit



**Figure I.8** : essai brésilien

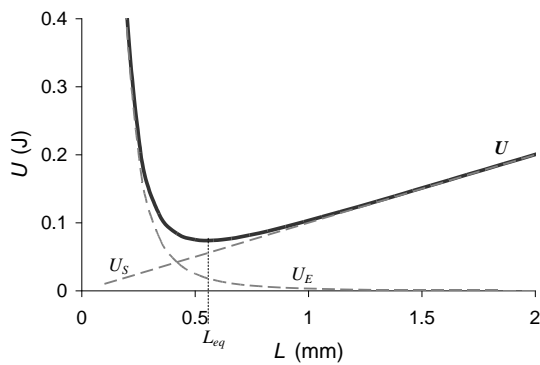
devant le rayon  $R$  du disque. On peut alors supposer que cette fissure est exposée à un champ de traction perpendiculaire à son plan et uniforme tel que  $\sigma = \frac{P}{\pi R}$ . On travaille à force

imposée, alors  $dU_A = -2dU_E$  et  $dU_M = -dU_E$ , avec  $U_E = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon \cdot (\text{volume relaxé}) = \frac{P^2 a^2}{\pi R^2 E}$ .

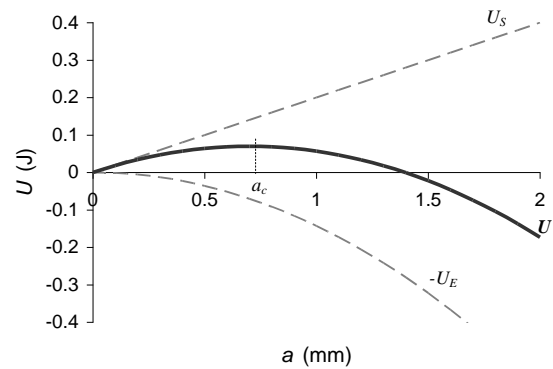
Et on a  $U_S = 2aG_C$ , si bien que la dérivée de l'énergie totale s'écrit  $\frac{dU}{da} = 2G_C - 2 \frac{P^2 a}{\pi R^2 E}$ .

Cette fois-ci l'énergie  $U$  présente un maximum en  $a_c$  tel que  $\frac{dU}{da} = 0$  ( $\frac{d^2U}{da^2} < 0$ ) : l'équilibre est instable (figure I.9.b). Ainsi, lors d'un essai, si une fissure de longueur  $2a_0$  est présente au centre de l'éprouvette, tant que la force linéique appliquée  $P$  reste inférieure à une valeur critique  $P_c$  la fissure ne bouge pas mais dès que  $P$  atteint  $P_c$  la fissure se propage de façon

brutale et sans limite :  $\left. \frac{dU}{da} \right|_{a_0} = 0 \Rightarrow P_c = \left( \pi R^2 \frac{EG_c}{a_0} \right)^{1/2}$ .



**a.** cas stable (clivage)



**b.** cas instable (essai brésilien)

**Figure I.9 :** évolution de l'énergie totale  $U=U_M + U_S$  en fonction de la longueur de fissure pour les deux cas présentés.

### 1.2.2. Relation entre $K$ et $G$

Dans le cas d'un matériau élastique homogène, une fissure se propage généralement en mode I et l'on a la relation

$$G = \frac{K_I^2}{\bar{E}} \quad (\text{I.21})$$

où  $\bar{E} = E$  en contraintes planes et  $\bar{E} = \frac{E}{1-\nu^2}$  en déformations planes. Cette relation permet de définir une valeur critique pour le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  que l'on note  $K_{Ic}$  et est appelée ténacité.

L'extension de ce type de relation aux modes d'ouverture en cisaillement ne peut être faite que dans le cas où la fissure se propage dans son propre plan (fissure coplanaire) ce qui est peu probable dans le cas d'une propagation en mode mixte, sauf si cette fissure est piégée à une interface. On peut alors appliquer un raisonnement similaire à celui qui permet d'obtenir la relation (I.21). On considère alors un cas simple

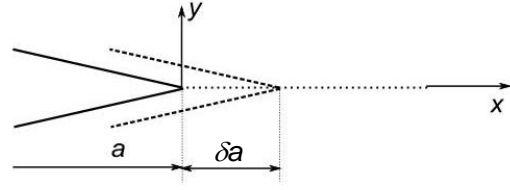


Figure I.10 : avancée virtuelle d'une fissure

bidimensionnel d'une fissure interfaciale de longueur  $a$  dans une plaque soumise à un déplacement imposé. Pour une avancée infinitésimale  $\delta a$  de la fissure  $\delta A = b \delta a$  où  $b$  est l'épaisseur de la plaque et  $\frac{\delta U_A}{\delta a} = 0$ . Le taux de restitution d'énergie se réduit alors à la diminution de l'énergie emmagasinée élastiquement. En considérant la réversibilité du phénomène d'ouverture et de fermeture de la fissure, cette énergie est égale en valeur absolue à l'énergie nécessaire pour refermer la fissure  $\delta W$ . Lors de la fermeture, les déplacements des points situés entre  $a$  et  $a + \delta a$  varie de  $(\Delta u_x, \Delta u_y)$  à  $(0,0)$  alors que les forces normales qui s'exercent passent de 0 à  $\sigma_{yy} dx$  et les forces tangentielles de 0 à  $\sigma_{xy} dx$ . Ainsi

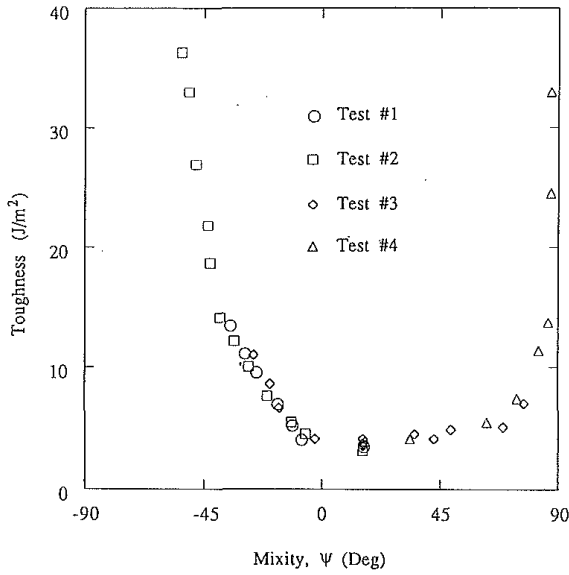
$$G = \frac{1}{2\delta a} \int_0^{\delta a} (\sigma_{yy}(r=x, \theta=0) \Delta u_y(r=\delta a-x, \theta=\pi) + \sigma_{xy}(r=x, \theta=0) \Delta u_x(r=\delta a-x, \theta=\pi)) dx \quad (\text{I.22})$$

En utilisant l'expression des contraintes et des déplacements donnés par le champ singulier (équations I.7 et I.8) on arrive alors à la relation [7]

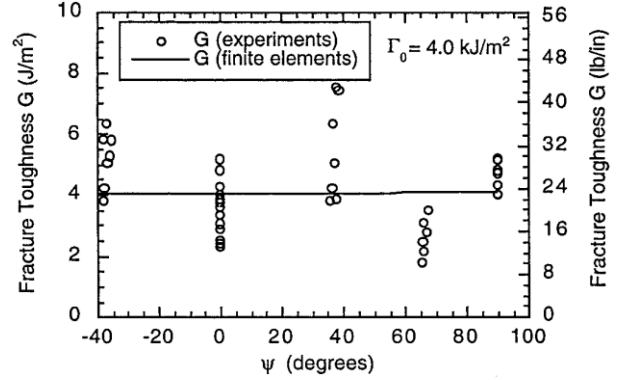
$$G = (1 - \beta^2) \frac{|K|^2}{E^*} \quad (\text{I.23})$$

Dans les chapitres qui suivent nous verrons que pour mesurer l'énergie d'adhérence d'un système on se place souvent dans l'hypothèse d'une rupture fragile. L'énergie d'adhérence  $G_c$  représente alors la valeur critique du taux de restitution d'énergie  $G$  auquel la fissure se propage. Il existe alors différentes méthodes pour évaluer  $G$  qui peuvent être analytiques dans les cas les plus simples ou numériques, ce qui est de plus en plus utilisé au vu de la complexité des calculs dans les systèmes multimatériaux.

### I.2.3. Evolution de $G_c$ avec la mixité modale



a. résine époxyde/verre [8]



b. composite à matrice polymère/résine époxyde [9]

**Figure I.11** : évolution de  $G_c$  en fonction de  $\psi$  pour deux cas d'interface

Différents auteurs [8-11] ont observé une augmentation de l'adhérence d'une interface avec l'évolution de la mixité modale vers des modes de cisaillement (figure I.11.a). Physiquement, cette évolution se conçoit aisément, puisque, en fonction de la répartition des contraintes en tête de fissure, les phénomènes dissipatifs responsables de l'adhérence évoluent ou n'interviennent pas dans les mêmes proportions. En ce qui concerne la modélisation de cette évolution, cela est plus complexe car *a priori* cette évolution n'est pas la même d'un système à l'autre. Cependant, certains auteurs ont tenté d'écrire des lois d'évolution universelles, soit à partir des équations de la mécanique des milieux continus telles que développées en début de ce chapitre, soit par des lois phénoménologiques.

Ainsi, O'Dowd et al. [11] proposent un critère de rupture sensible à la mixité modale issu de la description des champs singuliers et qui conduit à l'expression suivante

$$G_c = \frac{1-\beta^2}{E^*} (K_{Ic}^2 + \lambda K_{IIc}^2) = \frac{G_{Ic}}{\cos^2 \psi^* + \lambda \sin^2 \psi^*} = \frac{G_{Ic}}{1 + (\lambda - 1) \sin^2 \psi^*} \quad (I.24)$$

où  $G_{Ic} = \frac{1-\beta^2}{E^*} K_{Ic}^2$  est l'énergie de rupture en mode I pur.  $\lambda$  est un paramètre caractéristique

de l'influence du mode II :  $\lambda$  varie de 0, cas où seul  $K_{Ic}$  intervient dans le critère, à  $\lambda = 1$  correspondant au cas où  $K_{IIc}$  intervient de façon égale à  $K_{Ic}$  dans le critère.

Des modèles phénoménologiques ont également été proposés afin de mieux décrire la forme de l'évolution de  $G_c$  en fonction de la mixité modale telle que observée expérimentalement.

On en trouve essentiellement deux, qui font intervenir de même  $G_{Ic}$  et  $\lambda$  [2] :

$$G_c = G_{Ic} \left[ 1 + \tan^2 \left( (1 - \lambda) \psi^* \right) \right] \quad (I.25)$$

et

$$G_c = G_{lc} [1 + (1 - \lambda) \tan^2(\psi^*)] \quad (\text{I.26})$$

On note que ces trois lois sont toutes symétriques par rapport à  $\psi^* = 0$ , ce qui n'est pas évident d'un point de vue physique et n'est effectivement pas toujours observé expérimentalement. Cependant, la dépendance de  $\psi^*$  avec la distance à laquelle on la calcule peut éventuellement permettre de choisir  $l$  de façon à centrer la courbe  $G_c(\psi^*)$ .

En pratique, la sensibilité de l'adhérence d'une interface varie d'un système à l'autre : certains systèmes y seront très sensibles, et d'autres pratiquement pas (figure I.11). Dans tous les cas, il est important de vérifier que le chemin de fissuration est interfacial quelle que soit la mixité des modes. En effet, la contribution du mode en cisaillement peut amener la fissure à bifurquer vers l'un des matériaux qui l'entoure et devenir cohésive : la variation d'énergie de rupture alors observée est due au changement du milieu de propagation et non à une modification des phénomènes dissipatifs propres à l'interface.

### I.3. Plasticité

Les approches présentées jusqu'ici se placent dans le cadre de la mécanique de la rupture en élasticité linéaire. Que ce soit dans la description des champs singuliers en pointe de fissure ou dans les calculs d'énergie de rupture, on ne tient pas compte de la présence de plasticité. Or il existe une zone plastique en pointe de fissure, la taille de cette zone étant plus ou moins grande en fonction des propriétés du matériau et du taux de chargement. Dans le cas particulier d'une fissure à l'interface entre deux matériaux la taille de cette zone plastique est contrôlée par le matériau ayant la limite d'élasticité la plus faible [5].

Dans l'hypothèse où la zone plastique en pointe de fissure est petite devant les dimensions caractéristiques de l'échantillon et devant le rayon de  $K$ -dominance, on parle de "plasticité confinée" [6]. Dans ce cas le champ singulier élastique donne encore une bonne approximation du champ de contrainte à l'approche de la pointe de fissure. Par contre, même dans ce cas, l'énergie dissipée plastiquement doit être prise en compte car elle contribue de façon non-négligeable à la résistance à la rupture. Il est ainsi proposé une simple extension du critère de Griffith par ajout d'un terme de dissipation plastique (modèle d'Irwin-Orowan)

$$G_c = 2\gamma_s + E_p \quad (\text{I.27})$$

où  $E_p$  est l'énergie dissipée plastiquement.

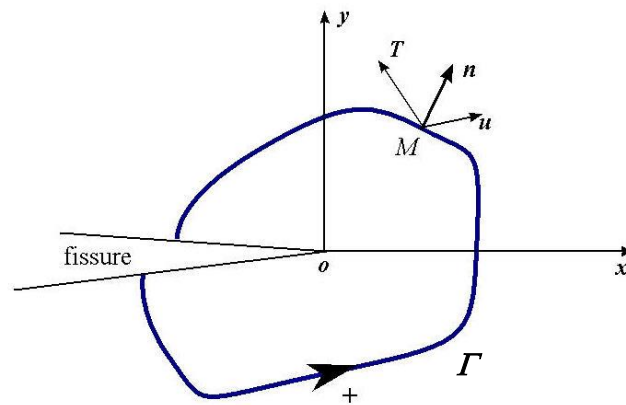
A ce stade il est intéressant d'introduire l'intégrale de contour  $J$ . En effet, cette intégrale introduite par Rice [12] représente le taux de libération d'énergie correspondant à une avancée infinitésimale d'une fissure. L'intégrale  $J$  peut donc représenter un critère de rupture. En assimilant la plasticité à de l'élasticité non-linéaire, on peut exprimer le champ de contrainte en fonction d'un potentiel "élastique" tel que

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (\text{I.28})$$

On considère alors une avancée virtuelle d'une fissure dans son plan et sous des conditions de chargement planes. L'énergie "élastique" restituée par cette avancée peut alors s'exprimer par l'intégrale

$$J = \int \left( W dy - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} ds \right) \quad (\text{I.29})$$

où  $\mathbf{T}$  est le vecteur contrainte en un point  $M$  du contour  $\Gamma$  avec la normale tournée vers l'extérieur et  $\mathbf{u}$  le vecteur déplacement en ce point. Une propriété remarquable de cette intégrale est qu'elle est indépendante du contour ( $\Gamma$ ) choisi. Dans le cas de plasticité confinée, on peut ainsi calculer  $J$  suivant un contour proche du rayon de  $K$ -dominance là où le champ de contrainte est décrit par la singularité ou inversement le long d'un contour très éloigné de la pointe de fissure faisant alors intervenir les conditions aux limites du problème.



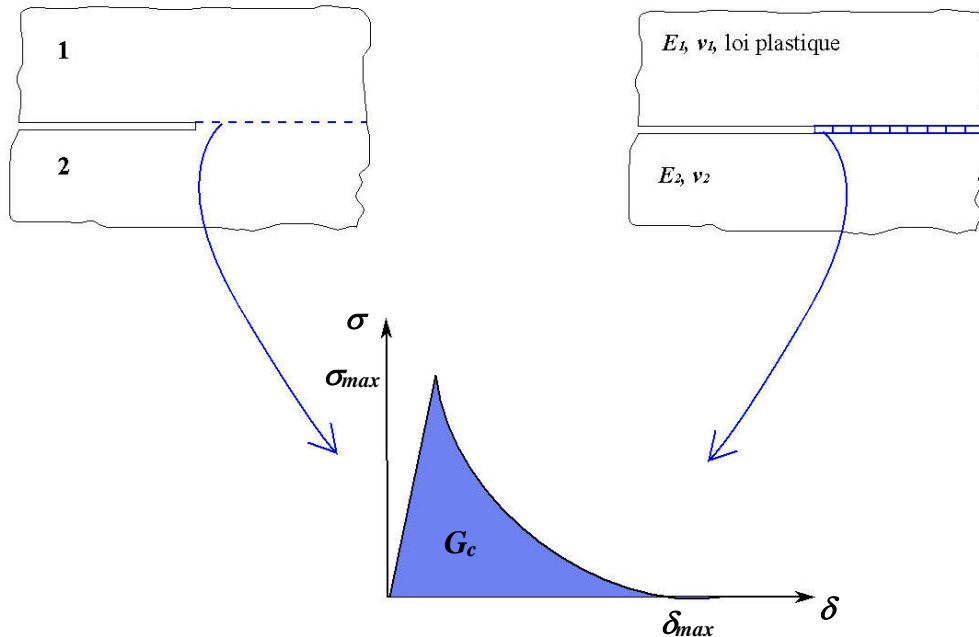
**Figure I.12** : conventions adoptées pour définir l'intégrale de contour  $J$

Notamment, dans l'hypothèse de plasticité confinée, le calcul de l'intégrale  $J$  montre que celle-ci est égale au taux de restitution d'énergie.

Cependant, lorsque la taille de la zone plastique devient non négligeable et que la plasticité est étendue, la signification énergétique de cette intégrale  $J$  est limitée. L'énergie dissipée plastiquement est alors importante et, dans le cas d'une fissure interfaciale, si l'on veut réellement caractériser l'énergie d'adhérence il faut réussir à décomposer la dissipation totale d'énergie. Pour cela différentes solutions sont utilisées. Il est parfois possible de soustraire simplement l'énergie plastique : soit en décrivant le comportement plastique des matériaux par une loi simple (plasticité parfaite, loi puissance) et reprendre alors des calculs analytiques (flexion de plaque) ; soit en soustrayant l'énergie plastique par voie graphique sur la courbe de charge. Mais ce type d'approche n'est pas toujours applicable et l'on fait alors appel à une modélisation numérique par méthode aux éléments finis. Notamment, les modèles de zone cohésive, développés pour l'étude de la rupture, sont bien adaptés à l'étude de fissure interfaciale.

Dans le cas de ruptures interfaciales, le principe des modèles de zone cohésive est de décrire le comportement de l'interface par une loi locale de séparation alors que les matériaux homogènes autour sont décrits par des lois élasto-plastiques de la mécanique des milieux continus. Il existe différentes lois de séparation, couplant ou non les modes d'ouverture de la fissure. La plus simple est la loi de traction-séparation en mode I (figure I.13) qui est caractérisée par deux paramètres : la contrainte maximale  $\sigma_{max}$  qui caractérise l'amorçage de

l'endommagement dans l'élément et  $\delta_{max}$  l'ouverture maximale à partir de laquelle la rupture de l'élément est considérée comme totale. Notons alors que l'aire sous cette courbe contrainte-ouverture correspond à une énergie de rupture. L'allure de la courbe contrainte-ouverture peut prendre différentes formes en fonction du comportement local et cela peut permettre de relier ainsi le comportement macroscopique de propagation d'une fissure à des paramètres caractérisant l'interface.



**Figure I.13** : loi de traction-séparation (ouverture d'une fissure en mode I)

Ce type d'approche est largement utilisé dans l'étude de propagation de fissures à l'interface entre deux matériaux [7-21] car dans ce cas le chemin de fissuration est bien défini et connu *a priori* (l'interface!). Deux façons de procéder sont possibles : soit la zone cohésive correspond à une couche de faible épaisseur entre deux matériaux (joint de colle, zone réactionnelle/interphase), soit elle décrit directement le comportement de l'interface. L'introduction de modèles de zone cohésive a ainsi permis d'analyser le rôle de la plasticité dans la tenue mécanique des interfaces entre autres [18,19] et par là d'établir son rôle dans la variation de l'énergie d'adhérence avec la mixité modale [20,21].

#### **I.4. Conclusion**

Dans ce premier chapitre les outils de la mécanique de la rupture transposés au cas particulier de la rupture interfaciale ont été présentés : à la problématique de la singularité créée par la pointe de fissure s'ajoute une différence de propriétés de part et d'autre du plan de propagation de la fissure. La description des champs singuliers se complexifie un peu car mode I et mode II d'ouverture se superposent. Une description similaire des champs aux abords d'une singularité géométrique quelconque coïncidente avec une interface peut également permettre de considérer l'amorçage d'une telle fissure [22,23]. Ce critère de rupture s'appuie sur le facteur de contraintes généralisé  $K$  : si ce facteur atteint une valeur critique  $K_c$ , une fissure

s'amorce au niveau de la singularité. Ce critère est appelé généralisé car il inclut critère en énergie et critère en contrainte : en effet,  $K_c$  dépend de l'énergie d'adhérence  $G_c$  et d'une contrainte critique  $\sigma_c$  caractéristique de l'interface. Ceci rejoint la description de l'interface par une loi de séparation telle que utilisée dans les modèles de zone cohésive : ces lois sont décrites par deux paramètres qui peuvent être la contrainte maximale à laquelle l'endommagement s'amorce et l'énergie de rupture nécessaire à la séparation totale de l'élément.

Si l'on ne considère que l'aspect propagation d'une fissure le long d'une interface, la façon la plus simple d'aborder ce problème est de se placer dans le cas d'une rupture fragile car alors un critère en énergie est suffisant. Une telle approche peut être satisfaisante pour décrire de façon globale le comportement à rupture d'une interface. L'énergie d'adhérence renferme alors différents phénomènes : plasticité, porosité... entraînant en apparence son évolution en fonction de la mixité modale. Cependant, même avec une description locale de la propagation d'une fissure à une interface il paraît difficile de pouvoir décomposer tous les phénomènes intervenant et de les modéliser, ou du moins de leur attribuer une énergie critique contribuant à la résistance de l'interface. On peut tout de même dissocier les contributions les plus importantes en fonction du système considéré.



## Références

- [1] Dundurs J., J. Applied Mech. 32 400- (1965)
- [2] Hutchinson J.W., Suo Z., Advances in Applied Mech. 29 63-191 (1992)
- [3] Rice J.R., J. Applied Mech. 55 98-103 (1988)
- [4] Leguillon D., Bein S., Dupeux M., Frelat J., Revue Européenne des Eléments Finis 9 263-276 (2000)
- [5] Shih C.F., Mater. Sci. Eng. A143 77-90 (1991)
- [6] François D., Pineau A., Zaoui A., Comportement mécanique des matériaux : viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, Editions Hermès, Paris, 1993 (p. 330 Griffith ; p. 345 plasticité)
- [7] Malyshev B.M., Salganik R.L., Int. J. Fract. Mech. 5 114-128 (1965)
- [8] Liechti K.M., Chai Y.S., J. Applied Mech. 59 295-304 (1992)
- [9] Swadener J.G., Liechti K.M., Liang Y.-M., Int. J. Fract. 114 113-132 (2002)
- [10] Wang J.S., Suo Z., Acta Metall. 38 1279-1290 (1990)
- [11] O'Dowd N.P., Stout M.G., Shih C.F., Phil. Mag. A 66(6) 1037-1064 (1992)
- [12] Rice J.R., J. Applied Mech. 35 379-386 (1968)
- [13] Needleman A., J. Mech. Phys. Solids, 38(3) 289-324 (1990)
- [14] Tvergaard V., Hutchinson J.W., Phil. Mag. A 70(4) 641-656 (1994)
- [15] Elices M., Guinea G.V., Gomez J., Planas J., Eng. Fract. Mech. 69 137-163 (2002)
- [16] Jagota A., Bennison S.J., Smith C.A., Int. J. Fract. 104 105-130 (2000)
- [17] Valoroso N, Champaney L. , Eng. Fract. Mechanics 73(18) 2774-801 (2006)
- [18] Wei Y., Hutchinson J.W., Int. J. Fract. 93 315-333 (1998)
- [19] Shirani A., Liechti K.M., Int. J. Fract. 93 281-314 (1998)
- [20] Tvergaard V., Hutchinson J.W., J. Mech. Phys. Solids 41(6) 1119-1135 (1993)
- [21] Tvergaard V., J. Mech. Phys. Solids 49 2689-2703 (2001)
- [22] Leguillon D., European J. Mech. A 21 61-72 (2002)
- [23] Leguillon D., Laurencin J., Dupeux M., European J. Mech. A 22 509-524 (2003)

## Chapitre II : Mesure de l'adhérence

Dans le chapitre I nous avons vu quelles grandeurs pouvaient définir l'adhérence d'une interface et pour l'instant la voie que j'ai choisie est celle d'une approche énergétique : énergie d'adhérence. Cependant la mesure expérimentale de cette grandeur n'est pas aisée. Elle suppose d'être capable de faire propager de façon stable une fissure dans l'interface que l'on veut étudier et en limitant les déformations plastiques voire la rupture des matériaux de part et d'autre de l'interface. Ainsi, chaque système d'étude nécessite pratiquement le développement ou du moins une adaptation spécifique d'un essai de rupture tenant compte des dimensions du système, et des propriétés des matériaux constituant le système afin d'éviter leur entrée en plasticité ou leur rupture au détriment d'une rupture interfaciale. Ces problèmes peuvent être évités par un dimensionnement adéquat des échantillons mais qui suppose de connaître a priori le niveau d'adhérence à mesurer ! Plus ce niveau est élevé et plus il devient difficile de réussir une mesure rigoureuse.... On note que certains essais se distinguent car pour un grand nombre de systèmes ils conduisent à une propagation stable et offrent des configurations pouvant s'adapter à diverses géométries : flexion 4-points, clivage ou DCB, et pour les couches minces essai de gonflement-décollement (blister test).

Enfin, il faut tenir compte d'une éventuelle évolution de l'énergie d'adhérence avec la mixité modale générée par l'essai au niveau de la fissure interfaciale. Deux stratégies possibles face à cet aspect : soit on veut caractériser la tenue de l'interface dans une application spécifique et l'on choisit alors de la tester à l'aide d'un essai générant une mixité modale similaire à celle de l'application ; soit on veut caractériser l'interface de façon absolue et il faut la tester sous différentes mixités modales. La variation des sollicitations peut être obtenue en effectuant différents essais générant des mixités diverses, cependant la variation de géométrie des échantillons peut être problématique, c'est pourquoi on peut préférer utiliser un seul type d'essai avec une configuration variable : essai DCB modifié, flexion 4-points dissymétrique.

Dans ce chapitre, je décrirai tout d'abord les essais les plus utilisés, ou du moins ceux qui me semblent les plus pertinents pour mesurer l'énergie d'adhérence d'une interface. Ces essais sont basés sur la mécanique de la rupture et supposent la propagation d'une fissure dans l'interface à étudier tout en évitant la rupture cohésive dans un matériau de l'échantillon ou adhésive dans une autre interface, notamment quand l'énergie d'adhérence que l'on veut mesurer s'avère élevée par rapport aux énergies de rupture des matériaux ou des autres interfaces. Ceci nécessite parfois une préparation laborieuse et délicate des échantillons. C'est pourquoi il est intéressant d'explorer les méthodes de mesure non-destructives. Les méthodes acoustiques par exemple utilisent les relations entre propagation d'ondes acoustiques ultrasonores et propriétés des matériaux pour détecter des défauts ou mesurer des propriétés élastiques sans détériorer ceux-ci. Nous verrons quels sont les potentiels de ce type de technique quant à l'évaluation de l'adhérence des interfaces.

### II.1. Quelques méthodes de mesure de l'adhérence

Dans ce paragraphe des essais mécaniques sont décrits permettant de mesurer l'énergie d'adhérence soit entre deux matériaux « massifs », soit entre un film et son substrat. L'essai

de gonflement-décollement est plutôt dédié à l'étude des couches minces, alors que flexion 4-points et clivage bien que *a priori* développés pour des applications faisant intervenir des matériaux plus massifs (collage entre deux plaques, revêtement épais...) peuvent être également utilisés pour l'étude des couches minces moyennant l'ajout d'un « raidisseur », c'est-à-dire le plus souvent via le collage d'une lame équivalente au substrat afin de conserver une certaine symétrie.

### II.1.1. Clivage

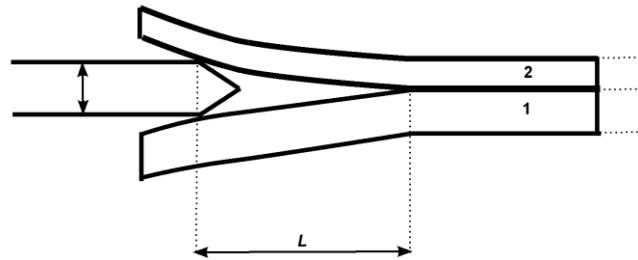


Figure II.1 : essai de clivage

Comme nous l'avons vu au chapitre I (p.11) cet essai conduit à une propagation stable de la fissure. En effet, il consiste en l'insertion d'un coin d'une épaisseur donnée à l'interface entre deux matériaux. Une fois la fissure développée elle atteint une longueur stable : ainsi, même si l'on poursuit l'insertion du coin dans l'interface la distance  $L$  entre le fond de fissure et les points d'appui du coin reste égale (figure II.1). Dans le cas d'une déformation purement élastique des matériaux de part et d'autre de l'interface, la théorie des poutres en flexion nous permet de relier directement l'énergie d'adhérence de l'interface à cette distance  $L$  :

$$G_c = \frac{3}{8} \left( \frac{\bar{E}_1 h_1^3 \cdot \bar{E}_2 h_2^3}{\bar{E}_1 h_1^3 + \bar{E}_2 h_2^3} \right) \frac{\delta^2}{L^4} \quad (\text{II.1})$$

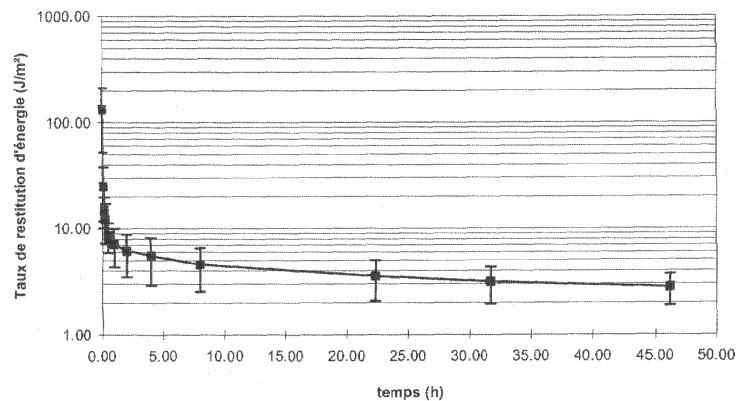
avec  $\bar{E} = E$  dans l'hypothèse de contraintes planes et  $\bar{E} = \frac{E}{1-\nu^2}$  dans l'hypothèse de déformations planes. Et dans le cas où les matériaux de part et d'autre de l'interface sont égaux ( $E_1 = E_2 = E$  ;  $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ ) et de même épaisseur ( $h_1 = h_2 = h$ ) cette expression se réduit à [1]

$$G_c = \frac{3}{16} \bar{E} h^3 \frac{\delta^2}{L^4} \quad (\text{II.2})$$

Il est à noter qu'un développement analytique plus précis a également été proposé en introduisant une fondation élastique [1,2] mais nous ne le présentons pas ici.

