

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

RAPPORT DE MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
M. Sc. A

PAR
Alban MOURIER

OPTIMISATION DE L'ASSEMBLAGE DES CONNECTEURS MÉTALLIQUES EN
CUIVRE

MONTREAL, LE 31 JUILLET 2016

©Tous droits réservés, Alban MOURIER, 2016

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Vincent Demers, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Romain Lemaire, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Ricardo Zednik, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

26 JUILLET 2016

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je tiens à remercier Vincent DEMERS, mon directeur de recherche, pour m'avoir suivi et conseillé tout au long de ce projet. Ses remarques et son soutien ont permis de mener cette étude à terme en plus d'en faire une expérience professionnelle et personnelle très enrichissante.

Je tiens à remercier également la compagnie Alstom Énergie Renouvelable à l'origine de ce projet pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce projet. Tout particulièrement je tiens à remercier Yannick BARIL, ing. Ph.D., José FIGUEROA, ing. Ph.D. et Michel Sabourin, ing. M.Sc.A. pour leur implication dans ce projet ainsi que pour leurs conseils et leur accueil au sein de la compagnie. Ils m'ont permis de confronter les résultats de laboratoires à la réalité de l'industrie et m'ont fait découvrir le quotidien de la recherche et développement. Je tiens aussi à remercier le personnel de la société pour m'avoir épaulé lors des essais effectués sur place et pour leur bienveillance à mon égard.

Aussi je souhaite remercier les techniciens et le personnel de l'École de technologie supérieure pour leurs conseils et le temps qu'ils ont su consacrer à me présenter les différents appareils utilisés durant cette maîtrise.

Enfin, je souhaite remercier mes amis proches ou lointains ainsi que ma famille pour leur soutien indéfectible tout au long de ces deux années passées à Montréal.

OPTIMISATION DE L'ASSEMBLAGE DES CONDUCTEURS MÉTALLIQUES DE CUIVRE

Alban MOURIER

RÉSUMÉ

Dans cette étude, les propriétés microstructurales et mécaniques des joints cuivre-argent-cuivre ont été étudiées. Les basses températures associées au frittage des nanoparticules d'argent génèrent une opportunité intéressante pour le développement d'un procédé de jonction de production et de réparation lorsque l'utilisation de températures élevées est proscrite. Les performances des joints produits par cette méthode innovante de frittage ont été comparées à celles obtenues par l'utilisation de la technique de brasage classique.

Pour la méthode de frittage, un produit de nanoparticules d'argent a été sélectionné et placé entre deux conducteurs en cuivre, serré, puis chauffé à la température de frittage dans un dispositif de chauffage conçu pour ce projet. L'influence de la température, de la pression, du temps, de la longueur de recouvrement et de l'atmosphère de frittage sur le développement de la microstructure et les propriétés mécaniques a été étudiée. Pour la méthode de brasage, un alliage de cuivre-argent-phosphore (BCuP-5) sous la forme d'un ruban a été placé entre deux brins de cuivre, serré, puis chauffé à la température de brasage à l'aide d'une torche. L'influence de l'épaisseur du joint, de la pression et la distance de recouvrement sur la microstructure et les propriétés mécaniques ont été étudiées pour cette méthode de référence.

Les essais de brasage ont permis de montrer une résistance mécanique élevée pour des épaisseurs de joints supérieures à 150 μm . Aussi, les essais relatifs à la longueur du joint montrent que seul un recouvrement inférieur à une fois l'épaisseur du brin entraîne une rupture dans le joint. Les essais de frittage ont montré l'impact positif de l'augmentation du temps, de la température et de la pression de frittage sur la résistance mécanique des joints. Cependant les essais relatifs à l'atmosphère de frittage ont permis de révéler le rôle antagoniste de l'oxygène permettant à la fois la dégradation des composés organiques mais entraînant l'oxydation du joint. Dans cette étude, la résistance des joints frittés s'est avérée être jusqu'à 75% de la valeur du joint de référence brasé.

Mots-clés : frittage, nanoparticules, cuivre, brasage

OPTIMIZATION OF THE COPPER CONNECTION ASSEMBLY METHOD

Alban MOURIER

ABSTRACT

In this study, microstructural and mechanical properties of copper-silver-copper joints were investigated. The low temperature associated with the sintering of silver nanoparticles generates an interesting opportunity for the development of production and repair methods when high temperatures should be avoided. The performances of the lap-joints produced by a new sintering technique were compared to those of a well-established brazing technique.

For the sintering method, a silver nanoparticle product was chosen and sandwiched between two copper base metals, strongly clamped, and then heated up to the sintering temperature in a heating fixture designed for this project. The pressure was maintained during the process to maximize the contact surface between the base metal and the nanoparticles, while the assembly was kept at the sintering temperature in order to promote the solid-state diffusion and densification of the joint. The influence of temperature, pressure, time, overlap distance, and sintering atmosphere on microstructure development and mechanical properties was studied. For the brazing method, a copper-silver-phosphorus filler alloy (BCuP-5) in the form of foil was sandwiched between two copper base metals, slightly clamped, and then heated up to the brazing temperature using an acetylene torch. The influence of joint thickness and overlap distance on microstructure and mechanical properties were studied for this benchmark method.

Brazing tests result in high mechanical strength for joint thicknesses greater than 150 μm . Also, tests relating to the overlap distance show that only a distance smaller than the copper bar thickness will lead to a failure in the joint. Sintering tests have shown the positive impact of the increase in the time, temperature, and sintering pressure on the mechanical strength of the joints. However, tests varying the sintering atmosphere revealed the detrimental role of oxygen, causing not only the desired degradation of organic components, but also leading to the oxidation of the joint. In this study, the mechanical strength of the sintered joints were 75% of that of the brazed joints.

Keywords: sintering, nanoparticle, copper, brazing

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DES CONNAISSANCES ET DE LA LITTÉRATURE	3
1.1 Procédé de frittage	3
1.1.1 Frittage (conventionnel) des poudres micrométriques.....	4
1.1.2 Frittage des poudres nanométriques.....	9
1.1.3 Propriétés particulières et fabrication des particules nanométriques	10
1.1.4 Paramètres influençant le frittage	14
1.2 Procédé de brasage.....	18
1.2.1 Mécanismes et principes physiques du brasage.....	19
1.2.2 Paramètre influençant le brasage	25
CHAPITRE 2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF DU PROJET	31
2.1 Contexte et problématique	31
2.2 Objectifs du projet.....	31
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE.....	33
3.1 Matériaux	33
3.1.1 Matériaux utilisés pour le frittage	33
3.1.2 Matériaux utilisés pour le brasage	35
3.2 Fabrication des joints frittés et brasés	36
3.2.1 Préparation des brins de cuivre	36
3.2.2 Assemblage par frittage	38
3.2.3 Assemblage par brasage.....	43
3.3 Caractérisation des joints fabriqués	45
3.3.1 Caractérisation métallographique des joints	45
3.3.2 Caractérisation mécanique des joints.....	47
3.3.3 Analyses thermogravimétriques du métal d'apport	48
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	51
4.1 Essais relatifs au brasage	51
4.1.1 Détermination de la résistance mécanique des joints brasés	51
4.1.2 Effet de l'épaisseur de métal d'apport et de la pression lors du brasage ..	53
4.2 Essais relatifs au frittage	57
4.2.1 Choix du métal de base	57
4.2.2 Analyse de l'influence des paramètres de frittage	62
CONCLUSION	77
RECOMMANDATIONS	79

ANNEXE I	ESSAIS SUPPLÉMENTAIRES POUR LE FEUILLARD DE NANOPARTICULES.....	81
ANNEXE II	ANALYSE PRÉLIMINAIRE DE LA PÂTE DE NANOPARTICULES NANOTACH	83
ANNEXE III	ARTICLE DE CONFÉRENCE ICANM 2016.....	85
BIBLIOGRAPHIE		101

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1-1	Résumé de l'impact des paramètres de frittage18
Tableau 3-1	Produits à base de nanoparticules utilisés pour le frittage33
Tableau 4-1	Résumé du pourcentage massique et des températures de début et fin de dégradation thermique des différents produits de nanoparticule58

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Processus de densification : (A) particules désorganisées (B) réarrangement des grains, (C) mise en contact, (D) formation des liaisons interparticulaires et (E) diminution de la porosité5
Figure 1.2	Illustration du phénomène de grossissement d'Ostwald par coalescence sans densification et de la densification par frittage6
Figure 1.3	Représentation des phénomènes de diffusion surfacique et volumique. (a) Évaporation condensation, (b) Diffusion en surface, (c) Diffusion par la masse, (1) Écoulement plastique, (2) Écoulement selon le joint de grain, (3) Diffusion volumique.....7
Figure 1.4	Schéma des défauts cristallins de surface (Inspiré de German, 1994).....8
Figure 1.5	Formation des porosités fermées lors du frittage des grains.....9
Figure 1.6	Impact de la taille de particule sur le point de fusion (ici pour des particules nanométriques d'or) avec T/T_0 le rapport entre le point de fusion de la particule sur celui du métal de base (Guenther and Guillon 2014)11
Figure 1.7	Impact de la taille de particules sur le taux de diffusion pour une diffusion d'argon en phase gazeuse dans des particules de fer de tailles variables (Jiang, Zhang, and Li 2004)12
Figure 1.8	Exemple de l'utilisation de forme de nanoparticules variées. Image SEM de nano fils ajoutés aux particules sphériques (Peng et al. 2012) ...13
Figure 1.9	Schématisation du conditionnement des nanoparticules.....14
Figure 1.10	Représentation de la loi de Herring16
Figure 1.11	Tenue en cisaillement de joints frittés à l'aide de particules fines (100 nm) et de nanoparticules (10 nm) (Ide et al. 2005).....17
Figure 1.12	Représentation d'un joint brasé (Adapté de AWS, 2007).....19
Figure 1.13	(a) Illustration de mouillage de qualité différente et (b) représentation de l'équation de Young (Inspiré de AWS, 2007)20
Figure 1.14	Exemple de différents produits anti-mouillants (<i>stop-off</i>) (Tiré du site vbcgroup.com).....21

Figure 1.15	(a) Déformation théoriquement imposée par la tension de surface et l'angle de mouillage, (b) Équilibre entre les forces motrices de capillarité et la masse du liquide.....	22
Figure 1.16	Diffusion dans le cadre du brasage	23
Figure 1.17	Représentation de la diffusion d'une plaque de largeur $2h$ vers un matériau pur pour différentes valeurs de Dt/h (Merher 2007)	25
Figure 1.18	Représentation du phénomène de liquation, (a) chauffage rapide d'un alliage eutectique, (b) Chauffage lent d'un alliage non eutectique, (c) chauffage rapide d'un alliage non eutectique (Adapté de AWS, 2007)	26
Figure 1.19	Différentes géométries de joints brasés	27
Figure 1.20	Influence de l'épaisseur du joint sur la résistance à la traction (Adapté de Schwartz, 1987).....	28
Figure 1.21	Diagramme des phases des alliages de cuivre argent (Adapté de AWS, 2007)	29
Figure 3.1	Produits de nanoparticules d'argent utilisés en frittage. (a) feuillard Argomax 8050, (b) Poudre Us-nano, (c) seringue de pâte (Poudre Us-nano 20 nm et éthanol) et (d) pâte NanoTach.....	35
Figure 3.3	Brin de cuivre isolé utilisé pour l'assemblage par frittage et brasage	37
Figure 3.4	Représentation des étapes de la préparation des barres de cuivre. (a) conducteur de cuivre isolé, (b) après brulage de l'époxy, (c) après nettoyage à l'acide	38
Figure 3.5	Configuration du frittage avec la presse industrielle Carver (vue de côté).....	39
Figure 3.6	Gabarit de montage des assemblages frittés : (a) vue de dessus, (b) vue de côté	40
Figure 3.7	Configuration du frittage sous presse MTS Landmark.....	41
Figure 3.8	Schéma du gabarit de montage des assemblages frittés placé dans l'appareil de compression (vue de côté)	42
Figure 3.9	Schéma du gabarit de montage des assemblages frittés placé dans la fournaise NaberTherm (vue de côté)	43
Figure 3.10	Gabarit de montage des assemblages brasés : (a) vue de dessus, (b) vue de côté	44

Figure 3.11	Plans de coupes métallurgiques A et B pour l'observation des joints, (a) vue de face, (b) vue de coté45
Figure 3.12	Comparatif entre les modes d'observation (a) SE et (b) BSE (microstructure typique d'un joint brasé)47
Figure 3.13	Schéma d'un montage de traction montrant l'impact du type de recouvrement sur le pivotement du joint48
Figure 3.14	(a) Machine Perkin Elmer Diamond TG/DTA utilisée pour les essais thermogravimétriques et (b) schéma de principe de l'essai TGA.....49
Figure 4.1	Résultats des essais de traction pour une longueur de recouvrement de 20 mm.....51
Figure 4.2	Contraintes à la rupture en cisaillement dans le joint et en traction dans le métal de base.....52
Figure 4.3	Influence de l'épaisseur du métal d'apport sur la tenue en cisaillement pour un ratio $L/T = 1$53
Figure 4.4	Observation au MEB de la microstructure de joints brasés pour une épaisseur de métal d'apport de (a) 75 μm , (b) 150 μm , (c) 250 μm et (d) 500 μm54
Figure 4.5	Analyse EDX de la microstructure des joints brasés55
Figure 4.6	Effet de l'épaisseur du métal d'apport sur la microstructure. (a) 75 μm , (b) 150 μm , (c) 250 μm et (d) 500 μm56
Figure 4.7	Effet du manque de pression lors du brasage.....57
Figure 4.8	Analyse thermogravimétrique des différents produits de nanoparticule.....58
Figure 4.9	Comparatif de la tenue en cisaillement pour un assemblage à l'aide du feuillard, d'une déposition simple de pâte (« pâte 20 nm x1 ») et d'une déposition double de pâte (« pâte 20 nm x2 »)60
Figure 4.10	Observation au microscope optique de la surface de rupture des joints frittés à l'aide (a) du feuillard et de la pâte pour (b) une déposition simple et (c) une déposition double61
Figure 4.11	Analyse de l'impact de (a) la température, (b) le temps et (c) de la pression de frittage sur la résistance au cisaillement62

Figure 4.12	Influence de la pression de frittage sur la microstructure, frittage à 400°C pendant 15 minutes pour une pression de (a) 1 MPa et (b) 65 MPa64
Figure 4.13	Influence de la température de frittage sur la microstructure. Frittage sous 65 MPa pendant 15 minutes à une température de (a) 400°C et (b) 550°C.....64
Figure 4.14	Influence du temps de frittage sur la microstructure. Frittage à 550°C sous 65 MPa pendant (a) 1 minute et (b) 15 minutes65
Figure 4.15	Observation au MEB de la propagation de la fracture des joints frittés66
Figure 4.16	Effet de la longueur de recouvrement sur la contrainte à la rupture dans le joint pour des échantillons à recouvrement simple et double.....67
Figure 4.17	Observations comparatives de la microstructure au centre et en bordure des joints pour des recouvrements de (a) 5 mm, (b) 20 mm et (c) 35 mm.....68
Figure 4.18	Analyse thermogravimétrique du feuillard Argomax sous air et azote (vitesse de chauffe de 30°C/min).....69
Figure 4.19	Observations au MEB de la microstructure de feuillards seuls frittés à 400°C pendant 15 minutes (a) sous air et (b) sous azote70
Figure 4.20	Effet de la pénétration de l'oxygène dans les joints frittés71
Figure 4.21	Observation au MEB d'impuretés présentes dans la zone fritté (Échantillon fritté sous 400°C - 65 MPa - 15 min).....72
Figure 4.22	Photographie de la surface de rupture d'un joint fritté sous argon à 750°C pendant 15 minutes.....73
Figure 4.23	Évolution de la résistance au cisaillement en fonction du temps de chauffe en fournaise à 750°C pour des échantillons pré-frittés à 400°C sous 65 MPa pendant 15 minutes74

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AWS	American Welding Society
BCuP-5	Désignation de l’AWS pour les alliages de brasage, ici, un alliage cuivre phosphore
PVP	Poly Vinyl Pyrolidone
PID	Proportionnel Intégral Dérivé, système d’asservissement
MEB	Microscope Électronique à Balayage (SEM en anglais)
SE	Scanning Electron
BSE	Back Scatter Electron
EDS/EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis (Analyses thermogravimétriques)

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$\sigma_{sv}, \sigma_{sl}, \sigma_{lv}$	Contraintes électrochimiques exercées par les contacts solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur
θ	Angle de mouillage
γ_{lv}	Tension de surface
wt. %	Fraction massique
Co	Concentration du métal de basse
$C(x,t)$	Concentration de l'élément à la profondeur x au temps t
D	Coefficient de diffusion
mm	Millimètre
μm	Micromètre
nm	Nanomètre
po	Pouce
MPa	Méga pascal
N	Newton
Kg	kilogramme
min	minute

INTRODUCTION

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'un partenariat de recherche entre l'École de Technologie Supérieure et la société Alstom Énergie Renouvelables. Cette entreprise est notamment spécialisée dans la fabrication et la réparation de génératrices hydro-électriques et conçoit aussi bien la partie hydraulique et mécanique (turbine) que la partie électrique (génératrice). C'est dans le cadre de l'entretien des génératrices que se situe ce projet et plus précisément sur l'entretien et la réparation des conducteurs de cuivres constituant la génératrice. Ainsi, il advient parfois que les barres conductrices subissent des dommages et doivent être remplacées, il est alors nécessaire de reconnecter chaque brin de cuivre constituant les barres conductrices. Actuellement cette réparation est effectuée par brasage à la torche, les complications associées à ce procédé rendent la réparation fastidieuse et engendrent des immobilisations des installations coûteuses. L'objet de cette étude est alors d'investiguer le potentiel d'une méthode alternative issue de l'industrie électronique de réparation par frittage de nanoparticules et d'en transposer l'application vers la fabrication de joints structuraux.

Premièrement, une revue de littérature sur les notions fondamentales associées aux processus de frittage en phase solide et de brasage est présentée. Celle-ci détaille en particulier les phénomènes physiques intervenant dans le cadre des deux procédés, mais fait aussi état des spécificités des nanoparticules et des recherches effectuées sur ce sujet dans l'industrie.

Le second chapitre permet la mise en contexte du sujet, il présente la problématique et les objectifs principaux de ce projet de recherche ainsi que la méthode employée pour les atteindre.

Ensuite, le troisième chapitre détaille les procédés utilisés pour la fabrication et la caractérisation des assemblages brasés et frittés. Ce chapitre couvre les méthodes utilisées de la préparation des échantillons à l'analyse des joints en passant par leur réalisation.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus après analyse des joints frittés et brasés. L'analyse conjointe des résultats métallographiques et mécaniques est effectuée et permet d'étudier et d'anticiper l'impact des paramètres de fabrication sur les propriétés finales des joints. D'autre part, les facteurs limitant la résistance mécanique des joints frittés seront évoqués. Ce chapitre introduit la section des conclusions qui présentera un bilan des résultats et des analyses précédentes. Enfin des recommandations seront effectuées décrivant des pistes d'études pour l'amélioration des performances des joints frittés.

CHAPITRE 1

REVUE DES CONNAISSANCES ET DE LA LITTÉRATURE

Dans le cadre de ce mémoire, le développement d'une méthode innovante de frittage de nanoparticules d'argent est étudié et est comparée à la technique conventionnelle de brasage pour la fabrication des joints cuivre-argent utilisée pour la réparation des conducteurs de cuivre des génératrices de turbines hydro-électriques. Une revue de la littérature des deux procédés est présentée aux sections suivantes. Notre étude se concentre sur l'utilisation et la validation du processus de frittage de nanoparticules pour la fabrication de joints structuraux dans l'industrie électrique. Dans le cadre d'un projet industriel avec la compagnie Alstom Énergie Renouvelable, une technique de frittage en développement sera comparée à la technique de brasage actuellement utilisée par l'entreprise. Le processus général de frittage sera détaillé puis une revue de littérature des spécificités du frittage des nanoparticules sera effectuée par la suite.

1.1 Procédé de frittage

Le frittage est un procédé d'assemblage des poudres permettant de faire évoluer un matériau pulvérulent vers un matériau dense utilisant comme force motrice la diminution de l'énergie du système à des températures inférieures au point de fusion (German 1994). La cohésion des pièces obtenues s'explique par la formation et la croissance de liaisons entre les particules appelées cous ou ponts inter particulaires entraînant le rapprochement des particules de poudre et ainsi la diminution de la porosité du système. L'agglomération des particules ainsi frittées mène à une diminution isotopique du volume total de la pièce, ce phénomène correspond au retrait de frittage. Les paramètres principaux associés à ce procédé sont la température, la pression de compaction, le temps de frittage ainsi que les dimensions des particules.

Ce procédé est utilisé dans de nombreux secteurs, du transport pour la formation de pièces aux formes complexes comme des engrenages, de l'énergie pour la formation des

combustibles nucléaires et du médical pour la fabrication de certaines prothèses. La densité de la pièce obtenue par agglomération des poudres pouvant être contrôlée, ce procédé permet ainsi la fabrication de pièces poreuses comme par exemple des bagues de cuivre auto lubrifiées pour le guidage d'assemblage tournant.

Avec le développement des nanoparticules, les perspectives de l'utilisation du frittage évoluent et entraînent l'essor de nouvelles applications. C'est dans le domaine de l'électronique que convergent actuellement les efforts de recherche où l'utilisation de nanoparticules s'avère appropriée et avantageuse pour l'assemblage des puces. Cependant, peu de recherches font état de l'utilisation du frittage des nanoparticules pour la fabrication de joints structuraux dans les connexions électriques de plus grande dimension.