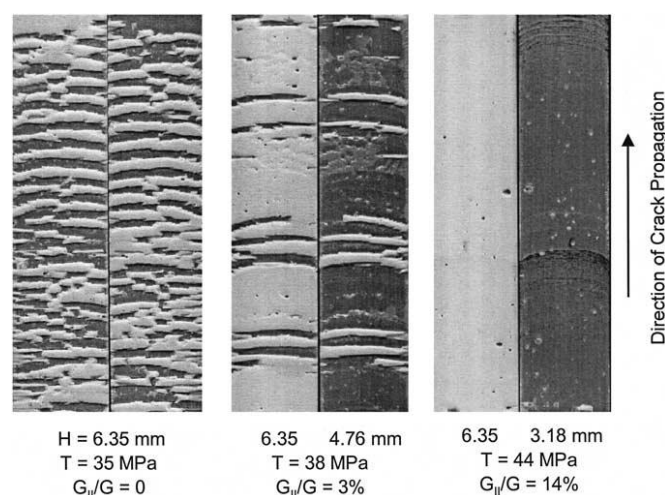
Cet essai a été largement utilisé pour étudier les adhésifs et leur vieillissement sous le nom d'essai de clivage Boeing [3-7]. Un coin est inséré entre deux plaques identiques collées ensemble par une résine époxyde par exemple. Une fois obtenue une fissure suffisamment développée de longueur  $L_o$  l'évolution de celle-ci est suivie sous différentes conditions de température et d'humidité. L'augmentation de la distance  $L$  rend compte d'une perte

d'adhérence au cours de ces traitements du fait de la dégradation du joint par l'environnement (figure II.2).



**Figure II.2** : diminution de  $G_c$  avec le temps de vieillissement dans le cas d'un collage acier/résine époxyde/acier ( $50^{\circ}\text{C}$  et 60%HR) [7]

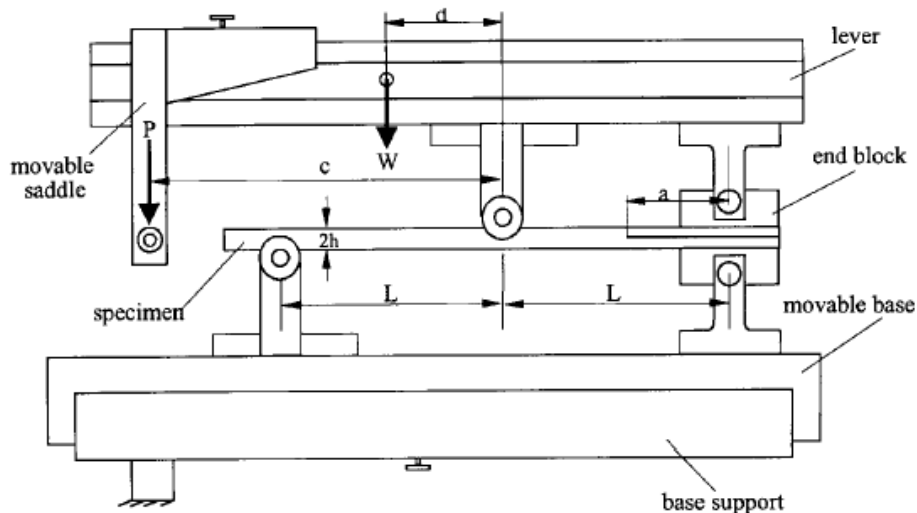
A présent cet essai est étendu à l'étude de toutes sortes de systèmes : un coin est introduit jusqu'à obtention d'une fissure bien développée et stable [8-10]. Le point délicat résidant dans la mesure de la longueur  $L$  qui doit être connue de façon précise au vu de son influence sur le calcul de l'énergie d'adhérence (cf. équation II.1). La méthode la plus simple est l'observation du chant de l'échantillon par microscopie. Cependant, même si cette méthode est la plus utilisée, elle présente certains inconvénients : la détection du fond de fissure n'est pas toujours facile car il est très fin, difficilement détectable. De plus, suivant la géométrie de l'échantillon et le niveau d'adhérence, le front de fissure n'est pas rectiligne mais courbe (fig. II.3) et la mesure sur le chant conduit à une sous-estimation de la distance  $L$ . C'est pourquoi d'autres méthodes tendent à être développées pour la mesure de  $L$ .



**Figure II.3** : exemple de fronts de fissure courbes dans le cas d'un essai par clivage sur un joint adhésif [11]. Les traces laissées par les interruptions de propagation de la fissure ou ses déviations mettent en évidence la courbure du front de fissure.

Dans le cas d'études sur le collage moléculaire de plaques de silicium par exemple, la fissure peut être visualisée dans son plan en utilisant la transparence du silicium à la lumière infra-rouge [9]. Dans le cas où les matériaux ne présentent pas de propriété de transparence, une autre méthode a été développée, basée sur la théorie des poutres en flexion [10]. Cette méthode « indirecte » consiste à mesurer le profil de flexion des matériaux (poutres ou plaques) de part et d'autre de la fissure, qui sous l'effet du coin et de leur libération par la propagation de la fissure se fléchissent : la longueur  $L$  est obtenue par régression linéaire entre courbure mesurée et courbure calculée par la théorie des poutres en flexion, voire calculée par méthode numérique aux éléments finis.

Généralement, cet essai est conduit sur des échantillons symétriques (même matériau et même épaisseur de part et d'autre de l'interface) mais il peut être intéressant d'utiliser une dissymétrie afin de contraindre la fissure à se propager dans une interface plutôt qu'une autre dans l'étude de multicouches par exemple. En effet, la dissymétrie macroscopique de rigidité va modifier le champ de contrainte en tête de fissure et permettre ainsi de tenter une déviation de la fissure comme l'ont montré Chen et al. (figure II.3) [11].



**Figure II.4** : essai DCB à chargement mixte [12]. La mixité modale dépend des chargements  $P$  et  $W$  et des distances  $c$  et  $d$ .

Si l'essai de clivage par insertion d'un coin est facile à mettre en œuvre, il ne permet d'atteindre qu'une seule mixité modale, proche de la traction pure. L'essai DCB dont la configuration est proche de celle du clivage au coin, peut par contre permettre de balayer des mixités modales de  $0$  à  $90^\circ$  sous une forme modifiée appelé DCB à chargement mixte (figure II.4) [12-14]. L'avantage est alors de tester une interface sous diverses mixités modales sans modification de la géométrie d'échantillon.

### II.1.2. Flexion 4-points

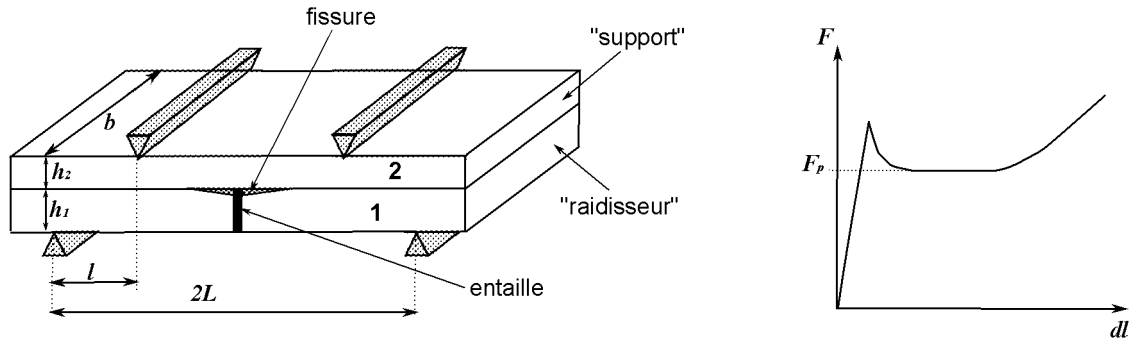


Figure II.5 : essai de flexion 4-points modifié, principe et courbe de charge

Dans le cas de la mesure d'énergie d'adhérence cette méthode est appelée flexion 4-points modifiée [15-18] puisque la flexion 4-points est déjà utilisée en mécanique de la rupture notamment. La flexion 4-points modifiée donc fait appel à une géométrie d'échantillon telle que présentée sur la figure II.5 : l'échantillon est constitué d'un « support » assemblé avec un « raidisseur » comportant une entaille en son milieu qui débouche au niveau de l'interface. Lors de la mise en flexion de l'échantillon une fissure s'amorce à partir de l'entaille et se propage à l'interface entre les deux matériaux constituant le « support » et le « raidisseur ». Cette méthode peut s'appliquer aux revêtements épais, le revêtement jouant le rôle de raidisseur, ou aux couches minces, dans ce cas le collage d'un « raidisseur » est nécessaire. Un raidisseur de même épaisseur et de même matière que le substrat est souvent choisi afin de conserver une symétrie dans l'essai mais cela n'est pas indispensable, notamment si l'on a besoin d'une plus grande rigidité pour faciliter la fissuration. Ici encore, dans le cas d'un déplacement faible induisant des déformations purement élastiques des matériaux, la théorie de la flexion des poutres permet d'analyser l'essai. La fissure se propage de façon stable à force constante  $F_p$  et l'énergie d'adhérence est directement reliée à cette force par l'expression [15] :

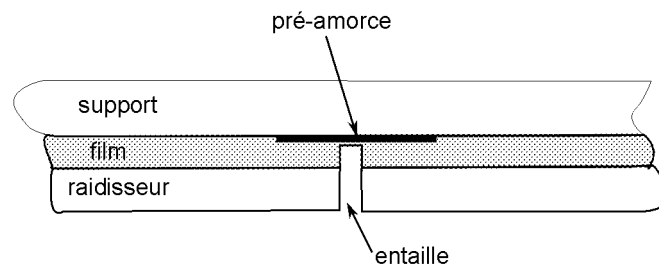
$$G_c = \frac{3F_p^2 l^2}{2\bar{E}_2 h^3 b^2} \left[ \frac{1}{\left(\frac{h_2}{h}\right)^3} - \frac{\eta}{\left(\frac{h_1}{h}\right)^3 + \eta \left(\frac{h_2}{h}\right)^3} + \frac{3\eta h_1 h_2}{h^2 \left(\frac{h_1}{h} + \eta \frac{h_2}{h}\right)} \right] \quad (\text{II.3})$$

où  $h = h_1 + h_2$  et  $\eta = \frac{\bar{E}_2}{E_1}$ . Cette expression se simplifie lorsque les deux matériaux « support » et « raidisseur » sont égaux et de même épaisseur

$$G_c = \frac{15 F_p^2 l^2}{21 \bar{E} h^3 b^2} \quad (\text{II.4})$$

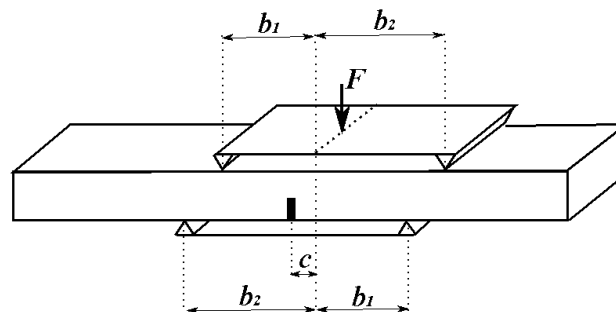
Cependant, dans certains systèmes ce plateau de force n'est pas observé même s'il y a fissuration [19], au mieux une inflexion est visible sur la courbe de charge. Ce phénomène est

lié à un problème d'amorçage. L'amorçage de la fissure est plus difficile que sa propagation, un surplus d'énergie est stocké dans l'échantillon avant que la fissure n'apparaisse. Après amorçage, cet excédent d'énergie est libéré brutalement par la propagation de la fissure. On observe parfois un pic avant le plateau de force rendant compte de ce phénomène (figure II.5). Si l'énergie d'adhérence de l'interface est faible, l'excédent d'énergie suffit à faire propager brutalement la fissure jusqu'aux appuis intérieurs et aucun plateau de force n'est visible sur la courbe de charge. Pour palier à ce problème, une pré-amorce de la fissure à l'interface peut être ménagée, lorsque cela est possible techniquement. Ainsi avant l'assemblage des matériaux ou avant le dépôt du revêtement un polluant peut être déposé au milieu du support, en vis-à-vis de la future entaille dans le raidisseur (fig. II.6). Une telle préparation a montré ses preuves lors d'une étude sur des barrières thermiques pour l'aéronautique [18] (cf. chapitre IV).



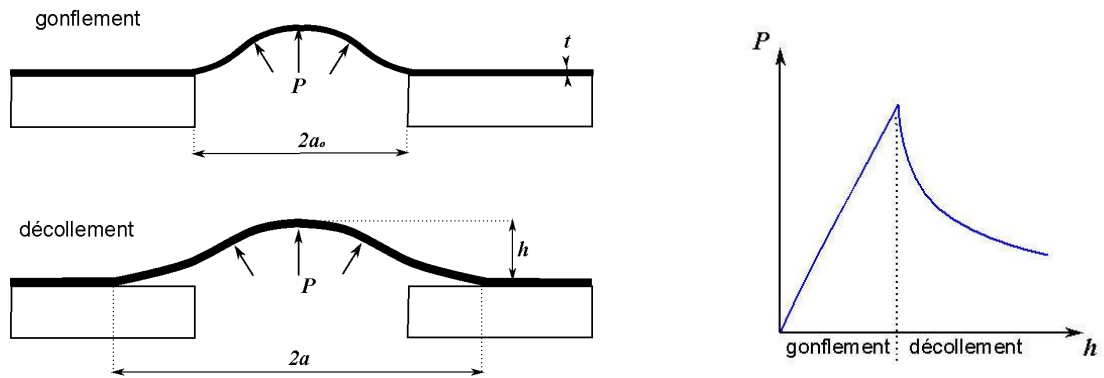
**Figure II.6** : pré-amorce à l'interface pour la flexion 4-points

Comme dans le cas du clivage, on peut essayer de jouer sur la rigidité relative du support et du raidisseur pour tenter de dévier une fissure dans un multicouche. On peut également rompre la symétrie des appuis pour faire varier la mixité modale (fig. II.7). Cette configuration a déjà été utilisée pour tester des matériaux homogènes [20,21] mais elle peut également être utilisée pour tester des interfaces [20]. Cette configuration est concurrencée par l'utilisation de l'essai DCB à chargement mixte (fig. II.4) appelé en anglais « mixed mode bending test » !



**Figure II.7** : flexion 4-points dissymétrique [21]

### II.1.3. Essai de gonflement-décollement



**Figure II.8** : essai de gonflement-décollement (blister test)

L'essai de gonflement-décollement, ou blister test, est applicable à un revêtement sur substrat. Un fluide incompressible est injecté sur la face arrière du revêtement, au travers d'un orifice ménagé dans le substrat (fig. II.8). La déflexion résultante au centre de la membrane est mesurée optiquement (interférométrie, stéréographie... [22,23]) Dans un premier temps, le film se gonfle : la hauteur de la cloque est une fonction croissante du volume de fluide injecté et de la pression. Au-delà d'une pression critique, le film se détache du substrat. Lors de cette phase de décollement, le volume de la cloque augmente rapidement provoquant une diminution de la pression (fig. II.8). L'analyse de la courbe pression-hauteur de la cloque permet d'évaluer les propriétés mécaniques du revêtement (gonflement), ainsi que de calculer l'énergie d'adhérence film-substrat (décollement).

Pour la partie gonflement, lorsque la membrane est non flambée et isotrope mécaniquement, la relation entre la pression  $P$  et la déflexion  $h$  de la membrane comprend trois termes : un terme lié à la présence de contrainte résiduelle dans le film ( $\sigma_o$ ), un terme du à la rigidité à la traction du film (terme en  $h^3$ ) et un terme de rigidité à la flexion (terme en  $h$ ) [22,24-29]

$$p = C_1 \sigma_o \frac{t}{a^2} h + C_2 \frac{E}{1-\nu} \frac{t}{a^4} h^3 + C_3 \frac{E}{1-\nu^2} \frac{t^3}{a^4} h \quad (\text{II.6})$$

Suivant les hypothèses formulées et le coefficient de Poisson du film différentes valeurs sont obtenues pour les constantes  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  (tableau II.1). La partie gonflement peut donc permettre de déterminer le module de Young de la membrane ainsi que sa contrainte résiduelle.



$C_1$	$C_2$	$C_3$	référence
4	$\frac{8}{3(1-\nu)}$	0	Calotte sphérique
4	$\frac{7-\nu}{3(1-\nu)}$	0	[28]
4	$\frac{8}{3(1-\nu)}(1.015-0.247\nu)$	$\frac{16}{3(1-\nu^2)}$	[25]
4	3.56	5.68	[27]
$\frac{0.552(2.755+\nu-2.755\nu^2-\nu^3)}{(1-\nu^2)}$	$\frac{0.552(4.114+2.329\nu-1.529\nu^2)}{(1-\nu^2)}$	$\frac{5.333}{(1-\nu^2)}$	[29]

**Tableau II.1** : expressions des constantes  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  pour une membrane circulaire

En ce qui concerne le décollement, l'expression générale décrivant la chute de pression est obtenue à partir d'un bilan énergétique entre l'énergie apportée au système par le fluide sous pression et l'énergie consommée d'une part par la déformation de la membrane et d'autre part par la propagation de la fissure interfaciale. Dans le cas d'un comportement élastique de la membrane on arrive finalement à une équation hyperbolique [25,30]

$$Cph = G_c \quad (\text{II.7})$$

où  $G_c$  est l'énergie d'adhérence du film sur le substrat. La constante  $C$  varie également en fonction des hypothèses formulées et des propriétés du film : en l'absence de contrainte résiduelle,

$$\text{- si la rigidité à la traction est négligée } (C_2 = 0 \text{ dans II.6}) \quad C = \frac{9\kappa_\nu}{4\pi} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{- si la rigidité à la flexion est négligée } (C_3 = 0 \text{ dans II.6}) \quad C = \frac{5\kappa_\nu}{4\pi} \quad (\text{II.9})$$

$$\text{et inversement, si la contrainte résiduelle est dominante} \quad C = \frac{\kappa_\nu}{\pi} \quad (\text{II.10})$$

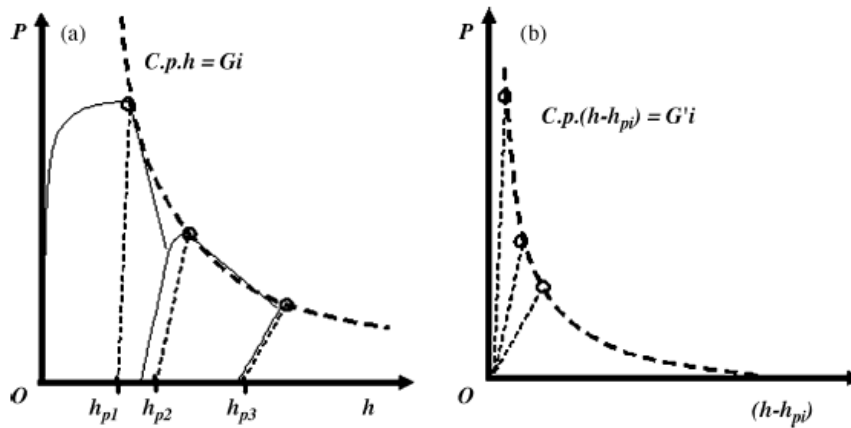
où  $\kappa_\nu$  est un paramètre adimensionnel dont la valeur varie en fonction des conditions de déformation de la membrane (tableau II.2).

Le contrôle de l'essai par injection de volume de fluide conduit à une propagation stable de la fissure à condition que le dispositif d'injection et le fluide (liquide peu compressible) soient suffisamment rigides pour n'emmagasinier qu'une quantité négligeable d'énergie élastique.

Calotte sphérique	$\kappa_v = \frac{\pi}{2}$
Contraintes résiduelles dominantes	$\kappa_v = \frac{\pi}{2}$
Rigidité à la traction dominante ( $C_1 = C_3 = 0$ )	$\kappa_v = 1.66 - 0.075\nu$
Autres cas	Calculs MEF

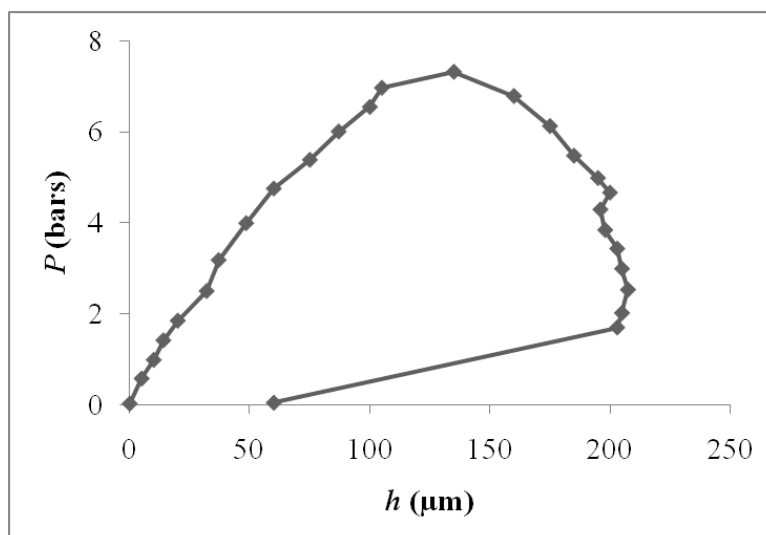
**Tableau II.2** : valeurs de  $\kappa_v$  en fonction des hypothèses de déformation d'une membrane circulaire [25]

Par rapport aux essais de clivage ou de flexion précédemment décrits, l'essai de gonflement-décollement est mieux adapté à l'étude des films sur substrat, évitant le recours au collage d'un raidisseur. Cependant, la préparation des échantillons est un point limitant de cet essai. En effet, il faut être capable de réaliser des membranes auto-portantes sans modification de l'interface. De plus, le film ne doit pas rompre avant le décollement, malgré une forte flexion sur le pourtour de la membrane lorsque la déflexion devient importante et une forte traction au centre. Dans le cas de matériau ductile, on peut observer une déformation plastique de la membrane. Une correction de l'énergie dissipée par la déformation plastique a été proposée [31] consistant tout simplement à soustraire cette énergie, ce qui revient à soustraire la hauteur de cloque rémanente  $h_p$  après décharge à la hauteur totale de cloque mesurée (fig. II.9).



**Figure II.9** : correction de la plasticité proposée par [31]

En revanche, dans le cas de déformation de type visqueuse de la membrane (visco-élasticité), il semble que la rigidité du dispositif prend une importance non-négligeable. L'énergie emmagasinée dans le dispositif est progressivement restituée à la membrane et participe à sa déformation. L'équation hyperbolique (II.7) n'est plus utilisable pour l'interprétation des courbes pression-hauteur du fait de la compétition entre les deux phénomènes dissipatifs, fissure et viscosité (fig. II.10). Des développements théoriques sont en cours sur ces aspects mais n'ont pas encore donné lieu à une nouvelle expression pour le calcul de l'énergie d'adhérence à partir de la courbe de charge pression-hauteur de cloque.



**Figure II.10** : courbe  $p(h)$  pour une membrane visco-élastique (film polymère)

Enfin, pour conclure sur cet essai de gonflement-décollement, on peut envisager son utilisation pour l'étude du vieillissement des interfaces film-substrat, par une méthode similaire à celle du clivage pour les adhésifs. Une fissure est amorcée puis, sans variation du volume injecté, l'évolution de la cloque est suivie sous différentes conditions de température ou en injectant un fluide agressif pour le système. Une telle méthode peut être appliquée pour l'étude de revêtements protecteurs tels les peintures par exemple et évaluer la durée de protection en cas de rayures du revêtement.

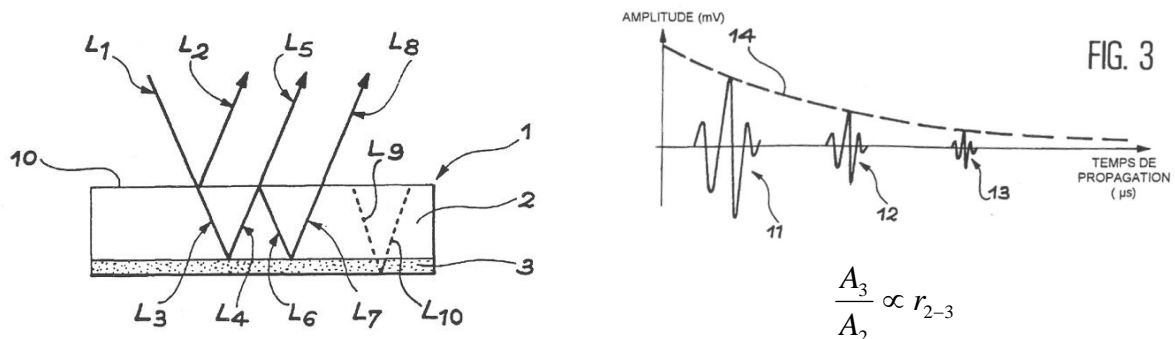
Pour finir sur cet essai blister, une variante à l'essai "pressurisé" est l'essai "par poinçon" ou "blister ponctuel" [30,32,33] dans lequel le film n'est plus poussé par un fluide sous pression mais par une bille au bout d'un poinçon (voir chapitre III, figure III.11 p.49).

#### **II.1.4. Bilan**

Les essais présentés précédemment conduisent généralement à une propagation de fissure stable permettant de faire une mesure de l'énergie d'adhérence dans le cas idéal stationnaire. Cependant, pour arriver à cet objectif, chaque essai nécessite une préparation des échantillons qui peut se montrer parfois très délicate et engendrer des perturbations dans la mesure. Ainsi, obtenir une membrane sur un substrat troué n'est pas toujours facile sans modifier l'état de l'interface aux abords du trou, que celui-ci soit réalisé avant ou après dépôt de la couche. Dans le cas de caractérisation d'adhérence de films minces avec les essais de clivage ou de flexion 4-points, se pose le problème du collage d'un raidisseur. Ce collage apporte en effet deux interfaces supplémentaires pouvant être plus faibles que l'interface que l'on veut étudier et donc se décoller préférentiellement. De plus, dans le cas de matériaux poreux, la colle peut pénétrer dans les matériaux et ainsi en modifier le comportement ainsi que l'adhérence aux interfaces. Enfin, les adhésifs sont des matériaux avec une certaine ductilité et peuvent ainsi perturber la mesure de l'énergie d'adhérence par dissipation d'énergie plastique conduisant à une surestimation de celle-ci [34].

## II.2. Vers une caractérisation non-destructive : les méthodes acoustiques

Les méthodes acoustiques sont quotidiennement utilisées sur les matériaux massifs, homogènes ou hétérogènes. Elles servent à suivre les événements intervenant lors d'essais mécaniques en utilisant les ondes acoustiques émises par ces événements. L'émission acoustique permet ainsi d'identifier les instants de formation de défauts tels que cavités et fissures lors d'essai de rupture. Certains travaux ont plus particulièrement portés sur la distinction des événements acoustiques provenant de la décohésion à une interface [35-37]. Reed et Berg [37] plus particulièrement ont couplé des mesures d'émission acoustique avec un essai de traction sur un composite à matrice polymère renforcé par des fibres de carbone. En utilisant une méthode particulière d'analyse des ondes émises par les phénomènes de rupture au cours de l'essai, ils montrent que la rupture cohésive dans les fibres a une signature acoustique différente de celle de la rupture adhésive entre fibres et matrice.



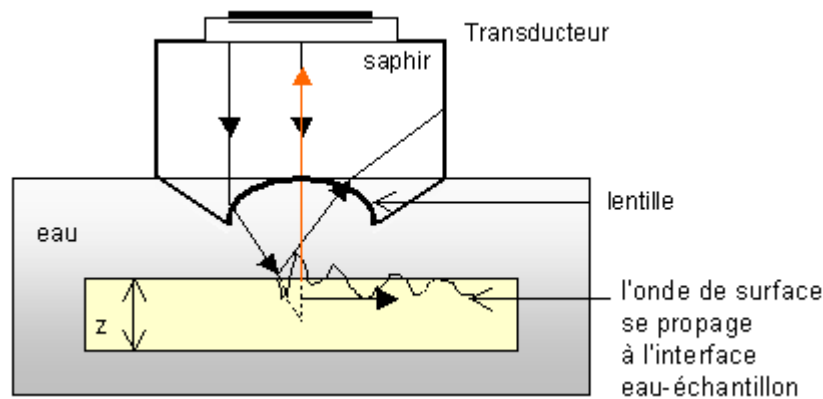
**Figure II.11** : principe de la mesure du coefficient de réflexion utilisé dans le brevet SNECMA moteurs ( $A_i$  : amplitude de l'écho  $i$  ;  $r_{2-3}$  : coefficient de réflexion acoustique à l'interface entre le substrat 2 et le dépôt 3) [38]

Les méthodes acoustiques sont également utilisées pour la caractérisation non-destructive des matériaux afin de sonder par ultrasons des pièces et de détecter d'éventuels défauts (fonderie, soudure...) mais également pour mesurer les propriétés élastiques. En effet, les lois régissant la propagation des ondes acoustiques dans les matériaux dépendent, entre autres propriétés, des constantes élastiques. Le recours de plus en plus grand aux matériaux hétérogènes et aux couches minces notamment a conduit au développement de techniques acoustiques pour la caractérisation de ce type de matériaux aux échelles fines. Ces techniques permettent facilement de détecter des défauts d'adhérence de type décohésion : soit en utilisant les phénomènes de réflexion et de réfraction ; soit en utilisant le changement de modes des ondes propagées dans le cas de couches minces, suivant qu'elles soient soudées ou non à un substrat. Ainsi des méthodes de mesure de coefficient de réflexion par « pulse écho » ont été utilisées pour la caractérisation des interfaces. Notons le dépôt d'un brevet [38] par SNECMA moteurs pour la mesure d'adhérence par analyse des échos successifs obtenus à travers un dépôt type projeté plasma sur un substrat. La mesure est basée sur le fait que le rapport des amplitudes des échos successifs est fonction du coefficient de réflexion à l'interface dépôt/substrat (figure II.11). Cependant, il reste à relier ce coefficient à l'adhérence du dépôt, et donc un calibrage, qui ici est fait à l'aide d'un essai de traction.

Guo et al. [39] proposent une approche similaire mais cette fois ci pour relier le coefficient de réflexion à l'adhérence de l'interface, ils affectent une rigidité  $K$  à l'interface ce qui leur permet d'écrire une relation directe entre  $K$  et le coefficient de réflexion  $R$  :

$$R = \frac{Z_2 - Z_1 + i\varpi(Z_1 Z_2 / K)}{Z_2 + Z_1 - i\varpi(Z_1 Z_2 / K)} \quad (\text{II.11})$$

où  $Z_i$  sont les impédances acoustiques des matériaux de part et d'autre de l'interface. De sorte que si  $K$  tend vers l'infini on retrouve l'expression classique de  $R$ , et si  $K$  égale 0,  $R$  vaut -1, ce qui signifie un déphasage de  $180^\circ$  caractéristique d'une interface décollée (cas où  $Z_1 < Z_2$ ). Afin de valider cette méthode, les auteurs comparent le suivi de dégradation d'une interface cuivre/adhésif à l'aide de mesures de coefficient de réflexion et par un essai de cisaillement. Ils montrent ainsi une bonne corrélation (linéaire) entre les deux types de mesure. Cette méthode est donc intéressante, mais elle ne permet pas une mesure absolue. En effet, la corrélation entre adhérence et coefficient de réflexion dépend du système étudié et demande donc un calibrage préalable également.

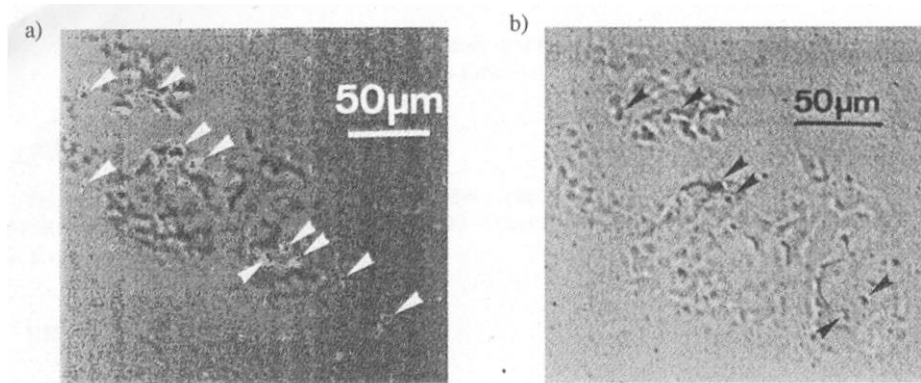


**Figure II.12** : principe d'un microscope acoustique<sup>5</sup>

Une méthode qui semble prometteuse pour la caractérisation des interfaces est la microscopie acoustique. La microscopie acoustique [40-42] consiste à focaliser une onde acoustique ultrasonore (1MHz à 1GHz) sur un échantillon via une lentille sphérique et un fluide de couplage, généralement de l'eau (figure II.12). Cet appareil fonctionne suivant deux modes. Un mode imagerie, où la surface de l'échantillon est balayée en x et en y et l'amplitude de l'onde réfléchie est reportée en chaque point. La distance entre la lentille et l'échantillon permet une focalisation en sous-surface à différentes profondeurs. Avec ce mode on peut donc sonder une interface enterrée, et détecter les zones de décohésion [43] : la résolution est alors déterminée par la taille du faisceau et est limitée par les effets de diffraction à environ une longueur d'onde ( $3 \mu\text{m}$  pour une fréquence de 600 MHz). En absence de balayage, un autre mode peut également être utilisé qui consiste à analyser la réponse de l'échantillon à travers sa « signature acoustique »  $V(Z)$ , en faisant varier la distance  $Z$  entre la lentille et l'échantillon. La courbe  $V(Z)$  est pseudo-périodique du fait de la variation de déphasage entre les ondes qui interfèrent. La période des oscillations est reliée à la vitesse de propagation des ondes de surface (ondes de Rayleigh) qui dépend des propriétés du matériau. Ce mode

<sup>5</sup> [http://www.cndp.fr/Thermadoc/micro3/rep\\_mac-Imp.htm](http://www.cndp.fr/Thermadoc/micro3/rep_mac-Imp.htm)

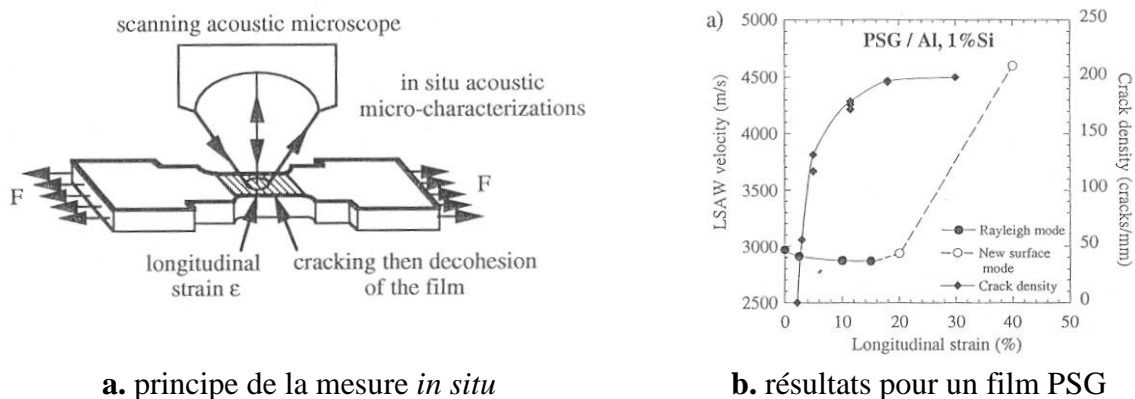
permet donc des mesures quantitatives des propriétés acoustiques de l'échantillon et ainsi d'expliquer les contrastes observés en mode imagerie.



**Figure II.13** : image acoustique (à gauche) d'un multicouche à base aluminium sur un substrat silicium après déformation cyclique par flexion et comparaison avec une micrographie optique (à droite). Les flèches indiquent les zones de décollement [42].

Pour illustrer ces possibilités penchons nous sur les travaux de Scafidi et al [42]. Un microscope acoustique est utilisé en couplage avec des essais mécaniques pour étudier l'adhérence de couches minces. Ainsi l'évolution de la décohésion d'un film d'aluminium sur un substrat de silicium après différents cycles de flexion 4-points est étudiée grâce au mode imagerie du microscope (figure II.13). D'autre part, des essais de traction *in situ* sont menés sur des films de passivation (PSG et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) en mesurant la signature acoustique de l'échantillon au centre de l'éprouvette (figure II.14.a). Le calcul de la vitesse des ondes de surface à partir de  $V(Z)$  rend compte des différents modes d'endommagement au cours de l'essai (figure II.14.b) : l'amplitude de la vitesse commence par décroître du fait de la dispersion de l'onde par les fissures cohésives dans le film, puis de nouveaux modes de surface apparaissent du fait de la décohésion du film de son substrat.

Ainsi, en mode imagerie ou en mode signature acoustique, la microscopie acoustique permet de distinguer zones adhérentes et zones non-adhérentes d'une interface. Mais si l'on souhaite aller plus loin et évaluer le niveau d'adhérence d'une interface il faut passer par une modélisation de l'interface comme l'ont fait Guo et al. [39] par exemple.



**a.** principe de la mesure *in situ*

**b.** résultats pour un film PSG

**Figure II.14** : comparaison entre la vitesse des ondes acoustiques de surface et la densité de fissures lors d'un essai de traction *in situ* sous microscope acoustique [42]

En conclusion, les méthodes acoustiques, et la microscopie acoustique en particulier, peuvent apporter des informations précieuses sur les interfaces et ce de façon non-destructive : porosité, rugosité, couches réactionnelles...avec une résolution qui dépend de la technique employée. Toutes ces informations nous renseignent sur la nature de l'interface et peuvent nous conduire à conclure sur sa tenue mécanique. Mais les méthodes acoustiques ne peuvent pour l'instant pas donner de mesures quantitatives directes de l'adhérence.

### **II.3. Conclusion**

Après le premier chapitre très théorique, ce chapitre a permis d'aborder un aspect plus pratique de la caractérisation mécanique des interfaces car celle-ci n'est pas toujours facile suivant les systèmes étudiés. Il existe à présent de nombreux tests pour évaluer la résistance d'une interface, mais j'ai choisi de présenter ceux que j'utilise le plus souvent. Ces essais permettent une propagation stable de la fissure et ainsi le calcul d'une énergie d'adhérence, ce qui correspond pour l'instant à ma façon d'aborder la rupture interfaciale. De plus, les trois tests présentés peuvent s'appliquer à un grand nombre de systèmes.

En ce qui concerne les méthodes non-destructives, il existe d'autres méthodes que les méthodes acoustiques : thermographie, photo-électrochimie. Cependant, il me semble qu'un fort développement, technologique et théorique, dans le domaine des méthodes acoustiques ces dernières années, les rendent attractives. Il pourrait être intéressant de sonder les méthodes électriques. En effet, d'une part, ce type de méthode peut permettre d'analyser l'intégrité d'une interface, en détectant les défauts d'adhérence par mesure de résistivité ou de capacité. Les méthodes électriques pourraient également permettre dans certains systèmes d'aller plus loin, la conductivité électrique étant reliée à la mobilité des électrons et donc à la structure électronique des atomes, on pourrait envisager d'en déduire la nature des liaisons atomiques à l'interface. On aurait au final une technique permettant de caractériser l'interface jusqu'à des échelles fines. Cependant, pour en arriver là, il faudrait un développement technique considérable, notamment pour pouvoir focaliser les mesures sur des zones précises et de petites dimensions, ainsi qu'un développement théorique afin de coupler les mesures avec des approches multi-échelles.

## Références

- [1] Penado F.E., *Journal of Composites Materials* 27(4) 383-407 (1993)
- [2] Kanninen M.F., *International Journal of Fracture* 9(1) 83-92 (1973)
- [3] Darque-Ceretti E., Felder E., *Adhésion et adhérence*, collection Science et Technique de l'Ingénieur, CNRS Editions, Paris (2003)
- [4] Cognard J., *Journal of Adhesion* 20 1-13 (1986)
- [5] norme AFNOR T76-114 (1983)
- [6] ASTM D 3762-79 *Standard test method for adhesive-bonded surface durability of aluminum* (1988)
- [7] Dorval F., *Etude des propriétés d'adhérence et de durabilité du système acier inoxydable-adhésif époxyde, influence d'un primaire d'adhésion*, doctorat de l'Institut Polytechnique de Grenoble (2003)
- [8] Laurencin J., *Amorçage et propagation d'une fissure à l'interface d'un bi-matériau*, Mémoire d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, Grenoble (2002)
- [9] Bertholet Y., Iker F., Raskin J.P., Pardoën T., *Sensors and Actuators A110* 157-163 (2004)
- [10] Strepenne F., Poirier C., Raskin J.-P., Pardoën T., *International Conf. on Fracture XII*, July 12-17, 2009, Ottawa, Canada (2009)
- [11] Chen B., Dillard D.A., Dillard J.G., Clark R.L. Jr, *International Journal of Fracture* 114 167-190 (2002)
- [12] Chen J.H., Sernow R., Schulz E., Hinrichsen G., *Composites A30* 871-877 (1999)
- [13] Soboyejo W.O., Lu G.-Y., Chengalva S., Zhang J., Kenner V., *Fatigue Fract. Engng Mater Struct* 22 799-810 (1999)
- [14] Sorensen B.F., Jorgensen K., Jacobsen T.K., Ostergaard R.C., *rapport Riso-R-1394*, Riso National Laboratory, Roskilde (March 2004)
- [15] Charalambides P.G., Lund J., Evans A.G., McMeeking R.M., *Journal of Applied Mechanics* 56 77-82 (1989)
- [16] Hofinger I., Oechsner M., Bahr H.A., Swain M.V., *International Journal of Fracture* 92 213-220 (1998)
- [17] Yamazaki Y., Schmidt A., Scholz A., *Surface and Coating Technology* 201 744-754 (2006)
- [18] Théry P.-Y., Poulain M., Dupeux M., Braccini M., *Surface and Coatings Technology* 202 648-652 (2007)
- [19] M. A. Bradai, M. Braccini, A. Ati, N. Bounar and A. Benabbas, *Surface Coatings Technology* 202 4538-43 (2008)



- [20] He M.Y., Cao H.C., Evans A.G., *Acta Metallurgica and Materialia* 38(5) 839-846 (1990)
- [21] Soboyejo W.O., Sinha V., Kenner V., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 445 263-268 (1997)
- [22] Bonnotte E., Delobelle P., Bornier L., Trolard B., Tribillon G., *J. Phys. II France* 5 953-983 (1995)
- [23] Meunier L, Chagnon G, Favier D, Orgeas L, Vacher P., *Polymer Testing* 27(6) 765-77 (2008)
- [24] Dupeux M., Bosseboeuf A., Buttard D., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 518 87-92 (1998)
- [25] Hohlfelder R.J., *Bulge and blister testing of thin films and their interfaces*, Ph.D. dissertation, Université de Stanford (1998)
- [26] Sizemore J., Hohlfelder R.J., *Mat. Res; Soc. Symp. Proc.* 383 197-207 (1998)
- [27] Fernando M., Kinloch A.J., *International Journal of Adhesion and Adhesives* 10 69-76 (1990)
- [28] Lin P., *The in-situ measurement of mechanical properties of multi-layer coatings*, Ph.D. dissertation, Massachusetts Institute of Technology (1990)
- [29] Shirani A., Liechti K.M., *International Journal of Fracture* 93 281-314 (1995)
- Sizemore J., Stevenson D.A., Stringer J., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 308 165-170 (1993)
- [30] Jensen H.M., *Engineering Fracture Mechanics* 40 475-486 (1991)
- [31] Lee C.Y., Dupeux M., Tuan W.H., *Materials Science and Engineering A467* 125-131 (2007)
- [32] Wan K.-T., *Journal of Adhesion* 70 209-219 (1999)
- [33] Kozlova O., Braccini M., Eustathopoulos N., Devismes M.-F., Dupeux M., *Materials Letters* 62 3626-3628 (2008)
- [34] Bertholet Y., Olbrechts B., Lejeune B., J.-P. Raskin, Pardoën T., *Acta Mater* 55 473-479 (2007)
- [35] Schneider D., Ollendorf H., Schwarz T., *Applied Physics A* 61 277-284 (1995)
- [36] Volinsky A.A., Gerberich W.W., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 563 275-284 (1999)
- [37] Reed R.P., Berg J.C., *J. Adhesion Sci. Technol.* 20(16) 1929-1936 (2006)
- [38] Procédé de mesure d'adhérence d'un revêtement sur un substrat, brevet WO 01/65229 A2 (2001)
- [39] Guo N., Abdul J., Du H., Wong B.S., *J. Adhesion Sci. Technol.* 16(9) 1261-1279 (2002)
- [40] Attal J., Caplain R., Coelho-Mandes H., Alami K., Saied A., in "Mechanics of coatings", *Tribology Series* 17, eds Dowson D., Taylor C.M., Godet M., Elsevier Science Lyon, pp. 315-322 (1990)
- [41] Augereau F., Despau G., Attal J., *Proc. of the 7th Int. Symp. On Trends and Applications of Thin Films (TATF), SFV, Paris*, pp. 155-164 (2000)

[42] Scafidi P., Ignat M., Mortini P., Marty M., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 338 115-120 (1994)

[43] Bray R.C., Quate C.F., Calhoun J., Koch R., Thin Solid Films 74 295-302 (1980)



## Chapitre III : Interface et zone interfaciale

Je me souviens que lors de mon oral au concours de chargé de recherche l'un des membres du jury m'a demandé si pour moi une interface était un plan ou avait une épaisseur. A l'époque, je voyais une interface comme un plan de séparation entre deux matériaux, une frontière de bien définie et sans épaisseur. Cette définition de l'interface est très pratique, du point de vue de la modélisation mécanique notamment, cependant la réalité est souvent beaucoup plus compliquée. En effet, si du point de vue macroscopique, une interface peut être assimilée à un plan, dès que l'on descend à des échelles microscopiques différents phénomènes rendent la notion d'interface plus floue : diffusion, zone réactionnelle... On préfère alors parler de zone interfaciale et une notion d'épaisseur entre en ligne de compte.

J'ai commencé à travailler sur des joints adhésifs. Ayant peu de connaissance sur les polymères et m'attachant à l'époque essentiellement à des problèmes mécaniques, je voyais l'interface métal/adhésif comme un plan, ne pouvant soupçonner une réactivité quelconque entre le métal et le polymère. Heureusement, Alain André Roche m'a vite initiée à la notion d'interphase [1] : lors de l'application d'une résine époxyde mélangé à son durcisseur aminé sur une surface métallique, il y a réaction entre l'amine et le métal. Cette réaction conduit à la formation d'une couche au niveau de la surface du métal avec des propriétés différentes de celle de la résine époxyde dans l'épaisseur du joint. Et bien sûr cette couche d'interphase a un rôle dans la tenue mécanique de l'interface.

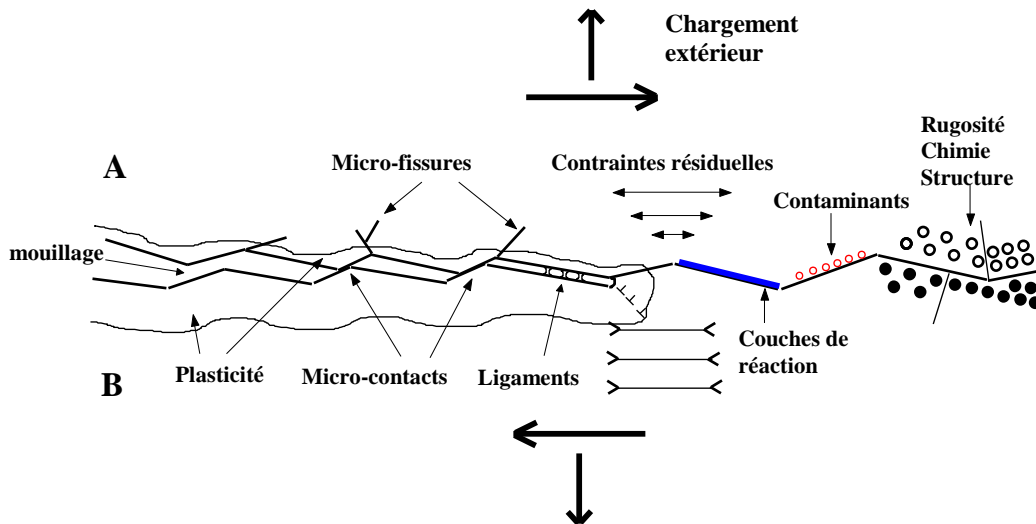
Ainsi, il existe souvent une zone affectée par la réaction entre les matériaux assemblés, celle-ci est plus ou moins épaisse et va donc être prise en considération ou non suivant l'échelle à laquelle on se place. Comme nous allons le voir dans les travaux présentés dans ce chapitre, la mesure de l'adhérence se fait souvent par modélisation de l'assemblage en négligeant la présence d'une couche réactionnelle. Par contre, la compréhension de l'influence de certains paramètres, chimiques notamment, nécessite d'aller étudier cette zone de réaction.

### III.1. Adhésion/adhérence

Le travail d'adhésion (ou énergie d'adhésion) entre deux matériaux A et B est donné par l'expression de Dupré :

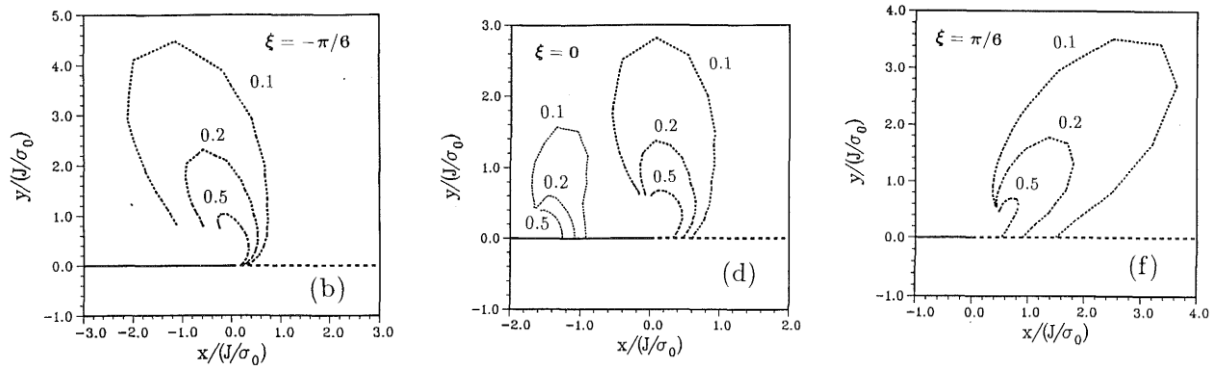
$$W_{adh} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (\text{III.1})$$

où  $\gamma_{AB}$  est l'énergie de surface de l'interface AB, et  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  sont les énergies de surface libre respectivement du matériau A et du matériau B. Ce travail d'adhésion dépend de toutes les interactions à l'interface entre A et B, qui peuvent être décomposées de façon différente suivant l'approche choisie : Van der Waals/acide-base ou polaire/apolaire. Nous ne rentrerons pas dans ce détail ici car nous nous plaçons à une échelle plus grande que l'échelle atomique. A cette échelle, la propagation d'une fissure à l'interface entre A et B nécessite une énergie suffisante pour la décohésion de l'interface ( $W_{adh}$ ) mais également pour alimenter les phénomènes dissipatifs générés par la présence de cette fissure (figure III.1). Si bien que si le travail d'adhésion est de l'ordre de  $1 \text{ J.m}^{-2}$ , l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure à l'interface, ou énergie d'adhérence  $G_c$ , peut être 10 à 100 fois supérieure.



**Figure III.1 :** mécanismes dissipatifs intervenant lors de la propagation d'une fissure interfaciale.

Néanmoins on peut supposer la contribution de ces effets dissipatifs comme proportionnelle à l'énergie d'adhésion. En effet, si l'énergie d'adhésion devient négligeable, les efforts requis pour la propagation de la fissure tendent vers zéro et par conséquent le travail dissipé résultant sera lui aussi négligeable. Certains auteurs ont même tentés de quantifier le facteur de proportionnalité entre ces deux énergies, adhésion et adhérence, en fonction du phénomène dissipatif considéré : plasticité, rugosité... [2] Ce constat de l'existence de phénomènes dissipatifs posent différents problèmes quand à la mesure des propriétés d'une interface. Premièrement, il apparaît alors évident que le travail d'adhésion ne peut être mesuré via un test mécanique tel que ceux décrits au chapitre II. De plus, la modélisation de l'énergie d'adhérence par décomposition des différents mécanismes intervenant lors de la propagation d'une fissure interfaciale semble impossible car il faudrait être capable d'identifier tous les mécanismes intervenants, et ce parfois à des échelles très différentes, et en plus savoir quantifier l'énergie dissipée par chacun d'eux. Enfin, cette analyse de la propagation d'une fissure interfaciale contribue à l'idée que l'énergie d'adhérence peut dépendre de la mixité modale. En effet, suivant le champ de contrainte aux abords du fond de fissure les phénomènes dissipatifs mis en jeu n'auront pas le même impact voire seront différents. Prenons l'exemple de la plasticité : si au moins l'un des matériaux de part et d'autre de l'interface est ductile, l'étendue de la zone plastique en pointe de fissure va varier en fonction de la contribution du cisaillement (figure III.2) et par conséquent l'énergie dissipée plastiquement ne sera pas la même.



**Figure III.2** : contour de la déformation plastique  $\varepsilon_p$  en pointe de fissure pour différentes mixités modales [3] ( $\xi$  est un angle de mixité "plastique", dans le cas  $\xi = 0$  est également représenté les contours de  $\varepsilon_p$  pour un matériau homogène ;  $J$  est l'intégrale de contour décrite au chapitre I et  $\sigma_0$  la limite d'élasticité du matériau le plus ductile)

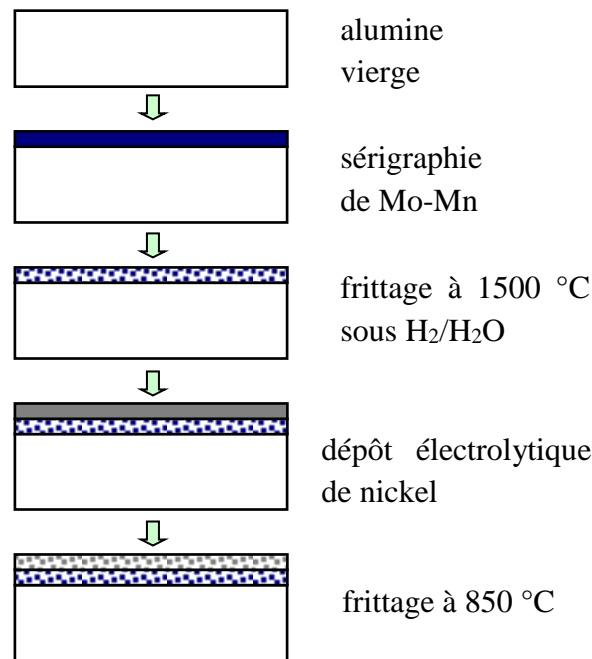
Du point de vue du couplage entre physico-chimie et mécanique, dans un premier temps, la chimie et la structure de l'interface vont déterminer son travail d'adhésion. Quant aux phénomènes dissipatifs qui contribueront à l'adhérence, leur nature va être fonction de l'interface mais également de son voisinage que l'on peut appeler « zone interfaciale ». En effet, lors d'un assemblage, une bonne adhésion peut être obtenue par réaction entre les deux matériaux ce qui génère une zone (produits de réaction, diffusion) d'épaisseur définie avec des propriétés particulières, différentes des matériaux originels. Cette zone interfaciale aura donc son propre comportement plastique, sa propre sensibilité à l'environnement... propriétés qui vont définir les phénomènes dissipatifs intervenant lors de la propagation d'une fissure à l'interface. Dans les paragraphes suivants nous allons voir des illustrations de ce couplage entre physico-chimie et mécanique de la zone interfaciale et sa conséquence sur l'adhérence.

## III.2. Brasage réactif métal/céramique

Dans ce paragraphe nous nous intéressons aux travaux de thèse conduits par Olga Kozlova qui montrent d'une part l'effet de la nature et des propriétés de la zone réactionnelle sur le mode de rupture à une interface entre un métal et une céramique ainsi que la contribution de la plasticité d'un joint de brasure à l'énergie d'adhérence de ce joint sur la céramique.

### III.2.1. Introduction

Le brasage d'une céramique avec elle-même ou avec un partenaire métallique est difficile du fait de la faible réactivité de ce type de matériau. Une voie possible est le traitement de la surface de la céramique avant le brasage. Dans le cas de l'alumine, le procédé standard utilisé dans l'industrie est une métallisation de la surface pour la rendre mouillable par l'alliage de brasure. Ce procédé, schématisé sur la figure III.3, est complexe, énergivore et coûteux. Cependant une voie plus simple peut être envisagée, le brasage réactif. Il s'agit d'un brasage direct à l'aide d'alliages contenant un élément réactif qui va également rendre la surface de la céramique mouillable par l'alliage en formant une couche de réaction à la surface de celle-ci : mouillage réactif.