1.1.1 Frittage (conventionnel) des poudres micrométriques

Le développement de l'assemblage par frittage de nanoparticules nécessite au préalable la compréhension des phénomènes communs au frittage conventionnel des poudres micrométriques. La phase de frittage débute lorsque la pièce est débarrassée de tout liant. Le processus de frittage peut être divisé en plusieurs étapes présentées sur la Figure 1.1 et décrites dans le paragraphe suivant (German 1994).

Dans un premier temps, l'évacuation du liant entraîne le réarrangement des particules dans une configuration plus dense et permet aux particules d'entrer en contact. Par l'intermédiaire de ces contacts et de l'apport de chaleur, la diffusion des atomes entre les particules est activée et la formation de liaisons débute entre celles-ci. À mesure de l'avancement du frittage, les cous interparticulaires se développent et grandissent permettant le rapprochement des particules et la densification du système. Une fois les cous interparticulaires suffisamment développés, le rapprochement des particules vient former des cavités à leur interface. Le réarrangement progressif des porosités par diffusion permet enfin l'obtention de la pièce frittée finale. À terme, le frittage permet d'obtenir des densités supérieures à 95% (Samal and Newkirk 2015).

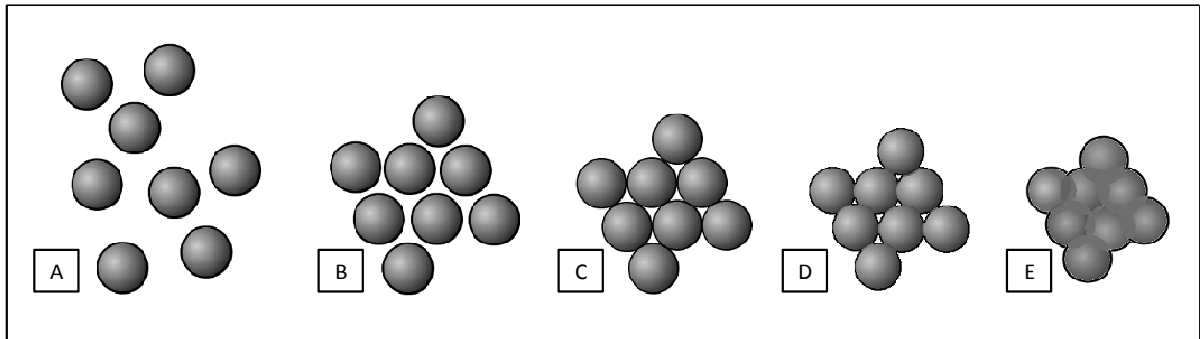


Figure 1.1 Processus de densification : (A) particules désorganisées (B) réarrangement des grains, (C) mise en contact, (D) formation des liaisons interparticulaires et (E) diminution de la porosité

Pour comprendre le procédé de frittage il est nécessaire d'étudier les forces motrices associées à la densification. De manière générale, tout système tend à minimiser son niveau énergétique vers un état d'équilibre. Dans le cas du frittage, c'est la diminution de la surface solide-vapeur au profit de la surface solide-solide qui explique la diminution de l'enthalpie du système. Cette augmentation de la surface solide-solide peut se produire par deux mécanismes (Bernache-Assollant and Bonnet 2005), le grossissement d'Ostwald qui correspond à un regroupement des particules en agglomérats de plus grande dimension appelé coalescence et le frittage qui vient mettre en contact les particules. À l'inverse du frittage, le grossissement d'Ostwald ne conduit pas à une diminution de la porosité et ne favorise donc pas la densification. Il est donc nécessaire de contrôler les paramètres du procédé pour minimiser ce grossissement des particules, notamment par l'application de pression lors du frittage limitant la croissance des agglomérats. La Figure 1.2 schématise la différence de densification obtenue à la suite des deux processus, la coalescence forme des particules de plus grande dimension, mais ne permet pas la diminution de la porosité tandis que le frittage permet à terme la densification par la formation et la croissance des liaisons interparticulaires.

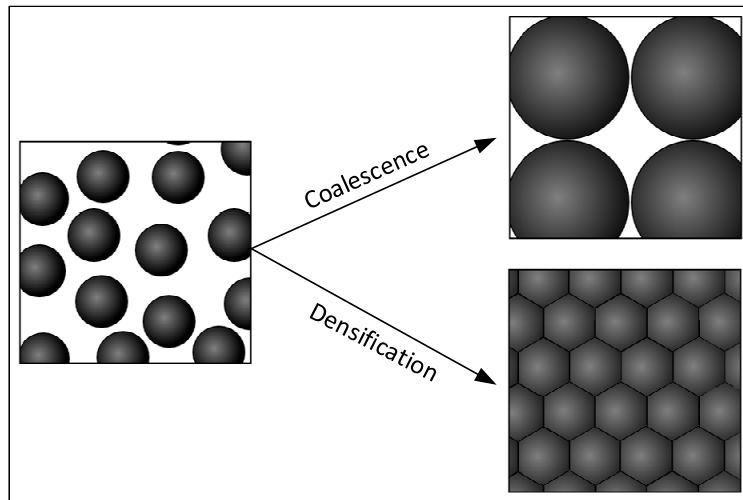


Figure 1.2 Illustration du phénomène de grossissement d'Ostwald par coalescence sans densification et de la densification par frittage

La diffusion en frittage correspond aux échanges des atomes d'une particule avec les particules environnantes en contact. Cette diffusion peut être scindée en deux mouvements principaux, la diffusion surfacique, ne prenant en compte que le déplacement des atomes de surface vers la surface du cou interparticulaire, et la diffusion volumique prenant en compte la diffusion des atomes du volume de la particule vers le volume de l'agglomérat (German 1994). La diffusion surfacique (Figure 1.3a) regroupe trois mouvements principaux qui sont l'évaporation condensation, la diffusion en surface et la diffusion massique. Ces déplacements atomiques participent au grossissement du cou interparticulaire, mais ne prennent pas part au rapprochement des centres des sphères. Ils n'induisent donc pas de densification de la structure globale.

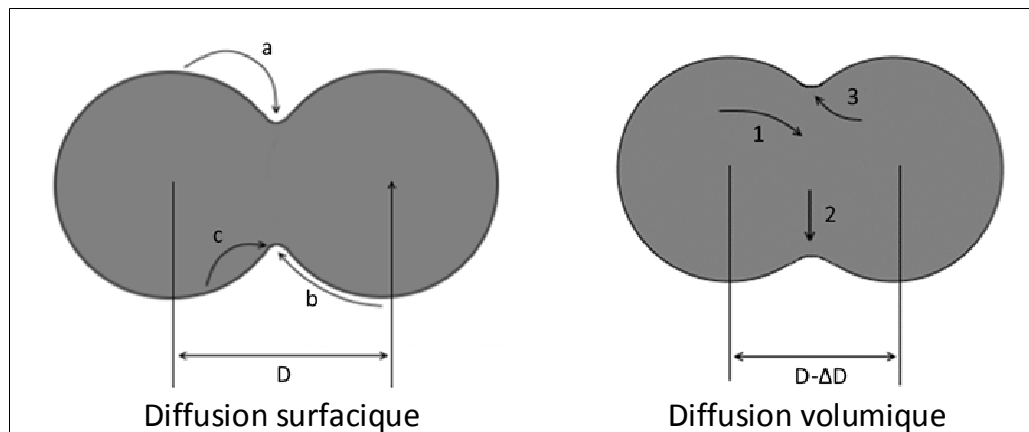


Figure 1.3 Représentation des phénomènes de diffusion surfacique et volumique. (a) Évaporation condensation, (b) Diffusion en surface, (c) Diffusion par la masse, (1) Écoulement plastique, (2) Écoulement selon le joint de grain, (3) Diffusion volumique

L'évaporation condensation correspond à une évaporation des atomes en surface dans la vapeur saturante entourant la particule, ces atomes se déplacent vers le cou interparticulaire pour diminuer la courbure et ainsi égaliser la tension de surface. La diffusion en surface correspond à un déplacement des atomes dans les défauts cristallins apparaissant en surface illustré Figure 1.4. Le cou interparticulaire en formation est le lieu de la formation de nombreux défauts cristallins due à la migration des atomes des particules. Ces défauts tels que les lacunes ou les décrochements (défaut au niveau d'une marche) sont le moteur du déplacement des atomes à proximité, cela contribue au grossissement du cou. La diffusion par la masse (Figure 1.3) correspond à la migration des atomes en surface par le volume vers la surface du cou.

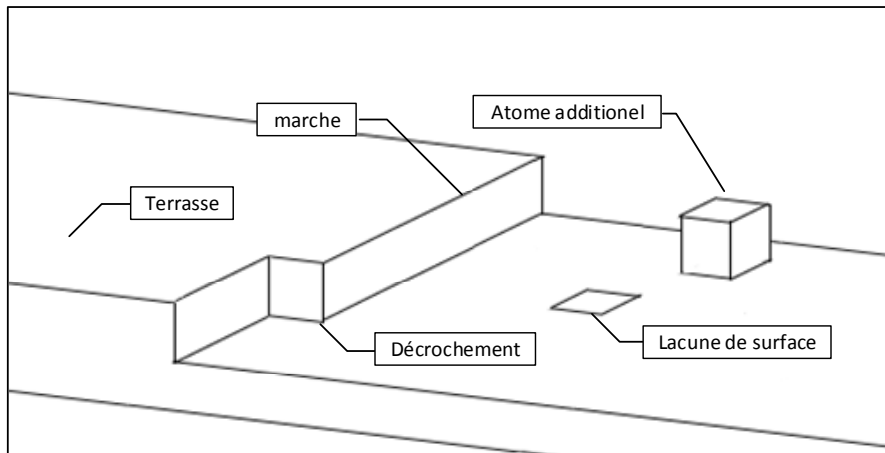


Figure 1.4 Schéma des défauts cristallins de surface
(Inspiré de German, 1994)

La diffusion volumique (Figure 1.3) correspond au déplacement des atomes du volume vers l'interface entre les particules. Elle se divise en trois phénomènes principaux qui sont l'écoulement plastique, l'écoulement selon le joint de grain et la diffusion des atomes par le volume. Ces mouvements atomiques prennent part au rapprochement des particules et à la densification du système. L'écoulement plastique correspond à la migration des atomes à travers le déplacement des défauts cristallins vers l'interface entre les deux particules. Ce processus n'a qu'un effet limité sur le rapprochement des centres particulaires, car il ne se produit plus lorsque l'intégralité des défauts cristallins est corrigée. L'écoulement selon le joint de grains correspond à la migration des défauts cristallins du cœur du cou vers la surface, ce mouvement entraîne un grossissement du cou. La diffusion volumique englobe les déplacements des atomes des particules vers le centre du cou.

Suite au traitement thermique de frittage, la pièce densifiée contient une certaine quantité de porosités. Le taux de porosité correspond au rapport du volume des pores sur le volume total de la zone frittée. Les caractéristiques de ces porosités, dont le mécanisme de formation est illustré à la Figure 1.5, sont directement associées à l'avancement du processus de frittage. Dans un premier temps, les particules entrent en contact permettant l'activation des phénomènes de diffusion responsables de la formation de cous interparticulaires. Lorsque les

liaisons inter particulaires sont suffisamment développées on observe la formation de cavités à l'interface des particules appelées porosités fermées.

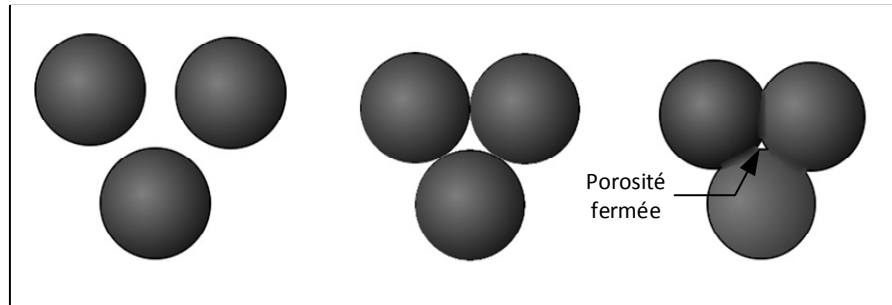


Figure 1.5 Formation des porosités fermées lors du frittage des particules

Ensuite, les mécanismes de diffusion superficielle permettent la modification de la géométrie des pores vers des formes sphériques. D'autre part la diffusion volumique permet l'élimination des pores vers l'extérieur de la zone frittée ou la coalescence de ceux-ci vers des porosités de dimension plus importante. Ainsi un frittage avancé présentera une densité élevée et comportera un faible nombre de porosités sphériques de taille importante tandis qu'une microstructure d'un frittage incomplet sera caractérisée par la présence de nombreuses porosités de petite taille présentant des angles plus vifs.

1.1.2 Frittage des poudres nanométriques

L'essor des nanoparticules (i.e. les particules de dimensions inférieures à 100 nm) représente l'opportunité de nouvelles applications dans le cadre du frittage. Parmi celles-ci, l'utilisation du frittage de nanoparticules est une piste novatrice pour la jonction des conducteurs de cuivre à basse température. Les origines du développement du frittage de nanoparticules comme solution industrielle apparaissent après la publication de nouvelles normes environnementales de régulation des matériaux dangereux (RoHS 2002/95/CE). Parmi ces réglementations figure une nouvelle norme visant à limiter la concentration du plomb à une concentration massique de 0,1%. Cette restriction s'est imposée à l'industrie électronique utilisant majoritairement des alliages de plomb pour l'assemblage par brasage tendre des

puces (K.Puttlitz and Galyon 2007). L'étude de solution de substitution a permis le développement de la jonction par frittage de poudres fines puis de nanoparticules (Maruyama et al. 2008). Aussi, ce développement a été soutenu par le besoin de méthodes d'assemblage plus résistantes au cyclage thermique du fait de la croissance des secteurs comme les transports électriques (véhicules électriques et hybrides). En effet, la miniaturisation et l'augmentation des capacités de l'électronique de puissance engendrent des températures de fonctionnement plus élevées nécessitant de nouvelles méthodes de fabrication des puces.

Parmi les différentes solutions proposées dans la littérature, le frittage de nanoparticules d'argent est l'une des plus prometteuses. Même si de nombreux métaux peuvent être frittés (Hayashi and Etoh 1989), le choix de l'argent se base sur son potentiel intéressant justifié par son point de fusion élevé et de sa bonne conductivité électrique et thermique. D'autre part, ce procédé faisant l'objet d'un intérêt important dans l'industrie électronique, ces produits sont facilement disponibles à l'achat dans des compositions variées.

Le frittage de nanoparticules d'argent peut être effectué à des températures généralement inférieures à 300°C. Cependant, une fois le joint fritté, ses propriétés se rapprochent de celle de l'argent massif. Ainsi les températures d'utilisation du joint peuvent être sensiblement plus élevées que sa température de fabrication et peuvent s'approcher du point de fusion de l'argent situé à 961°C. D'autre part la grande réactivité due aux dimensions des particules permet de diminuer nettement les pressions de frittage comparativement au frittage conventionnel utilisant des particules micrométriques. Tel que reporté par Siow et al. (Siow 2014), les valeurs de pression nécessaire pendant le frittage peuvent passer de 40 MPa à moins de 10 MPa lors que la taille de la poudre est diminuée à l'échelle nanométrique.

1.1.3 Propriétés particulières et fabrication des particules nanométriques

Avec la diminution des tailles de particules vers des dimensions nanométriques, les propriétés optiques, chimiques, magnétiques et thermodynamiques de ces particules sont entre autres affectées. Ces modifications s'expliquent par une proportion élevée d'atomes en

surface due aux faibles dimensions des particules. L'influence des atomes en surface de la particule devient ainsi non négligeable et modifie le comportement global des particules. Parmi ces changements, la modification de la température de fusion des métaux et l'augmentation du coefficient de diffusion augmente le potentiel de frittages des nano particules.

Comme illustré pour des particules d'or sur la Figure 1.6, la température de fusion varie significativement pour des diamètres de particules en dessous de 20 nm. Par exemple pour un diamètre d'environ 3 nm, le point de fusion des particules ne représente plus que 20% de la température de fusion du métal de base.

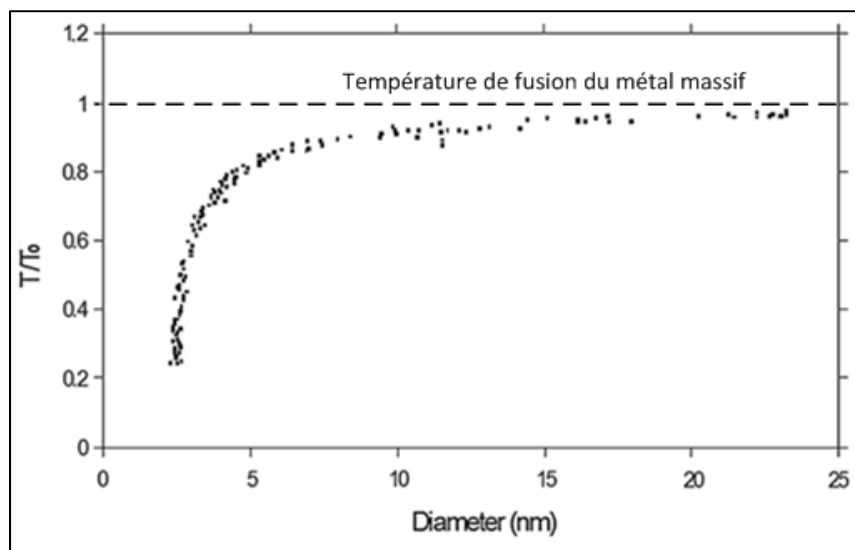


Figure 1.6 Impact de la taille de particule sur le point de fusion (ici pour des particules nanométriques d'or) avec T/T_0 le rapport entre le point de fusion de la particule sur celui du métal de base (Guenther and Guillon 2014)

D'autre part, le coefficient de diffusion est aussi affecté par les dimensions des particules. La Figure 1.7 montre l'évolution du coefficient de diffusion de particules d'or en fonction de leur diamètre. Comme le montre la loi de Fick (présentée en détail dans le chapitre lié aux mécanismes de brasage (voir équation (1.7)), l'augmentation de ce coefficient accélère la

migration des atomes. Ainsi, pour une température et un temps donné, plus les dimensions des particules seront faibles, meilleure sera la densité de la zone frittée.

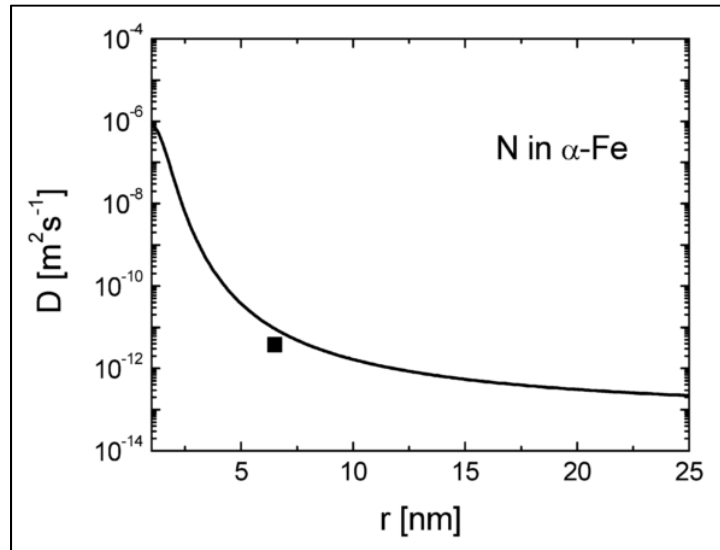


Figure 1.7 Impact de la taille de particules sur le taux de diffusion pour une diffusion d'argon en phase gazeuse dans des particules de fer de tailles variables (Jiang, Zhang, and Li 2004)

Il existe différents procédés de fabrication des poudres pouvant être classés selon trois catégories principales qui sont par une réaction chimique, par attrition et par atomisation (Neikov et al. 2009). Les poudres obtenues par réaction chimique sont principalement le fruit d'une réaction en solution entre deux espèces et le plus souvent utilisées pour la formation de particules nanométriques et micrométriques. Pour les nanoparticules d'argent on retrouve par exemple la procédure Carey Lea modifiée (Lea 1889) par précipitation d'un mélange d'une solution réductrice et de nitrate d'argent auquel sont ajoutés des additifs. Une autre méthode s'appuie sur l'attrition mécanique comme le broyage à haute énergie. Ces poudres sont fabriquées à partir de lingot du matériau concerné et broyée puis triée au calibre désiré. Enfin les poudres peuvent être réalisées par atomisation du métal en fusion. Cette catégorie rassemble les procédés consistant à atomiser le matériau en fusion par projection de celui-ci en gouttelettes et solidification dans l'air ou l'eau.

Chacun de ces procédés donne des formes de particule distinctes. Ainsi la synthèse chimique entrainera la formation de particules majoritairement sphériques tandis que l'atomisation entrainera la formation de particules ligamentaires. La forme des particules pour le frittage est aussi un sujet d'étude et certaines publications font état d'une amélioration des performances du frittage par l'ajout de nano-fils aux particules sphériques comme le montre la Figure 1.8 (Peng et al. 2012). L'étude rapporte que la présence de nano-fils permet de produire une déflexion du chemin de fissuration ainsi qu'une absorption de l'énergie de rupture par courbage, déformation et arrachement des nano fils.

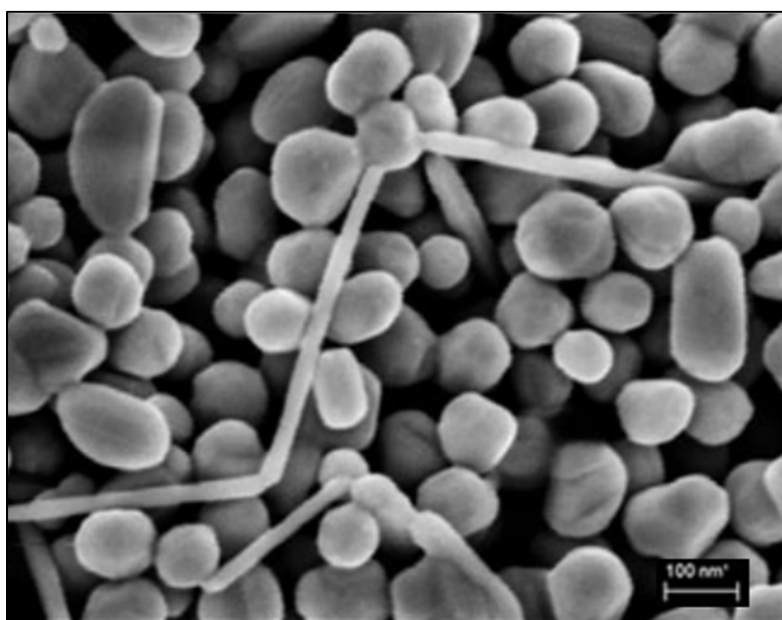


Figure 1.8 Exemple de l'utilisation de forme de nanoparticules variées. Image SEM de nano fils ajoutés aux particules sphériques (Peng et al. 2012)

Les méthodes de fabrication actuelles ne permettent pas d'obtenir un lot de nano-poudres possédant une taille unique. Il est alors nécessaire d'établir la distribution granulométrique des particules. La distribution de la taille particulaire est aussi un sujet d'étude (Bjørk et al. 2013) et son impact sur la densification fait apparaître que les distributions plus larges entraînent une coalescence plus importante et limitent la densification.

Les formulations de produit de nanoparticule sont établies de sorte à faciliter leur dépôt et leur frittage grâce à différents additifs. Parmi ceux-là, un liant est généralement ajouté à la formulation et permet un conditionnement sous forme de poudre, de pâte ou de feuillard. D'autre part, un dispersant est généralement ajouté pour éviter l'agglomération des particules à température ambiante pendant le stockage. Le dispersant est un constituant organique dont la composition peut varier entourant les nanoparticules pour empêcher les contacts entre ces dernières comme illustré Figure 1.9.

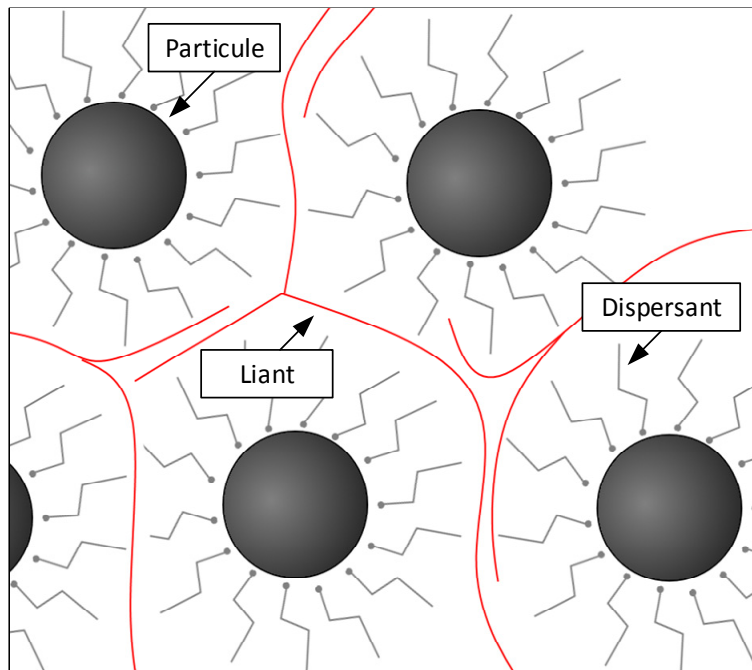


Figure 1.9 Schématisation du conditionnement des nanoparticules

1.1.4 Paramètres influençant le frittage

Les paramètres principaux influençant le mécanisme de frittage sont la température, la pression de compaction, le temps de frittage, la taille et la distribution de la taille des particules. La température permet d'activer la diffusion et donc le frittage. La littérature rapporte que l'utilisation d'une température plus élevée favorise la densification. Chacun des modes de diffusion vus précédemment possède une température d'activation propre, il est

donc nécessaire d'atteindre ces températures pour déclencher la formation des cous inter particulaires et le processus de densification (Masson 2012). D'autre part, la température influence aussi la cinétique du frittage, une température plus élevée facilitera la mobilité des atomes et ainsi la diffusion. De façon générale, la température de frittage est choisie de manière à être légèrement supérieure à la température de dégradation thermique des composés organiques tels que les liants et dispersants (Oestreichera, Röhricha, and Wildenb 2013). Cette valeur est en général inférieure à 300°C considérant les applications visées par la recherche en microélectronique et la fragilité des puces ainsi assemblée (Wang et al. 2013). En modifiant la composition des liants vers des composés organiques à basse température de dégradation, certaines publications font même état de frittage à température ambiante (Wakuda, Kim, and Suganuma 2008), cette étude fait cependant état de la nécessité d'un temps de frittage de plusieurs jours.

D'autre part, la diminution de la taille des particules permet d'accélérer le processus de frittage. L'influence de la taille des particules suit la loi de Herring suivante :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m \quad (1.1)$$

Où r_1 et r_2 représente le rayon de deux particules avant frittage et où t_1 et t_2 représente, pour chacune des particules données, les temps nécessaires pour atteindre le même stade de densification, c'est-à-dire le même angle α comme représenté Figure 1.10. Le coefficient m représente le mode de diffusion et dépend du mécanisme imposant la cinétique. Ainsi, si on considère deux tailles de particules telles que :

$$r_1 = 10 * r_2 \quad (1.2)$$

On obtient en combinant les équations (1.1) et (1.2) pour une diffusion de surface ($m=3$) :

$$t_1 = 10^3 * t_2 \quad (1.3)$$

Ainsi, si on considère que le frittage d'un ensemble de particules de 200 nm se produit en 5 minutes, le même avancement du frittage de particules de 2 μm se produirait en plus de 80 heures. Cette estimation n'est cependant valable que si le mécanisme imposant la cinétique reste le même dans toute la gamme de taille de particule étudiée (Haussonne 2005).

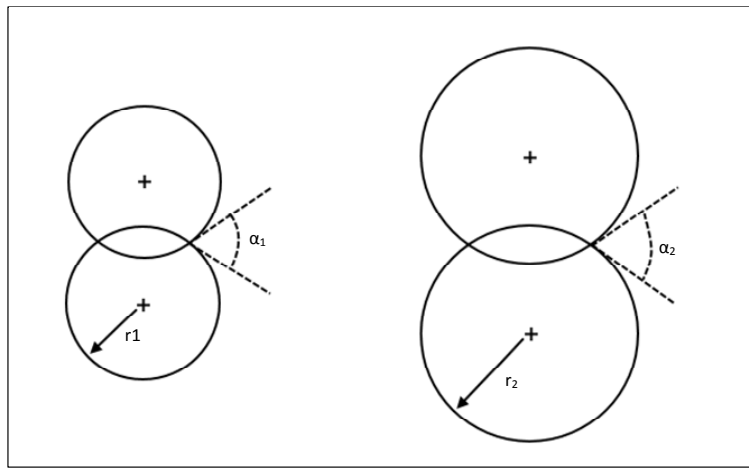


Figure 1.10 Représentation de la loi de Herring

La comparaison entre les résistances mécaniques de joints frittés à l'aide de particules fines en comparaison aux nanoparticules a été effectuée (Ide et al. 2005), à température et pression égales, celle-ci montre une tenue au cisaillement environ 10 fois supérieure pour les essais menés à l'aide de nanoparticules démontrant ainsi tout l'intérêt de leur usage.

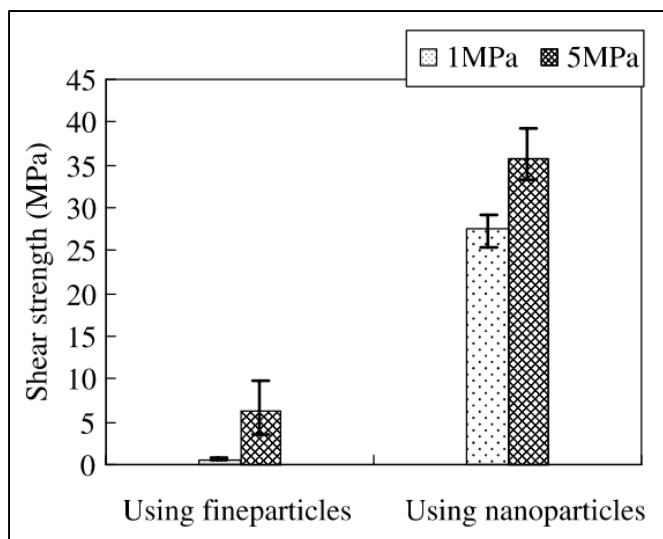


Figure 1.11 Tenue en cisaillement de joints frittés à l'aide de particules fines (100 nm) et de nanoparticules (10 nm) (Ide et al. 2005)

Aussi, la littérature reporte l'influence positive du temps de frittage sur la densité et la résistance mécanique du joint produit. Comme vu précédemment, le temps de frittage est dépendant de la taille des particules, plus les particules sont petites plus le temps de frittage peut être réduit. La diffusion étant un processus progressif, il est nécessaire de maintenir le joint à la température de frittage pendant une durée suffisante pour favoriser la migration des atomes. L'étude de l'influence du temps de frittage est récurrente dans les publications sur le sujet et fait état de l'influence positive du temps sur la résistance mécanique du joint. Ces études rapportent une plage de temps allant de quelques secondes (Wang et al. 2013) jusqu'à plusieurs dizaines de minutes (Pesina et al. 2014; Alarifi, Hu, and Yavuz 2011).

Enfin, l'effet de l'augmentation de la pression est reporté comme positif sur la résistance mécanique du joint et sa densité. En effet, il est nécessaire d'appliquer une pression suffisante lors du frittage pour plusieurs aspects. D'une part, la pression permet de mettre les particules en contact et de faciliter la réorganisation des atomes après le déliantage, ainsi le nombre de contacts par particule augmente entraînant la formation des ponts inter-particulaires. D'autre part, lors de l'étape de densification, la pression maintient les contacts pendant le retrait facilitant la coalescence des pores et leur diffusion vers l'extérieur de la

zone frittée. Le frittage de nanoparticules étant largement utilisé dans le domaine de la microélectronique, les pressions de frittages sont généralement inférieures 10 MPa (Schmitt 2010). Bien que certaines études font état de frittage sans pression (Fu et al. 2014), les résultats obtenus avec cette approche révèlent des taux de porosité élevés.

Tableau 1-1 Résumé de l'impact des paramètres de frittage

	Temps	Température	Diamètre des particules	Pression
Variation du paramètre	Augmentation	Augmentation	Diminution	Augmentation
Impact sur la densification	Favorise la diffusion finale	Accélère le processus de diffusion	Accélère la formation des liaisons interparticulaires	Favorise la densification par l'augmentation des contacts entre particules

1.2 Procédé de brasage

Le brasage est un des procédés d'assemblage les plus anciens, premièrement pratiqué en tant qu'art (Wolters 1976), il est aujourd'hui encore un sujet d'étude important et reste incontournable pour l'assemblage de pièces métalliques dans différents secteurs industriels. Ce procédé se caractérise par l'assemblage de pièces métalliques (métal de base) par la fusion et la solidification d'un matériau à plus bas point de fusion (métal d'apport). La formation de liaisons atomiques se produit alors entre le bain de fusion du métal d'apport et le métal de base qui lui possède un point de fusion plus élevé. D'autre part, le métal d'apport peut être amené à dans le joint par capillarité comme présenté sur la Figure 1.12 ou être déjà présent à l'interface par l'utilisation de préformes (Ruban, feuilles de brasage, etc.).

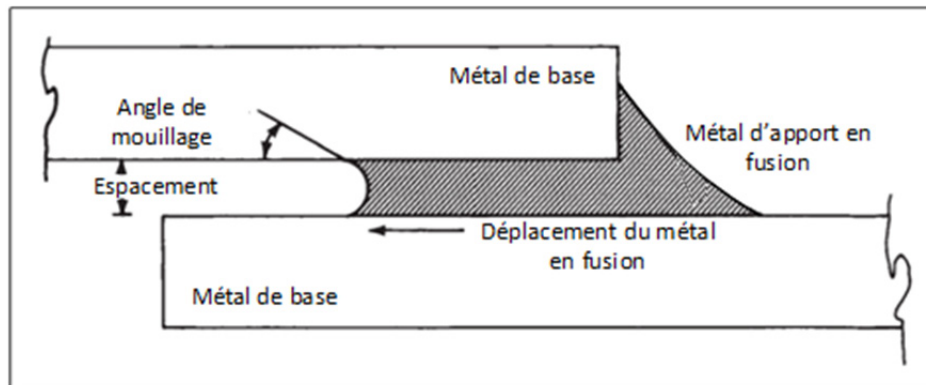


Figure 1.12 Représentation d'un joint brasé (Adapté de AWS, 2007)

La diffusion des éléments présents dans le métal d'apport au contact du métal de base ainsi que la formation de liaisons métalliques entre les atomes à l'interface lors du refroidissement sont les phénomènes responsables de la tenue mécanique des joints brasés (AWS 2007).

1.2.1 Mécanismes et principes physiques du brasage

Pour mieux appréhender la fabrication et l'assemblage par brasage il est nécessaire d'étudier les principes fondamentaux que sont le mouillage, la capillarité, la diffusion ainsi que le choix de la méthode de chauffe et des couples de matériaux.

Mouillage

La résistance mécanique du joint brasé est dépendante de la qualité du contact entre le métal d'apport liquide et le métal de base en phase solide. Ce contact est directement associé à l'équilibre des tensions de surfaces entre les phases (Jacobson 2005). Pour étudier et qualifier l'affinité d'un couple de matériaux, il est nécessaire d'étudier sa manifestation physique qu'est le mouillage entre les deux phases. Celui-ci est caractérisé par l'angle formé entre une goutte liquide du métal d'apport et le métal de base appelé angle de mouillage et noté θ sur la Figure 1.13. Un bon mouillage est nécessaire pour maximiser la surface de contact entre le métal de base et le métal en fusion, cependant un angle de mouillage trop faible peut amener le métal d'apport à s'étaler au-delà du joint. Comme présenté sur la Figure 1.13a, le

le mouillage est qualifié de total lorsque l'angle est nul, partiel lorsque l'angle est inférieur à 90° et mauvais lorsque l'angle est supérieur à 90° . En pratique il est recommandé d'utiliser des couples de matériau dont l'angle de mouillage se situe entre 10° et 45° (AWS 2007).

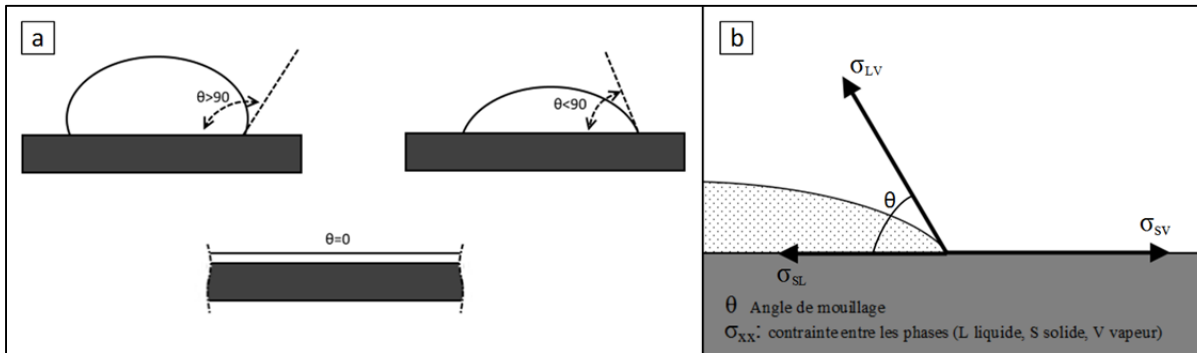


Figure 1.13 (a) Illustration de mouillage de qualité différente et (b) représentation de l'équation de Young (Inspiré de AWS, 2007)

Comme présenté sur la Figure 1.13b, ce paramètre est dépendant de l'état d'équilibre entre la gravité, les forces d'adhésion inter métalliques et les forces de cohésion du liquide. Ces efforts dépendent des contraintes électrochimiques exercées par les contacts solide-liquide, solide-vapeur, liquide-vapeur. Cet état d'équilibre est lié à l'angle de mouillage θ par l'équation (1.4) appelée équation de Young.

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} * \cos(\theta) \quad (1.4)$$

La mouillabilité du couple de matériau dépend des propriétés chimiques des métaux en contact, ainsi une préparation de surface est nécessaire pour supprimer les oxydes et les contaminants. Cependant il peut être souhaitable de limiter la mouillabilité pour prévenir l'écoulement du métal d'apport en dehors de la zone de brasage. À cet effet il est possible de déposer un produit anti-mouillant (appelé en anglais *stop-off*) généralement constitué d'oxydes aux frontières de la zone à braser pour limiter la dispersion du liquide en fusion due à la capillarité ou la gravité par exemple. Ce produit peut être obtenu sous différente forme allant des peintures pour des surfaces importantes jusqu'aux marqueurs pour des dépôts de précision ainsi que différentes formulations en fonction des matériaux brasés.



Figure 1.14 Exemple de différents produits anti-mouillants (*stop-off*)
(Tiré du site vbcgroup.com)

Capillarité

La capillarité correspond au phénomène de déplacement sans assistance d'un liquide entre deux surfaces d'un solide. Il est nécessaire en brasage lorsque le métal d'apport déposé sur l'assemblage est porté en fusion pour permettre à celui-ci de se répandre à l'interface des éléments à assembler. La capillarité est directement liée à la capacité de mouillage d'un triptyque liquide-vapeur-solide puisque ce phénomène correspond à une attraction de proche en proche des éléments du métal d'apport et du métal de base (Schwartz 1987).

La capillarité s'explique par l'existence d'un angle de contact unique pour un triptyque gaz-liquide-solide à pression constante, ainsi si le tube capillaire est suffisamment étroit, une courbure importante tend à se former et s'oppose à la tension de surface qui tend à minimiser l'aire de l'interface liquide-vapeur comme présenté Figure 1.15a. Une force motrice apparaît à l'interface solide-liquide-vapeur et déplace le liquide le long du tube capillaire jusqu'à équilibre entre ces forces motrices et l'attraction gravitationnelle appliquée au liquide dans le tube comme illustré Figure 1.15b. Cet équilibre est exprimé mathématiquement par l'égalité

entre la pression à la surface donnée par les lois de l'hydrostatique et par la pression de Laplace due à la tension de surface γ_{LV} au niveau du ménisque et se calcul selon l'équation (1.5) :

$$\rho * g * h = \frac{2 * \gamma_{LV} * \cos(\theta)}{r} \quad (1.5)$$

Ou θ représente l'angle de mouillage, ρ la densité du liquide, h la hauteur du liquide dans le tube capillaire, γ_{LV} la tension de surface et r le rayon formé par le ménisque.

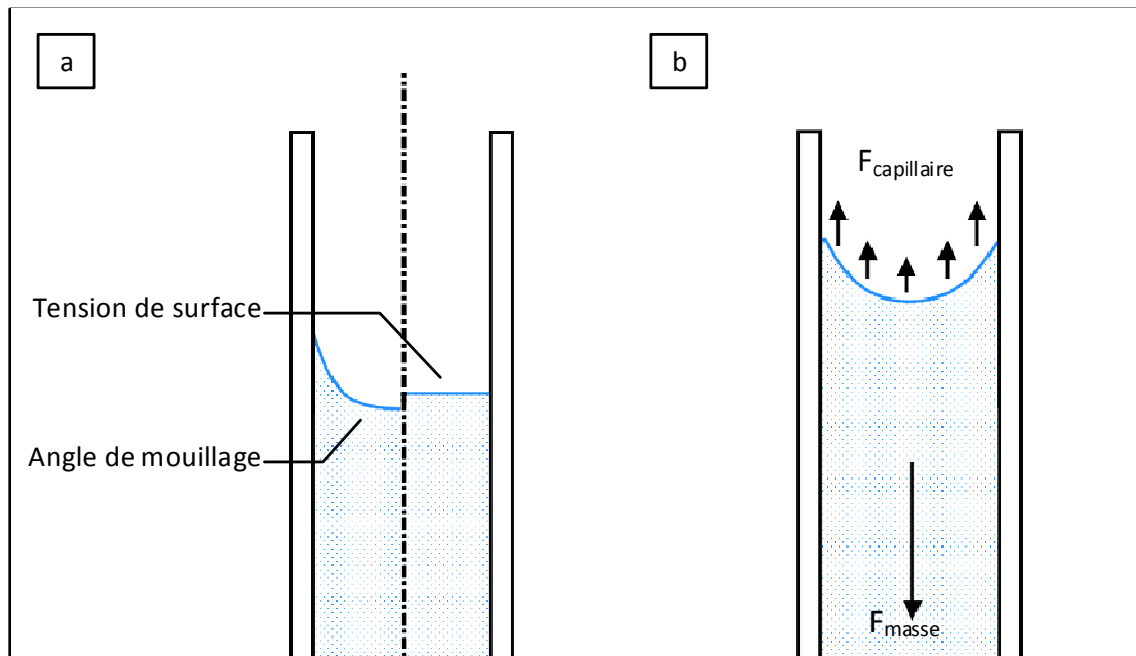


Figure 1.15 (a) Déformation théoriquement imposée par la tension de surface et l'angle de mouillage, (b) Équilibre entre les forces motrices de capillarité et la masse du liquide

Lorsque l'angle de mouillage est inférieur à 90° , il est possible d'estimer l'effort dû à la capillarité en fonction de l'angle de mouillage θ et de la tension de surface à l'interface liquide vapeur γ_{LV} par la relation suivante :

$$F_{\text{capillaire}} = 2 * \gamma_{LV} * \cos(\theta) \quad (1.6)$$

Cependant dans la pratique d'autres phénomènes tels que la composition des métaux, la viscosité et la rugosité viennent influencer sur l'écoulement du métal (AWS 2007). Dans le cadre du brasage, le comportement du métal en fusion entre deux surfaces solides se rapproche de celui du liquide dans le tube capillaire et permet à celui-ci de venir remplir le joint. Il est nécessaire de conserver l'ensemble du joint au-delà du point de fusion du métal d'apport pour s'assurer de la fluidité du métal d'apport et d'un bon remplissage du joint.