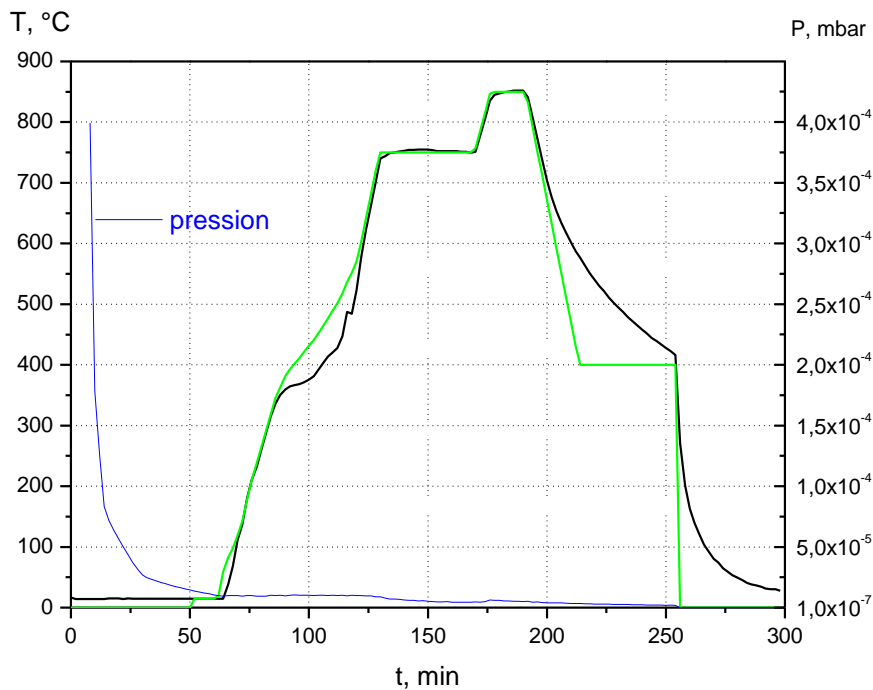
**Figure III.3** : procédé MoMn de métallisation de l'alumine.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'alliages CuAg additionnés de titane. L'influence de la teneur en titane sur la chimie interfaciale a tout d'abord été étudiée afin d'optimiser celle-ci pour l'obtention d'un bon mouillage et d'une bonne adhésion du joint de brasage sur la céramique. Dans un second temps, la résistance mécanique des assemblages cuivre/alumine obtenue par brasage réactif a été comparée avec celle de ces assemblages obtenus à partir d'alumine métallisée. Cette étude mécanique montre l'influence de la nature de la chimie et de la structure de la zone interfaciale sur le comportement à rupture de celle-ci. Enfin, à travers une étude plus fine de l'adhérence des joints sur l'alumine, l'effet de la plasticité sur l'adhérence est analysé et quantifié à l'aide de modélisations numériques par méthode aux éléments finis avec des éléments cohésifs.

### **III.2.2. Protocole de brasage**

En ce qui concerne le brasage du cuivre sur l'alumine métallisée, un alliage AgCu de composition eutectique est utilisé (40%at. de Cu équivalent à 28%mass.). L'alumine provient de chez Coorstek avec une pureté de 94% et une rugosité moyenne  $R_a$  de 0,5 $\mu$ m. Le cuivre est de qualité OFHC (oxygen free high conductivity, pureté 99,99%). Pour le brasage réactif, avant brasage avec l'alliage AgCu, une couche de titane est déposée par sérigraphie sur l'alumine vierge. Cette méthode consiste à étaler une encre de titane à la surface de la céramique au travers d'un masque. L'encre est composée de particules de titane de diamètre de 1 à 20  $\mu$ m, d'un liant et d'un solvant organique. L'épaisseur de la couche déposée déterminera la composition finale de la brasure en titane.

Dans les deux voies, alumine métallisée et encre de titane, l'alliage de brasage se présente sous forme de feuillet d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  (fournisseur Wesgo). Ce feuillet est intercalé entre la surface d'alumine traitée, par métallisation ou par sérigraphie, et la plaque de cuivre. L'ensemble subit alors un traitement thermique schématisé sur la figure III.4 : une montée à 750°C avec une vitesse de 20°C/min suivie d'un maintien durant 40 min. pour obtenir une homogénéisation de la température dans le four. Les conditions de brasage à proprement parler sont ensuite 840°C pendant 15 min. avec une pression de  $10^{-4}$  Pa. L'assemblage est ensuite refroidi jusqu'à 400°C avec une vitesse de 20°C/min., puis le refroidissement est accéléré par injection d'argon dans l'enceinte du four.



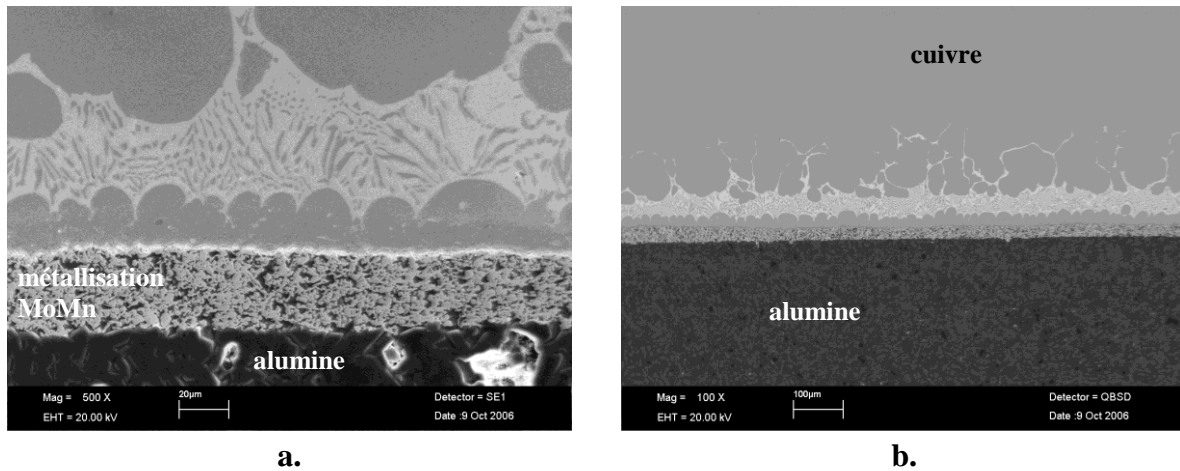
**Figure III.4** : cycle de brasage. En vert la consigne de température ; en noir la température mesurée.

### III.2.3. Zone de réaction et microstructure du joint brasé

Le traitement de métallisation par procédé moly-manganèse d'une alumine conduit à une structure multicouche à la surface de l'alumine constituée d'une zone de transition entre la céramique et la couche de métallisation, d'une couche de métallisation MoMn poreuse d'une épaisseur d'environ 20  $\mu\text{m}$  et d'une fine couche de nickel (liséré clair sur la micrographie III.5.a). Le rôle de cette couche de nickel en extrême surface est double : elle favorise l'étalement de l'alliage de brasage sur la surface de la céramique et protège la couche de métallisation d'une érosion par cet alliage. La tenue de la couche de métallisation MoMn sur l'alumine se fait par réaction de leurs phases vitreuses respectives [4,5]. Le joint obtenu par brasage AgCu ensuite a une structure d'alliage hypereutectique du fait de la dissolution du cuivre du partenaire métallique. On observe ainsi des dendrites de cuivre qui ont germé sur la surface de l'alumine jusqu'à une composition eutectique du liquidus donnant un mélange

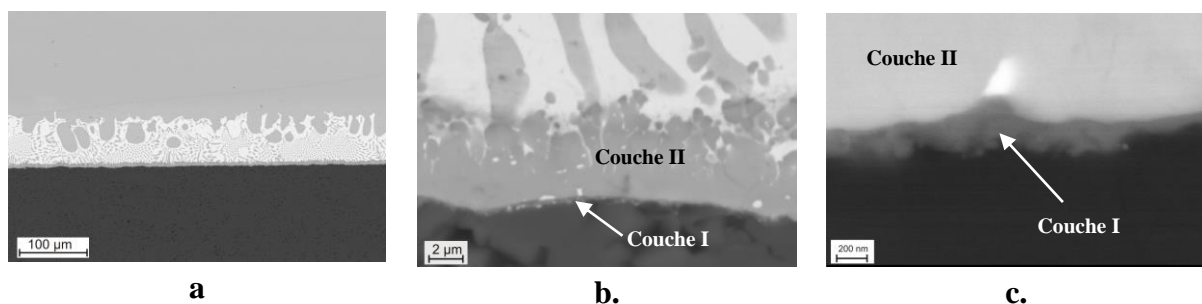


eutectique. Côté cuivre, une structure dendrites de cuivre/mélange eutectique est observée dans le joint (figure III.5.b).



**Figure III.5 :** microstructures de la couche de métallisation (a) et du joint de brasure (b) obtenues sur l'alumine métallisée.

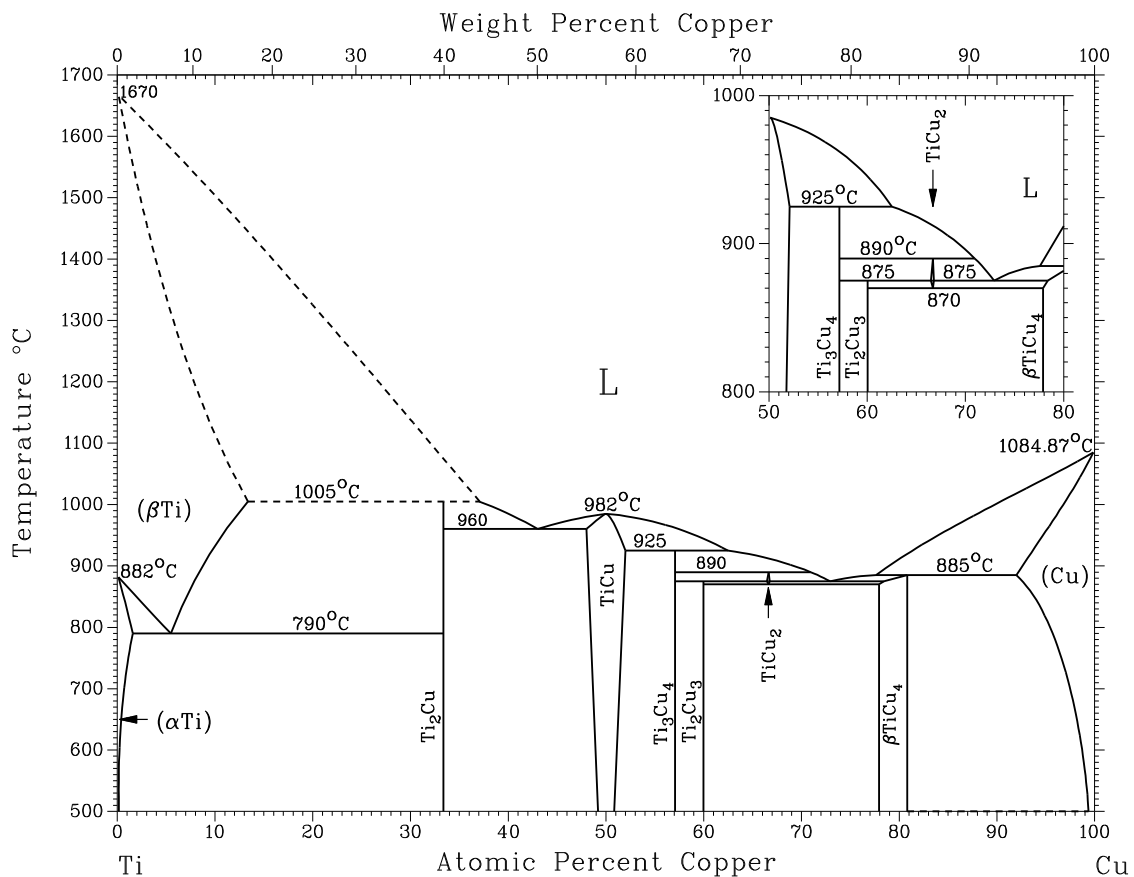
Au vue du procédé utilisé pour le brasage réactif, nous avons tout d'abord vérifié que les conditions de brasage sont suffisantes pour que le titane diffuse dans tout le joint et s'y répartisse de façon homogène. Pour ce qui est du joint, la dissolution du partenaire métallique au cours du brasage conduit à une composition hypereutectique du joint qui se compose alors de dendrites de cuivre entourées de mélange eutectique AgCu. Nous nous sommes ensuite plus particulièrement intéressés à la chimie de l'interface joint/alumine. A cet interface nous pouvons observer une zone de réaction composée de deux couches (figure III.6) : une couche fine, épaisse d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  borde l'alumine et sera dénommé couche I, et une couche plus épaisse (4,5  $\mu\text{m}$ ) en contact avec l'alliage de brasure que nous nommerons couche II. La couche I, très compacte, contient du titane mais pas d'argent ni de cuivre (mesures EDX sur MEB). Cette première couche est probablement une couche d'oxyde de titane. La couche II, moins uniforme, est identifiée comme une couche de composé  $\text{Ti}_3(\text{AlCu})_3\text{O}$  (type  $\text{M}_6\text{O}$ ).



**Figure III.6 :** microstructure du joint (a) et zone réactionnelle (b,c) dans le cas d'un alliage de brasure contenant 2,7% mass. de titane.

A travers quatre compositions en titane de l'alliage de brasure (0,8 ; 2,5 ; 3,5 et 4,5 % mass.) l'influence de la teneur en titane sur la zone réactionnelle et sur la microstructure du joint est étudiée. Pour les deux compositions les plus faibles, 0,8 % et 2,5% mass. Ti, on observe un

effet de la teneur en titane sur la fraction volumique de dendrites : l'augmentation de la composition en titane conduit à une augmentation de la fraction volumique de dendrites. En effet, du fait de la plus grande interaction entre le titane et le cuivre par rapport à celles entre l'argent et le titane ou entre l'argent et le cuivre, le titane contribue à la dissolution du partenaire métallique dans l'alliage de brasure. Pour les deux compositions les plus élevées, 3,5% et 4,5%mass. de titane, on observe la présence de particules d'intermétalliques plus ou moins riches en titane :  $TiCu_4$  et  $Ti_3Cu_4$ . Deux facteurs contribuent à la formation de ces intermétalliques à des compositions en titane relativement faibles par rapport aux indications du diagramme de phase Cu-Ti (figure III.7) : la température et la présence d'argent. La formation du composé  $TiCu_4$  est donnée à  $880^\circ C$  pour une teneur en titane de 15%mass. par le diagramme de phase : la température de brasage étant de  $840^\circ C$  cela renforce la stabilité de ce composé dans notre alliage. De plus, la présence d'argent dans le l'alliage liquide augmente l'activité thermodynamique du titane (tableau III.1), favorisant ainsi la formation d'intermétalliques avec le cuivre.



**Figure III.7** : diagramme de phase Ti-Cu [6].

Pour ce qui est de la zone réactionnelle, l'observation de cette zone dans le cas de la brasure avec 0,8%mass. de titane montre l'instabilité de la couche II. En effet, une fine couche d'argent est visible entre les couches I et II. La formation de cette couche d'argent résulte d'un appauvrissement du joint en titane lors de la croissance de la zone réactionnelle. Pour les autres compositions étudiées, la composition en titane a une faible influence sur la zone

réactionnelle : la morphologie de cette zone reste identique, composée des couches I et II, seule son épaisseur varie. Elle diminue lorsque la teneur en titane augmente du fait de la consommation du titane par la croissance des intermétalliques dans le joint.

alliage $Me-i$	$\Delta H_i^\infty$ , kJ/mole	Référence
Cu-Ti	-10	[7]
Ag-Ti	39	[8]
	25	[9]
Cu-Ag	16	[10]
Ag-Cu	23	[10]

**Tableau III.1** : enthalpie partielle de mélange du soluté  $i$  infiniment dilué dans le métal  $Me$  pour les systèmes binaires Cu-Ti, Ag-Ti, Cu-Ag et Ag-Cu.

#### *III.2.4. Comparaison de la résistance mécanique des brasures réactives*

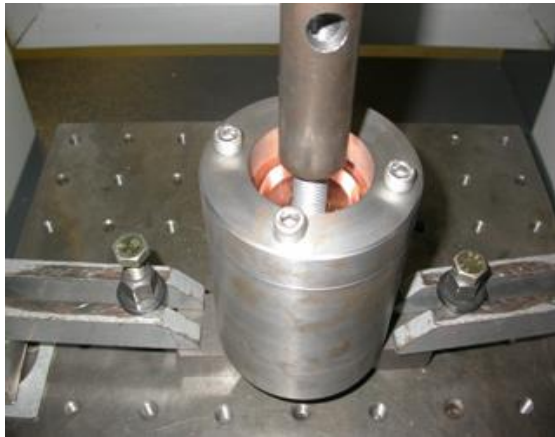
##### *avec la brasure sur alumine métallisée*

Pour caractériser la résistance mécanique des assemblages obtenus, un test de traction tel que représenté à la figure III.8 a été utilisé. Ce test n'est pas optimisé pour l'étude de l'adhérence du joint de brasure sur l'alumine, mais il présente l'avantage de pouvoir tester l'assemblage réel correspondant à l'étude, qui est une ampoule à vide pour disjoncteur moyenne tension. Cette ampoule se compose d'un capot de cuivre d'épaisseur 2 mm brasé sur un tube d'alumine de diamètre intérieur 25 mm, d'épaisseur 5 mm et de hauteur 50 mm. L'essai mécanique consiste à insérer un système de vis+écrou dans le trou existant du capot en cuivre (figure III.8.b). Le tube d'alumine étant fixé au bâti de la machine d'essai, la vis est déplacée avec une vitesse constante de 0,5 mm/min. provoquant l'arrachement du capot de cuivre.

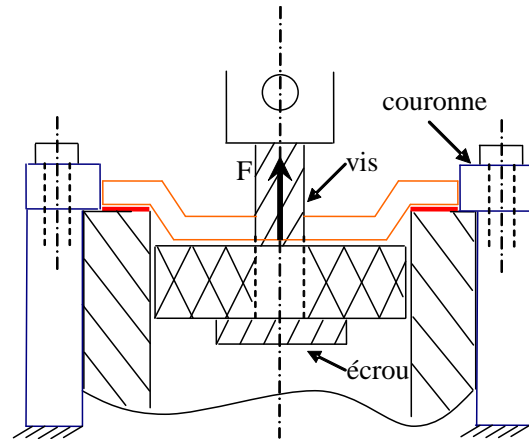
Avant de conduire ces essais, tous les échantillons sont sondés par un test d'étanchéité afin de détecter d'éventuels défauts du joint de brasure. En effet, l'écart entre les coefficients de dilatation thermique du cuivre ( $16,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>6</sup> et de l'alumine ( $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>7</sup> génère des contraintes résiduelles dans le joint lors du refroidissement à partir de la température de brasage. Cependant, qu'ils soient obtenus par brasage réactif ou par brasage sur alumine métallisée, tous les joints se sont avérés étanches.

<sup>6</sup> Catalogue des matériaux, cuivre OFHC (1997)

<sup>7</sup> Fiche technique Ceramic properties standard, Coorstek Amazing Solutions



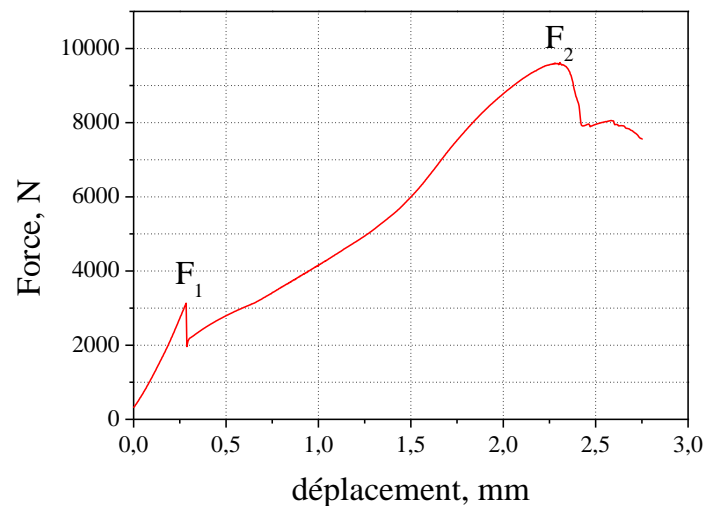
a. montage sur la machine d'essai



b. schéma de principe

**Figure III.8 :** dispositif utilisé pour les essais de traction

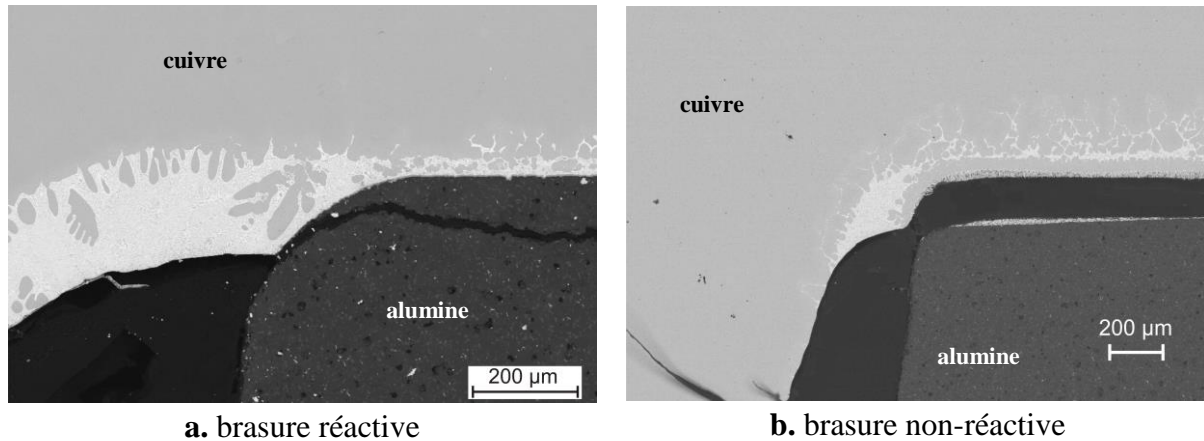
L'allure des courbes force-déplacement est similaire pour les échantillons obtenus par brasure réactive (3% mass. de titane) et pour ceux obtenus par brasage sur alumine métallisée. Ces courbes reflètent une rupture en deux étapes (figure III.9). Un premier pic de force  $F_1$  correspond à une rupture de type fragile. Il est suivi par un second pic  $F_2$  correspondant à une rupture de type ductile celui-ci. Bien que l'allure des courbes soit similaire pour les deux types d'échantillon, on observe une différence de niveau de force au pic  $F_1$ : elle est de l'ordre de 4200 N en moyenne pour la brasure non-réactive alors qu'elle n'est que d'environ 3000 N dans le cas de la brasure réactive.



**Figure III.9 :** courbe force-déplacement typique obtenue lors des essais de traction sur un échantillon avec brasure réactive (3% mass. Ti)

De plus, des essais interrompus ont été réalisés afin d'analyser l'origine des pics observés sur la courbe de charge. Ces essais révèlent une autre différence entre les deux types de brasure. Dans le cas des échantillons réalisés par brasure réactive, la rupture s'amorce dans l'alumine, au niveau de la singularité créée par le congé intérieur (figure III.10.a). Le premier pic  $F_1$  correspond dans ce cas à une rupture fragile dans l'alumine, juste en dessous du joint. Dans le cas des échantillons réalisés par brasure sur alumine métallisée, la rupture s'amorce

également au niveau du congé intérieur mais elle se localise dans la couche de métallisation (figure III.10.b). Le pic  $F_2$  correspond dans les deux cas à une déformation du joint au niveau du congé extérieur jusqu'à rupture de celui-ci.



**Figure III.10** : clichés MEB des assemblages après essai interrompu au pic  $F_1$  montrant la position de la fissure amorcée au niveau du congé intérieur.

La différence du comportement à rupture entre les deux types de brasure est à relier à la microstructure de la zone interfaciale entre le joint et l'alumine ainsi qu'à celle de l'alumine aux abords de cette interface. En effet, d'une part la nature des couches entre l'alumine et le joint sont différentes dans les deux cas, de plus leur épaisseur diffère beaucoup : dans le cas de l'alumine métallisée, la couche de métallisation MoMn est une couche poreuse, donc fragile, d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$ , alors que dans le cas de la brasure réactive les couches de réaction, même si elles sont de comportement fragile, ne font que quelques microns d'épaisseur. Ainsi, de par la nature des couches, le chemin de fissure semble favorisé dans la couche de métallisation MoMn, du fait de sa porosité et de son épaisseur. D'autre part, les étapes de préparation de la surface de l'alumine dans les deux types de brasure étant foncièrement différentes, elles peuvent conduire à des modifications différentes de l'alumine aux abords de l'interface. Dans le cas de la brasure réactive, l'alumine ne subit probablement pas de modifications lors de la préparation : la sérigraphie du titane se fait à température ambiante et n'est suivie d'aucun traitement particulier. Cependant, au cours du traitement de brasage, une réaction entre le titane et la phase vitreuse peut être envisagée, ce qui conduirait à un affaiblissement de celle-ci [11]. En revanche, le traitement de métallisation fait intervenir des étapes de traitement à haute température, de plus il existe une réaction entre la couche de métallisation en MoMn et la phase vitreuse de l'alumine notamment par diffusion de MnO dans la phase vitreuse de la céramique [4]. Cette diffusion pourrait alors amener le manganèse à la surface des grains d'alumine, où la formation du composé  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  contribuerait à une meilleure densification de la céramique [12]. Le traitement de métallisation aurait donc un effet renforçant sur la céramique.

L'hypothèse d'une fragilisation de la céramique par le titane comme justification d'une rupture dans la céramique à un niveau de force moins élevé dans le cas de la brasure réactive ne semble pas physiquement possible. En effet, même si un tel effet est envisageable, dans notre cas il faudrait que le titane diffuse jusqu'à une centaine de microns à l'intérieur de la

céramique lors du traitement de brasage (15min@840°C) pour expliquer le chemin de fissuration. Ceci est incompatible avec l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion. L'hypothèse d'un renforcement de l'alumine par le traitement de métallisation paraît plus probable, il expliquerait que les niveaux de force obtenus sur les échantillons avec brasure non-réactive sont plus élevés et que la fissure est repoussée dans la couche de métallisation, alors point fragile de la zone interfaciale.

### III.2.5. Adhérence joint/céramique : effet de la plasticité

L'essai de traction décrit précédemment n'étant pas optimisé pour une étude spécifique de l'adhérence du joint de brasage sur la céramique nous avons développé un essai de décollement par poinçon dimensionné pour notre étude [13]. L'essai de gonflement-décollement par fluide pressurisé présent dans notre équipe n'est pas adapté à cette étude sur le brasage, nous nous sommes donc inspirés de l'essai par poinçon déjà utilisé pour l'étude des couches polymères notamment [14-16]. Cet essai consiste à déformer puis décoller une couche ou une plaque du substrat où elle est fixée en la poussant à l'aide d'une bille à travers un trou dans le substrat (figure III.11). Notre dispositif est composé d'une bille en acier de diamètre 3 mm fixée au bout d'un poinçon et d'une bride circulaire en acier également. Ce dispositif est monté sur une machine de traction-compression permettant un déplacement à vitesse constante de la bille : 0,5 mm/min. Les échantillons sont obtenus par brasage d'une plaque de cuivre de 2 mm d'épaisseur sur un disque en alumine. Un trou de 5 mm de diamètre est usiné au centre du disque d'alumine avant le brasage. Un anti-mouillant est appliqué dans le trou et à ses abords afin d'éviter que la brasure (réactive en particulier) ne pénètre dans le trou et l'obstrue. Cet agent anti-mouillant facilite également l'amorçage d'une fissure à l'interface entre le joint et l'alumine.

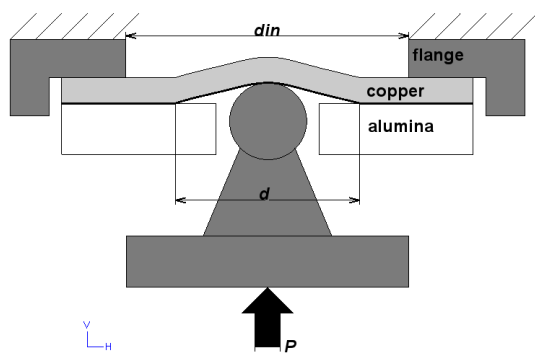


Figure III.11 : schéma de principe de l'essai de décollement par poinçon

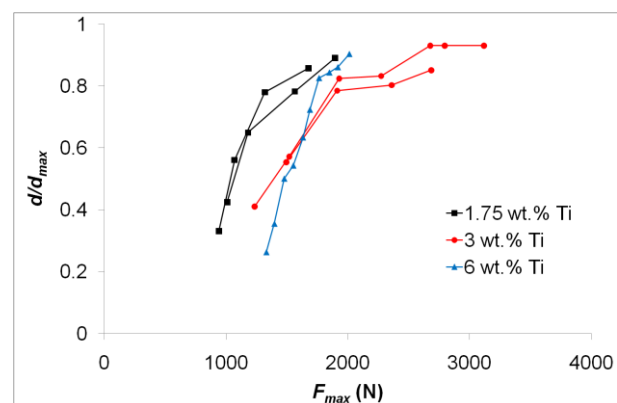


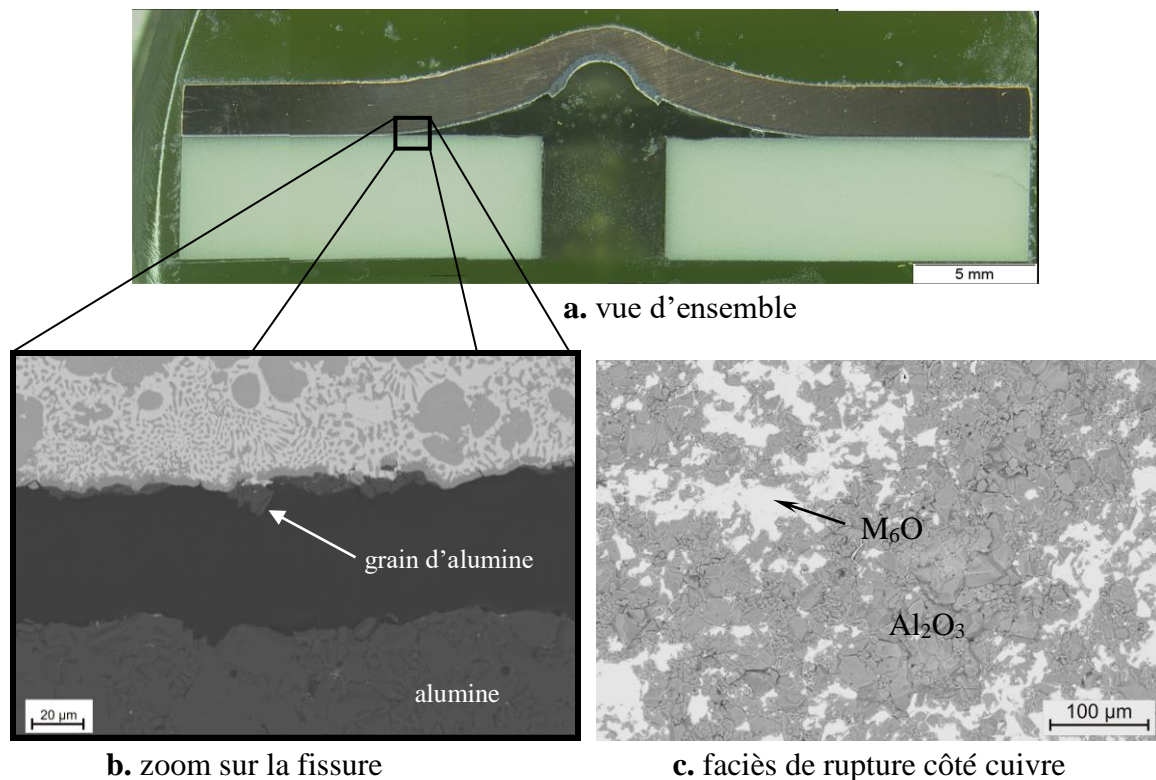
Figure III.12 : évolution du diamètre de fissure réduit  $d/d_{in}$  avec la charge

L'encombrement du dispositif ne nous permettant pas d'insérer un système d'acquisition de hauteur de cloque *in situ*, nous avons effectué des décharges successives en cours d'essai afin de mesurer l'évolution de la cloque à l'aide d'un système de projection dans une boîte noire. Après chaque décharge, l'échantillon est placé au centre de la boîte noire qui se compose d'une source lumineuse à un bout, et d'un écran à l'autre bout. Nous effectuons alors des



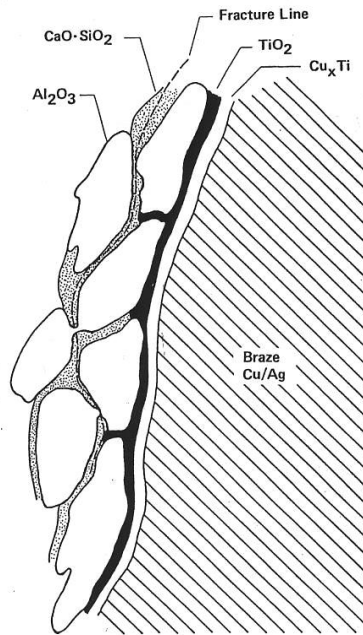
mesures de hauteur et de diamètre de la cloque résiduelle provoquée par la déformation plastique de la plaque de cuivre. Une comparaison des mesures de diamètre de cloque avec des mesures de diamètres de fissure sur les échantillons post-mortem a révélé un écart systématique de 5 mm :  $d_{fissure} = d_{cloque} + 5 \text{ mm}$ . Il est à noter que le diamètre de la cloque est limité par le diamètre intérieur de la bride  $d_{in}$ .