Diffusion et dissolution

La diffusion et la dissolution correspondent aux déplacements des atomes à l'interface entre le métal d'apport en fusion et le métal de base. La dissolution correspond à la migration des atomes du métal de base vers le métal d'apport, mais reste un phénomène minoritaire. La diffusion correspond à la migration dans le sens inverse des atomes, c'est à dire du métal d'apport vers le réseau cristallin du métal de base. Il existe deux types de diffusion majeurs dans le cadre du brasage comme illustré Figure 1.16 (Guiraldenq 1994). La première correspond au déplacement des atomes vers les défauts cristallins du métal de base appelée diffusion lacunaire. La seconde correspond à la migration des atomes aux interstices du réseau du métal de base, celle-ci est principalement applicable pour les éléments de faible diamètre relativement à celui des atomes du métal de base.

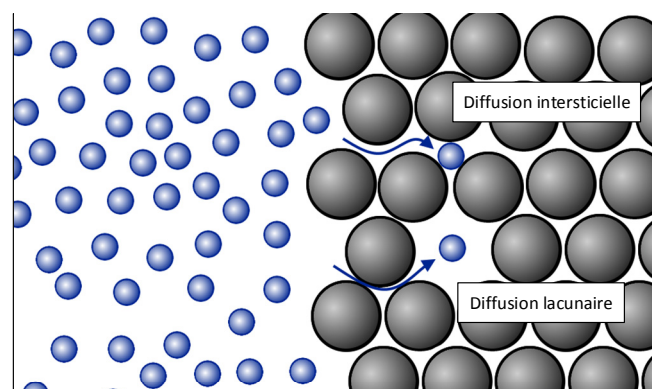


Figure 1.16 Diffusion dans le cadre du brasage

Cette diffusion est régie par les lois de Fick établie en 1855. La seconde loi de Fick, exprimée à l'équation (1.7), décrit l'évolution de la concentration des atomes se diffusant en fonction du temps et de la position par rapport à l'interface :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \quad (1.7)$$

Où x représente la position, t le temps de diffusion, D le coefficient de diffusion et C la concentration. La résolution de l'équation (1.7) dans le cadre d'une plaque d'épaisseur $2h$ d'un matériau de concentration C_0 diffusant dans un matériau pur l'entourant donne le champ de concentration $C(x, t)$ conduit à la relation 1.8 :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x + h}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x - h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1.8)$$

La Figure 1.17 représente l'évolution de la concentration rapportée à la concentration initiale pour différentes valeurs de \sqrt{Dt}/h (Merher 2007) :

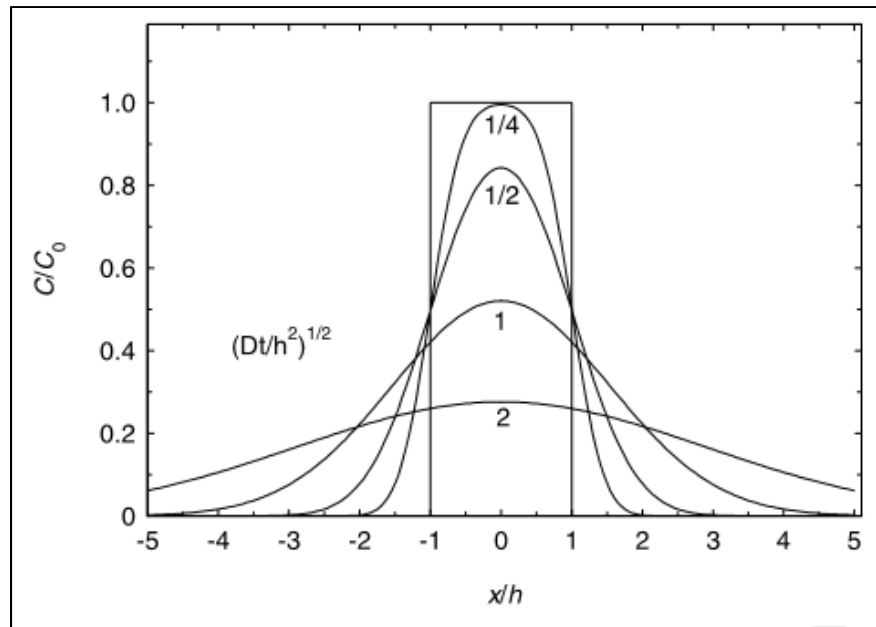


Figure 1.17 Représentation de la diffusion d'une plaque de largeur $2h$ vers un matériau pur pour différentes valeurs de \sqrt{Dt}/h (Merher 2007)

On remarque donc que l'augmentation de la valeur de \sqrt{Dt}/h favorise la diffusion du métal de base dans le métal d'apport. Ainsi l'augmentation du temps, l'augmentation du coefficient de diffusion ou la diminution de l'épaisseur du joint permettent une plus grande présence des atomes du métal d'apport dans le réseau cristallin du métal de base augmentant ainsi la résistance mécanique du joint.

1.2.2 Paramètre influençant le brasage

Dans le cadre de ce projet, le brasage à la torche sera utilisé comme méthode de référence, car elle représente la méthode actuellement utilisée par le partenaire industriel pour la réparation des joints. Il existe cependant différentes méthodes de chauffe comme le brasage en fournaise ou par induction. Il est nécessaire de choisir le procédé utilisé s'adaptant le mieux aux objectifs, par exemple pour un contrôle de la température et de l'environnement de brasage pour la production de grande série, un brasage au four sous atmosphère

protectrice sera préféré, tandis qu'un brasage à la torche sera préféré dans le cadre d'opérations ponctuelles de maintenance par exemple.

La méthode de chauffe influe notamment sur la vitesse de chauffe. Celle-ci peut avoir des conséquences notamment lorsqu'un alliage non eutectique est porté trop lentement au-delà du liquidus, un phénomène de liquation peut apparaître (Lieberman 1988). La liquation correspond à une cohabitation temporaire entre deux phases lors de l'augmentation de température lorsque la plage entre le solidus et le liquidus est importante, ce phénomène est néfaste lorsque le métal d'apport est ajouté à l'assemblage, car il peut empêcher la capillarité, induire des défauts d'homogénéité dans le joint et minimiser le mouillage comme le montre la Figure 1.18.

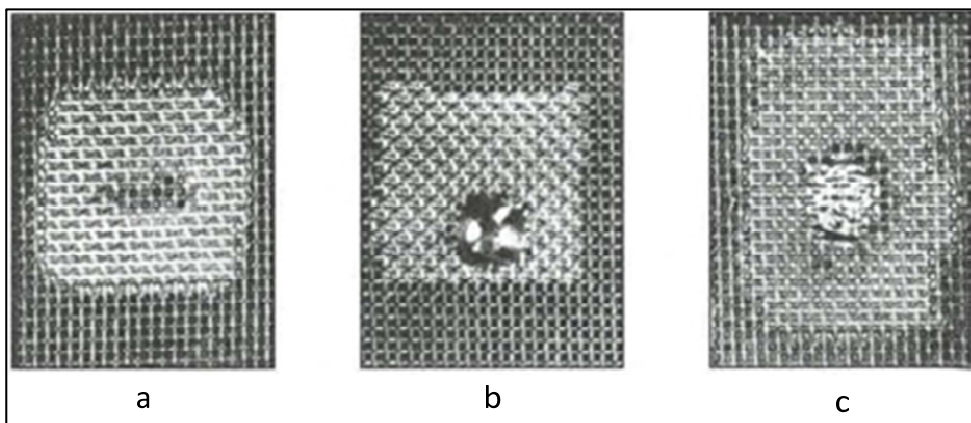


Figure 1.18 Représentation du phénomène de liquation,
 (a) chauffage rapide d'un alliage eutectique,
 (b) Chauffage lent d'un alliage non eutectique,
 (c) chauffage rapide d'un alliage non eutectique (Adapté de AWS, 2007)

Dans le cadre de ce projet, l'alliage utilisé par le partenaire industriel est un alliage non eutectique, le choix du brasage à la torche est donc justifié par la vitesse de chauffe importante ce qui conduit à éviter tout phénomène de liquation. D'autre part le remplissage est garanti par la présence du métal d'apport sous forme de feuille à l'interface du cuivre.

Lors de la conception d'un joint brasé, il est nécessaire de déterminer sa géométrie et en particulier le type de joint ainsi que l'espacement. Pour déterminer ces paramètres, le choix

s'appuie principalement sur la méthode de chauffe, le type de métal d'apport et la méthode de dépôt de celui-ci ainsi que les spécifications de fonctionnement du joint final. Dans un premier temps, il existe différents types de géométries de joint dont les trois principales sont les joints à recouvrement, en biseau et bout-à-bout illustrées sur la Figure 1.19. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons simplement au joint le plus commun c'est-à-dire celui à recouvrement. Cette géométrie est utilisée par le partenaire industriel pour la surface importante de jonction permettant de ne pas limiter la conductivité électrique dans les zones de raccord. De plus, en comparaison au joint en biseau ce type de joint ne nécessite pas d'usinage et facilite donc son industrialisation. D'autre part les joints bout-à-bout ne sont pas conseillés, car les assemblages brasés sont conçus pour une bonne résistance en cisaillement seulement.

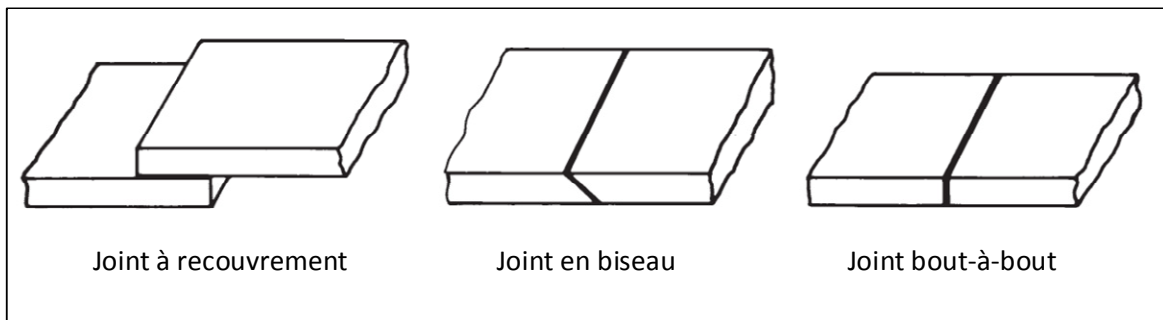


Figure 1.19 Différentes géométries de joints brasés

L'espacement entre les pièces à braser est aussi un paramètre important influant sur la qualité du joint. Celui-ci correspond à la distance séparant les deux surfaces du métal de base à joindre. Ce paramètre doit être défini selon le couple de métaux utilisé et influe sur la résistance mécanique du joint final. En effet l'espacement influe sur le déplacement capillaire du bain de fusion, les efforts de retrait lors de la solidification et la présence de défauts de remplissage (porosités). La Figure 1.20 présente l'évolution de la résistance mécanique du joint en fonction de l'épaisseur du joint. Du fait de la différence de retrait entre le métal de base et le métal d'apport lors de la solidification, ce dernier se retrouve déformé et soumis à une contrainte triaxiale accroissant ses propriétés mécaniques lors des essais de traction (AWS 2007). Lorsque la taille du joint est trop importante, l'effet du retrait se dissipe et

lorsque celui-ci est trop faible, la résistance du joint est affectée par le manque de matière. Dans le cadre de ce projet et pour l'alliage de brasage utilisé par le partenaire industriel l'épaisseur conseillée par le fabricant Bellman-Melcor se situe entre 50 et 150 μm .

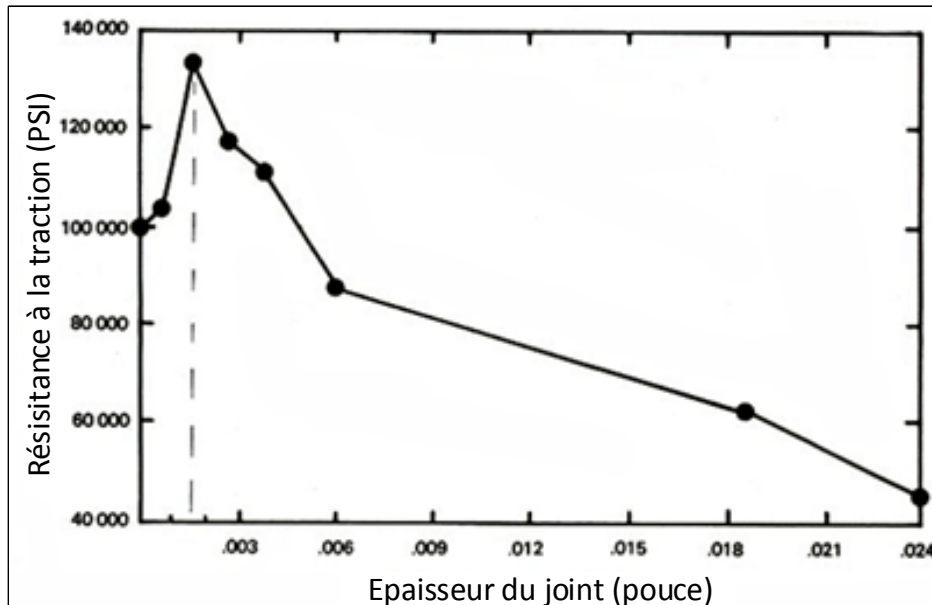


Figure 1.20 Influence de l'épaisseur du joint sur la résistance à la traction (Adapté de Schwartz, 1987)

Lorsque le métal d'apport est placé avant le brasage à l'interface du joint (sous forme de feuille par exemple), il est possible de contrôler l'épaisseur finale du joint par le contrôle de la pression appliquée sur l'assemblage (Hasap, Noraphaiphaksa, and Kanchanomai 2014). L'application d'une pression insuffisante peut entraîner la formation de cavités par défaut de mouillage et piégeage de gaz.

La procédure actuellement utilisée par le partenaire industriel est donc utilisée et met en œuvre un alliage de cuivre et d'argent non eutectique référencé AWS BCuP-5. Les alliages de cuivre-argent, dont le diagramme de phases est représenté sur la Figure 1.21, sont particulièrement recommandés pour joindre le cuivre non allié dans les applications électriques, car ils assurent une bonne conductivité thermique et électrique (AWS 2007; Rupert 1996).

Il est constitué de cuivre à 80%, d'argent à 15%, de phosphore à 5% et de traces d'autres éléments à hauteur de 0,15% au maximum. L'argent permet d'améliorer la ductilité du joint et le phosphore a pour propriété d'augmenter la fluidité du bain de fusion et de le protéger de l'oxydation (Davis 1998). L'utilisation de produit d'aide au mouillage et de protection comme un flux n'est donc pas nécessaire avec ce type d'alliage. Les températures de solidus et liquidus sont respectivement de 643°C et 802°C. On remarque ainsi l'effet des éléments d'alliages sur la baisse des températures de solidus et liquidus en comparaison à un alliage cuivre-argent seul (Figure 1.21). D'autre part, il est nécessaire d'effectuer un chauffage relativement rapide dû à la plage de températures où coexistent les phases liquide et solide pour éviter tout phénomène de liquation (ASM 1978).

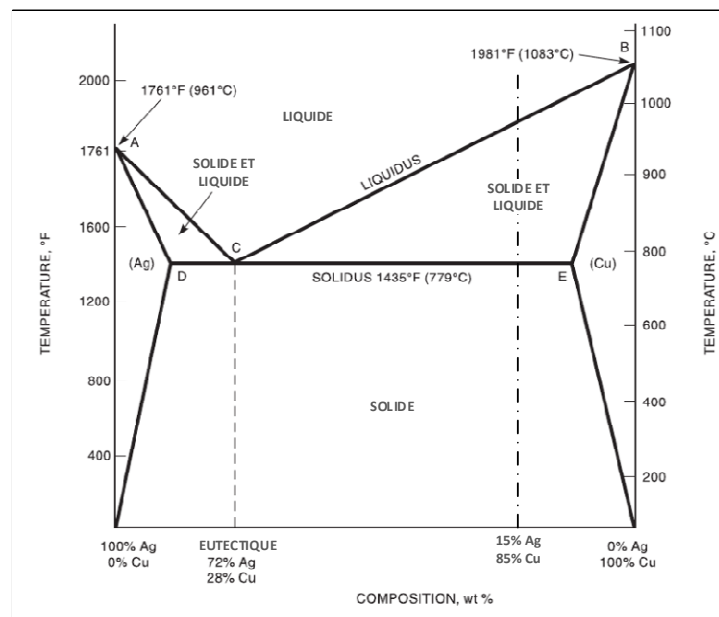


Figure 1.21 Diagramme des phases des alliages de cuivre argent (Adapté de AWS, 2007)

CHAPITRE 2

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF DU PROJET

2.1 Contexte et problématique

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'un besoin industriel rencontré par l'entreprise Alstom Énergies Renouvelables, entreprise internationale dans la production d'énergie qui conçoit, fabrique et réfectionne des turbines et des alternateurs hydrauliques. La maintenance et l'entretien des génératrices hydro-électriques nécessitent parfois la réparation des conducteurs de cuivre formant le bobinage des alternateurs. Actuellement, l'entreprise utilise une méthode de brasage à la torche pour assembler les conducteurs du cuivre, cependant, cette solution comporte plusieurs inconvénients techniques rendant la réparation sur site difficile à mettre en œuvre. En effet le chauffage important requis pour porter l'alliage de brasage en fusion vient détériorer les isolants entourant les conducteurs de cuivre et nécessite la mise en place de systèmes de protection des éléments environnants. D'autre part, ces réparations s'effectuant dans un environnement restreint, l'utilisation d'une flamme et la présence de métal en fusion présentent des risques importants pour l'opérateur et la génératrice en elle-même.

2.2 Objectifs du projet

Pour répondre à ce cahier des charges, le partenaire industriel est intéressé par l'étude d'une nouvelle méthode d'assemblage par frittage de nanoparticules. L'objectif principal du projet de recherche est alors de développer une nouvelle méthode d'assemblage par frittage des poudres pour remplacer la réparation par brasage actuellement utilisée. Cette technologie fait l'objet d'un intérêt grandissant notamment dans le secteur de la microélectronique. Elle est utilisée dans l'assemblage des puces électroniques pour les faibles températures et pressions requises à sa mise en œuvre. Ainsi les études menées pour les applications en microélectronique ont su montrer la conformité des performances des joints de nanoparticules frittés pour ce secteur. Cependant peu d'études s'intéressent à l'utilisation du

frittage comme technique de fabrication de joints structuraux en dehors de l'attache de puces électroniques. C'est donc dans ce cadre que nous allons étudier la possibilité de transporter les méthodes utilisées en micro-électronique vers la fabrication de joints structuraux pour l'industrie électrique comme technique de jonction alternative au brasage. Ce projet de recherche propose de combiner différentes approches expérimentales pour étudier l'impact des paramètres de fabrication sur les propriétés finales des assemblages.

Spécifiquement, cela consiste à étudier les mécanismes fondamentaux régissant le comportement métallurgique et mécanique des assemblages frittés et brasés afin de développer une méthode de réparation adaptée. Le projet vise donc à définir et optimiser une méthode d'assemblage minimisant le chauffage des joints, l'émission de produits nocifs et la détérioration des éléments environnant tout en maximisant la conductivité électrique et la résistance mécanique de la zone réparée. Finalement, les propriétés des joints frittés et brasés seront comparées pour en déduire la possibilité de la mise en œuvre du frittage pour la réparation.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux

La section suivante correspond au choix des matériaux utilisés dans le cadre du frittage et du brasage ainsi que des méthodes de déposition qui leur sont associées.

3.1.1 Matériaux utilisés pour le frittage

Différents produits à base de nanoparticules ont été testés dans le cadre de ce projet. Ceux-ci peuvent être présents sous forme de pâte, de poudre ou de feuillard. Ces trois compositions ont fait l'objet d'essais dans le but de déterminer laquelle était la plus adaptée du point de vue des propriétés mécaniques et de la facilité de dépôt.

Tableau 3-1 Produits à base de nanoparticules utilisés pour le frittage

Fournisseur	Référence	Taille moyenne des nanoparticules (nm)	Type de produit
Alpha métal	Argomax 8050	20	Feuillard
Us-Nano	Us nano Ag 20nm	20	Poudre
Us-Nano	Us nano Ag 50nm	50	Poudre
Us-Nano	Us-nano Ag 20nm + éthanol	20	Pâte (poudre + solvant)
NBETech	NanoTach	20	Pâte

La Figure 3.1 présente les différents produits contenant des nanoparticules d'argent testés lors de ce projet. Premièrement le feuillard de nanoparticule (Figure 3.1a) de la compagnie *Alpha métal* « Argomax 8050 » a été étudié. Les feuillets se présentent sous forme d'un film de 150mm*150mm d'une épaisseur de 70 μm placés sur un support plastique flexible. La composition des éléments entourant les particules n'est pas divulguée par le fabricant, seules la taille moyenne des particules de 20 nm et la présence d'un liant organique sont précisées. Les films sont coupés manuellement à l'aide d'une lame pour obtenir une

dimension légèrement supérieure à la zone frittée dans le but de s'assurer d'un recouvrement complet du joint. Le film ainsi coupé est simplement placé sur le brin inférieur à l'aide d'une pince métallique fine et recouvert par le brin supérieur.

Deux types poudres de nanoparticules de granulométries différentes de la compagnie *Us-nano* ont été aussi utilisées (Figure 3.1b). Il s'agit d'une formulation composée de particules de 20 nm ou 50 nm entourées par un surfactant constitué de Poly Viny Pyrrolidone (PVP). Les particules sont indiquées comme étant sphériques, possédant une composition en argent supérieure à 99,99% et une densité de $10,5 \text{ g/cm}^3$ similaire à celle de l'argent pur. Le dépôt sur le brin est effectué manuellement, la quantité de poudre est mesurée à l'aide d'un récipient étalon de 40 mm^3 et répartie sur la surface de la zone à fritter. Pour faciliter la répartition des particules, une première pâte (20 nm) a été fabriquée (Figure 3.1c) à partir de la poudre de nanoparticule *Us-nano* à laquelle a été ajouté un solvant. La poudre contenant les particules de 20 nm a été mélangée à un solvant (éthanol) dont la proportion a été ajustée jusqu'à l'obtention d'une viscosité adaptée au dépôt sur les brins (75 wt. % de poudre et 25 wt. % d'éthanol). La pâte ainsi obtenue a été mélangée manuellement pour assurer son homogénéité et introduite dans des seringues pour faciliter sa déposition. La seconde pâte est celle-ci une formulation commerciale de l'entreprise *NBETech* « NanoTach » (Figure 3.1d) constituée de particules d'une taille moyenne de 20 nm et d'un liant organique dont la formulation n'est pas divulguée. La viscosité de ce produit étant plus importante, il est simplement disposé à l'aide d'une spatule métallique sur la surface du joint. La quantité déposée est mesurée à l'aide d'une balance électronique (précision 1 mg). Cette pâte ayant été récemment obtenue, les essais mécaniques et métallographiques seront obtenus après le dépôt officiel de ce mémoire, mais seront présentés à la soutenance prévue le 26 août 2016. Avec l'accord des membres de jury, le candidat propose d'intégrer ces résultats dans le document final suivant la soutenance.

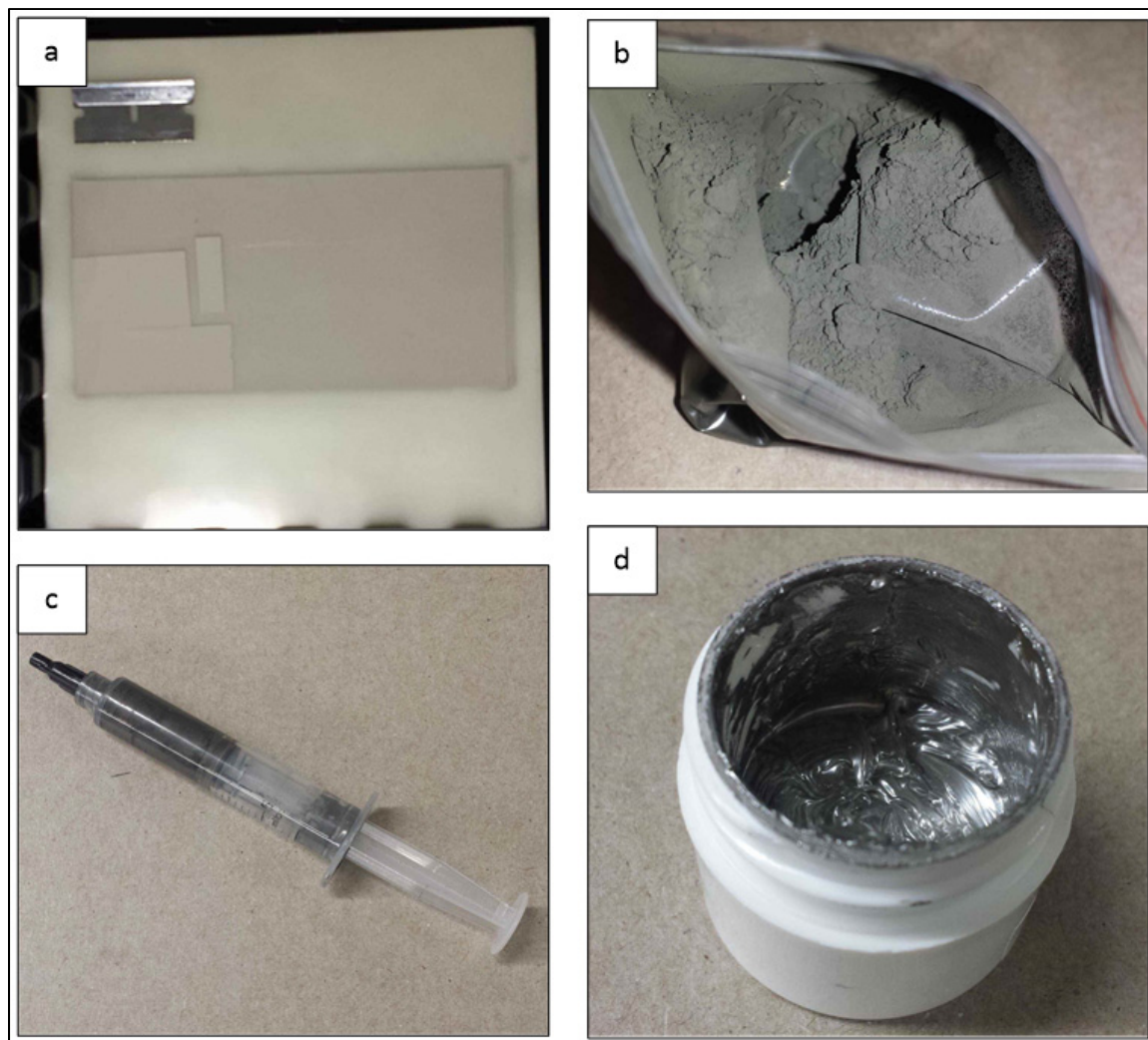


Figure 3.1 Produits de nanoparticules d'argent utilisés en frittage.
 (a) feuillard Argomax 8050, (b) Poudre Us-nano, (c) seringue de pâte (Poudre Us-nano 20 nm et éthanol) et (d) pâte NanoTach

3.1.2 Matériaux utilisés pour le brasage

L'alliage BCuP-5 utilisé pour réaliser les joints brasés est celui utilisé par la compagnie partenaire lors des réparations des génératrices. Ce matériau est particulièrement conseillé (AWS 2007) pour la jonction du cuivre non allié dans les applications électriques. C'est un alliage de cuivre argent ayant la particularité de contenir du phosphore qui est un élément d'alliage qui protège le bain de fusion et joue le rôle d'un flux prévenant l'oxydation du joint

pendant la phase de chauffage. Il est disponible sous forme de ruban d'une épaisseur de 250 μm (0,010 po) et 75 μm (0,003 po) et provient de la compagnie *Bellman-Melcor*.

3.2 Fabrication des joints frittés et brasés

La fabrication de joints frittés et brasés nécessite la mise en place de méthodes dans le but de maîtriser les paramètres de fabrication et d'analyser leur impact sur les propriétés des joints. Cette section décrit les étapes préparatoires à l'assemblage des brins par frittage et brasage.

3.2.1 Préparation des brins de cuivre

Les conducteurs de cuivre utilisés pour l'assemblage par frittage et brasage sont fournis par le partenaire industriel et préparés pour l'installation dans leur environnement industriel. Ainsi, ils se présentent sous forme d'une barre de cuivre laminée ayant une section rectangulaire dont les dimensions varient selon les propriétés de la génératrice fabriquée. Aussi les conducteurs sont entourés d'un isolant électrique constitué de fibres de verre et de polyester (polytéréphtalate d'éthylène) tressées dont le nom commercial est « Dacron glass » et maintenu dans une matrice d'époxy (voir Figure 3.2). Pour réaliser un assemblage et une connexion électrique de ces conducteurs, il est donc nécessaire de retirer l'isolant et d'effectuer une préparation de la surface au préalable.

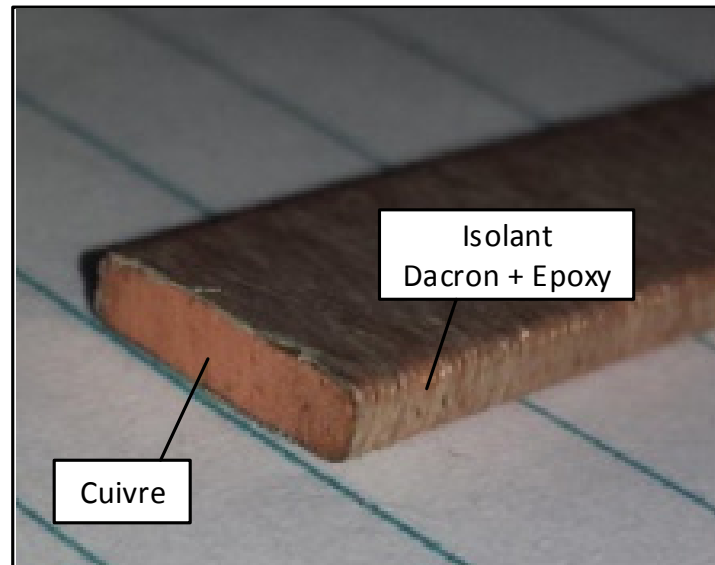


Figure 3.2 Brin de cuivre isolé utilisé pour l'assemblage par frittage et brasage

Ainsi pour retirer l'isolant plusieurs méthodes ont été envisagées et testées. Les moyens mécaniques tels que l'utilisation d'abrasifs se révèle peu efficace, de plus, le cuivre étant très facile à déformer plastiquement, cette méthode présente l'inconvénient de venir déformer la surface du conducteur et entraîne des problèmes de planéité néfaste pour la répartition de la pression par la suite. Aussi, la dissolution par l'attaque chimique au chlorure de méthylène (dichlorométhane) de l'époxy se révèle peu efficace et ne fait que légèrement ramollir l'isolant. La méthode retenue pour la préparation des conducteurs est donc celle de la dégradation thermique de l'époxy en fournaise. Les barres conductrices de cuivre sont coupées en échantillons de longueur 100 mm et placées dans une fournaise préchauffée à 500°C c'est-à-dire au-delà de la température de dégradation thermique de l'époxy pendant 10 minutes dans l'air. Dans le cadre de ce projet cette solution présente l'avantage de pouvoir retirer l'isolant d'une grande quantité d'échantillons à la fois cependant le chauffage des barres de cuivre entraîne une oxydation superficielle qu'il est ensuite nécessaire de retirer. Cette étape est effectuée en utilisant une solution d'acide chlorhydrique dilué à 30% dans de l'eau. Les étapes de la préparation sont présentées sur la Figure 3.3. Finalement, avant chaque assemblage les échantillons sont nettoyés à l'aide d'un abrasif fin (grain 400) puis à l'éthanol et au méthanol pour retirer toute trace de contaminant.

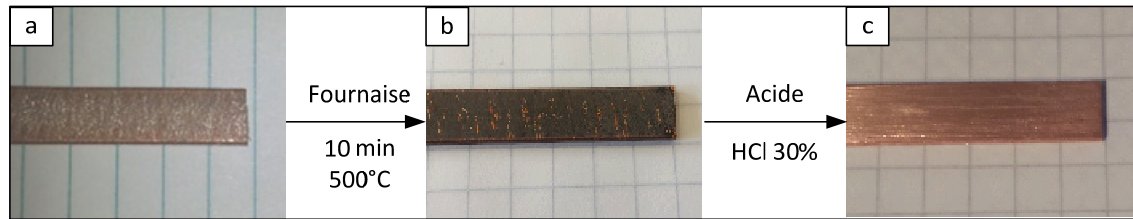


Figure 3.3 Représentation des étapes de la préparation des barres de cuivre. (a) conducteur de cuivre isolé, (b) après brulage de l'époxy, (c) après nettoyage à l'acide

3.2.2 Assemblage par frittage

Les joints frittés sont constitués d'une couche de nanoparticules comprise entre deux brins de cuivre. Il a été décidé d'utiliser des dimensions similaires à celle des joints brasés habituellement réalisés c'est-à-dire des joints à recouvrement d'une longueur de 20 mm. Cette valeur de recouvrement sera utilisée pour l'analyse de l'influence des paramètres de frittage. Une section des résultats sera cependant consacrée à l'impact de la distance de recouvrement.

Pour effectuer un assemblage par frittage il est nécessaire de maîtriser simultanément plusieurs paramètres dont la pression appliquée sur le joint, la température de celui-ci, la géométrie du joint, l'atmosphère et le temps de frittage. Dans un premier temps, les essais ont été effectués à l'aide d'une presse chauffante instrumentée de marque « Carver » (voir Figure 3.4) disponible chez le partenaire industriel.

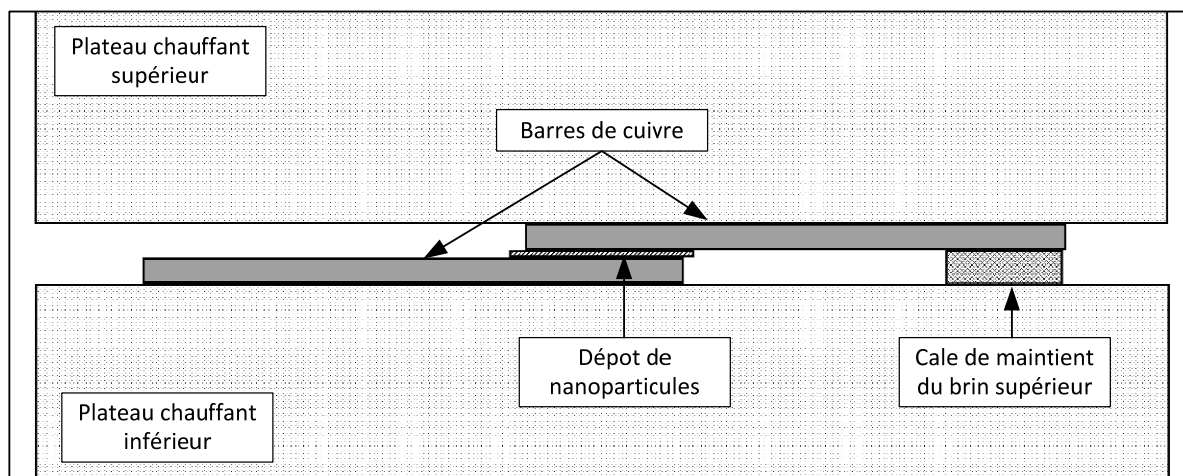


Figure 3.4 Configuration du frittage avec la presse industrielle Carver (vue de côté)

Cette méthode n'a été utilisée que dans le cadre des essais préliminaires et s'est révélée limitée pour les raisons suivantes. D'une part, ce montage ne permet pas de maintenir les brins en place lors de la fermeture de la presse entraînant des défauts d'alignement et un mauvais contrôle de la longueur de recouvrement. De plus, la grande dimension des plateaux chauffants fait en sorte qu'il n'est pas possible d'utiliser un système de serrage des brins pour le maintien sans empêcher la fermeture de la presse. Si un tel système était ajouté, la presse en se refermant viendrait appuyer sur le système de serrage et non sur la zone du joint. D'autre part, cet équipement étant destiné à des applications industrielles, la force minimale pouvant être appliquée était de 8 kN (80 MPa sur la taille de joint utilisé) ce qui était une force qualifiée de trop importante et ne permettait ainsi pas l'étude de l'effet de la pression dans la plage déterminée par la revue de littérature. Finalement, les analyses thermogravimétriques du feuillard de nanoparticules nous ont permis de valider que la température maximale des plateaux chauffants (315°C) était simplement inférieure à celle de la dégradation thermique des composés organiques. Ces essais préliminaires ont permis de confirmer qu'il était nécessaire de concevoir un dispositif mieux adapté à la fabrication d'assemblage par frittage.

Ainsi, un montage a été conçu pour à la fois maintenir les brins de cuivre en place et appliquer une température et une pression suffisante. Le maintien de la géométrie du joint est

effectué par un support de frittage usiné pour cette application (Figure 3.5), le brin inférieur est placé en butée contre les cales notées 1 et 2 sur la Figure 3.5, il est ensuite maintenu par serrage de la pièce 6. Les nanoparticules sous forme de poudre, pâte ou feuillard sont déposées sur une zone légèrement plus grande que la zone de frittage pour assurer une couverture complète de celle-ci. Le brin de cuivre supérieur est ensuite déposé à la fois sur la zone frittée et sur la pièce 5 supportant le brin. Celui-ci est ensuite placé en butée contre les cales 3 et 4 et maintenu à l'aide de la pièce de serrage 7.

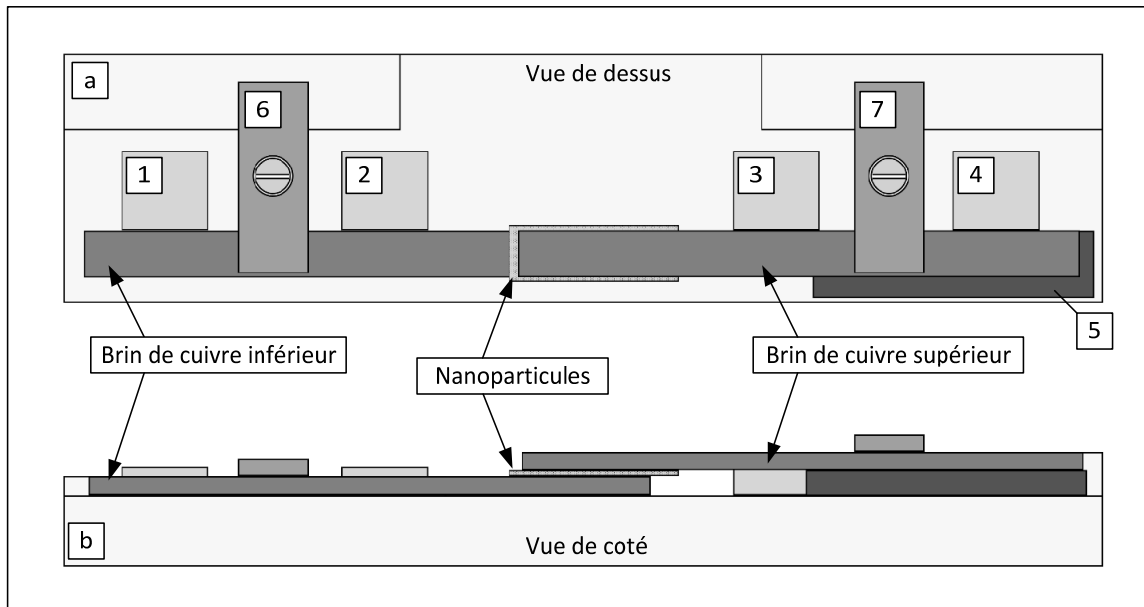


Figure 3.5 Gabarit de montage des assemblages frittés : (a) vue de dessus, (b) vue de côté

L'application de la pression est effectuée à l'aide d'une machine d'essai de traction compression « MTS Landmark » sur laquelle ont été fixées deux enclumes cylindriques (voir Figure 3.6). Cette solution permet une grande précision d'application de la pression dans une plage de 1 à 65 MPa (limite à partir de laquelle on observe la déformation plastique des conducteurs de cuivre).

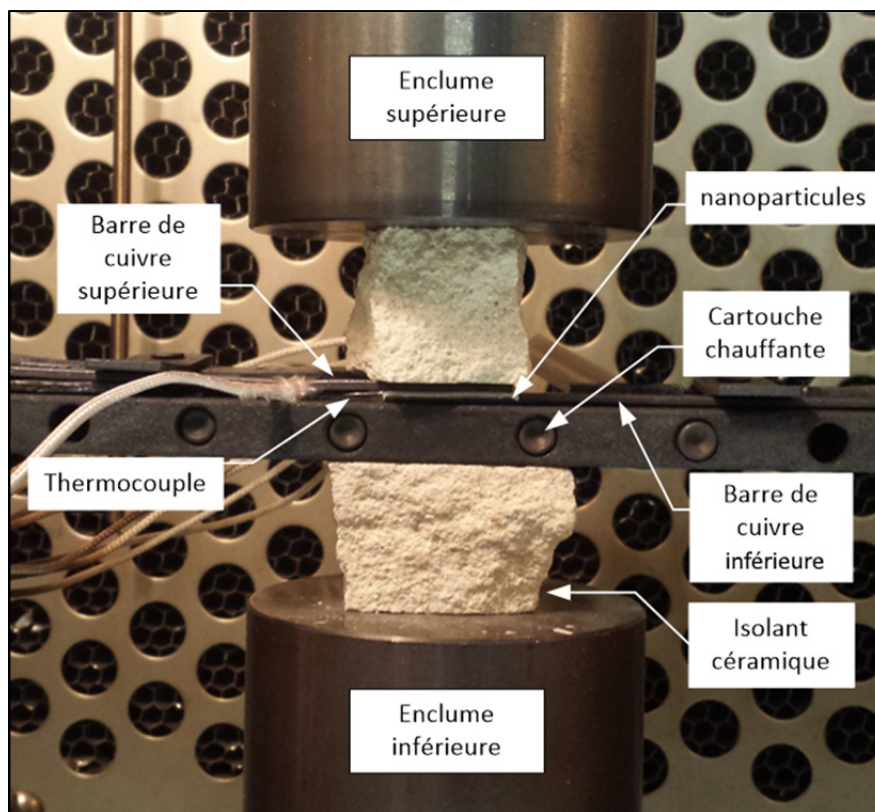


Figure 3.6 Configuration du frittage sous presse
MTS Landmark

Enfin, pour le contrôle de la température, six perçages ont été réalisés dans l'épaisseur du système de maintien présenté précédemment dans lesquels ont été insérées des cartouches chauffantes d'une capacité unitaire de 200 W. Les deux cartouches les plus proches du joint ont été reliées à un contrôleur PID « CN77332, *Omega Engineering* » pour réguler précisément la température à l'aide d'un thermocouple de type K maintenu au plus proche du joint à l'interface entre les brins de cuivre. Les quatre autres cartouches ont été reliées à un potentiomètre manuel pour assister le chauffage. Enfin, pour éviter une trop grande dissipation thermique par conduction dans les enclumes lors de l'application de la pression, des pièces isolantes en céramiques ont été placées sous le système de maintien et sur le brin de cuivre supérieur. Une enceinte environnementale « 651, *MTS* » a été utilisée pour limiter la dissipation de la chaleur par convection.