La figure III.12 présente les courbes d'évolution du diamètre de fissure réduit avec la charge pour différentes compositions en titane d'alliage de brasure réactif. Pour chaque composition deux à trois échantillons ont été testés et on observe une bonne reproductibilité. Après essai, les échantillons sont enrobés et découpés pour observation métallographique. Quelle que soit la composition on observe le même type de rupture (figure III.13) : la fissure s'amorce effectivement au niveau du dépôt d'anti-mouillant et se propage à l'interface entre le joint et l'alumine. Plus précisément, elle se propage entre la zone réactionnelle et la céramique avec arrachement de quelques grains d'alumine.



**Figure III.13** : coupe d'un échantillon après décollement par poinçon (3%mass. Ti).

Ce type de fissuration peut être rapproché des observations de Cassidy et al. [11] lors d'essai de traction sur des brasures réactives alumine/alumine. Ces auteurs concluent que la fissure se propage dans la phase vitreuse de la céramique, parallèlement au joint, probablement du fait d'une fragilisation de cette phase par la diffusion de titane (figure III.14). Dans notre cas, la fissure est majoritairement à l'interface zone réactionnelle/alumine, mais l'arrachement des grains de céramique peut être expliqué par un effet de diffusion du titane dans la phase vitreuse, fragilisant celle-ci en certains points.

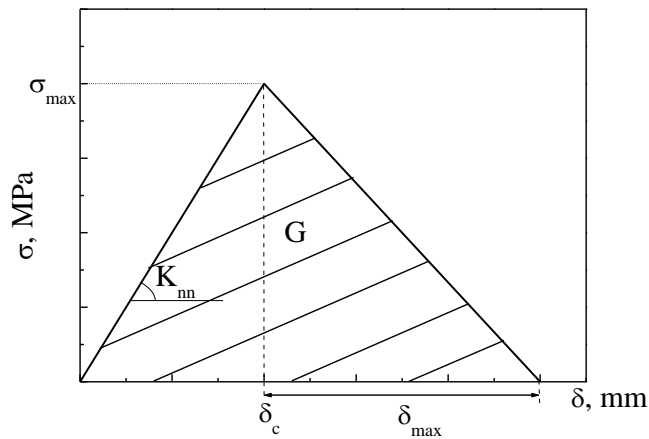


**Figure III.14** : propagation d'une fissure dans la phase vitreuse de l'alumine parallèlement au joint tel que proposé par Cassidy et al. [11].

Dans cet essai de décollement par poinçon, la fissure se localisant à l'interface entre le joint et la céramique, une approche énergétique pourrait nous permettre de déterminer l'énergie d'adhérence à cette interface. Cependant, la forte déformation plastique de la plaque de cuivre, telle qu'on peut l'observer sur la figure III.13.a ne nous permet pas une approche analytique type flexion de plaque comme cela a été développé par certains auteurs [15,16]. Nous nous sommes donc tournés vers la simulation numérique en utilisant une méthode aux éléments finis dans laquelle le comportement mécanique de chaque matériau peut être intégré, en particulier la loi élasto-plastique du cuivre préalablement évaluée par des essais de traction sur le même cuivre (même composition OFHC et même traitement thermo-mécanique). Quant au joint de brasure il est modélisé par des éléments de zone cohésive avec une loi de traction-séparation (figure III.15). A ce stade, on ne distingue pas la zone réactionnelle du joint et l'ensemble a un comportement homogène.

La loi de traction-séparation suppose un comportement de type élastique, avec une contrainte maximale  $\sigma_{max}$  où l'endommagement de l'élément s'amorce. A partir de ce point, l'endommagement va se poursuivre jusqu'à une ouverture maximale  $\delta_{max}$  de l'élément correspondant à sa rupture totale. L'aire sous la courbe contrainte-ouverture correspond à l'énergie de rupture de l'élément, et dans notre cas, est assimilée à l'énergie d'adhérence du joint sur la céramique.





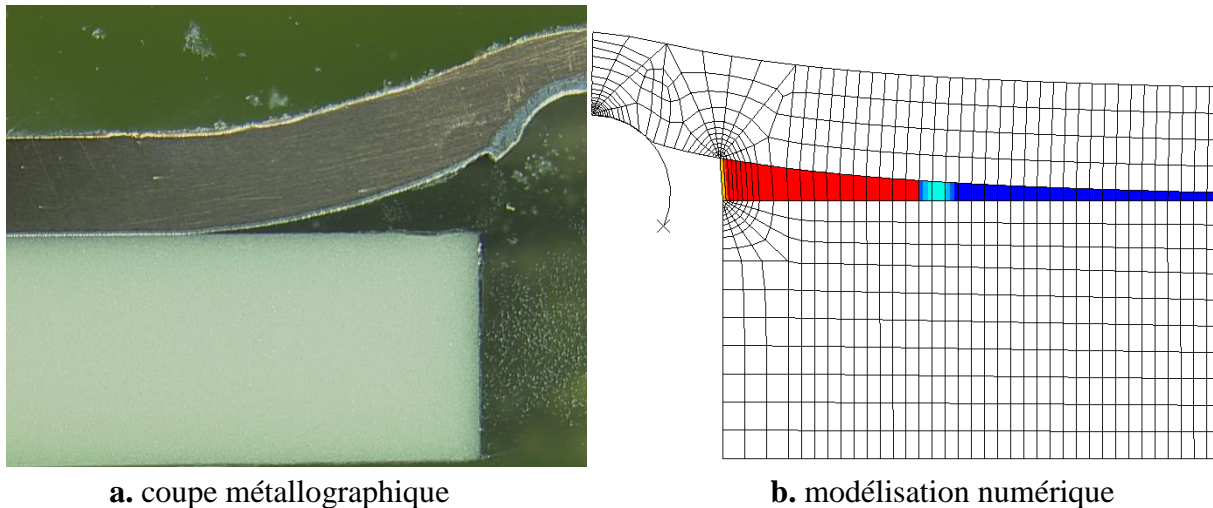
**Figure III.15** : loi de traction-séparation

Des calculs successifs conduisent à l'ajustement du couple de paramètres  $(\sigma_{max}, \delta_{max})$  afin que la courbe de charge force-déplacement et la courbe d'évolution du diamètre de fissure avec la force convergent vers les courbes expérimentales correspondantes.<sup>8</sup> Ainsi, dans le cas de la brasure à 3 %mass. de titane le couple de paramètres obtenus correspond à une énergie de rupture de l'ordre de  $450 \text{ J.m}^{-2}$ . Afin de comparer l'énergie dissipée par le décollement du joint de la céramique à l'énergie dissipée par la déformation plastique de la plaque de cuivre on peut écrire le bilan suivant

$$U_{tot} = U_{plast} + U_{fiss} \quad (\text{III.2})$$

où  $U_{fiss} = G_c A_{fiss}$ ,  $A_{fiss}$  étant l'aire d'interface décollée entre le joint et l'alumine et  $G_c$  l'énergie de rupture obtenue par la modélisation numérique.  $U_{plast}$  est l'énergie dissipée par la déformation plastique du cuivre et  $U_{tot}$  est l'énergie mécanique totale fournie au système, c'est-à-dire le travail du chargement soit l'aire sous la courbe force-déplacement. Un calcul grossier montre qu'il y a un ordre de grandeur entre l'énergie dissipée plastiquement dans le cuivre et celle dissipée par la propagation de fissure,  $U_{plast}$  étant supérieure. L'énergie dissipée plastiquement est loin d'être négligeable et l'on peut supposer que dans les  $450 \text{ J.m}^{-2}$  évalués par le calcul numérique une grande partie est due à la plasticité du joint. Pour être rigoureuse notre approche devrait donc séparer la zone réactionnelle du joint : la zone réactionnelle de quelques microns d'épaisseur serait alors modélisée par les éléments de zone cohésive et le joint serait décrit comme un matériau élasto-plastique. L'énergie de rupture ainsi évaluée serait plus proche de l'énergie d'adhérence de l'interface couche réactionnelle/alumine. Reste à identifier la loi élasto-plastique du joint, ce qui n'est pas facile.

<sup>8</sup> Pour plus de détails sur le calcul numérique se reporter à l'annexe A



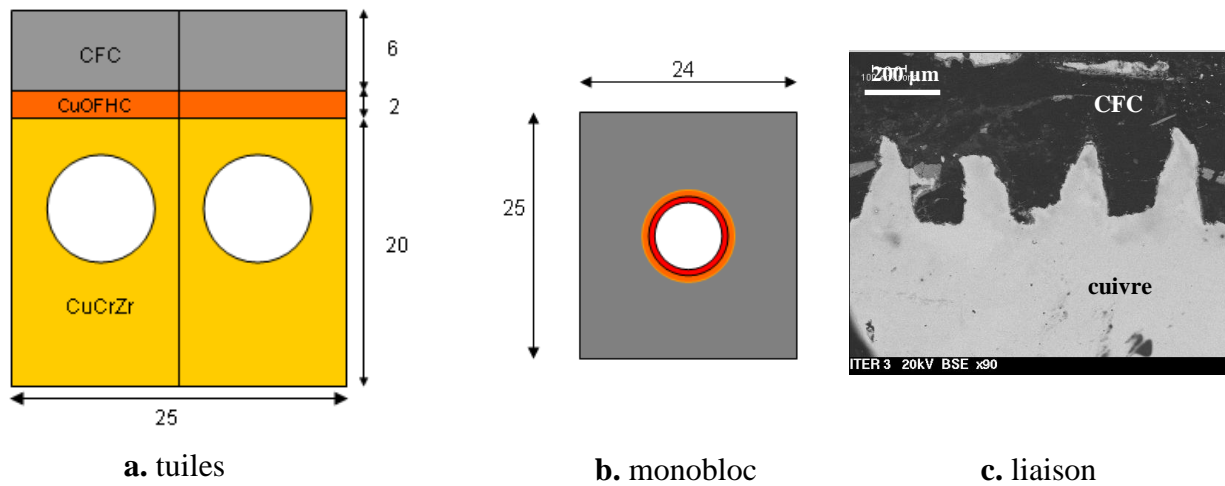
**a.** coupe métallographique **b.** modélisation numérique  
**Figure III.16 :** déformée d'un échantillon cuivre/alumine après décollement par poinçon

### **III.2.6. Conclusion**

Cette première étude illustre bien la relation entre la chimie et la structure au niveau de l'interface et la résistance à la rupture de celle-ci. De plus, elle montre que l'analyse de toute la zone interfaciale est indispensable, car si la couche de réaction ou la couche de métallisation sont des zones facilement identifiables par observations microscopiques, la modification de l'alumine par le procédé d'assemblage ne l'est pas et joue pourtant un rôle dans la tenue mécanique de l'assemblage.

### **III.3. Liaison CFC/Cu pour composants face au plasma**

Cette étude concerne également un procédé de brasage avec introduction d'un élément réactif : le procédé AMC<sup>®</sup> (Active Metal Casting) [17] développé par la société Plansee pour assembler des composites CFC (carbone fibres de carbone) avec du cuivre de structure CuCrZr. Ce procédé consiste à usiner la surface du CFC à l'aide d'un laser pour créer un réseau en quinconce de trous coniques (qqs centaines de microns de diamètre et de profondeur). Ces trous se rempliront de cuivre lors du brasage (figure III.17.c). Un dépôt de titane est ensuite réalisé sur cette surface. Enfin, une brasure au cuivre doux (OFHC) permet d'assembler le CFC ainsi préparé au CuCrZr. Le titane forme un carbure avec le carbone du CFC ce qui favorise le mouillage de la surface par le cuivre. Le micro-usinage de la surface du CFC est destiné à augmenter la résistance de la liaison aux efforts de cisaillement. En effet, les composants face au plasma subissent de nombreux cycles thermiques (flux de 10 à 20 MW.m<sup>-2</sup> pendant 20 s) et la différence de dilatation thermique entre les matériaux génèrent majoritairement des contraintes de cisaillement au niveau de la liaison.

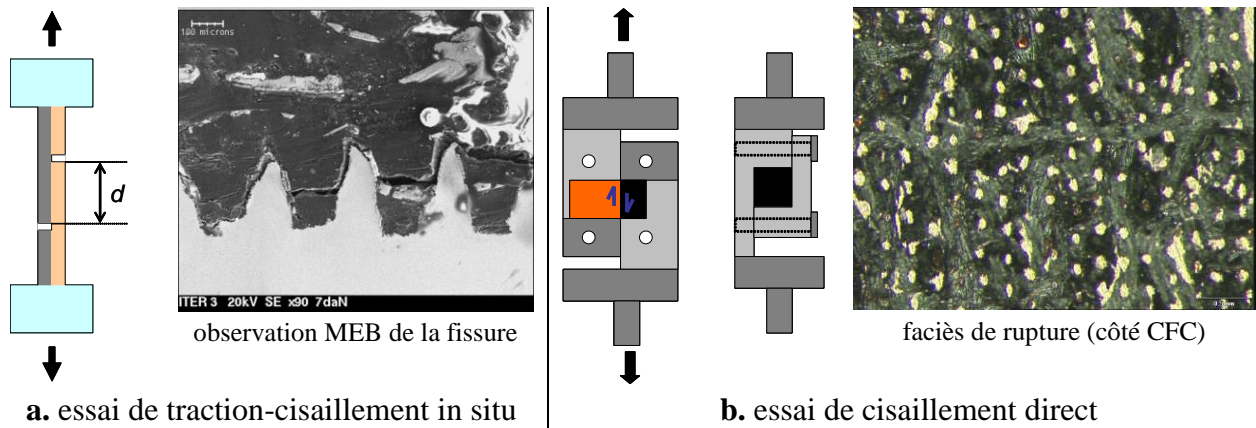


**Figure III.17** : géométries possibles pour les composants face au plasma en CFC/Cu (a,b) et microstructure de la liaison obtenue par procédé AMC<sup>®</sup>.

Un autre élément favorisant la formation de carbures à la surface du CFC peut également être utilisé, le silicium. L'addition conjointe de titane et de silicium a été explorée par Plansee car elle conduit à une modification de la structure de l'interface CFC/joint qui semble être bénéfique à sa tenue mécanique [18]. Nous allons développer cet aspect, ainsi que l'effet de la géométrie de la liaison, notre étude ayant porté sur deux géométries possibles pour ces composants : tuiles versus monobloc (figure III.17) [19]. Il est à noter que dans les deux géométries le CFC utilisé n'est pas le même : pour la géométrie tuiles le CFC est du N11, alors que pour la géométrie monobloc il s'agit de NB31, aux propriétés mécaniques plus élevées.

### **III.3.1. Tenue mécanique de la géométrie tuiles**

La structure en tuiles permet d'éviter une rupture du CFC par compression, cependant cela crée autant de singularités où peuvent s'amorcer des fissures. Cette structure a été testée en cisaillement suivant deux types de sollicitation : des essais de traction-cisaillement réalisés *in situ* sous MEB et des essais de cisaillement direct sur des éprouvettes plus grosses (figure III.18). Les deux types d'essai conduisent à des contraintes maximales en cisaillement similaires, de l'ordre de 30 MPa, ce qui est en accord avec les valeurs de la littérature [20,21]. Cependant, les faciès de rupture diffèrent. Dans le cas de la traction-cisaillement, l'observation *in situ* sous MEB met en évidence une propagation de la fissure mixte : la fissure se propage à l'interface joint/CFC pour contourner le sommet des picots de cuivre, et se propage dans le CFC pour faire un pontage entre ces picots. Dans le cas du cisaillement direct, les faciès de rupture révèlent une fissure dans le CFC uniquement, juste au dessus des picots de cuivre.

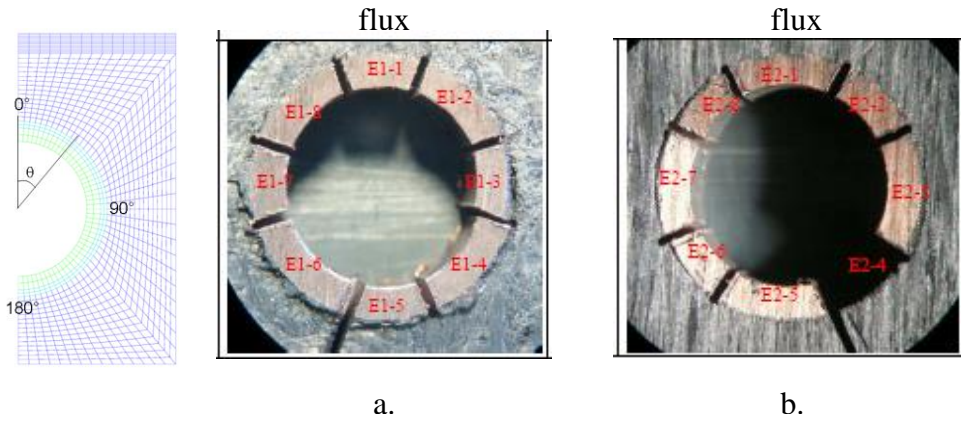


**Figure III.18** : essais de cisaillement réalisés sur des liaisons CFC/Cu tuiles

Les deux types d'essai présentés sont complémentaires, offrant des modes de sollicitation différents au niveau de la liaison. Dans le cas de la traction-cisaillement, la liberté de mouvement en flexion de la couche CFC notamment, favorise une rupture par décohésion le long de l'interface des picots. Dans les essais de cisaillement direct, les picots de cuivre ont plus un rôle de consolidation, déportant la rupture dans le CFC. La réalité de la sollicitation en service de la liaison se situe entre ces deux sollicitations. Lors des cycles thermiques, les différences de dilatation thermique des matériaux de part et d'autre de la liaison engendrent un effort de cisaillement. Mais l'interface proche d'un bord libre subit un cisaillement avec une possibilité de flexion de la couche de CFC, donc proche de celui subi lors de l'essai traction-cisaillement, alors que l'interface au centre de la tuile subit un cisaillement pur, similaire à celui subi lors des essais de cisaillement direct.

### **III.3.2. Tenue mécanique de la géométrie monobloc**

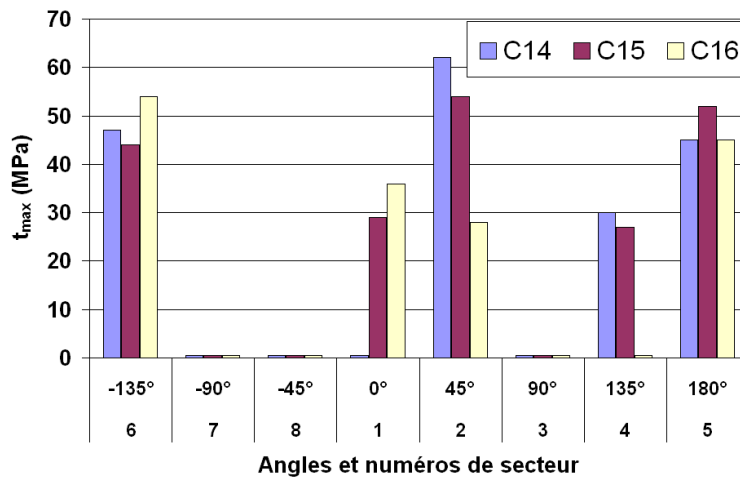
Nous avons également testé cette géométrie par cisaillement, cependant la géométrie monobloc apporte une problématique supplémentaire : la forme particulière de la liaison (circulaire) génère une anisotropie d'une part car le CFC est orthotrope et d'autre part parce que le flux de chaleur à la liaison génère un champ de contraintes thermiques non uniforme. Alors qu'un essai de cisaillement consistant à pousser le tube de cuivre hors du bloc de CFC aurait donné un comportement global de la liaison, nous avons choisi d'étudier sa résistance par secteurs afin d'évaluer l'influence des effets précités. La liaison circulaire entre le cuivre et le CFC balaie toutes les orientations du CFC et nous avons choisi de tester des secteurs le long du périmètre du tube de cuivre dont l'angle au centre est un compromis entre une taille d'échantillon suffisamment grande pour réaliser l'essai et en même temps pas trop importante pour rester dans une désorientation faible par rapport aux axes du CFC. Ainsi pour ces essais un angle de  $53^\circ$  a été choisi. Les monoblocs ont d'abord été découpés en tranches de 5 à 6 mm d'épaisseur. Puis la partie cuivre a été découpée en secteurs (figure III.19) afin de collecter un maximum d'informations en fonction de la position.



**Figure III.19** : découpe en secteurs du tube de cuivre pour les essais de cisaillement

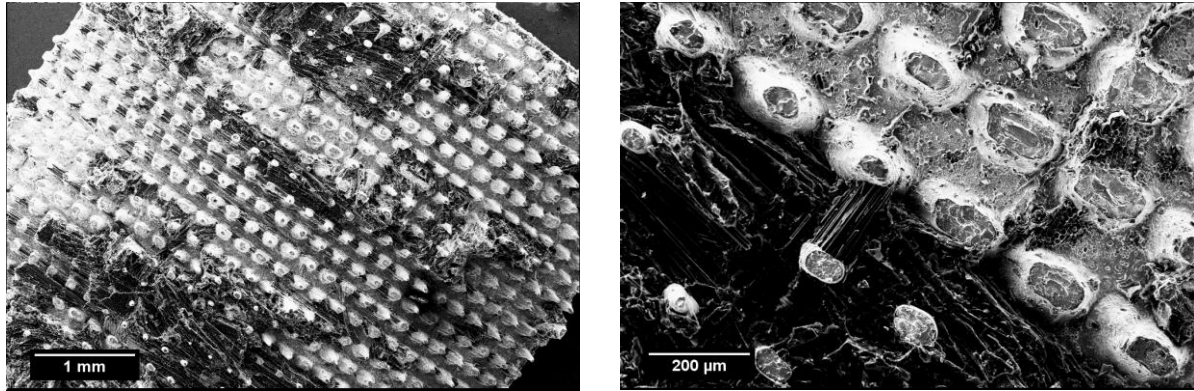
Du fait de la géométrie spécifique des monoblocs et du choix de tester la liaison par secteurs, un dispositif spécial a été développé pour les essais de cisaillement [22]. Ce dispositif est composé d'une "matrice" dans laquelle est insérée la tranche de monobloc et d'un "poinçon" avec la forme d'un secteur (angle  $53^\circ$ ). Les dimensions du poinçon sont telles qu'il appuie sur le cuivre de structure et la liaison en cuivre et affleure le CFC, ceci afin de localiser le cisaillement à l'interface liaison/CFC. Ce poinçon est fixé sur un cylindre qui est guidé dans la matrice pour assurer l'alignement des pièces et un cisaillement pur. Tous les essais ont été réalisés avec une vitesse de déplacement constante, égale à 0,5 mm/min.

Pour la plupart des échantillons on mesure une contrainte maximale qui correspond à la rupture de l'interface. A partir de ces mesures de contraintes maximales à rupture on peut essayer de dégager une tendance sur l'influence de l'orientation des secteurs et sur l'exposition des monoblocs au flux. Pour cela, nous classons les résultats tels que sur la figure III.20 : les contraintes maximales sont classées par secteurs, le secteur le plus exposé au flux étant au centre (secteur 1). Les résultats sont ainsi reportés pour chaque bloc : pour le bloc n'ayant pratiquement subi aucun flux (bloc C16) et pour les blocs C14 et C15 ayant subi des flux thermiques jusqu'à  $23 \text{ MW.m}^{-2}$ . Les secteurs pour lesquels aucun résultat n'a été reporté sont les secteurs qui soit n'ont pas pu être testés car déjà décrochés lors de la préparation des échantillons, soit ceux pour lesquels la courbe de contrainte-déplacement n'est pas exploitable.



**Figure III.20** : Contrainte maximale de cisaillement en fonction de la position du secteur

Si on observe les faciès de rupture au microscope électronique à balayage (figure III.21), on confirme que la rupture a bien eu lieu à l'interface cuivre/CFC : globalement les picots de cuivre sont déchaussés et on observe quelques résidus de CFC piégés entre les picots, en fonction de l'orientation des fibres vis-à-vis de l'interface. Ces faciès sont observés aussi bien sur les échantillons cisailés que sur ceux décrochés avant essai.



a. C16E2\_3 décroché pendant préparation

b. C16E2\_5 cisailé ( $\tau_{max} = 28$  MPa)

**Figure III.21** : faciès de rupture de secteur décroché seul (a.) et cisailé (b.).

En ce qui concerne la résistance au cisaillement, on note qu'il n'y pas de variation logique de la résistance de la liaison en fonction du test de fatigue subi par le bloc : les niveaux de contrainte mesurés pour les blocs C14 et C15 ne sont pas particulièrement inférieurs à ceux mesurés pour le bloc C16. De plus, l'effet de l'orientation du secteur par rapport à la direction du flux thermique ne semble pas avoir d'influence non plus : on n'observe pas par exemple une croissance de la contrainte à rupture lorsque l'on s'éloigne de la surface en vis-à-vis du flux. La contrainte maximale de cisaillement moyenne reste de l'ordre de 40 MPa. Cette valeur est supérieure à celle mesurée sur la géométrie tuile, mais ici le composite CFC est plus tenace (NB31 versus N11). Elle est comparable aux valeurs de la littérature sur ce type de matériaux [21,23].

Par contre, les secteurs qui semblent les plus endommagés, c'est-à-dire ceux pour lesquels nous n'avons pu faire de mesure, semblent tous localisés au même endroit sur la liaison : angles  $-45^\circ$  et  $\pm 90^\circ$ . On peut comparer ce résultat à des simulations numériques réalisées pour le calcul des contraintes résiduelles dans la structure après élaboration (figure III.22) [22,24]. On note alors que les zones de faible adhérence correspondent aux zones de plus fortes contraintes résiduelles. La faible adhérence des secteurs 3 et 7 peut ainsi être associée à une coïncidence de fortes contraintes en traction suivant  $x$  ( $\sigma_{xx}$ ) et d'une direction de faible résistance du CFC dans cette direction : ainsi les contraintes  $\sigma_{xx}$  calculées dans ces zones atteignent la limite à rupture en traction dans cette direction du NB31, soit 30 MPa [25].