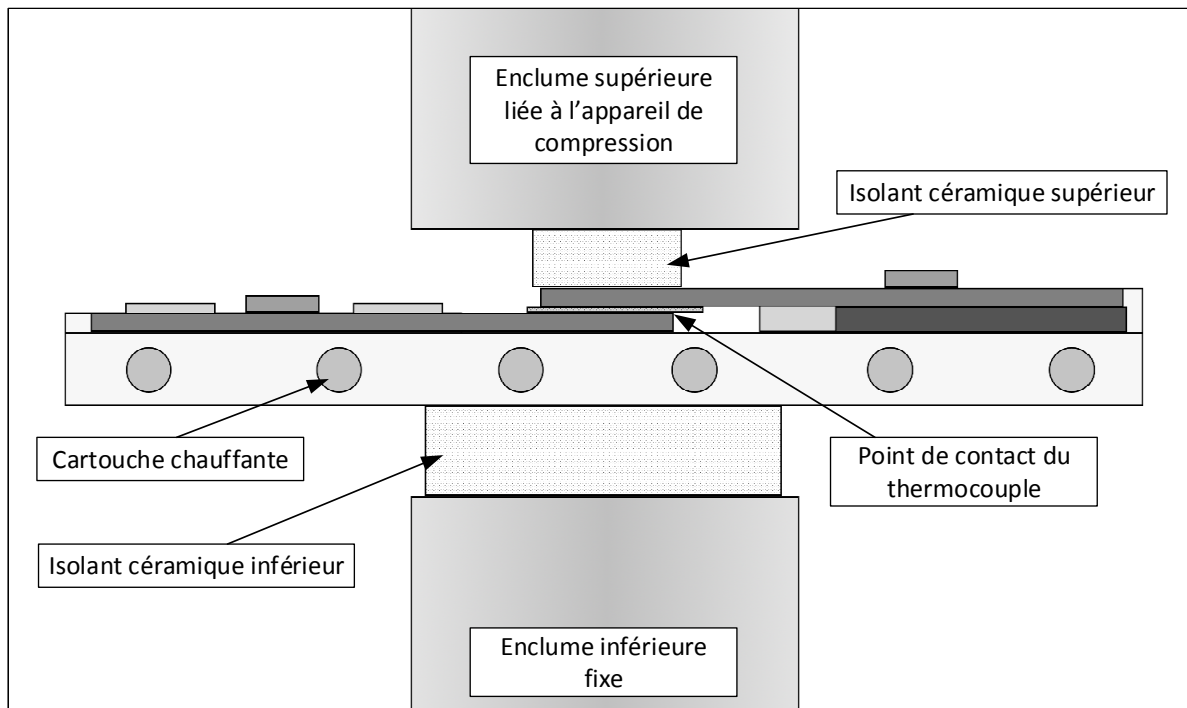


Figure 3.7 Schéma du gabarit de montage des assemblages frittés placé dans l'appareil de compression (vue de côté)

Une fois l'ensemble placé entre les enclumes, le contact entre l'enclume supérieure et l'isolant est effectué par un déplacement en mode manuel de la machine de compression puis la pression est appliquée de façon progressive à l'aide du logiciel de contrôle associé.

Enfin, l'impact du frittage sous un gaz neutre (Argon) a été étudié. Le montage précédent (Figure 3.7) ne permettant pas le contrôle de l'atmosphère de frittage, une autre solution a été mise en œuvre par l'utilisation d'une fournaise « NaberTherm ». Le maintien de l'ensemble brins de cuivre et nanoparticule est effectué de la même manière que précédemment (voir Figure 3.5), cependant l'application de la pression est effectuée par une masse en fonte de 5 kg placée sur le joint et maintenu (Figure 3.8). L'enceinte est ensuite refermée de façon étanche dans un four à moufle, puis le vide est effectué dans l'enceinte avant d'être remplie par l'argon, cette opération de mise sous vide et remplissage est répétée 3 fois pour s'assurer de l'élimination de l'oxygène dans l'enceinte. Celle-ci est ensuite placée dans une fournaise

puis chauffée à la température voulue à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le refroidissement de l'enceinte est effectué par un système de ventilation.

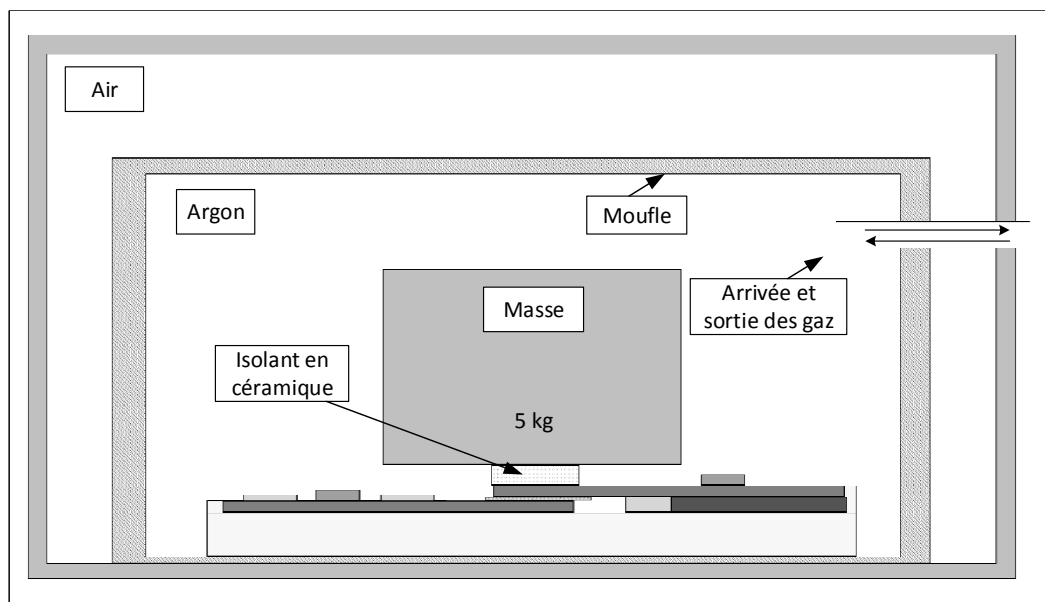


Figure 3.8 Schéma du gabarit de montage des assemblages frittés placé dans la fournaise NaberTherm (vue de côté)

3.2.3 Assemblage par brasage

Lors de l'opération de brasage, il est nécessaire de maintenir le positionnement des brins ainsi qu'une pression suffisante sur le joint pour assurer le contact entre le métal de base et le métal d'apport et minimiser l'espacement entre les brins. Pour garantir l'alignement des brins et la longueur de recouvrement, le même gabarit de montage que celui utilisé pour les des joints frittés a été adapté pour permettre l'application manuelle de la pression. La mise en place des brins et du métal d'apport s'effectue de la même manière qu'en frittage, le brin inférieur est placé en butée contre les cales puis serré. Le métal d'apport est ensuite déposé sur le brin inférieur, le brin supérieur est ensuite placé en butée contre les cales et serré à son tour. La pression est appliquée à l'aide d'une clé dynamométrique (5 Nm) par l'intermédiaire de la pièce de serrage et de la vis de serrage indiquée sur la Figure 3.9 dans le but d'appliquer une pression similaire à chaque essai.

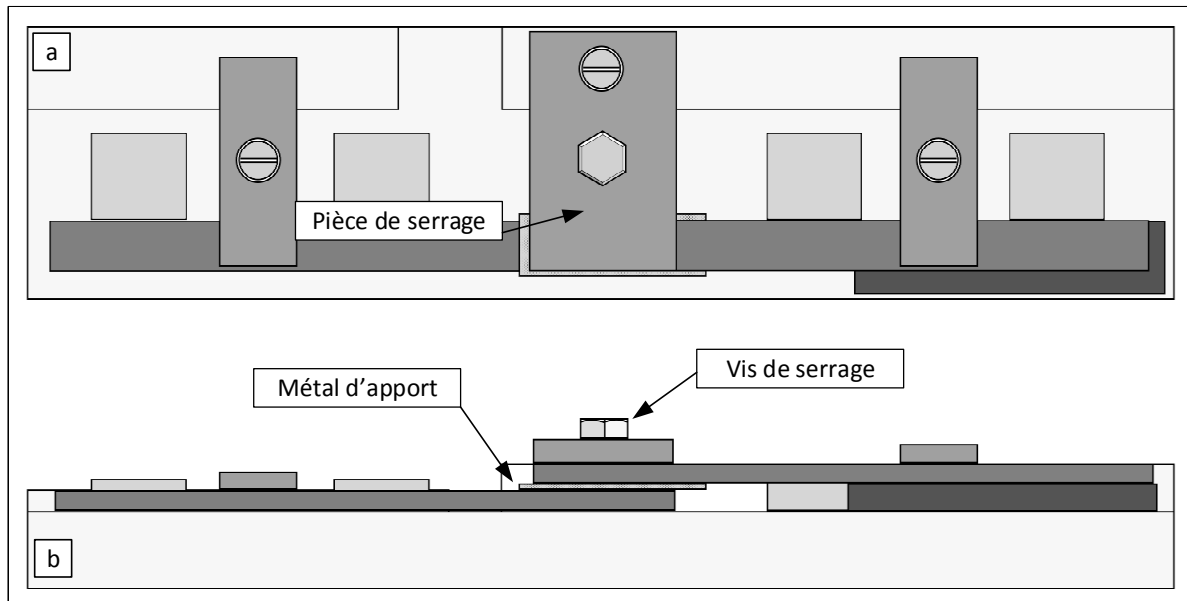


Figure 3.9 Gabarit de montage des assemblages brasés : (a) vue de dessus, (b) vue de côté

Le chauffage est ensuite effectué avec une torche oxygène-acétylène (l'acétylène est enflammé en premier puis son débit est réglé, l'oxygène est ensuite ouvert progressivement jusqu'à l'obtention d'une flamme bleue d'environ 20 mm). L'ensemble du montage est ensuite chauffé progressivement puis la flamme est dirigée sur le joint. La montée en température de la zone brasée doit être faite de manière uniforme sur sa surface pour éviter une fusion partielle du métal d'apport. Le chauffage est maintenu environ 10 secondes après l'apparition du bain de fusion, puis la flamme est retirée. Une fois le métal d'apport solidifié les échantillons sont démontés du gabarit et refroidis à l'air.

Dans le but de confronter la méthode utilisée avec celle du partenaire industriel, une série d'échantillons a été réalisée par le personnel du partenaire selon le processus habituel. Celui-ci correspond à un simple maintien des brins et du métal d'apport sous forme de bande par serrage à l'aide d'une pince-étau. D'autre part, pour étudier l'effet d'une pression insuffisante, une seconde série d'échantillons a été effectuée sans serrage.

3.3 Caractérisation des joints fabriqués

La caractérisation des joints frittés et brasés fabriqués est effectuée par l'analyse de la microstructure et de la résistance mécanique. Cette section fait le détail des méthodes utilisées pour parvenir à ces mesures.

3.3.1 Caractérisation métallographique des joints

Pour observer la microstructure des échantillons, il est nécessaire d'effectuer une préparation de leur surface. La première étape consiste à tronçonner les échantillons selon les plans décrits sur la Figure 3.10. Les spécimens tronçonnés selon le plan « A » sont ensuite montés dans une résine thermodurcissable de type Bakélite à l'aide de l'appareil automatisé « CitoPress, *STRUERS* ». Dans le cas des échantillons destinés à l'observation selon le plan « B », un polissage manuel (grain 240) est effectué jusqu'au retrait d'une quantité de matière suffisante pour l'observation de la partie centrale du joint.

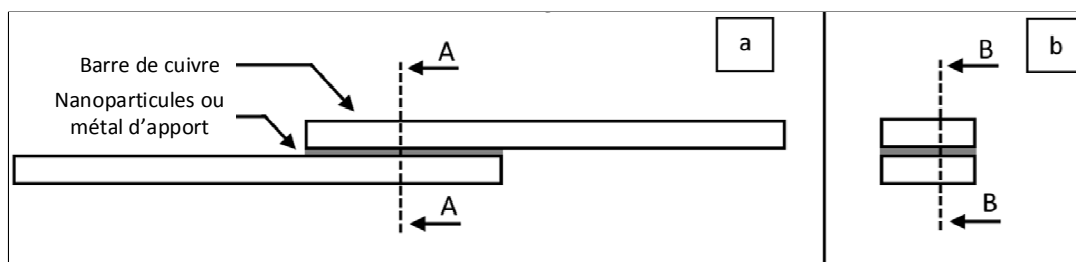


Figure 3.10 Plans de coupes métallographiques A et B pour l'observation des joints, (a) vue de face, (b) vue de côté

L'étape suivante consiste à rectifier les échantillons coupés selon les plans A et B à l'aide d'abrasifs en carbure de silicium en utilisant successivement les grains 400, 600, 800 et 1200 pendant environ 30 à 60 secondes. Enfin, le polissage dit « miroir » est obtenu par l'utilisation d'un feutre synthétique « Final finish II, *Anamet* » imprégné d'une solution diamantée de 3 et 1 μm . Dans le cadre du frittage, une étape supplémentaire de polissage à l'aide d'une solution diamantée de 0,5 μm est nécessaire. Les étapes de polissage final sont effectuées à l'aide d'un appareil de polissage automatique « Buhler » pendant 3 min sous une

charge de 20 N pour assurer la répétabilité de la méthode. Dans le cadre du frittage, l'utilisation de cette méthode a permis d'éviter l'incrustation des particules de solution diamantée et le phénomène de beurrage (en anglais « *smearing* ») observé dans un premier temps. Le beurrage correspond à un écoulement plastique du métal poli masquant la structure de la surface et simulant une densité « apparente » de 100%. Ce phénomène est dû à la ductilité importante de l'argent et est récurrent dans le domaine du polissage des métaux précieux (Petzow 1999).

Les observations des surfaces de rupture dans le cadre des essais préliminaires de frittage sont effectuées au microscope optique. D'autre part, dans le cadre des observations métallographiques des plans A et B (Figure 3.10), les mesures ont été effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un appareil « Hitachi S3600N ». Ce choix est justifié en comparaison à la microscopie optique par la finesse d'observation, la profondeur de champ et la possibilité de l'analyse des éléments chimiques en présence. L'appareil est équipé de différents capteurs associés à 3 modes d'observation différents, un mode de détection des électrons secondaire nommé SE (pour « *Secondary electron* ») utilisé pour l'analyse de la surface, un mode d'observation des électrons rétrodiffusés nommé BSE (pour l'anglais « *Back Scatter Electron* ») permettant d'observer des différences topographiques ou chimiques, et un mode EDS/EDX (pour l'anglais « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») permettant l'analyse de la composition chimique de la zone observée (Goldstein et al. 2012).

Dans le cadre de ce projet, le mode BSE est utilisé pour l'observation de la composition de la surface, celui-ci permet un plus grand contraste entre les éléments de la microstructure tels que les porosités et les différentes phases en associant différents niveaux de gris selon le numéro atomique de l'élément mesuré. En effet, plus le numéro atomique est élevé, plus la zone apparaît claire et inversement. La Figure 3.11 présente les observations d'une même zone effectuée en SE (Figure 3.11a) et BSE (Figure 3.12b). On note que d'une part, en mode BSE le contraste entre les phases est plus important et que d'autre part, les défauts de surface et la topologie du joint sont moins visibles.

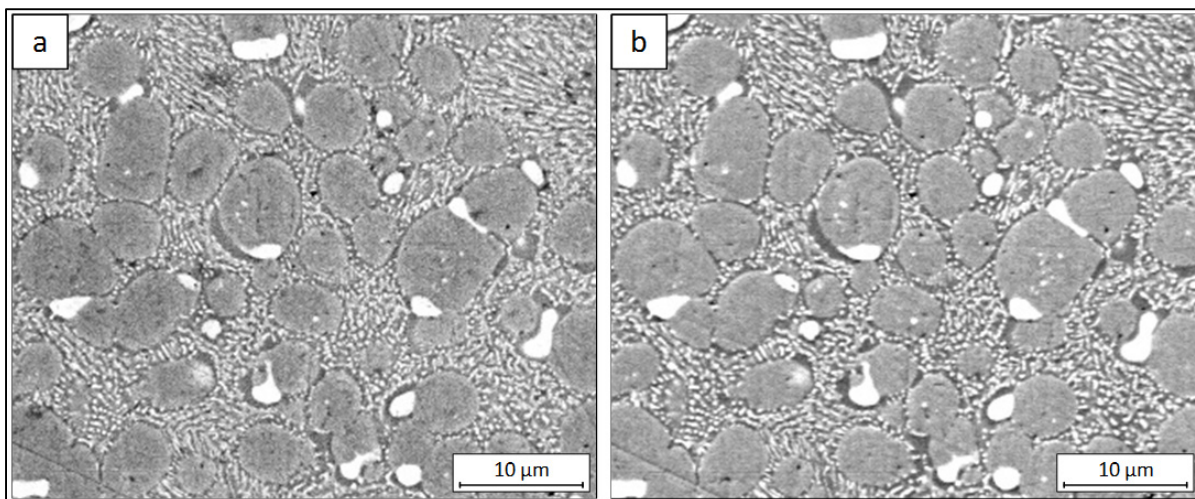


Figure 3.11 Comparatif entre les modes d'observation (a) SE et (b) BSE (microstructure typique d'un joint brasé)

Enfin, le mode EDS/EDX est utilisé pour analyser le spectre des rayons X émis et déterminer les éléments chimiques en présence. Cette analyse peut être effectuée sur l'ensemble de la zone observée, le long d'une ligne ou ponctuellement.

D'autre part, dans le but d'analyser le chemin de la fracture des joints frittés, les échantillons préalablement préparés pour une observation selon le plan B (Figure 3.11) ont été testés en traction jusqu'à l'apparition d'une fissure dans le joint (avant la rupture complète). Le chemin de la rupture a ensuite été observé à l'aide des méthodes d'observation au MEB décrites précédemment.

3.3.2 Caractérisation mécanique des joints

Les joints frittés et brasés ont été testés en traction pour quantifier l'influence des paramètres de fabrication sur la résistance mécanique du joint. Ces essais ont été réalisés selon la norme AWS C3.2 préconisant l'utilisation de joint à recouvrement simple. L'utilisation d'un recouvrement simple entraîne une rotation du joint (voir Figure 3.12a) lors de l'essai impliquant un mode de chargement composé, la norme précise cependant que les effets de

rotation peuvent être négligés et que le chargement peut être assimilé à du cisaillement pur. Pour comparer les résultats obtenus lors de l'étude de l'impact de la longueur de recouvrement en frittage, il est nécessaire que chaque échantillon soit soumis au même type de chargement. Ceci n'est pas possible avec l'utilisation d'un recouvrement simple, car la rotation du joint (et ainsi le mode de chargement) est dépendante de la longueur de recouvrement. Ainsi, une deuxième méthode d'essai a été mise en place utilisant un joint à recouvrement double (voir Figure 3.12b) permettant d'effectuer des essais en cisaillement pur, quelle que soit la longueur de recouvrement.

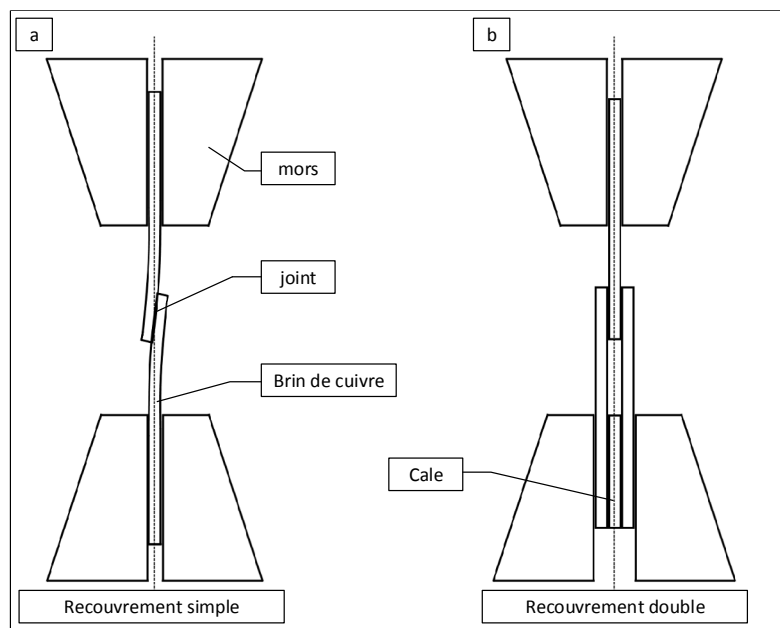


Figure 3.12 Schéma d'un montage de traction montrant l'impact du type de recouvrement sur le pivotement du joint

Les essais de traction ont été effectués sur une machine de traction « MTS Minibionix » doté capteur d'effort d'une capacité de 15 KN sur laquelle sont installés des mâchoires pneumatiques permettant le serrage et le maintien des échantillons en cuivre.