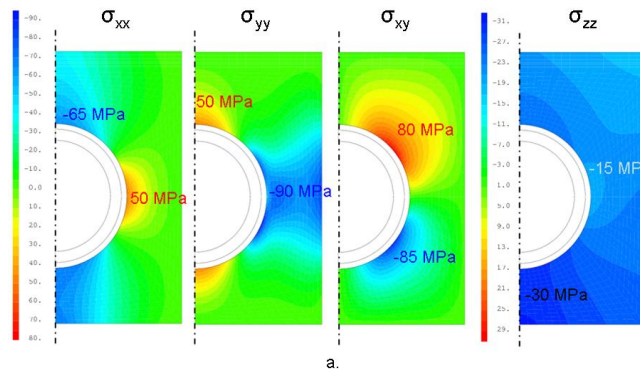


Figure III.22 : répartition des contraintes résiduelles dans le CFC

### III.3.3. Effet de l'addition de silicium sur la liaison

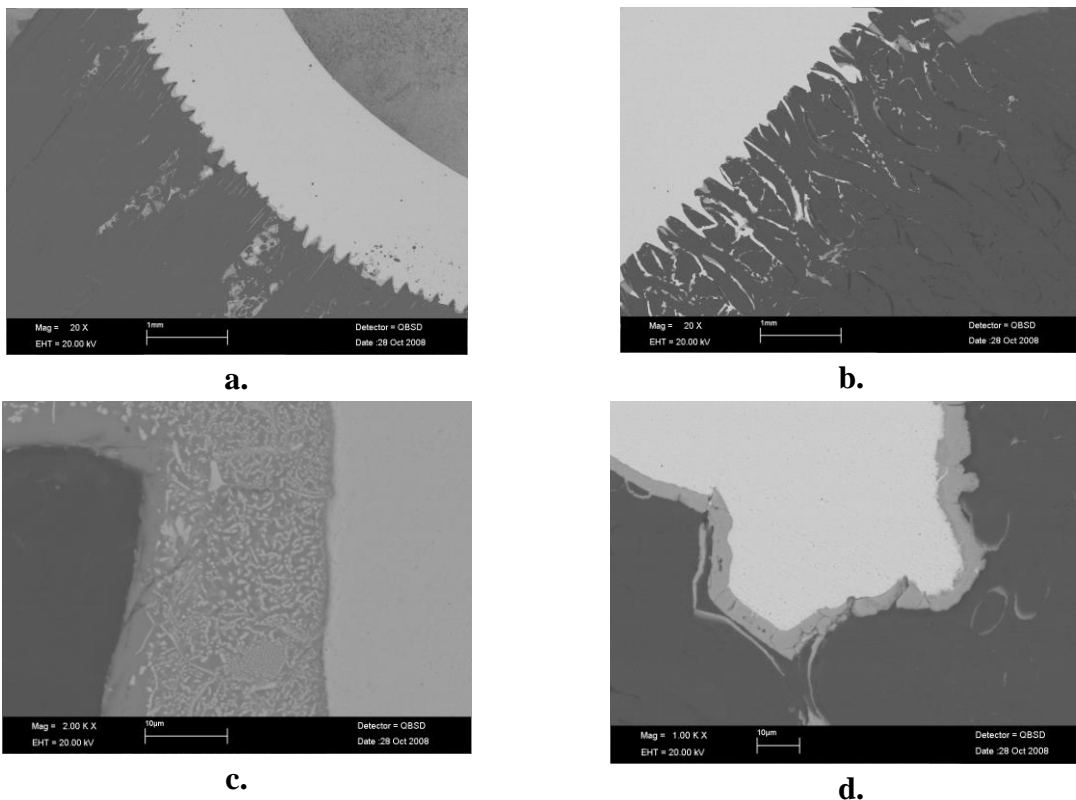
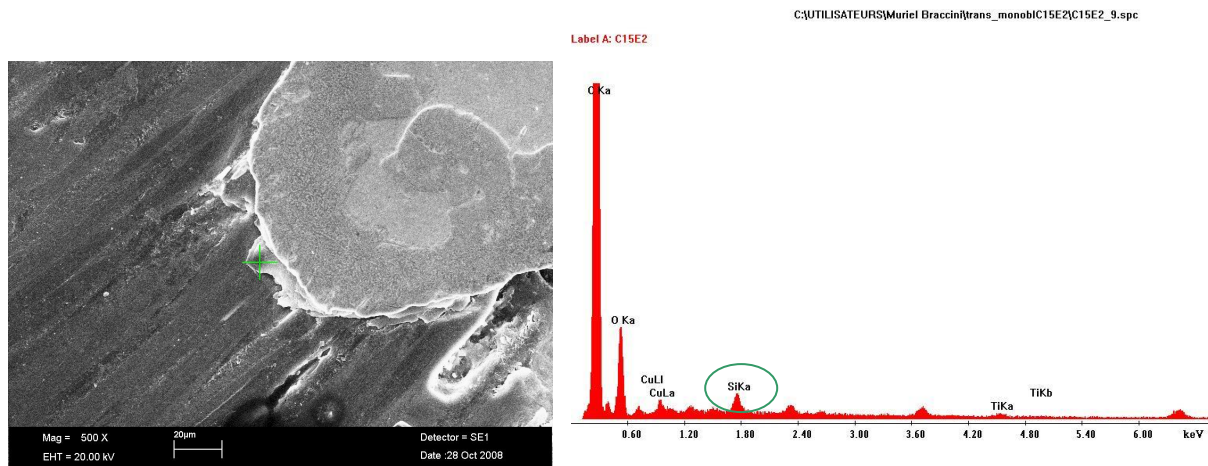


Figure III.23 : structure de la liaison cuivre/CFC dans les géométries monobloc (a et c) et tuiles (b et d).

Si l'on observe la structure de la liaison dans les deux géométries on note des différences. La première est liée à la différence de propriété du CFC : le NB31 étant plus dense que le N11, on observe moins de phénomène d'infiltration de cuivre dans celui-ci (figure III.23.a et b). On note également une différence de la microstructure à l'interface entre le cuivre et le CFC (figure III.23.b et d). Dans le cas de la géométrie tuiles (figure III.23.d) l'adhésion du cuivre sur le CFC est assurée par une couche de carbure de titane dense (phase grise) d'une dizaine de microns d'épaisseur constituée de grains de TiC séparés par des canaux de cuivre. Dans le cas de la géométrie monobloc la couche de carbure de titane est plus épaisse, environ 20  $\mu\text{m}$

d'épaisseur, et est constituée de deux couches (figure III.23.c) : une couche dense d'environ 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en contact avec le CFC, similaire à celle observée dans la géométrie tuile, et une couche de TiC plus complexe, contenant des inclusions de cuivre même dans les grains. D'après Eidenberg et al. [18,26] cette microstructure est due à l'addition de silicium en plus du titane lors de l'élaboration de la liaison par le procédé AMC<sup>®</sup>. En effet, ces auteurs comparent les microstructures de la liaison cuivre/CFC obtenues avec des compositions en silicium différentes : pour l'échantillon contenant peu de silicium ils obtiennent une couche de TiC dense similaire à celle observée sur nos échantillons tuiles, alors que pour l'échantillon avec une teneur en silicium plus élevée ils observent une microstructure d'interface similaire à celle de nos échantillons monobloc. Cette structure en deux couches serait alors due à un équilibre ternaire Si-Ti-C. Cependant, les analyses EDS réalisées sur le MEB (Léo S440 équipé d'un système EDAX) ne montrent pas de présence de silicium dans le joint. On en trouve quelques traces plutôt côté CFC (figure III.24) ce qui correspond aux observations de Eidenberger et al. qui notent que le SiC formé à partir de silicium pénètre les porosités du CFC.



**Figure III.24** : image MEB et analyse EDS d'une zone contenant du silicium (monobloc C15) (la croix verte désigne le point où a été effectuée l'analyse).

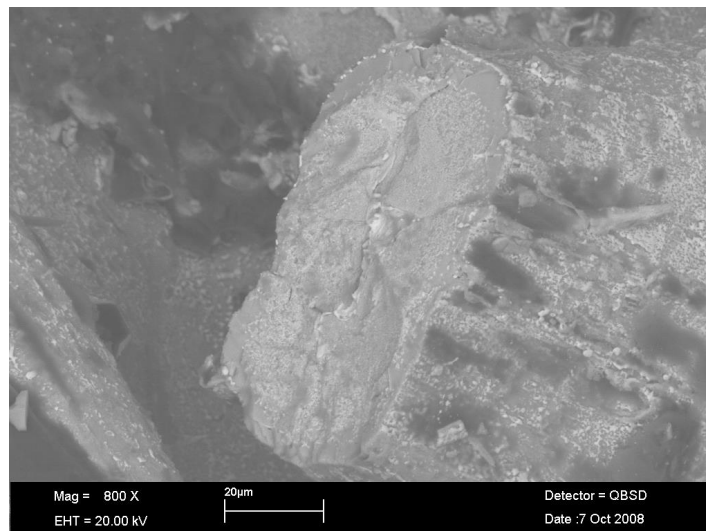
Ces auteurs observent également un gain en résistance à la rupture de la liaison par addition de silicium due à un chemin de fissuration différent : dans les échantillons avec peu de silicium, la fissure se propage à l'interface entre le cuivre et la couche de TiC dense, alors que dans les échantillons avec plus de silicium la fissure se propage entre la couche de TiC dense et la couche complexe TiC/cuivre. Les auteurs attribuent le gain en résistance à ce chemin de fissuration plus difficile. Cependant, les essais mécaniques qu'ils effectuent (flexion 3 points) ne sont pas comparables à nos essais de cisaillement et pour notre part même avec une structure du joint complexe, en deux couches, on observe une fissuration entre le CFC et la couche de TiC dense (figure III.25).



### III.3.4. Conclusion

Dans cette seconde étude, l'analyse de la relation entre la chimie de la zone interfaciale et la tenue de l'assemblage n'est pas encore terminée, cependant l'influence d'autres paramètres sont mis en évidence : la géométrie de l'interface et les contraintes résiduelles. Lors des essais de cisaillement sur la géométrie tuile, on observe que la présence des picots à l'interface entre le cuivre et le CFC modifie le comportement à la rupture suivant le mode de sollicitation. Si en cisaillement pur, ces picots ont un effet renforçant, l'ajout d'une composante en flexion conduit à une décohésion autour des picots.

L'étude sur la géométrie monobloc quant à elle met en évidence l'importance des contraintes résiduelles dans les assemblages. Souvent présentes dans les matériaux hétérogènes (différence de dilatation thermique, contraction de réticulation...), elles peuvent à elles seules endommager l'assemblage, comme c'est le cas ici. Et même si elles ne provoquent pas directement d'endommagement après élaboration, elles peuvent contribuer à la propagation d'une fissure lors des essais mécaniques et doivent donc être prises en compte lors de l'évaluation d'une énergie d'adhérence.



**Figure III.25** : faciès de rupture d'échantillon C14E2 secteur 5 zoom sur un picot sectionné

### III.4. Conclusion

Différents paramètres peuvent influencer sur l'adhérence d'une interface : ces paramètres sont intrinsèques à l'interface ou à la zone interfaciale (chimie, géométrie) mais sont également liés à l'environnement de celle-ci (contraintes et propriétés des matériaux de part et d'autre). Suivant les systèmes, certains paramètres vont avoir un rôle prédominant, cependant la plupart du temps l'adhérence est le résultat de la somme de leur action, les systèmes réels étant souvent complexes. Pour chaque système, l'enjeu apparaît donc comme une meilleure compréhension de l'action des paramètres influents, sans négliger leur couplage avec des phénomènes *a priori* secondaires.

## Références

- [1] Bouchet J., Roche A.A., J. of Adhesion 78 799-830 (2002)
- [2] Evans A.G., Rühle M., Dalglish B.J., Charalambides P.G., Mater. Sci. Eng. A126 53-64 (1990)
- [3] Shih C.F., Asaro R.J., O'Dowd N.P., J. Appl. Mech. 58 450-463 (1991)
- [4] Belic L.I., Stipanov M., Pavli P., Vacuum 40 (1/2) 55-57 (1990)
- [5] Liu G., Qiao G., Wang H., Jin Z., Key Eng. Mater. 353-358 2049-2052 (2007)
- [6] Binary Alloy Phase Diagrams // Massalski T.B. (Ed), 2nd ed. Materials Park, Ohio : ASM International (1990)
- [7] Kumar H., Ansara J., Wollant P., Dellay L., Zeitschrift für Metallkunde 87(8) 666-672 (1996)
- [8] Pak J.J., Santella M.L., Feuhan R.J., Metallurgical Trans. B 21(2) 349-355 (1990)
- [9] Li M., Li C., Wang F., Zhang W., Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 29(4) 269-275 (2005)
- [10] Hultgren R. et al, "Selected Values of thermodynamic properties of binary alloys", ASM, Ohio (USA) (1973)
- [11] Cassidy R.T., Pence R.E., Moddeman W.E., Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 1582-1601 (1989)
- [12] Lei Y.J., Xiao D.Q., J. Electroceram. 21(1-4) 214-217 (2008)
- [13] Kozlova O., Braccini M., Eustathopoulos N., Devismes M.-F., Dupeux M., Materials Letters 62(21-22) 3626-28 (2008)
- [14] Wan K.-T., Liao K., Thin Solid Films 352(1-2) 167-172 (1999)
- [15] Jensen H.M., Eng. Fract. Mech. 40 475-486 (1991)
- [16] Wan K.-T., J. Adhesion 70 209-219 (1999)
- [17] Rainer F., Reheis N., EP n°0663670, 19 juillet 1995
- [18] Eidenberger E. et al., Advanced Engineering Materials 8(11) 1092-1096 (2006)
- [19] Merola M., Wu C.H., Physica Scripta T111 152-156 (2004)
- [20] L. Moncel, Etude des mécanismes d'endommagement d'un assemblage cuivre/composite carbone-carbone sous chargement thermomécanique, doctorat de l'Université Bordeaux I, soutenue le 18 juin 1999
- [21] Schedler B., Huber T., Eidenberg E., Scheu T., Pippan R. Clemens H., Fusion Engineering and Design, 82(15-24) 1786-92 (2007)

- [22] Braccini M., Chevet G., Dupeux M., Schlosser J., Martin E., 19<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique 24-28 août 2009, Marseille
- [23] Schedler B., Friedrich T., Traxler H., Eidenberg E., Scheu C., Clemens H., Pippan R., Escourbiac F., Fusion Engineering and Design 82 299-305 (2007)
- [24] Chevet G., Schlosser J., Martin E., Herb V., Camus G., Escourbiac F., SOFT 2008
- [25] Pintsuk G., Compan J., Linke J., Majerus P., Peacock A., Pitzer D., Rödiger M., Physica Scripta T12 66-71 (2007)
- [26] Eidenberg E. et al., Prakt. Metallogr. 44(9) 403-412 (2007)

## Chapitre IV : Dégradation de l'adhérence

Dans le chapitre précédent nous avons vu que lors de l'élaboration d'un assemblage ou du dépôt d'un revêtement, on peut optimiser les conditions d'élaboration pour obtenir notamment une bonne adhérence aux interfaces en étudiant le couplage entre physico-chimie et mécanique. Cependant, au cours de l'utilisation du système, la chimie et les microstructures peuvent évoluer, modifiant ainsi les propriétés mécaniques et notamment les adhérences aux interfaces. De plus ces modifications s'accompagnent souvent de variation des contraintes internes dans le système, contribuant également à une variation de la tenue mécanique du système de façon globale.

Par exemple, l'évolution des joints adhésifs dans des conditions humido-thermes a été le sujet de nombre de travaux. En effet, les polymères absorbent facilement les molécules d'eau, modifiant les liaisons entre les macromolécules les constituant et développant également des contraintes en compression du fait de l'augmentation de volume qui accompagne ce phénomène. Des essais de clivage type Boeing (chapitre II, p.25), montrent ainsi une dégradation de l'adhérence qui résulte en fait de la dégradation des propriétés du polymère : la fissure initialement interfaciale va finir par dévier dans le polymère au cours du vieillissement.

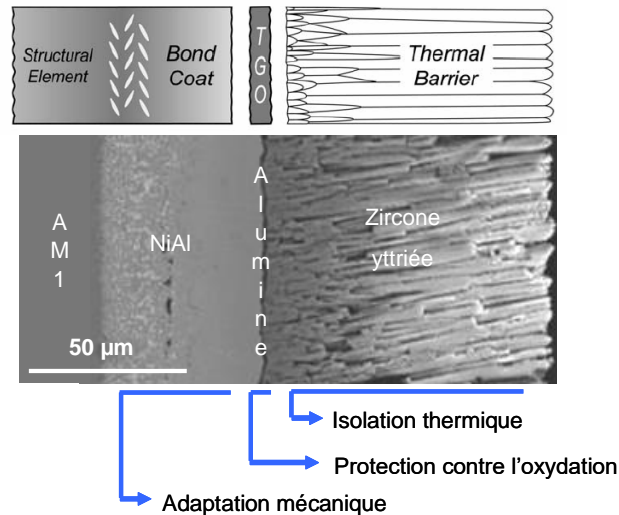
Il ne suffit donc pas de connaître les propriétés d'adhérence d'une interface après élaboration, il faut également prévoir son évolution en fonction des conditions de service du système et des éventuelles modifications chimiques et microstructurales qui en découlent. En particulier les systèmes de barrière thermique sont destinés à protéger une structure de températures qu'elle ne pourrait supporter. Or ces conditions de température extrêmes sont propres à la modification microstructurale des matériaux. Nous allons ainsi nous pencher sur le cas d'une étude portant sur des barrières thermiques pour aubes de turbine d'avion.

Si la dégradation des propriétés d'adhérence est souvent quelque chose qu'on cherche à éviter pour augmenter la durée de vie d'un système, on aimerait parfois être capable de rendre l'adhérence réversible. Nous verrons comment cela peut être envisagé, par dégradation de l'interface, en utilisant justement les évolutions microstructurales des matériaux, ou par biomimétique.

### IV.1. Barrières thermiques pour aube de turbine

Les aubes de turbine pour l'aéronautique sont constituées de superalliage protégé de la chaleur du moteur par une céramique, la zircone yttrée. Une couche de liaison est nécessaire, notamment pour adapter les différences de dilatation thermique au cours de l'élaboration, ainsi que lors des cycles thermiques subis pendant le fonctionnement. Cette couche est en aluminure de nickel et elle protège également le superalliage de l'oxydation en s'oxydant préférentiellement (figure IV.1). Ainsi, au cours des cycles thermiques, une couche d'alumine croît à l'interface entre la couche de liaison et la céramique. La formation de cette couche d'alumine est à l'origine d'un problème d'adhérence de la barrière thermique qui limite sa durée de vie. Le but de l'étude menée à l'ONERA au cours du doctorat de Pierre-Yvan Théry était de comparer deux systèmes, AM1/(NiPt)Al/zircone yttrée et AM1/NiAl(Zr)/zircone

yttriée, afin de vérifier que le dopage au zirconium amène effectivement à des durées de vie intéressantes et d'autre part de comprendre l'origine de cet effet bénéfique. Les travaux ont donc porté sur l'étude de l'oxydation des deux systèmes au fur et à mesure de cycles de 1h à 1100°C couplée à une mesure de l'évolution de l'énergie d'adhérence au cours de ces cycles.



**Figure IV.1** : structure de la barrière thermique d'une aube de turbine.

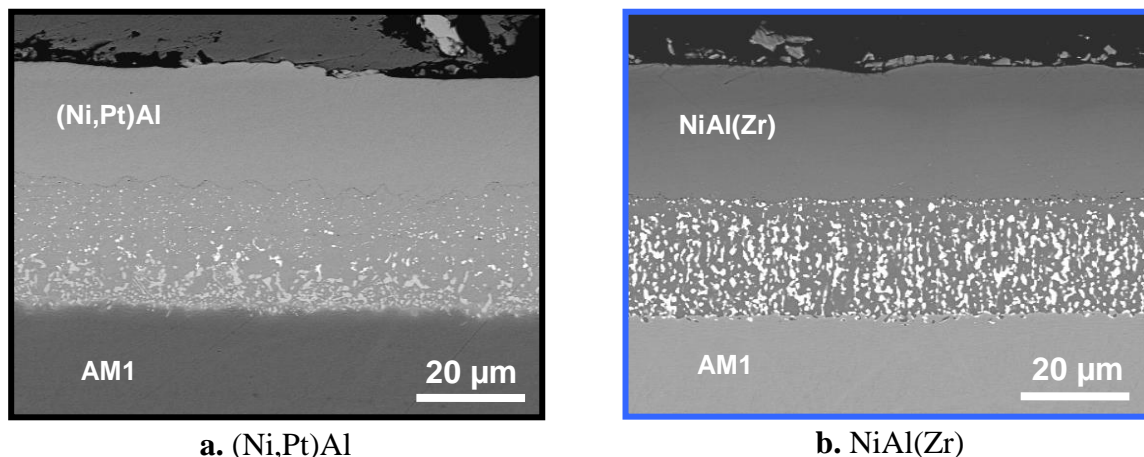
#### *IV.1.1. Evolution microstructurale en oxydation cyclique*

Après élaboration<sup>9</sup>, les deux couches de liaison présentent des microstructures similaires avec une partie externe monophasée d'une épaisseur de l'ordre de 25μm (figure IV.2) et des tailles de grains allant de 20 μm à 50 μm. La teneur en aluminium, équivalente dans les deux couches, est d'environ 38 %at. (analyse EDX avec témoin). La couche (Ni,Pt)Al contient 8,4 %at. de platine et la couche NiAl(Zr) a une teneur en zirconium comprise entre 0,01 et 0,02 %at. (analyse GDMS<sup>10</sup>).

Des cycles thermiques d'oxydation à 1100°C sous air sont réalisés dans des fours tubulaires équipés d'automates qui sortent et entrent les échantillons de telle sorte que la montée à température se fait en 8 minutes et le refroidissement en 5 minutes. Le maintien à 1100°C dure 1 heure. Lors de ces cycles on observe un écaillage de la barrière thermique qui devient significatif (surface écaillée supérieure à 20%) à partir de 250 cycles dans les deux systèmes. De même, des pesées par microbalance révèlent une variation de masse équivalente pour les deux systèmes : les cinétiques d'oxydation des couches d'aluminure de nickel alliée au platine ou dopée au zirconium sont donc similaires, bien plus lentes que celle d'une couche de NiAl seul. Malgré ces similarités, mécanismes d'oxydation et évolution de la microstructure diffèrent d'un système à l'autre.

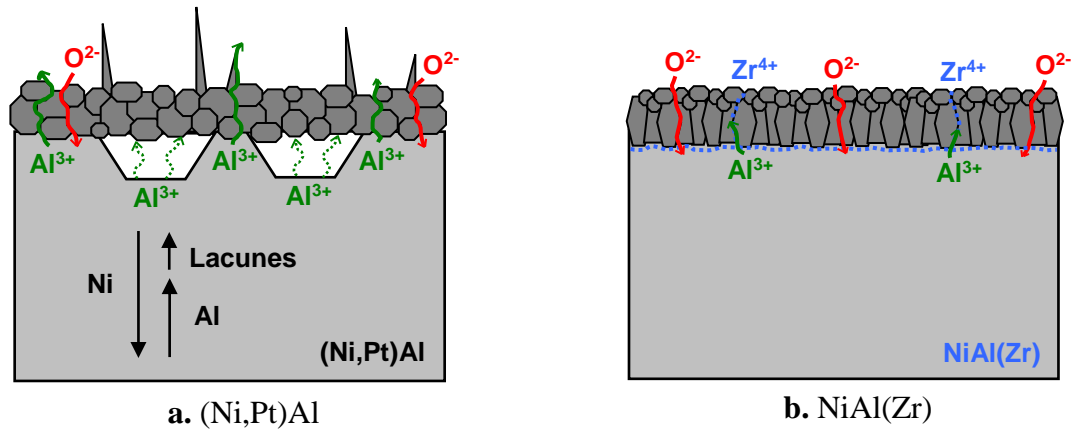
<sup>9</sup> pour plus de détails sur l'élaboration des échantillons se reporter à l'annexe B.

<sup>10</sup> Glow Discharge Mass Spectrometry



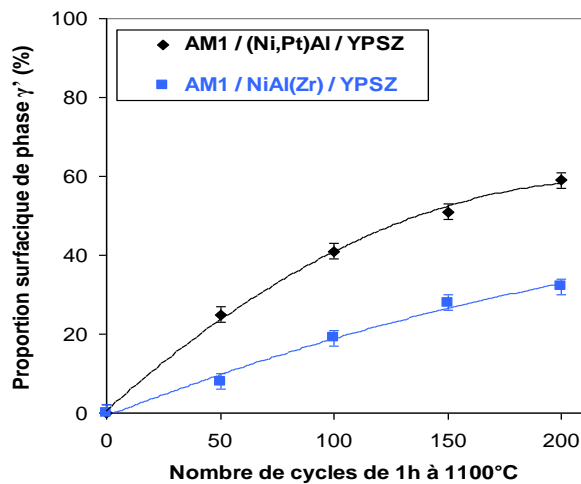
**a. (Ni,Pt)Al** **b. NiAl(Zr)**  
**Figure IV.2** : microstructures des couches de liaison brutes d'élaboration

Premièrement, l'analyse de la microstructure de la couche d'alumine qui se forme au cours des cycles thermiques met en évidence une différence en termes de mécanismes d'oxydation. En effet, dans le cas d'une de liaison (Ni,Pt)Al la couche d'alumine se compose de grains équiaxes, avec formation et croissance d'aiguilles d'alumine  $\alpha$  après plusieurs centaines de cycles. Dans le cas de la couche de liaison NiAl(Zr), les grains d'alumine sont colonnaires, et aucune aiguille d'alumine  $\alpha$  n'a été observée, quel que soit le nombre de cycles. De plus, l'observation des surfaces de couches d'aluminure vierges de dépôt de céramique révèle des morphologies foncièrement différentes : dans le cas de la couche alliée au platine, la surface est très perturbée, constituée de bourrelets qui se superposent à un relief ondulé, alors que la couche dopée au zirconium est relativement moins altérée, la microstructure initiale du métal étant encore identifiable après 200 cycles. L'ensemble de ces observations nous permet d'appréhender les mécanismes de croissance de la couche d'alumine. Dans le cas du (Ni,Pt)Al, un mécanisme mixte, alliant diffusion des cations  $\text{Al}^{3+}$  du métal vers l'interface oxyde/céramique et des anions  $\text{O}^{2-}$  du gaz (diffusant à travers la céramique poreuse) vers l'interface métal/oxyde (figure IV.3.a). La présence d'aiguilles d'alumine  $\alpha$  montre également qu'une partie significative de la croissance de cet oxyde se réalise par diffusion cationique [1]. Ce type de mécanisme conduit à la formation de cavités à l'interface métal/oxyde par effet Kirkendall [2] ce qui est effectivement observé pour le système (Ni,Pt)Al. Dans le cas du système NiAl(Zr), les observations suggèrent une croissance essentiellement par diffusion anionique, à l'interface métal/oxyde (figure IV.3.b). L'absence d'aiguilles d'alumine  $\alpha$  et de cavités à l'interface métal/oxyde montre effectivement une réduction, voire une inhibition de la diffusion cationique.

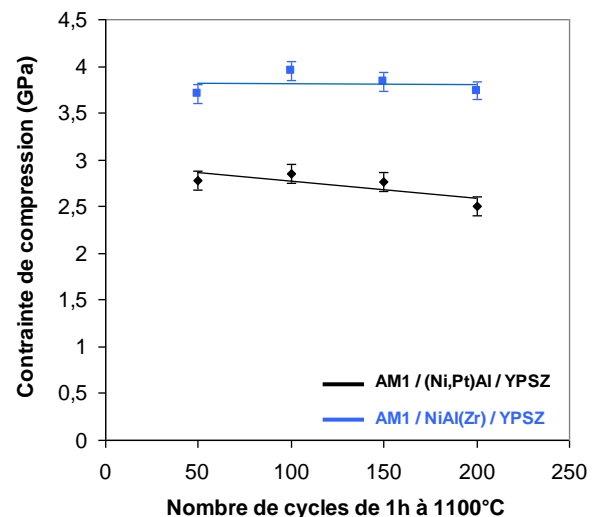


**Figure IV.3** : mécanismes de croissance de la couche d'alumine  $\alpha$

Deuxièmement, les différences des compositions des deux couches et des mécanismes d'oxydation, conduisent à des évolutions microstructurales qui diffèrent également. Notamment, l'appauvrissement en aluminium de la couche d'alumine entraîne des transformations de phase :  $\beta \rightarrow \gamma'$  et transformation martensitique [3,4]. Ainsi, une cinétique d'oxydation plus rapide dans le système (Ni,Pt)Al, couplée à une diffusion plus rapide de l'aluminium vers le superalliage conduit à une transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$  plus rapide que dans l'alliage NiAl(Zr) (figure IV.4). Quant à la transformation martensitique, elle n'est observée que dans l'alliage allié au platine. En effet, la présence de zirconium entraîne une diminution notable de la température de cette transformation [5], la rendant impossible à la température utilisée dans notre étude.



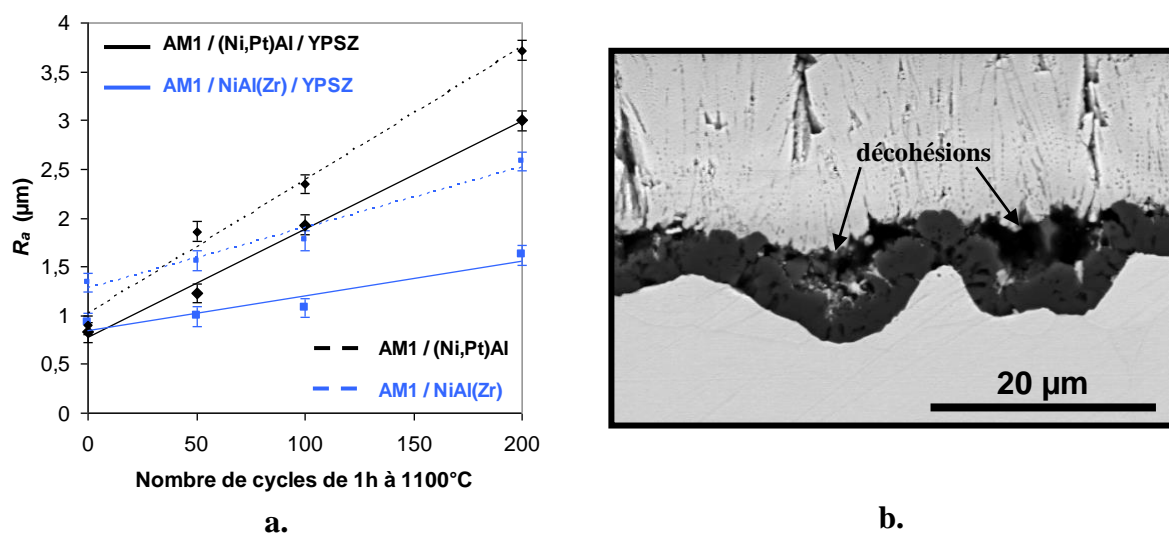
**Figure IV.4** : cinétique de transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$  de l'alumine dans les deux systèmes



**Figure IV.5** : évolution des contraintes de compression au sein de la couche d'alumine

L'analyse de ces différentes évolutions microstructurales au cours des cycles d'oxydation est importante car s'accompagnant de changement de volume elles sont à l'origine d'une dégradation de l'adhérence via le développement de contraintes internes. Notamment, la croissance de la couche d'alumine conduit au développement de contraintes en compression

au sein de cette couche. Ces contraintes ont été mesurées par piézospectroscopie dans les deux systèmes (figure IV.5). On observe ainsi, que même si les cinétiques d'oxydation sont similaires dans les deux systèmes, les contraintes développées dans la couche d'oxyde formé ont des niveaux différents : elles sont plus élevées dans le cas du système NiAl(Zr). Ceci est à relier à un comportement au fluage différent pour les deux alliages : la ségrégation de Zr dans les joints de grains de l'alliage NiAl(Zr) augmenterait sa résistance au fluage [6]. La couche de liaison (Ni,Pt)Al aurait donc plus de facilité à se déformer afin d'accommoder les contraintes liées à la croissance de l'alumine. Ceci conduit notamment au développement d'une forte rugosité au niveau de l'interface métal/oxyde (figure IV.6.a). Cette forte rugosité est un mécanisme reconnu comme responsable de la perte d'adhérence des barrières thermiques par décohésion de la couche de céramique au niveau des zones concaves (figure IV.6.b) [7] et décohésion de la couche d'oxyde au niveau des zones convexes [8].