3.3.3 Analyses thermogravimétriques du métal d'apport

Les essais de thermogravimétrie ont été effectués pour déterminer la température de dégradation des composés organiques du liant. Ces essais correspondent à la mesure de

l'évolution de la masse d'un composé avec l'augmentation de la température. Ces analyses sont effectuées sur une machine « Perkin Elmer Diamond TG/DTA » couplée au logiciel d'analyse « Pyris ». Un échantillon d'environ 20 mg du produit à tester est placé dans une coupelle en platine elle-même déposée sur la sonde de mesure de la masse. Une coupelle du même type est aussi introduite en parallèle sur une seconde sonde de mesure comme référence de calibration. Une fois l'appareil refermé, il est nécessaire de sélectionner l'atmosphère de chauffage désiré (air ou azote) et de programmer la séquence de chauffage à appliquer. Les échantillons sont chauffés jusqu'à une température de 800°C à une vitesse de 20°C par minutes. La mesure de l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température permet ainsi de déterminer les températures de dégradation des composés organiques caractérisés par des pertes de masse de l'échantillon.

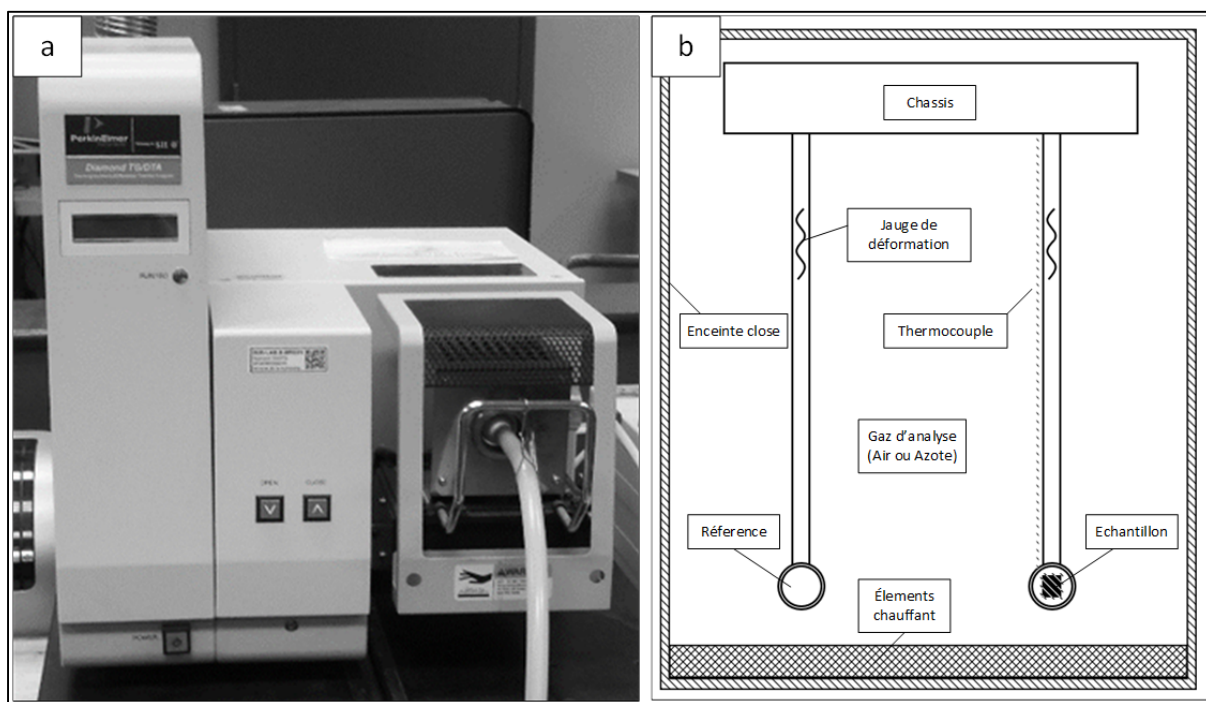


Figure 3.13 (a) Machine Perkin Elmer Diamond TG/DTA utilisée pour les essais thermogravimétriques et (b) schéma de principe de l'essai TGA

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Essais relatifs au brasage

Cette section fait référence à l'étude du brasage qui a comme double objectif d'améliorer les connaissances du partenaire industriel sur la technique employée actuellement et de permettre aussi d'établir une référence en termes de propriétés mécaniques pour le développement des joints frittés.

4.1.1 Détermination de la résistance mécanique des joints brasés

Dans un premier temps, une série d'échantillons brasés d'un recouvrement de 20 mm a été réalisée et testée en traction. La Figure 4.1 montre que la rupture de l'ensemble des joints survient dans le métal de base, c'est-à-dire en dehors du joint. Ce résultat bien qu'attendu confirme leur bonne tenue mécanique, mais ne permet pas d'établir la résistance maximale au cisaillement des joints frittés.



Figure 4.1 Résultats des essais de traction pour une longueur de recouvrement de 20 mm

Des essais de traction ont donc été réalisés en utilisant des longueurs de recouvrement (L) variables allant de 3 à 1 fois l'épaisseur du brin (T). Cette méthode est généralement employée dans le domaine du brasage pour forcer une rupture dans la zone brasée pour en déterminer sa résistance. La Figure 4.2 présente l'évolution des contraintes en cisaillement dans le joint ainsi que des contraintes en traction dans le métal de base en fonction du ratio de longueur de recouvrement. La série d'essais réalisée montre que seul un recouvrement égal ou inférieur à une fois ($L/T = 1$) l'épaisseur des conducteurs de cuivre entraîne une rupture dans le joint. Ce résultat montre la très bonne tenue mécanique des joints brasés même dans le cadre de recouvrement faible entraînant une rotation importante du joint. De plus, ces essais montrent que l'utilisation de recouvrement supérieur à $L/T = 3$ n'entraîne aucune amélioration de la résistance mécanique du joint.

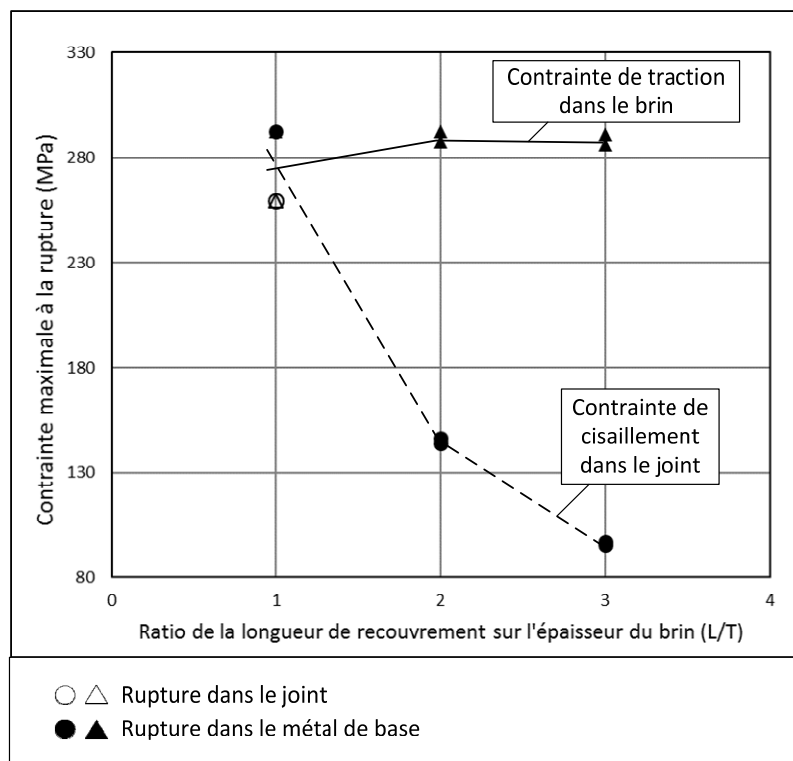


Figure 4.2 Contraintes à la rupture en cisaillement dans le joint et en traction dans le métal de base

4.1.2 Effet de l'épaisseur de métal d'apport et de la pression lors du brasage

La Figure 4.3 présente les contraintes maximales en cisaillement obtenues pour des joints brasés dont le ratio de la longueur de recouvrement sur l'épaisseur est de $L/T=1$ (soit un recouvrement de 2 mm). Les résultats montrent que pour une épaisseur de métal d'apport de 75 μm (0,003 pouce) la rupture se fait dans le joint pour les deux essais réalisés pour une contrainte relativement faible d'environ 50 MPa. D'autre part, pour une épaisseur de métal d'apport de 150 μm (0,006 pouce) et 250 μm (0,010 pouce) on note que la rupture se fait alternativement dans le brin et dans le joint et que la résistance mécanique moyenne obtenue pour une épaisseur de 250 μm (0,010 pouce) semble plus élevée. Ces essais illustrent la nécessité d'une épaisseur minimale de métal d'apport pour obtenir un joint brasé de qualité.

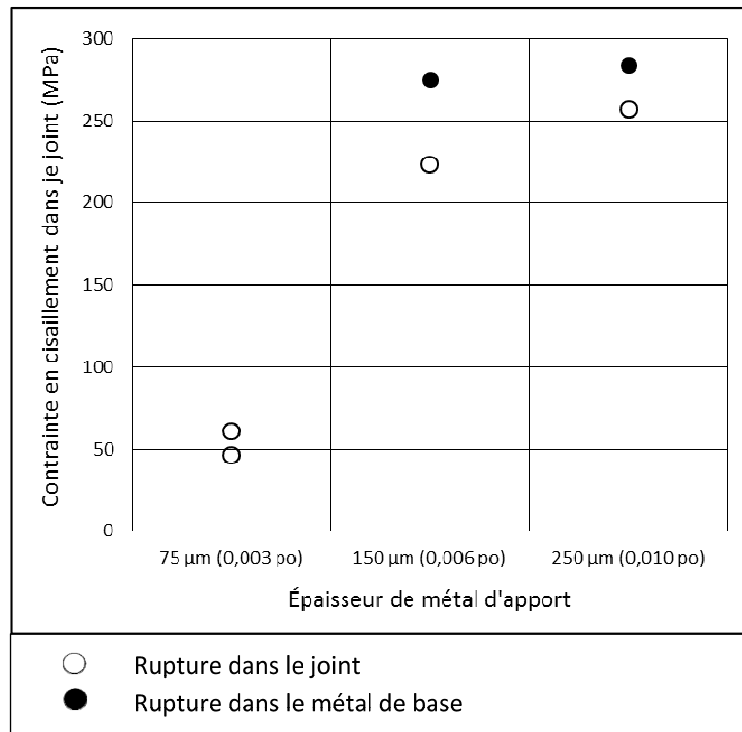


Figure 4.3 Influence de l'épaisseur du métal d'apport sur la tenue en cisaillement pour un ratio $L/T = 1$

Des essais métallographiques ont été par la suite réalisés afin de mieux comprendre l'impact de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques des joints brasés, (selon le plan A de la Figure

3.10). La Figure 4.4 présente la microstructure de joints brasés pour une épaisseur de métal d'apport variant entre 75 à 500 μm . Les observations effectuées montrent que la taille et la porosité sont plus importantes pour les joints brasés de faible espacement. Ceci peut être expliqué par le piégeage des gaz formés dans bain de fusion. Ces observations viennent expliquer les résistances en cisaillement limitées des joints pour une épaisseur de 75 μm relevés précédemment. Pour les joints d'une épaisseur de 150 μm , la porosité semble similaire à celle observée pour une épaisseur de 75 μm , cependant le métal d'apport est en quantité suffisante limitant la porosité totale au bénéfice de la résistance au cisaillement. Pour les joints de 250 μm et 500 μm , on note la présence de pores en faible nombre à l'interface avec le cuivre, ce phénomène tend à montrer que les porosités se forment suite à une réaction entre le bain de fusion et le cuivre qui peut être expliqué par la réaction du phosphore avec les oxydes résiduels.

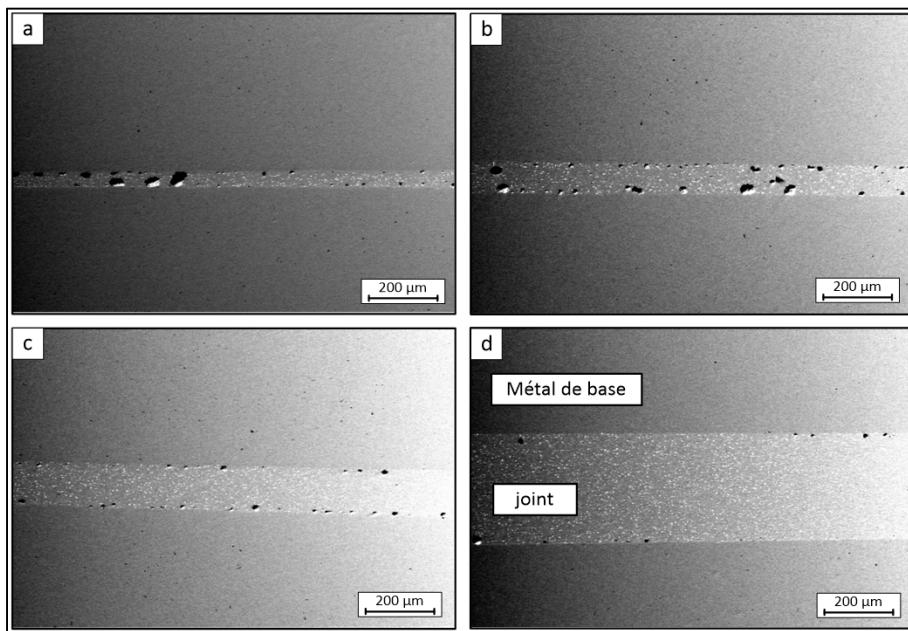


Figure 4.4 Observation au MEB de la microstructure de joints brasés pour une épaisseur de métal d'apport de (a) 75 μm , (b) 150 μm , (c) 250 μm et (d) 500 μm

En complément aux microstructures, la Figure 4.5, présente l'analyse EDX d'une microstructure typique des zones non poreuses où différentes zones peuvent être qualifiées. La microstructure se compose de trois phases : (i) une phase primaire de cuivre, (ii) une

phase primaire d'argent et (iii) une phase eutectique ternaire de cuivre, argent et phosphore de cuivre Cu_3P tel qu'observé aussi par Yu et al. (Yu et al. 2014).

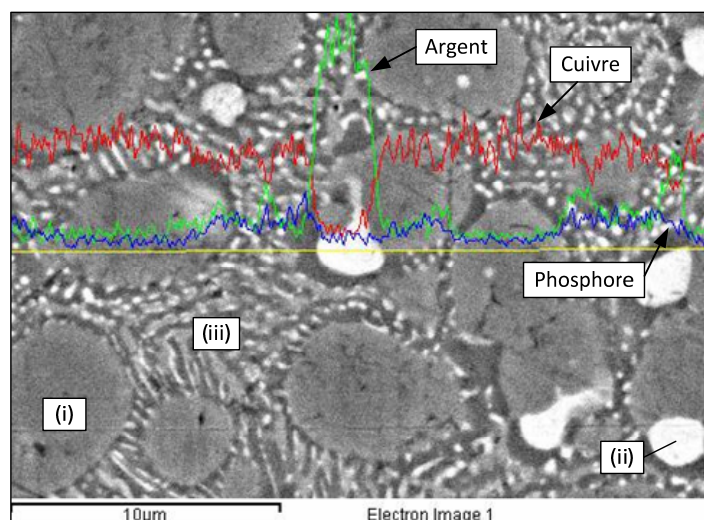


Figure 4.5 Analyse EDX de la microstructure des joints brasés

Comme le présente la Figure 4.6, l'augmentation de l'épaisseur de métal d'apport entraîne aussi une diminution des dimensions de la taille des phases de la phase primaire de cuivre et d'argent. Des analyses supplémentaires sont par contre nécessaires pour comprendre l'impact de l'épaisseur du joint sur l'affinement de la microstructure et sur les propriétés du joint.

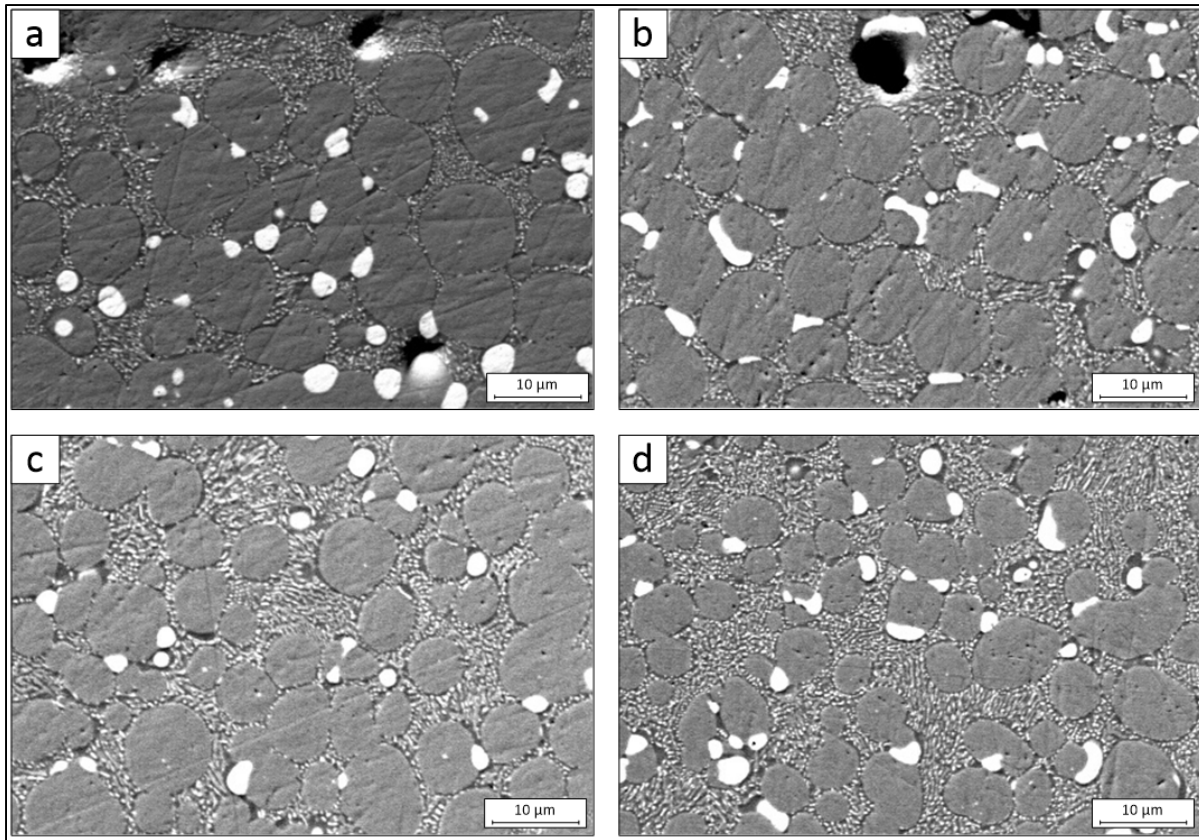


Figure 4.6 Effet de l'épaisseur du métal d'apport sur la microstructure.
(a) 75 μm , (b) 150 μm , (c) 250 μm et (d) 500 μm

La Figure 4.7 présente la coupe métallographique (selon le plan A de la Figure 3.10) d'un joint réalisé sans l'application de pression lors du brasage pour une épaisseur de métal d'apport de 250 μm . On remarque que l'utilisation d'une pression nulle forme un joint d'une épaisseur importante présentant des fissurations et des porosités de grandes dimensions. D'autre part, le manque de pression limite le rapprochement des brins et l'adhésion du bain de fusion par capillarité entraînant ainsi un écoulement du bain de fusion en dehors du joint (« excès de métal d'apport » sur la Figure 4.7).

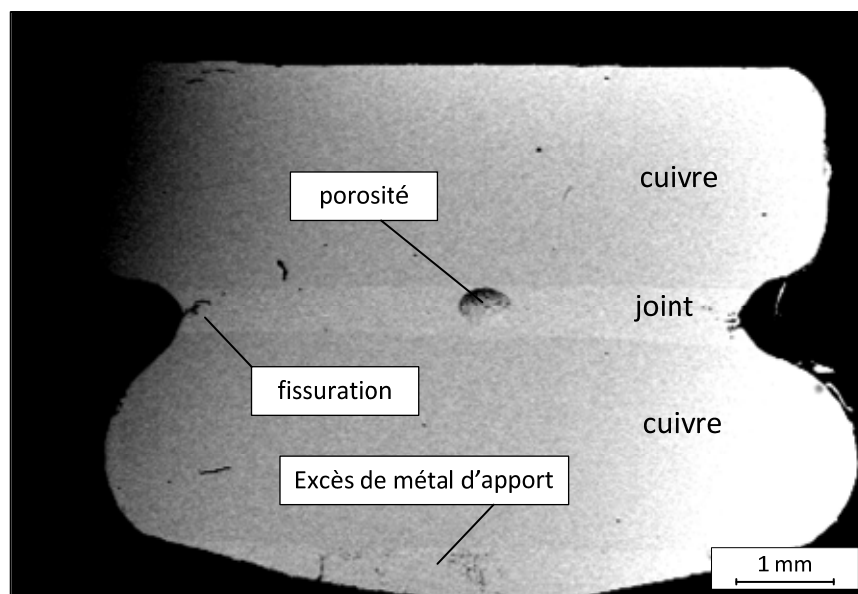


Figure 4.7 Effet du manque de pression lors du brasage

De manière générale un joint peut être qualifié de structural lorsque lors d'un essai de traction la rupture se produit dans le métal de base. Dans le cadre de ce projet et pour le recouvrement standard de 20 mm choisi, la résistance minimale de la zone de jonction pour obtenir une rupture en dehors du joint est de 24 MPa. Cette valeur sera conservée comme référence et objectif dans le cadre du développement de la méthode de frittage.