**Figure IV.6 :** évolution de la rugosité à l'interface métal/oxyde (a) et formation de cavités qui en découle dans le cas du système (Ni,Pt)Al (b).

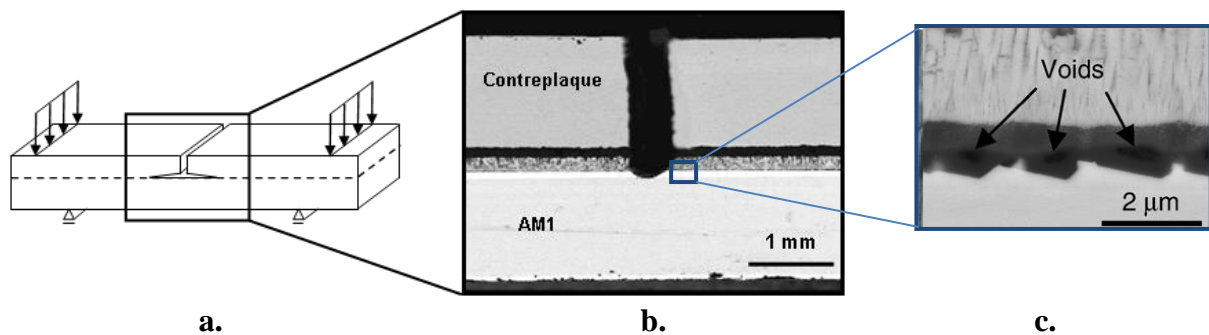
#### IV.1.2. Evolution de l'adhérence au cours des cycles

L'étude du comportement en oxydation des systèmes barrière thermique avec des couches de liaison (Ni,Pt)Al et NiAl(Zr) révèle que bien qu'ayant des durées de vie similaire (nombre de cycles avant écaillage) leurs évolutions microstructurales diffèrent, conduisant à des mécanismes d'endommagement différents. Nous avons donc complété cette étude par une mesure quantitative de la dégradation de l'énergie d'adhérence de ces barrières au cours des cycles d'oxydation. Pour cela, des essais de flexion 4-points (présenté au chapitre II) ont été réalisés sur des échantillons bruts d'élaboration et sur des échantillons ayant subi un nombre variable de cycles d'oxydation de 1h à 1100°C dans les mêmes conditions que précédemment [9]. Il est à noter que le substrat en superalliage étant monocristallin une attention particulière a été portée à l'orientation de celui-ci : la découpe des plaques (68 x 8 x 1 mm<sup>3</sup>) est telle que les faces correspondent aux directions {001} du cristal.

Pour pouvoir provoquer le décollement de la barrière thermique au cours de la mise sous flexion des éprouvettes, le collage d'une contre-plaque est nécessaire, la couche de céramique



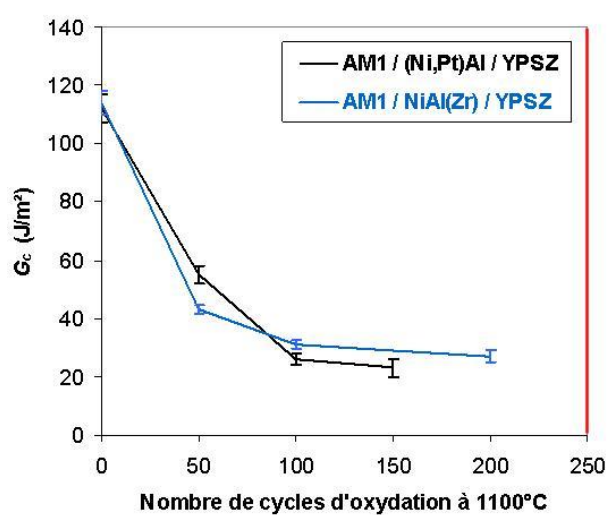
ne présentant pas une rigidité suffisante. Ainsi, une plaque d'acier inoxydable (AISI 304) est collée sur la céramique à l'aide d'une résine époxyde après vérification que la résine ne pénètre pas de façon excessive dans la structure colonnaire de la zircone. Afin de favoriser l'amorçage d'une fissure interfaciale, une pré-fissure est réalisée au centre des éprouvettes. Lors de l'élaboration, après dépôt de la couche d'aluminure, une bande adhésive de 1 mm de large placée en leur centre protège cette zone du sablage précédant le dépôt de la zircone. Après dépôt on observe la présence de cavités à l'interface couche de liaison/alumine dans cette zone non-sablée (figure IV.7.c). Ce défaut de la couche d'oxyde favorise l'amorce d'une fissure sur les éprouvettes brutes d'élaboration aussi bien que sur celles ayant subi des cycles thermiques.



**Figure IV.7** : principe de l'essai de flexion 4-points sur les barrières thermiques. Schéma du montage (a), collage d'une contre-plaque et entaille (b) et pré-fissure (c).

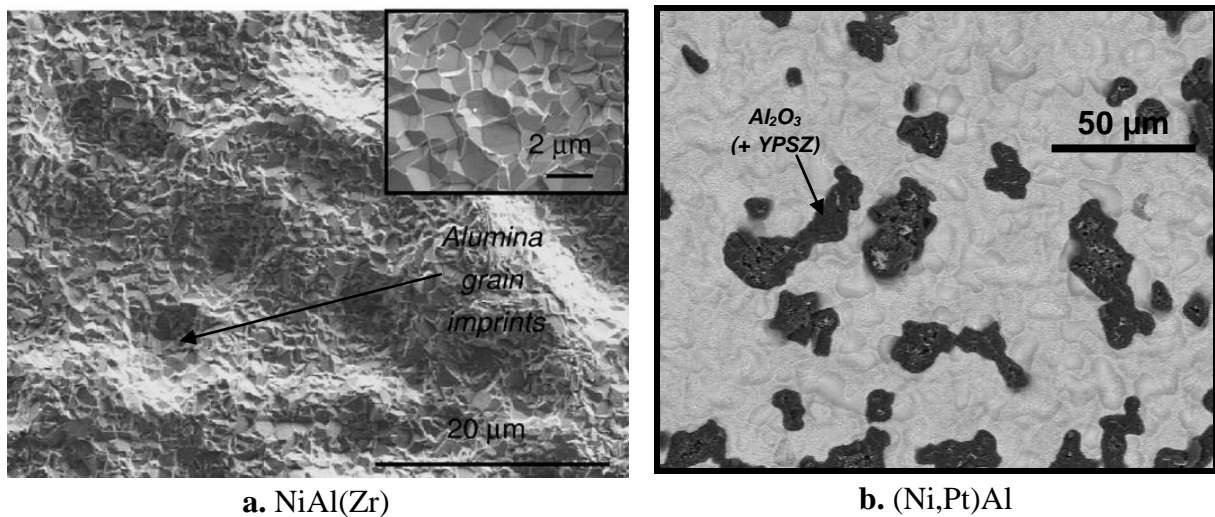
Au cours des essais, les déformations restent élastiques et par conséquent l'énergie d'adhérence peut être directement calculée à l'aide de l'expression analytique (chapitre II, équation II.3, p.27) [10]. Une modélisation numérique éléments finis du système réel, prenant en compte les différentes couches entre le substrat et la contre-plaque a également été effectuée et montre que ces couches ont peu d'influence sur le calcul énergétique. La figure IV.8 présente les résultats de ces essais sous forme d'évolution de l'énergie d'adhérence de la barrière thermique en fonction du nombre de cycles d'oxydation. 3 à 5 éprouvettes ont été testées par condition, avec une bonne reproductibilité comme en témoignent les barres d'erreur.

On note que la dégradation de l'adhérence a essentiellement lieu au cours des 100 premiers cycles d'oxydation, par la suite elle semble se stabiliser. On remarque également que les deux systèmes évoluent de façon similaire, avec des niveaux d'adhérence en accord avec des valeurs mesurées antérieurement sur des systèmes analogues [11,12].



**Figure IV.8** : évolution de l'énergie d'adhérence au cours des cycles d'oxydation

Si les niveaux d'énergie d'adhérence sont similaires dans les deux systèmes, les faciès de rupture révèlent des différences quant aux scénarii de rupture. Sur les systèmes bruts d'élaboration, le chemin de rupture est le même dans les deux cas, le long de l'interface alumine/couche de liaison. En revanche, après oxydation, dans le système NiAl(Zr), la fissure se propage toujours à l'interface alumine/couche de liaison (figure IV.9.a), alors que dans le système (Ni,Pt)Al en de nombreux points la fissure dévie dans la couche d'oxyde pour rejoindre l'interface alumine/céramique (figure IV.9.b).



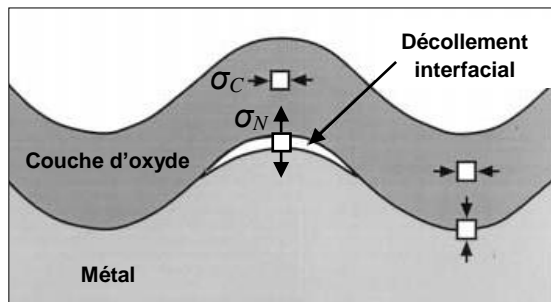
**a.** NiAl(Zr)

**b.** (Ni,Pt)Al

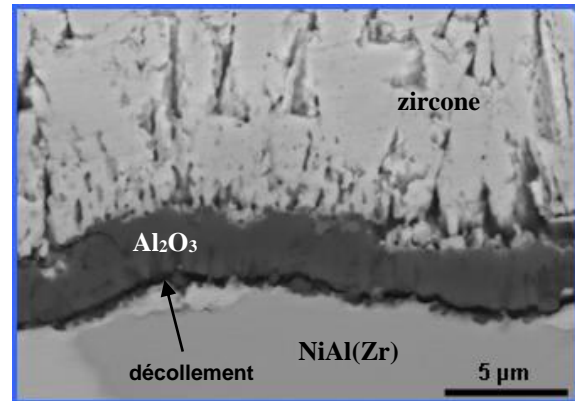
**Figure IV.9** : faciès de rupture observés côté substrat sur des éprouvettes ayant subi 100 cycles

Une observation plus poussée du faciès de rupture dans le cas de la couche de liaison alliée au platine montre que les zones où la fissure a dévié vers l'interface alumine/céramique correspond à des zones concaves au niveau de l'ondulation de l'interface couche de liaison/alumine. Ceci est en accord avec la formation de cavités à l'interface céramique/oxyde dans ces zones. Dans ce système (Ni,Pt)Al, la perte d'adhérence est donc due à l'effet conjoint de la formation de cavités à l'interface aluminure/oxyde et à l'ondulation croissante de la

surface de la couche de liaison. La stabilisation de l'adhérence au-delà de la centaine de cycles est liée à la faible évolution des cavités une fois celles-ci formées et à l'effet compensatoire de l'ondulation de surface : l'amplitude de celle-ci augmentant, elle constitue également un obstacle à la propagation de fissures interfaciales.



a. principe [8]



b. observation sur NiAl(Zr)

**Figure IV.10** : décohésion de l'alumine au niveau des zones convexes

Dans le cas du système NiAl(Zr), l'ondulation de surface de la couche de liaison a une amplitude beaucoup plus faible, cependant elle est combinée à des contraintes en compression élevées dans la couche d'oxyde. Cette combinaison conduit à des niveaux de contrainte hors plan suffisamment élevés pour provoquer la décohésion de l'alumine au niveau des zones convexes (figure IV.10). Ces décohésions se produisent essentiellement au cours des 100 premiers cycles provoquant la chute d'adhérence. Par la suite, peu de nouvelles dégradations interviennent et l'énergie d'adhérence reste relativement constante.

#### IV.1.3. Conclusion

Le couplage des mesures d'adhérence avec des analyses microstructurales a mis en évidence que, même si en terme d'évolution de la tenue mécanique de la barrière les deux systèmes AM1/(NiPt)Al/zircone yttrée et AM1/NiAl(Zr)/zircone yttrée sont équivalents, cette évolution a des origines différentes d'un système à l'autre. Dans le système comportant une couche de liaison en aluminure de nickel allié au platine, l'adhérence est rapidement détériorée par la formation de cavités interfaciales et par l'augmentation significative de la rugosité de la couche de liaison, provoquant un décollement à l'interface couche de liaison / alumine. Dans le système comportant une couche de liaison dopée au zirconium, la combinaison d'une rugosité interfaciale, pourtant modérée, avec des contraintes de compression relativement élevées au sein de la couche d'alumine est à l'origine d'un décollement de cette couche.

#### IV.2. Vers un contrôle de l'adhérence : adhérence réversible

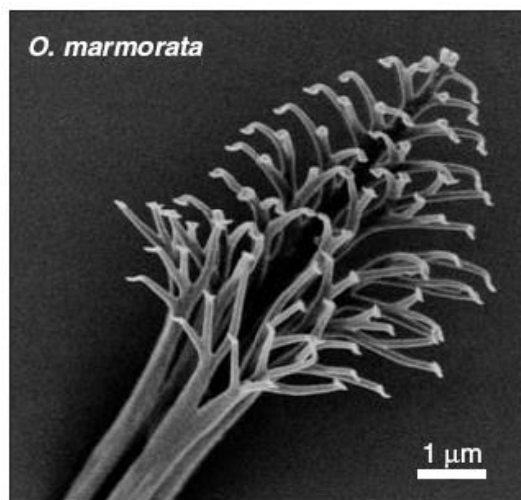
L'étude présentée au paragraphe précédent illustre la problématique suivant laquelle l'adhérence a été longtemps abordée : comment faire adhérer deux matériaux de façon forte et

que cette adhérence soit durable dans le temps. Pour cela traitements de surface et couches d'accroche promouvant l'adhérence ont été développés. Plus récemment, la problématique inverse émerge : comment rendre l'adhérence d'une interface réversible. Ainsi, l'assemblage entre divers matériaux de dimensions variées étant à présent maîtrisé, des structures de plus en plus complexes peuvent être élaborées repoussant les limites technologiques. C'est ce que l'on peut constater dans la fabrication des microsystèmes (MEMS), et en particulier dans leur encapsulation, protection nécessaire de ces structures fragiles.

En effet dans ce domaine, le cahier des charges est exigeant : l'encapsulation doit être hermétique, assurer le libre mouvement de la structure 3D qu'elle renferme, résister à l'environnement... et en plus être légère. C'est pourquoi, ces dernières années, l'encapsulation par assemblage de wafer contenant des cavités tend à être remplacée par l'encapsulation par des capots métalliques préformés. Cependant, l'épaisseur de ces capots étant très fine (qqz dizaines de microns) ils ne peuvent être élaborés ni manipulés tels quels, ils sont donc déposés sur un substrat. Le problème est alors de les transférer de ce substrat support sur le substrat comportant les microsystèmes. L'adhérence des capots sur le substrat support doit dans un premier temps être suffisante pour permettre une manipulation de l'ensemble au cours des étapes qui suivent le dépôt (traitement thermique, positionnement en vis-à-vis des microsystèmes...) et par la suite suffisamment faible pour permettre la désolidarisation des capots lors de leur transfert sur les microsystèmes. Pour cela, différentes solutions ont été envisagées, notamment l'introduction d'une couche intermédiaire entre le substrat support et les capots. Dans ce cas, cette couche n'a pas pour fonction d'augmenter l'adhérence du métal sur le substrat mais sert de couche sacrificielle pour leur séparation. Cette couche sacrificielle peut être constituée d'un matériau dont on va accélérer la dégradation : attaque chimique sélective sur une couche d'oxyde, traitement UV d'une couche polymère, rupture d'une couche poreuse... D'autres approches s'appuient plus sur la modification de propriétés d'interface. Ainsi, Welch et al. [13] proposent un procédé utilisant une couche intermédiaire en alliage de brasure. Le point clé de leur procédé de transfert est le dépôt d'une fine couche assurant un bon mouillage de l'alliage de brasure sur le substrat support. Cette couche assure une bonne adhésion de la brasure, et par conséquent celle des capots, sur le substrat. Puis, lors de la mise en place des capots sur les microsystèmes, une montée en température permet à la fois de souder les capots aux microsystèmes et de les séparer du substrat. En effet, au cours de ce traitement thermique, l'alliage de brasure consomme la fine couche déposée sur le substrat réduisant ainsi son mouillage sur celui-ci. Lors du retour à température ambiante, l'interface entre l'alliage de brasure et le substrat support est fragilisée et peu facilement être rompue. Une autre voie, basée également sur les propriétés d'interface, consiste à contrôler l'adhérence entre les capots et le substrat support par traitement de la surface du substrat avant le dépôt du métal constituant les capots. Par exemple, Pan [14] utilise le dépôt préalable d'une très fine couche de nickel (150 nm) subissant un traitement de passivation avant le dépôt d'une couche plus épaisse en nickel qui constituera les capots. Le traitement de passivation conduit à la formation d'une couche d'oxyde de nickel (NiO) qui permet d'ajuster l'adhérence entre les capots en nickel et le substrat afin qu'elle soit suffisante pour la manipulation des capots et assez faible pour leur séparation du substrat une fois ceux-ci soudés aux microsystèmes.

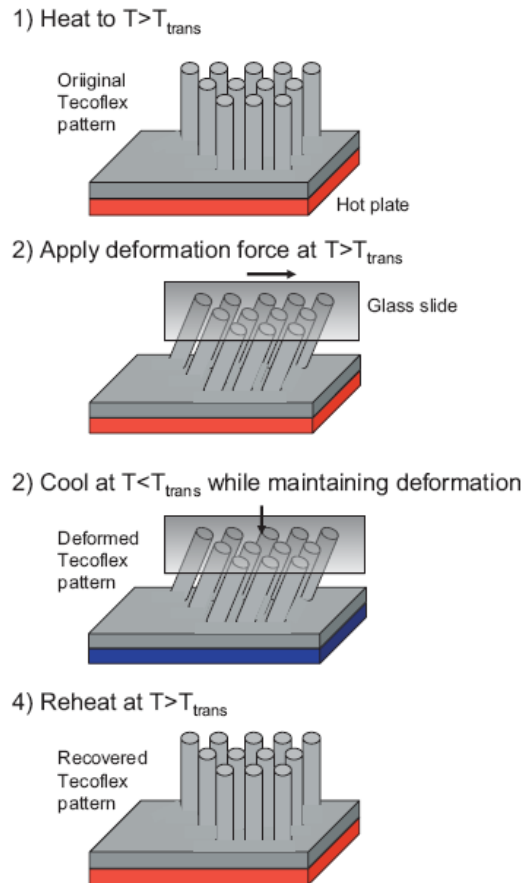
La perte d'adhérence dans certains systèmes n'est donc plus seulement un problème que l'on veut éviter mais plutôt que l'on veut maîtriser afin de pouvoir défaire ce qui a été assemblé.

Cependant, on ne peut pas parler de phénomène totalement réversible, puisqu'une fois les deux matériaux séparés on ne peut pas aussi facilement les réassembler. Nous ne sommes pas dans le cas du film positionnable à volonté que l'on place sur les vitres pour nous protéger du soleil. Ce film tient grâce à des forces électrostatiques totalement réversibles mais qui n'offrent cependant pas une bonne résistance. Comment atteindre une réversibilité totale tout en assurant une adhérence forte ? La réponse a été trouvée du côté du monde animal, sous les pattes des lézards. En effet, ces animaux sont capables de grimper sur tout type de support sans glisser ni tomber, même à la verticale. Avec une surface de contact réduite à leurs quatre pattes ils sont donc capables de soutenir leur poids avec pourtant un système réversible puisqu'ils se déplacent. Le secret réside dans une structuration de la surface de leurs pattes en fibrilles [15] (figure IV.11).



**Figure IV.11** : structure en fibrilles d'un gecko (*Oedura marmorata*) [15]

Le matériau qui constitue ces fibrilles peut être assimilé à un polymère rigide qui se lie avec les surfaces simplement par liaisons de Van der Waals, donc des liaisons faibles. Cependant, la géométrie des fibrilles et leur faible dimension assurent une bonne adhérence, ce type de géométrie limitant les concentrations de contrainte et ralentissant les propagations de fissure par émoussement. De plus, cette adhérence est anisotrope, et une réorientation des fibrilles par un mouvement de la patte permet son décollement du support. Des équipes cherchent à reproduire ce type de système par structuration de surface de polymères. Une équipe du Max Planck Institut de Stuttgart [16] utilise notamment des polymères à mémoire de forme afin de reproduire les différentes orientations des fibres provoquant soit leur adhérence sur le support soit leur détachement (figure IV.12). A température ambiante les fibrilles sont verticales assurant une bonne adhérence. Lorsqu'elles sont chauffées au-delà de la température de transition, elles se déforment réduisant l'adhérence. Un simple cisaillement suffit alors à les décoller.



**Figure IV.12** : principe du passage adhésif/non-adhésif dans le cas d'un polymère à mémoire de forme avec une surface micro-structurée.

### IV.3. Conclusion

La maîtrise de la science des matériaux et des possibilités d'assemblage de ceux-ci en des structures multimatériaux repoussent les limites d'utilisation vers des conditions extrêmes. L'étude de la durabilité des interfaces, et des revêtements protecteurs en particulier, va donc se poursuivre. Mais parallèlement, émerge la recherche dans le domaine de la réversibilité de cette adhérence, pour des problèmes technologiques d'élaboration mais également pour des problèmes environnementaux. L'utilisation de plus en plus fréquente de multimatériaux pose des problèmes de recyclage. Or pour des raisons de préservation de l'environnement tout autant que de raréfaction des matières premières, nous devons être capable de défaire ce qui a été fait.

## Références

- [1] Pint B.A., Wright I.G., Lee W.Y., Zhang Y., Prüssner K., Alexander K.B., Mater. Sci. Eng. A245 201-211 (1998)
- [2] Brumm M.W., Grabke H.J., Corrosion Science 34(4) 547-561 (1993)
- [3] Miracle D.B., Acta Metall. Mater. 41(3) 649-684 (1993)
- [4] Zhang Y., Haynes J.A., Pint B.A., Wright I.G., Lee W.Y., Surface and Coating Technology 163-164 19-24 (2003)
- [5] Kainuma R., Ohtani H., Ishida K., Metall. Mater. Trans. 27A (9) 2445-2453 (1996)
- [6] Cho J., Wang C.-M., Chan H.M., Rickman J.M., Harmer M.P., J. Mater. Sci. 37 59-64 (2002)
- [7] Tolpygo IV.K., Clarke D.R., Murphy K.S., Surface and Coatings Technology 188-189 62-70 (2004)
- [8] Tolpygo IV.K., Clarke D.R., Acta Mater. 46(14) 5167-5174 (1998)
- [9] Théry P.Y., Poulain M., Dupeux M., Braccini M., Surface and Coatings Technology 202 648-652 (2007)
- [10] Charalambides P.G., Lund J., Evans A.G., McMeeking R.M., Journal of Applied Mechanics 56 77-82 (1989)
- [11] H.-A. Bahr, H. Balke, T. Fett, I. Hofinger, G. Kirchhoff, D. Munz, A., Neubrand, A.S. Semenov, H.-J. Weiss, Y.Y. Yang, Mater. Sci. Eng. A362(1-2) 2-16 (2003)
- [12] A. Vasinonta, J.L. Beuth, Eng. Fract. Mech. 68(7) 843-860 (2001)
- [13] Welch W.C., Chae J., Najafi K., IEE Trans. Advanced Packaging 28(4) 643-649 (2005)
- [14] Pan C.T., J. Micromech. Microeng. 14 522-529 (2004)
- [15] Jagota A., Hui C.-Y., Glassmaker N.J., Tang T., MRS Bulletin 32 492-495 (2007)
- [16] Reddy S., Arzt E., del Campo A., Adv. Mater. 19 3833-3837 (2007)

## Perspectives

Mes perspectives à moyens termes sont dans la continuité des travaux présentés ici. Notamment, en ce qui concerne le couplage entre physico-chimie et mécanique, je co-encadre une thèse sur des systèmes bi-métalliques en collaboration avec le LMI (Université Lyon I)<sup>11</sup>. Ces systèmes sont intéressants car ils offrent un éventail de chimies et de structures interfaciales assez large en fonction des conditions d'élaboration et des traitements thermo-mécaniques. Ces travaux devraient permettre, au moins sur un système, d'approfondir l'effet de différents paramètres microstructuraux sur l'adhérence de l'interface : chimie de la zone de réaction entre les deux métaux et épaisseur de cette zone notamment.

Ces aspects de couplage sont également au cœur d'un projet ANR\_PAN'H sur des piles à combustibles destinées à fonctionner dans des chaudières au gaz. Ce projet vise à déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour ce type de piles tout en évitant leur dégradation prématurée. En effet, pour ce type de fonctionnement un rendement électrique élevé est nécessaire ainsi qu'une tenue importante aux cycles marche/arrêt du système. Ces conditions entraînent une réoxydation importante du cermet utilisé pour l'anode, engendrant sa dégradation ainsi que le développement de contraintes internes par changement de volume. Comme dans le cas de l'étude sur la durabilité des barrières thermiques (chapitre IV) nous envisageons de relier adhérence et évolutions microstructurales des matériaux, cependant, dans le cas des piles SOFC, les matériaux étant poreux les mesures par essais mécaniques sont plus délicates.

Enfin, dans le cadre de l'ANR-P'NANO / TransFilm je m'ouvrirai à l'idée d'une adhérence "réversible", l'objectif du projet étant d'être capable de rendre un film solide d'un substrat avec une adhérence suffisante pour pouvoir exécuter des opérations ultérieures et finalement le transférer sur un autre substrat. L'application étant bien sûr l'encapsulation de microsystèmes.

Les approches développées et approfondies au cours de ces différentes études peuvent s'appliquer à divers types de systèmes. Mais parce qu'en tant que chercheuse CNRS je pense avoir un devoir envers la société, et sûrement aussi à cause de mon côté un peu écolo, je souhaite à plus longs termes me focaliser sur des sujets en lien avec les enjeux sociétaux actuels : matériaux pour l'énergie, éco-matériaux, recyclage.

Je souhaite également travailler sur des problèmes de fond en ce qui concerne les propriétés d'adhérence. Avec, tout d'abord les aspects de couplage plasticité/adhérence. L'approche énergétique que j'utilise suppose un cas idéal de déformation purement élastique, ou en plasticité confinée, ce qui n'est pas toujours le cas. Comme nous l'avons vu, dans certains systèmes la déformation plastique contribue pour une grande part à la dissipation d'énergie. Je souhaiterais donc poursuivre ce qui a été entrepris dans le cadre de la thèse d'Olga Kozlova pour approfondir l'étude de la corrélation entre adhérence et plasticité. D'autant que ces aspects sont d'actualité, certaines équipes proposent par exemple d'utiliser l'interposition d'une couche ductile pour augmenter l'adhérence dans les multicouches [1,2]. Ceci m'amène

---

<sup>11</sup> Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615



à vouloir mieux comprendre l'implication de la plasticité sur l'adhérence de certains systèmes et notamment son rôle quant aux effets de mixité modale. Pour cela il est nécessaire de pouvoir décorréler, jusqu'à des échelles fines, énergie dissipée plastiquement et énergie d'adhérence de l'interface. Dans ce sens, le développement d'une approche théorique et d'outils numériques sont en projet (doctorat en co-encadrement avec G. Parry, SIMaP). Ceci nous conduira à une description du comportement de l'interface à des échelles fines. A plus long terme, ce projet devrait donner les outils pour la modélisation de l'influence d'autres paramètres sur la propagation de fissures interfaciales, et pouvoir au fur et à mesure ajouter les contributions de divers phénomènes : effet de l'environnement, transformation de phases... Dans ce cadre, les modèles de zone cohésive sont intéressants car ils permettent de façon assez simple d'intégrer un comportement propre à l'interface à une échelle locale. On peut imaginer de complexifier les lois de séparation afin de tenir compte des évolutions possibles des paramètres décrivant l'interface avec l'environnement et le temps.

Enfin, j'ai un sujet de fond qui me tient à cœur, c'est la mise au point d'une méthode électrique non-destructive pour la caractérisation des interfaces (en collaboration avec Fabien Volpi, SIMaP). Ce projet de longue haleine avance lentement. Une première étape est de coupler des essais mécaniques (flexion 4-points pour l'instant) avec des mesures électriques (capacité). Ce couplage permet de suivre notamment la propagation de la fissure interfaciale. La prochaine étape sera de suivre le pré-endommagement de l'interface grâce aux mesures électriques. Ce type de technique est utilisé dans la caractérisation de matériaux composites conducteurs notamment [3,4]. A des échelles plus fines, la caractérisation des propriétés électriques d'une interface est possible sur des bi-matériaux de type isolant sur conducteur formant ainsi une capacité. Des études sur ces systèmes capacitifs montrent que la réponse  $C-V$  est liée à la chimie interfaciale [5]. En effet, celle-ci conditionne les densités d'état à l'interface. Il existe des modèles pour relier ces densités d'état aux courbes  $C-V$  théoriques pour un bi-matériau parfait. La différence entre courbes mesurées et courbes calculées permet alors d'identifier la présence de "défauts" à l'interface [6,7]. Même si la corrélation entre propriétés électriques macroscopiques et chimie interfaciale est sensible sur des structures particulières, approfondir ce type d'approche en y ajoutant l'aspect adhérence pourrait conduire à une meilleure compréhension de la relation adhésion/adhérence, en s'appuyant par exemple sur des calculs *ab initio* pour évaluer l'adhésion de l'interface à partir de sa chimie. Ceci compléterait l'approche à une échelle plus large telle que évoquée dans le paragraphe précédent et s'appuyant plutôt sur des modèles de zone cohésive. On aurait ainsi une approche de la tenue des interfaces depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle macroscopique.

[1] Bertholet Y., Olbrechts B., Lejeune B., Raskin J.-P., Pardoën T., Molecular bonding aided by dissipative inter-layers, *Acta materialia*, 2007, 55, 473-479

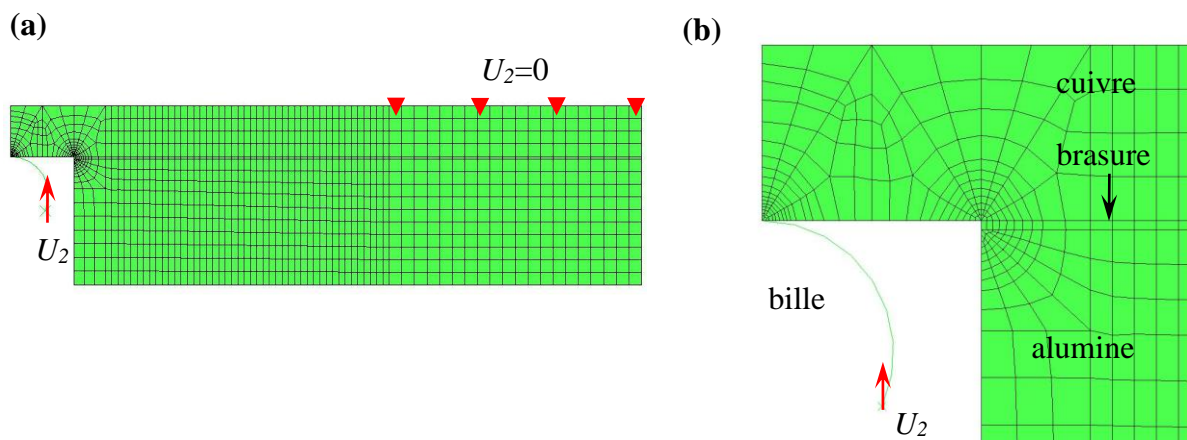
[2] Lane M., Dauskardt R.H., Vainchtein A., Huajian G., Plasticity contributions to interface adhesion in thin-film interconnect structures, *Journal of Materials Research*, 2000, 15, 2758-2769

- [3] Kupke M., Schulte K., Schüler R., Non-destructive testing of FRP by d.c. and a.c. electrical methods, *Composites Sci. Techno.* 61 837-847 (2001)
- [4] Mei Z., Chung D.D.L., Adhesion and interfaces involving polymers, studied by electrical resistance measurement, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 710 147-152 (2002)
- [5] Gendry M., Blanchet R., Hollinger G., Santinelli C., Skheyta R., Viktorovitch P., Rôle de la zone interfaciale dans la qualité des propriétés électriques du système  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{As //InP}$ , *J. Phys. III* 1 1489-1502 (1991)
- [6] Germanov K.G., Valcheva E.P., Characterization of interface electrical properties in  $\text{SiO}_2/\text{InSb}$  metal/insulator/semiconductor structures prepared by PECVD, *Electronics and Optics* 243-250 (1986)
- [7] Wilk G.D., Muller D.A., Correlation of annealing effects on local electronic structure and macroscopic electrical properties for  $\text{HfO}_2$  deposited by atomic layer deposition, *Applied Pys. Letters* 83(19) 3984-3986 (2003)



## Annexe A : modélisation d'un essai de décollement par poinçon

L'assemblage ayant une symétrie de révolution, un modèle 2D axisymétrique convient pour la simulation de l'essai de décollement par poinçon (figure A.1), sur lequel sont modélisés la plaque de cuivre, la rondelle en céramique et le joint de brasure. Pour empêcher l'assemblage de se déplacer dans les trois directions ainsi que d'avoir des rotations, un déplacement égal à zéro dans la direction U2 est imposé du côté du cuivre sur une zone de 10 mm à partir du bord. Cette condition correspond au blocage de l'échantillon par la bride en acier lors de l'essai. La bille est présentée comme un corps rigide. En ce qui concerne le chargement appliqué, un déplacement est imposé à la bille dans la direction U2. Le maillage a été raffiné dans les zones de concentration de contrainte : au contact avec la bille et au point de singularité.



**Figure A.1.** Vue d'ensemble de l'assemblage : (a) conditions aux limites ; (b) maillage dans les zones de concentration de contrainte.

Le comportement de l'alumine, considéré comme élastique linéaire isotrope, dépend de deux paramètres : le module élastique  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ . La loi plastique du cuivre a été obtenue à partir d'essais de traction.

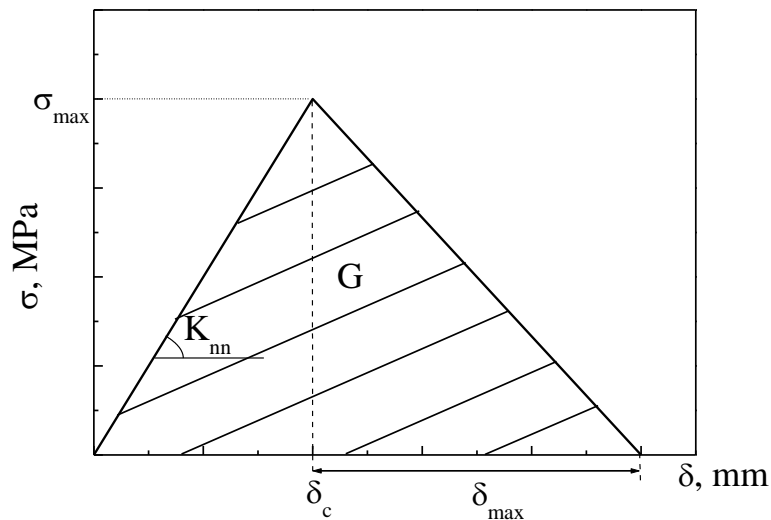
Matériau	$E$ , GPa	Coefficient de Poisson, $\nu$	$\alpha$ , $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Loi de comportement mécanique	Réf.
Alumine (94 %)	303	0,21	8,2	élastique linéaire	[1]
Alumine (99 %)	370	0,22	8,2		
Cuivre	132	0,3	16,7	$\sigma = H_s \varepsilon_p + \sigma_s - (\sigma_s - \sigma_o) \exp(-m \varepsilon_p)$ élasto-plastique	[2]
Cusil ABA	83	0,3	18,5	éléments cohésifs	[3]
CB4	72	0,3	19,0		
Encre de Ti	85	0,3	18,5		

En ce qui concerne le joint de brasure, il est modélisé à l'aide d'éléments cohésifs disponibles dans le code de calcul ABAQUS®. Ces éléments permettent une modélisation de la rupture dans le joint, incluant les phases d'amorçage et de propagation. Dans la présente étude, une loi simple de traction-séparation a été choisie (figure A.2), dans laquelle l'amorçage de l'endommagement correspond à une contrainte maximale au niveau du joint. Jusqu'à ce point critique, les éléments ont un comportement linéaire tel que dans la direction normale à la fissure :

$$\sigma_n = K_{nn} \cdot \delta$$

où  $\delta$  est la distance de séparation,

$$K_{nn} = \frac{E}{T_0} \text{ avec } E \text{ module de Young et } T_0 \text{ l'épaisseur initiale du joint (100 } \mu\text{m)}.$$



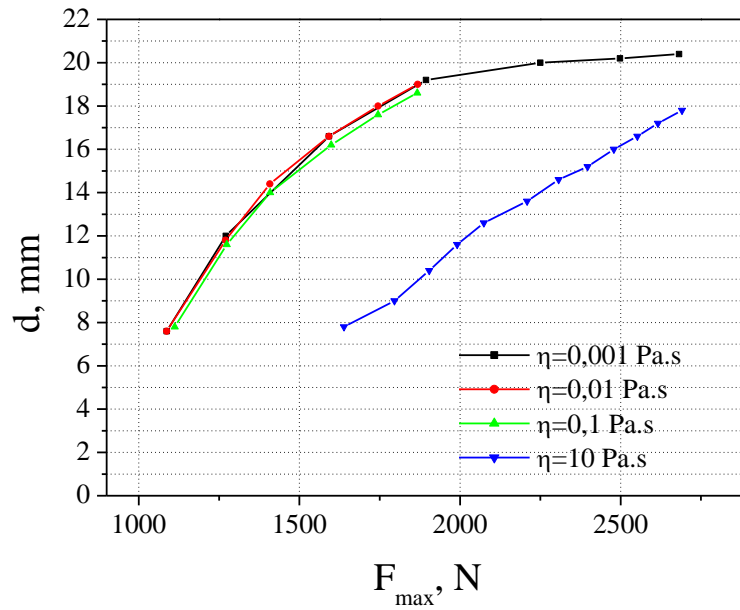
**Figure A.2.** Loi de traction séparation : contrainte en fonction de l'ouverture de la fissure

La rupture finale est ensuite conditionnée par une ouverture maximale à partir de l'amorçage (figure A.2). Les deux paramètres ajustables de ce modèle sont donc  $\sigma_{max}$  et  $\delta_{max}$ . L'intégrale sous la courbe correspond à l'énergie dissipée par la rupture dans le joint :

$$G = \frac{1}{2} \sigma_{max} \cdot \left( \frac{\sigma_{max}}{K_{nn}} + \delta_{max} \right) \approx \frac{1}{2} \sigma_{max} \cdot \delta_{max}$$

Les paramètres  $\sigma_{max}$  et  $\delta_{max}$  des éléments cohésifs sont évalués pour chaque brasure par une méthode inverse. Ils sont ajustés manuellement de sorte que les courbes simulées force-déplacement ainsi que le diamètre de décollement en fonction de la force maximale coïncident avec les courbes expérimentales correspondantes.

Afin de faciliter la convergence des calculs, un terme de viscosité est ajouté au comportement des éléments cohésifs. Pour nos calculs, une viscosité de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa.s est introduite : nous avons vérifié que cette valeur permet la convergence des calculs sans en affecter le résultat final (figure A.3).



**Figure A.3.** Influence de la viscosité ( $\eta$ ) sur les courbes calculées de l'évolution du diamètre de la cloque en fonction de la force appliquée

[1] Fiche technique, Ceramic Properties Standard, CoorsTek Amazing Solutions.

[2] Catalogue des matériaux, Cuivre OFHC, 1997.

[3] Lovato G., Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 1995.



## **Annexe B** : élaboration de barrières thermiques pour aubes de turbine

Les échantillons élaborés pour l'étude sur les barrières thermiques pour aube de turbine consistent en un substrat de superalliage à base nickel, une couche de liaison en aluminure de nickel et une couche de zircone yttrée.

Le substrat est un superalliage monocristallin AM1 avec un axe de croissance  $\langle 001 \rangle$ . Après homogénéisation, trempe et revenu, la microstructure de cet alliage est constituée d'une matrice  $\gamma$  contenant des précipités cuboïdes de  $\gamma'$ . De plus, la teneur en soufre a été vérifiée ces éléments ayant un effet fragilisant : elle est inférieure à 0,5 ppm.

Les couches de liaison en aluminure de nickel sont déposées par des procédés thermochimiques en plusieurs étapes. Il est à noter que la surface du superalliage est sablée en milieu humide avant le dépôt de la couche de liaison. L'élaboration de la couche de  $\beta$ -(Ni,Pt)Al comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, une couche de platine de 5 à 7  $\mu\text{m}$  est déposée par voie électrolytique. Un traitement de diffusion de 1 h à 1100°C sous vide suit. Puis l'aluminium est apporté par voie thermochimique, à partir d'un ciment donneur à base d'aluminium et de chrome, dans un four porté à 1100°C pendant 4 h sous argon. Cette étape est connue sous le nom d'« aluminisation ». Un traitement de diffusion de 1 h à 1100°C conclut l'élaboration. Le procédé d'élaboration de la couche de  $\beta$ -NiAl(Zr) comporte moins d'étapes. En effet, le zirconium est apporté par voie thermochimique durant l'aluminisation réalisée dans ce cas à 1100°C pendant 5 h sous  $\text{H}_2$ . Un traitement thermique, identique au traitement de diffusion appliqué aux échantillons revêtus de  $\beta$ -(Ni,Pt)Al, a également été effectué sur ceux revêtus de  $\beta$ -NiAl(Zr), ceci afin que les deux types de couches de liaison aient connu la même histoire thermique avant de subir les essais d'oxydation.

La couche de zircone yttrée (7 % mass.  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ), d'une épaisseur d'environ 135  $\mu\text{m}$ , a été déposée par EB-PVD. Un sablage de la couche de liaison avant le dépôt de la céramique favorise la formation par la suite d'une alumine stable de type  $\alpha$ , évitant la croissance de la phase métastable  $\theta$ .





## Curriculum Vitae

### Expérience

---

- depuis  
oct. 2002      **Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés** (SIMaP, UMR 5266)  
Chargé de Recherche (1<sup>er</sup> classe depuis 2007) : *couplage mécanique / physico-chimie dans l'adhérence des interfaces.*
- nov. 2001  
- sept. 2002      **Laboratoire Elaboration par Procédés Magnétiques** (E.P.M., UPR 9033)  
CDD Recherche : *étude et modélisation de la purification de silicium photovoltaïque à l'aide d'un procédé plasma.*
- nov. 2000  
- août 2001      **McMaster University**, Dpt Materials Science and Engineering, Ontario, Canada  
CDD Recherche : *étude et modélisation de l'effet de taille des particules sur le comportement mécanique de matériaux composites à matrice métallique. Matériau: aluminium 6061/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaboré par métallurgie des poudres.*
- 1997-2000      **Laboratoire Génie Physique et Mécanique des Matériaux** (GPM2, UMR 5010).  
**Centre Technique des Industries de la Fonderie** (Sèvres).  
Doctorat : *conception de tests mécaniques spécifiques aux alliages en cours de solidification et exploitation en vue d'optimiser les propriétés des pièces de fonderie. Définition d'un critère de fissuration à chaud implémentable dans un code de calcul aux éléments finis.*  
*Matériau : alliages Al-Cu.*  
Directeurs : M. Suéry, C.L. Martin
- 1997      **Laboratoire GPM2** (6 mois)  
Projet de fin d'études : *définition d'un traitement thermique optimal sur des alliages d'aluminium pour la mise en forme à l'état semi-solide (thixoformage).*
- 1995      **USINOR, SOLLAC-Dunkerque**, C.R.D. (3½mois).  
Stage d'application industrielle en qualité d'ingénieur de recherche : *caractérisation d'aciers I.F. en cours de process (laminage à chaud).*

### Formation

---

- 2000      **Diplôme de doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble** (I.N.P.G.),  
spécialité Science et Génie des Matériaux. Mention Très Honorable.
- 1997      **Diplôme d'Ingénieur I.N.P.G.**  
préparé à l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (**E.N.S.P.G.**),  
option Matériaux Fonctionnels.
- Diplôme d'Etudes Approfondies** (D.E.A.) I.N.P.G.  
spécialité Science et Génie des Matériaux. Mention bien

## Encadrements

### Doctorats et post-doctorats

- 2007 - 2010 Co-direction doctorat M. Zhe, ADR cluster MACODEV : "Influence des couches de réaction interfaciales sur la tenue mécanique d'assemblages bimétalliques alliages légers / renforts"  
directeur : J.-C. Viala (LMI/Univ. Lyon I)
- 2006 - 2009 Direction doctorat G. Raymond, CIFRE Alliance Crolles2 : "Etude des nitrures de silicium utilisés pour générer des contraintes mécaniques dans le canal des transistors"  
co-directeur : F. Volpi (SIMaP)
- 2005 - 2008 Co-direction doctorat O. Kozlova : "Brasage réactif métal/céramique"  
directeur : N. Eustathopoulos (SIMaP)  
**thèse soutenue le 17 octobre 2008**
- 2004 - 2007 Co-direction doctorat P.Y. Théry, ONERA :  
"Etude de l'adhérence de couches d'alumine dans le système Superalliage / NiAl(Zr) / Barrière thermique pour aube de turbine"  
directeur : M. Dupeux (SIMaP)  
**thèse soutenue le 29 octobre 2007**
- 2003-2007 Co-direction doctorat H. Brillet, CIFRE Alliance Crolles2 :  
"Etude expérimentale et numérique de l'endommagement des multimatériaux pour la micro-électronique"  
directeur : M. Dupeux (SIMaP)  
**thèse soutenue le 15 janvier 2007**
- 2005 Co-encadrement post-doctorat M. Arrigoni, RMNT StressNet :  
"Simulation numérique du décollement de couches minces par nano-indentation"  
co-encadrant : M. Dupeux (SIMaP)

Je suis également sollicitée pour participer à des jurys de doctorat :  
- N. Cherrault, doctorat des Mines de Paris soutenu le 10/02/2006 ;  
- C.-Y. Lee, doctorat INPG soutenu le 16/07/2007

## Production scientifique

### Revues à comité de lecture

*Hot tearing phenomena in Al-Cu alloys: grain refinement effect*, M. Braccini, C.L. Martin, M. Suéry and Y. Bréchet, *Matériaux et Techniques* n°5-6, 19-24 (2000)

*Determination of the rheological behaviour of partially solidified alloys for the prediction of casting defects*, M. Suéry, C. L. Martin, M. Braccini and Y. Bréchet, *Advanced Engineering Materials* 3(8), 589-593 (2001)

*Rheological behaviour of the mushy zone at small strains*, C.L. Martin, M. Braccini and M. Suéry, *Mat. Sci. Eng. A325*, 292-301 (2002)

*Low shear rate behavior at high solid fractions of partially solidified Al-8 wt.%Cu alloys*, M. Braccini, C.L. Martin, A. Tourabi, Y. Bréchet and M. Suéry, *Mat. Sci. Eng. A337*, 1-11 (2002)

*Influence of grain refinement on hot tearing in aluminium-copper alloys used in foundry industries*, M. Braccini, M. Suéry, C. Laguerre and M. Stucky, *Rev. Met.*, N°2, 157-164 (2003)

*Experimental study of the fracture behavior of solidifying Al-Cu alloys*, Braccini-M; Martin-CL; Suery-M; Stucky-M, *Journal-of-Materials-Science-and-Technology*. 12(3), 307-19 (2004)

*A self-consistent approach to modeling strain gradient plasticity*, M. Braccini and D. S. Wilkinson, *Scripta Materiala* 49/1, 53-57 (2003)

*Wetting, interfacial interactions and sticking in glass/steel systems*, J. Pech, M. Braccini, A. Mortensen, N. Eustathopoulos, *Mat. Sci. and Eng. A384*, 117-128 (2004)

*A comparative study of three adhesion tests (EN 582, similar to ASTM C633, LASAT (LAsER Adhesion Test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates*, M. Arrigoni, S. Barradas, M. Braccini, M. Dupeux, M. JeandinN, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, *J. Adhesion Sci. Technol.* 20(5), 471-487 (2006)

*Crack initiation in Cu-interconnect structures<sup>12</sup>*, Brillet-Rouxel-H; Arfan-E; Leguillon-D; Dupeux-M; Braccini-M; Orain-S, *Microelectronic-Engineering*. 83(11-12), 2297-302 (2006)

---

<sup>12</sup> articles issus d'une conférence

*Adhesion Energy of a YPSZ EBPVD Layer in Two Thermal Barrier Coating Systems\**, They P.-Y., Poulain M., Dupeux M., Braccini M., Surface Coatings Technology 202, 648-652 (2007)

*Microstructural characterization and determination adhesion of 100Cr6 steel coatings thermally sprayed on a 35CrMo4 substrate\**, M. A. Bradai, M. Braccini, A. Ati, N. Bounar and A. Benabbas, Surface Coatings Technology 202, 4538-43 (2008)

*Shaft loaded blister test for metal/ceramic brazing fracture*, Kozlova O., Braccini M., Eustathopoulos N., Devismes M.-F., Dupeux M., Materials Letters 62/21-22, 3626-28 (2008)

*Energetic Approach to the Spallation of Two Thermal Barrier Coating Systems*, P.-Y. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, M. Braccini, Journal of Materials Science 44, 1729-1733 (2009)

### **Conférences invitées dans des congrès**

*Techniques de détermination des ténacités adhésive et cohésive des diélectriques dans les interconnexions en microélectronique*, M. Dupeux, M. Braccini, Journées Annuelles SF2M, 30/05-01/06/2007, Saint Etienne

### **Actes de colloques à comité de lecture**

*Influence of thermal treatment on partial remelting of Al-Cu alloys*, M. Braccini, L. Salvo, M. Suéry and Y. Bréchet, Proceedings 5<sup>th</sup> International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Golden, Colorado, 1998, Ed. A.K.Bhasin, J.J.Moore, K.P.Young, S.Midson, pp. 371-378

*Relation between mushy zone rheology and hot tearing phenomena in Al-Cu alloys* (poster), M. Braccini, C.L. Martin, M. Suéry and Y. Bréchet, Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes IX, Aachen, 20-25 August 2000, pp. 18-24

*3D characterisation by X-ray tomography of semi-solid aluminium alloys* (poster), S. Verrier, M. Braccini, C. Josserond, L. Salvo, M. Suéry, P. Cloetens, W. Ludwig, 6<sup>th</sup> International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Turino, September 2000, pp. 771-776

*Initiation of failure in a single lap joint* (oral), M. Braccini, M. Dupeux, D. Leguillon, ICF XI, Turin, Italie, 20-25<sup>th</sup> March 2005

*Design rules to avoid tunnel cracking in VLSI interconnects during process flow* (poster), H. Brillet, S. Orain, V. Fiori, M. Dupeux, M. Braccini, EUROSIME, Berlin, Allemagne, 17-20 avril 2005

*Channel cracking technique for toughness measurement of SiOCH low-k films* (poster), H. Brillet-Rouxel, M. Dupeux, M. Braccini, S. Orain, Material Research Society Proceedings, volume 914, F3.5, 2006

*Methodology to determine the toughness of a brittle thin film by nanoindentation* (oral), H. Brillet-Rouxel, M. Verdier, M. Braccini, M. Dupeux, S. Orain, Material Research Society Proceedings, volume 914, F2.7, 2006

*Crack initiation in Cu-interconnect structures* (poster), H. Brillet-Rouxel, E. Arfan, D. Leguillon, M. Dupeux, M. Braccini, S. Orain, Communication à la conférence Materials for Advanced Metallization, Grenoble, France, 2006

*Reactive brazing: The effect of Ti concentration in CuAg-Ti alloys on the microstructure and performances of metal/ alumina joints* (oral), O. Kozlova, R. Voytovych, M-F. Devismes, M. Braccini, N. Shah and N. Eustathopoulos, LOT, June 19-21, 2007, Aachen, Germany

*Cracking behavior of porous C doped ultra low k dielectrics* (poster), S. Maitrejean, M. Braccini, M. Rousseau, M. Verdier, G. Passemar, Advanced Metallization Conference (AMC), October 9-11, 2007, Albany, NY, Materials Research Society, Warrendale, PA, USA, 2008, 717-22 ,

*Characterization of silicon nitride thin films used as stressor liners on CMOS FETs* (poster), Raymond G, Morin P, Devos A, Hess DA, Braccini M., Volpi F., 9th International Conference on ULtimate Integration on Silicon, March 13-14, 2008, Udine, Italy, Eds Esseni D; Palestri P; Selmi L, IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2008, 199-202

*Reactive brazing joint adhesion energy as measured by shaft loaded blister test*, Braccini M., Kozlova O., Eustathopoulos N., Parry G., Devismes M.-F., 12<sup>th</sup> International Conf. on Fracture, July 12-17, 2009, Ottawa, Canada

*Résistance au cisaillement d'une liaison monobloc CFC/Cu*, Braccini M., Chevet G., Dupeux M., Schlosser J., Martin E., 19<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, 24-28 août 2009, Marseille, France

*Evaluation quantitative de l'adhérence de colles chirurgicales par la technique de gonflement-décollement*, Braccini M., Bidan C., Perrin B., Dupeux M., Von Segesser L.K., 19<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, 24-28 août 2009, Marseille, France

## Communications sans actes

*Nouvelles possibilités de la microtomographie en absorption et en contraste de phase*, J.Baruchel, M.Braccini, P.Cloetens, J.P.Guiguay, W.Ludwig, L.Salvo, M.Schlenker, Journées d'Automne SF2M, 1998

*Comportement rhéologique d'alliages Al-8%*pds*Cu à l'état semi-solide*, M.Braccini, C.L.Martin, M.Suéry, A.Tourabi, Colloque National MECAMAT 1999, Aussois : Interactions entre Procédés, Microstructure et Propriétés des Matériaux

*Connectivity in semi-solid alloys during thermal treatment and mechanical deformation using X-ray tomography*, L.Salvo, M.Braccini, C.Josserond, M.Suéry, W.Ludwig, P.Cloetens, J.Baruchel, ESRF User's Meeting (1999), Materials Science at 3<sup>rd</sup> Generation Synchrotron Radiation Facilities

*Effect of grain refiner on the hot tearing sensibility of Al-Cu alloys*, M. Braccini, C.L. Martin, M. Suéry and Y. Bréchet, Junior Euromat 2000, 25 August-1 September 2000, Lausanne (Suisse)

*Effet des caractéristiques physico-chimiques et du mode de sollicitation sur la tenue mécanique d'interface résine époxyde/acier inoxydable*, M. Braccini, M. Dupeux, J. Laurencin, A. Benkassa, N. Pot, F. Dorval, 12<sup>ème</sup> Journées d'Etude sur l'Adhésion, Ile d'Oléron, 29 sept. – 3oct. 2003, pp. 51-54

*Amorçage et propagation d'une fissure à une interface acier inoxydable/résine époxyde*, M. Braccini, J. Laurencin, M. Dupeux, D. Leguillon, 1<sup>ère</sup> journées FFM, Limoges, 26-28 oct. 2004

*Mécanismes de rupture d'une couche mince fragile sur un substrat ductile : méthodologie de discussion*, M. Dupeux, F. Toscan, A. Galerie, M. Braccini, 1<sup>ère</sup> journées FFM, Limoges, 26-28 oct. 2004

*Comparaison des seuils et énergie d'adhérence obtenus par différents essais sur des revêtements de cuivre projeté par plasma sur substrat d'aluminium*, M. Arrigoni, M. Boustie, M. Braccini, M. Dupeux, S. Barradas, M. Jeandin, C; Bolis, L. Berthe, 1<sup>ère</sup> journées FFM, Limoges, 26-28 oct. 2004

*Rôle des singularités dans l'amorçage de fissures aux interfaces solide/solide* (oral), M. Braccini, M. Dupeux, D. Leguillon, H. Brillet, E. Arfan, J2im, les Issambres, 13-15 juin 2005

*Mise en œuvre d'un test d'adhérence: application aux barrières thermiques pour aubes de turbine* (poster), P.-Y. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, M. Braccini, J2im, les Issambres, 13-15 juin 2005

*Mesure d'énergie d'adhérence d'une couche métallique plastique sur un substrat céramique par gonflement-décollement*, C-Y Lee, M. Dupeux, W-H Tuan, M. Braccini, Colloque "Plasticité 2006", Sevrier, 26-28 Mars 2006.

*Etude de l'adhérence des systèmes barrière thermique pour aubes de turbine*, P-Y Thery, M. Poulain, M. Braccini, M. Dupeux, 2ème Colloque National "Matériaux 2006", Dijon, 13-17 Novembre 2006

*Adhesion Energy of a YPSZ EBPVD Layer in Two Thermal Barrier Coating Systems* (oral), Thery P.-Y., Poulain M., Dupeux M., Braccini M., ICMCTF, April 23-27, 2007, San Diego CA, paper A3-1-5

*Characterisation of silicon nitride thin films used as stressor liners on CMOS FETS: measurement of Young's modulus and hardness* (oral), G. Raymond, P. Morin, E. Laffosse, D. Hess, M. Braccini, F. Volpi, Journées Annuelles de la SF2M, 30mai – 1<sup>er</sup> juin 2007, Saint Etienne

*Caractérisation du comportement en rupture de couches de diélectriques utilisés dans les interconnexions pour la micro-électronique* (oral), M. Braccini, H. Brillet-Rouxel, M. Verdier, M. Dupeux, S. Orain, Journées Annuelles de la SF2M, 30mai – 1<sup>er</sup> juin 2007, Saint Etienne

*Mechanical Properties of Alumina/Copper Brazed Joints: Reactive Versus Non-reactive Brazing* (oral), O. Kozlova, M. Braccini (Sp); M.-F. Devismes; N. Eustathopoulos, EUROMAT, September 10-13, 2007, Nurmberg, Germany

*Adhesion Degradation of a YPSZ EBPVD Layer in Two Thermal Barrier Coating Systems* (oral), P.-Y. Thery (Sp), M. Poulain, M. Dupeux, M. Braccini, EUROMAT, September 10-13, 2007, Nurmberg, Germany

*Characterisation of silicon-nitride thin films used as stressor liners on CMOS FETS* (poster), G. Raymond, P. Morin, A. Devos, D.A. Hess, M. Braccini, F. Volpi, Innovation on Thin Films Processing and Characterisation (ITFPC), Nov. 20-23 2007, Nancy, France

*Microstructural characterization and determination adhesion of 100Cr6 steel coatings thermally sprayed on a 35CrMo4 substrate* (poster), M. A. Bradai, M. Braccini, A. Ati, N. Bounar and A. Benabbas, 3ème Rencontres Internationales sur la Projection Thermique (RIPT), 6-7 Décembre 2007, Lille (France)

*Characterization of silicon nitride thin films used as stressor liners on CMOS FETs* (oral), G. Raymond, P. Morin, A. Devos, J.P. Gonchond, M. Braccini, F. Volpi, E-MRS 2008 Spring Meeting, May 26 – May 30, 2008, Strasbourg, France



*Brazing of copper to alumina by reactive CuAgTi alloys*, Kozlova O., Braccini M., Eustathopoulos N., Devismes M.-F., 4<sup>th</sup> Int. Brazing and Soldering Conf., April 26-29, 2009, Orlando, Florida, USA