4.2 Essais relatifs au frittage

4.2.1 Choix du métal de base

Cette section présente les essais préliminaires de frittage qui ont permis de clarifier le choix du métal de base qui sera utilisé dans le cadre du développement de la nouvelle technologie d'assemblage des joints frittés. Des essais de thermogravimétrie (TGA) ont été premièrement réalisés pour le feuillard et les poudres de particules de 20 et 50 nm afin de caractériser les différents produits de nanoparticules disponibles. Les résultats TGA présentés à la Figure 4.8 montrent qu'une perte de masse des trois échantillons survient lors de l'augmentation de la température. Cette perte de masse débutant entre 120 et 175°C et se terminant entre 225 et

325°C en fonction de l'échantillon testé (voir Tableau 3-1) correspond à la dégradation thermique des composés organiques présents dans la composition des produits. Ces températures finales de dégradation déterminent ainsi les températures minimales de frittage afin de garantir la dégradation complète des composés organiques. Ces résultats déterminent ainsi les températures minimales de frittage qui doivent se situer au-delà de la température de dégradation complète des composés organiques.

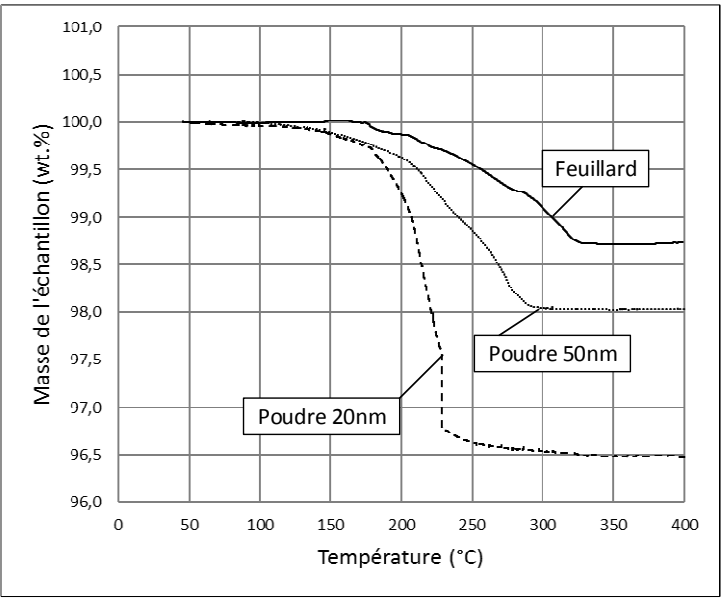


Figure 4.8 Analyse thermogravimétrique des différents produits de nanoparticule

Tableau 4-1 Résumé du pourcentage massique et des températures de début et fin de dégradation thermique des différents produits de nanoparticule

	Dégradation thermique		Pourcentage massique des composés organiques
	Début	Fin	
Feuillard	175°C	325°C	1,3%
Poudre 20 nm	120°C	300°C	2,0%
Poudre 50 nm	120°C	300°C	3,5%

Après plusieurs essais, la déposition des nanoparticules sous forme de poudre sèche s'est avérée très difficile à mettre en œuvre par l'imprécision de la répartition égale de la matière générant une faible adhérence à la surface du brin. Il a donc été décidé de suivre l'une des recommandations du fabricant et d'utiliser l'éthanol comme solvant pour former une pâte à partir de la poudre de 20 nm.

Pour déterminer le type de produit le plus adapté à la fabrication des joints frittés, une première série de joints a été assemblée à l'aide de la pâte et du feuillard et testée en traction. Les premiers essais assemblés à l'aide de la pâte présentant sur leurs surfaces de rupture des zones non recouvertes par l'argent fritté, une seconde méthode de déposition a été utilisée lors de ces essais. Celle-ci consiste à laisser sécher la première couche de pâte à l'air pour évaporer le solvant puis d'ajouter une seconde déposition de pâte avant de refermer l'assemblage. L'objectif étant de déposer suffisamment de nanoparticules pour que le joint fritté recouvre l'ensemble de la surface du brin. Les échantillons ont été frittés à 400°C pendant 15 minutes sous 65 MPa pour une surface de joint de 20 mm par 8 mm. Les résultats des essais de traction obtenus sont présentés à la Figure 4.9, on note que les résultats obtenus pour l'utilisation du feuillard sont supérieurs à ceux obtenus pour l'utilisation de pâte selon les deux méthodes de déposition.

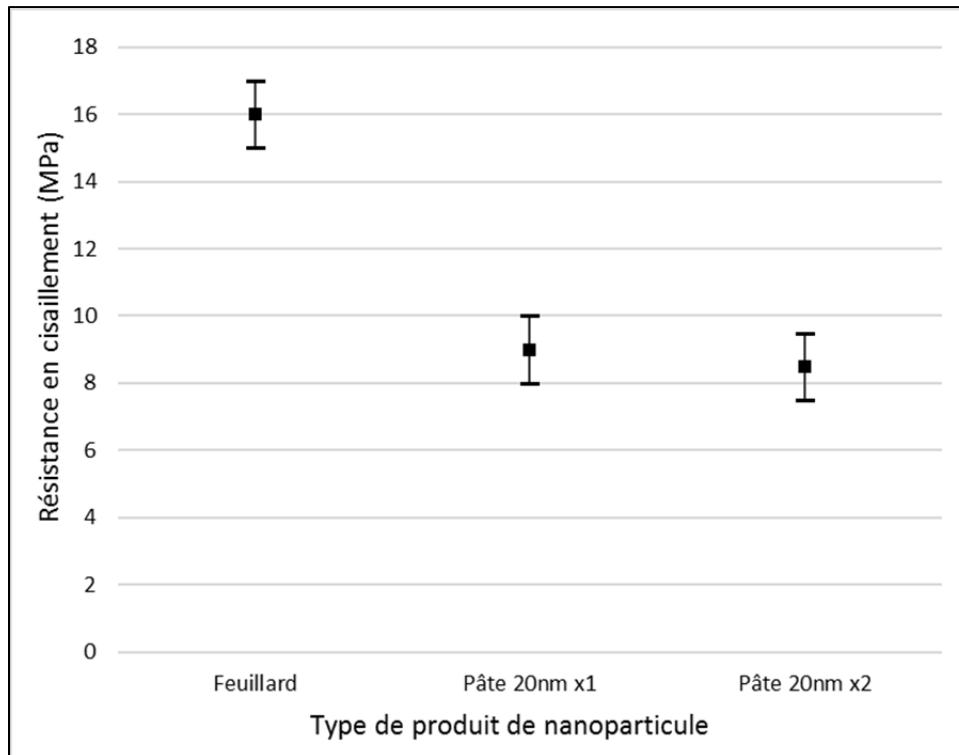


Figure 4.9 Comparatif de la tenue en cisaillement pour un assemblage à l'aide du feuillard, d'une déposition simple de pâte (« pâte 20 nm x1 ») et d'une déposition double de pâte (« pâte 20 nm x2 »)

L'analyse de la surface de rupture au microscope optique présenté à la Figure 4.10 montre la qualité de la répartition des nanoparticules sur le brin de cuivre. On remarque que dans le cas du feuillard, la couverture de la surface du brin est complète et seules quelques traces de cuivres sont visibles et correspondent à un arrachement du cuivre présent sur le brin opposé. Dans le cas de la pâte pour une simple déposition, on observe le phénomène perçu suite aux essais de traction où une grande partie du joint n'est pas recouverte par les nanoparticules malgré la déposition régulière apparente. L'apport d'une seconde couche de pâte ne permet pas de résoudre ce défaut. Des zones non recouvertes apparaissent lors du chauffage et la pénétration de l'oxygène dans le joint vient oxyder la surface du joint.

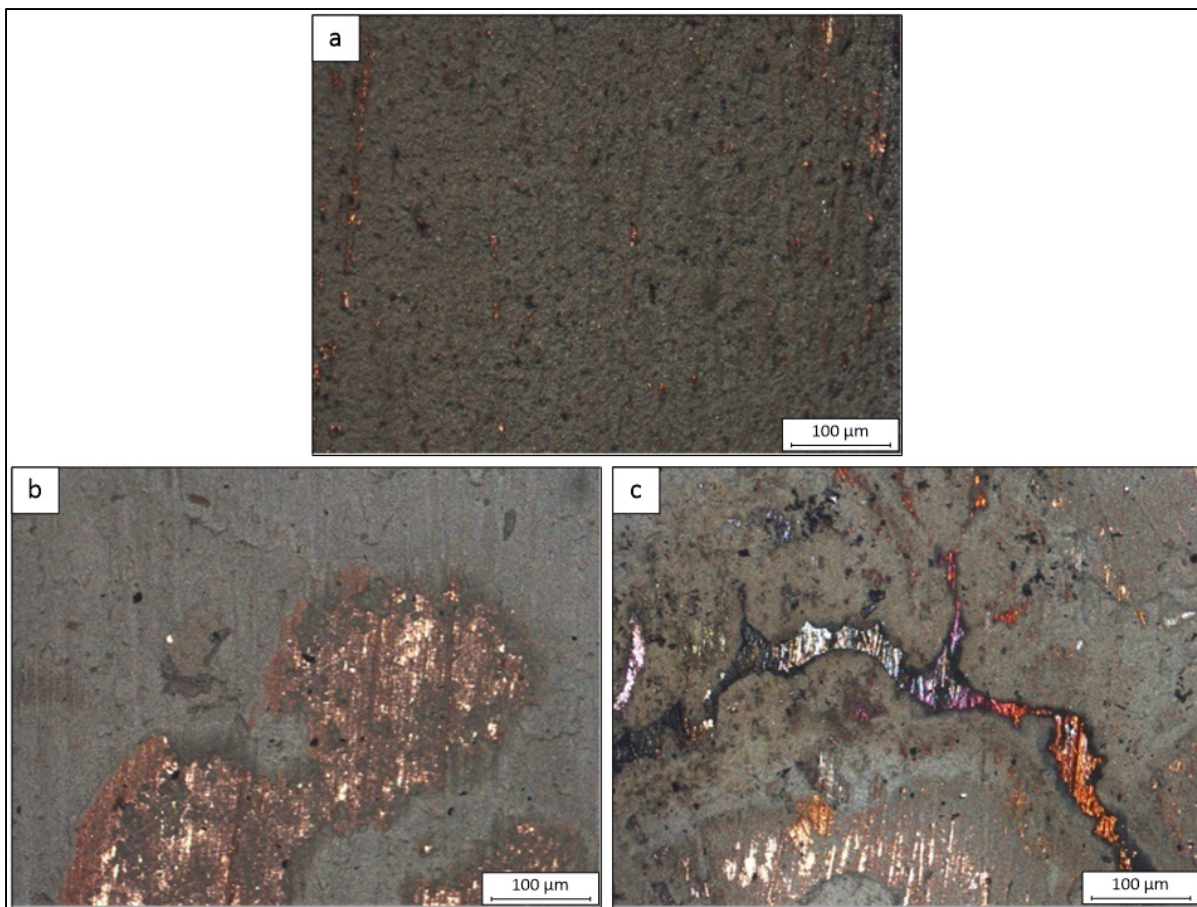


Figure 4.10 Observation au microscope optique de la surface de rupture des joints frittés à l'aide (a) du feillard et de la pâte pour (b) une déposition simple et (c) une déposition double

La déposition sous forme des nanoparticules à l'aide de la pâte réalisée sur mesure (solvant+poudre) ne convient donc pas pour l'assemblage de grandes surfaces. Ces produits étant développés pour les pièces en microélectroniques, certains problèmes comme l'évaporation du solvant et la densification de la pâte qui entraînent un retrait important empêchant la couverture complète de la surface ne semblent jamais avoir été relevés dans ce domaine spécifique d'utilisation. À partir d'ici, les différents essais de frittage et le développement de la réparation par frittage seront réalisés en utilisant le feillard de nanoparticule parce qu'il offre le meilleur potentiel. Ce choix s'appuie sur la facilité et la répétabilité de la méthode de déposition, mais aussi sur les essais préliminaires montrant une meilleure résistance au cisaillement ainsi qu'une régularité de couverture de la surface.

4.2.2 Analyse de l'influence des paramètres de frittage

Les paramètres principaux du frittage que sont le temps, la pression, et la température de frittage ont été étudiés en fabricant des assemblages frittés en utilisant les mêmes brins de cuivre que ceux utilisés pour les assemblages brasés (5 mm x 20 mm). La Figure 4.11 présente l'influence de ces trois paramètres sur la résistance à la contrainte de cisaillement des joints frittés. Chaque condition de fabrication a été réalisée deux fois, les points représentent une moyenne de ces deux essais.

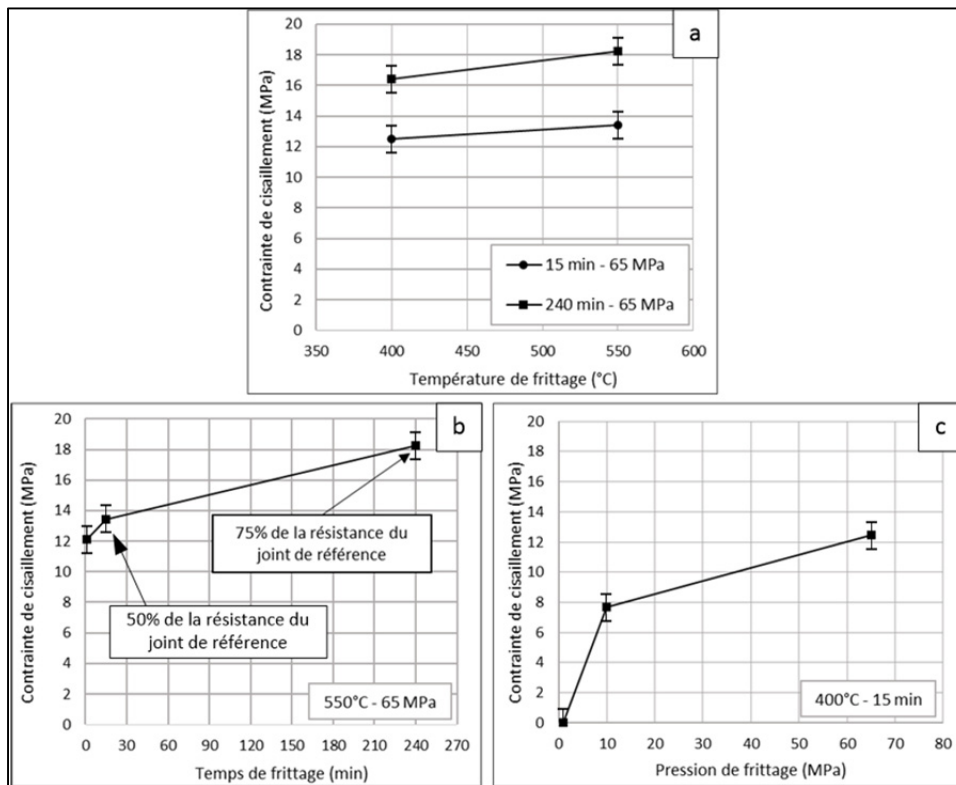


Figure 4.11 Analyse de l'impact de (a) la température, (b) le temps et (c) de la pression de frittage sur la résistance au cisaillement

La Figure 4.11a montre l'influence positive d'une augmentation de la température de frittage sur les propriétés mécaniques dans le cadre d'un chauffage court (15 min) et long (240 min). Ces résultats s'expliquent par une augmentation de la vitesse de diffusion avec la température. Étonnamment, l'augmentation importante de la température de 400 à 550°C

n'entraîne qu'une augmentation limitée (de l'ordre de 10%) de la résistance mécanique. Ainsi, la Figure 4.11b confirme que le temps de frittage semble jouer un rôle plus important que la température sur l'augmentation des propriétés mécaniques. L'augmentation du temps de frittage de 1 à 240 minutes entraîne une augmentation de la résistance mécanique d'environ 12 à 18 MPa, soit jusqu'à environ 75% de la valeur du joint brasé de référence. L'amélioration des performances mécaniques avec l'augmentation du temps de frittage est la conséquence d'une diffusion plus importante permise par le maintien à chaud de l'assemblage qui engendre généralement une structure granulaire plus développée, passant de structures interparticulaires à des structures granulaires. La Figure 4.11c présente l'influence de la pression appliquée lors du frittage sur la résistance mécanique des joints frittés. Il est clair qu'une très faible pression (1 MPa) ne permet pas de produire un assemblage, tandis qu'une valeur seuil de la pression appliquée (autour de 10 MPa) produit un joint adéquat, et où toute augmentation subséquente (de 10 MPa à 65 MPa) permet ensuite une amélioration de la résistance mécanique par l'augmentation des contacts entre les particules nanométriques puis entre les agglomérats.

L'évolution des propriétés mécaniques des joints en fonction du temps, de la pression, et de la température de frittage correspond aux résultats attendus de la littérature. Cependant les valeurs de résistance mécanique restent faibles en comparaison aux résultats absolus qui ont pu être observés dans la littérature pour les joints fabriqués dans le domaine de la microélectronique. Pour tenter d'améliorer la tenue mécanique des joints fabriqués, une analyse de l'impact des paramètres de frittage sur la microstructure a été effectuée. La Figure 4.12 représente l'évolution de la microstructure en fonction de la pression de frittage pour des joints frittés à 400°C pendant 15 minutes. On note que pour une pression faible de frittage (1 MPa), le joint présente un taux de porosités important ainsi qu'un mauvais contact à l'interface avec le cuivre. À l'inverse, le joint fritté sous haute pression (65 MPa) produit une densité apparente élevée ainsi qu'un bon contact entre l'argent fritté et le cuivre à l'interface. L'apport d'une pression de frittage suffisante permet ainsi d'augmenter la densité du joint et d'assurer la mise en contact de la zone frittée avec le métal de base.

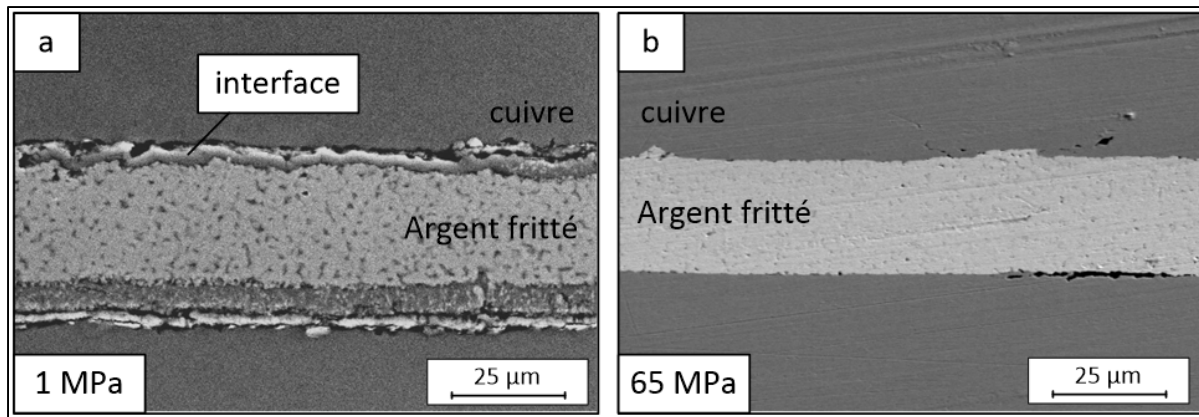


Figure 4.12 Influence de la pression de frittage sur la microstructure, frittage à 400°C pendant 15 minutes pour une pression de (a) 1 MPa et (b) 65 MPa

La Figure 4.13 montre l'effet de la température sur l'évolution de la microstructure lors du frittage. Les agglomérats et porosités observés pour l'échantillon fritté à 400°C (Figure 4.13a) présentent une taille moyenne visiblement inférieure à ceux obtenus lors d'un frittage à 550°C (Figure 4.13b). Ce résultat est cohérent avec la revue de la littérature effectuée, l'augmentation de la température entraîne une diffusion plus importante permettant la coalescence des porosités et le grossissement des agglomérats. De plus, les porosités ne sont pas sphériques ce qui tend à démontrer que la diffusion n'est pas complète malgré la température élevée.

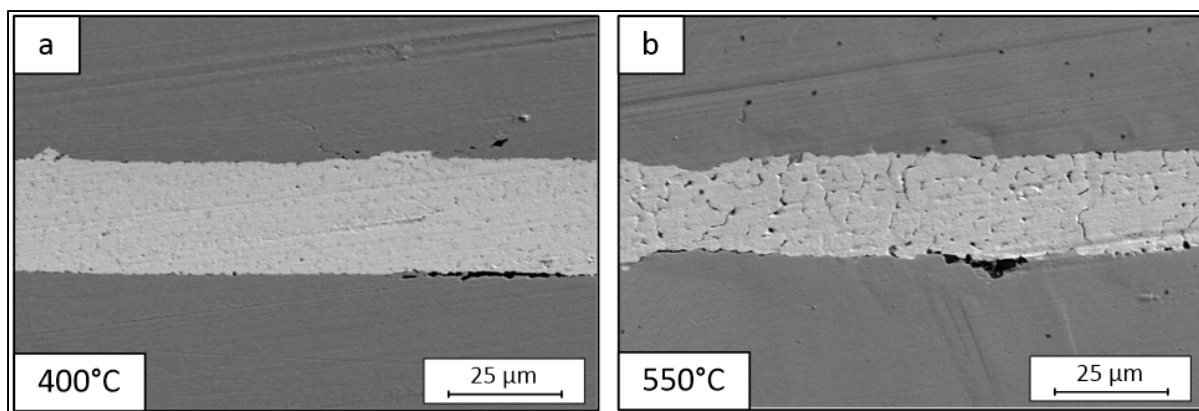


Figure 4.13 Influence de la température de frittage sur la microstructure. Frittage sous 65 MPa pendant 15 minutes à une température de (a) 400°C et (b) 550°C

De la même manière, la Figure 4.14 présente l'effet du temps de frittage sur la microstructure de joints frittés sous 65 MPa à 550°C. On observe que l'échantillon maintenu à la température de frittage pendant 1 minute (Figure 4.14a) présente des porosités en plus grand nombre et de plus faibles dimensions que l'échantillon fritté pendant 15 minutes (Figure 4.14b). De la même manière que pour l'effet de la température, l'augmentation du temps de frittage permet d'améliorer la diffusion et favorise la croissance des agglomérats et la coalescence des porosités.

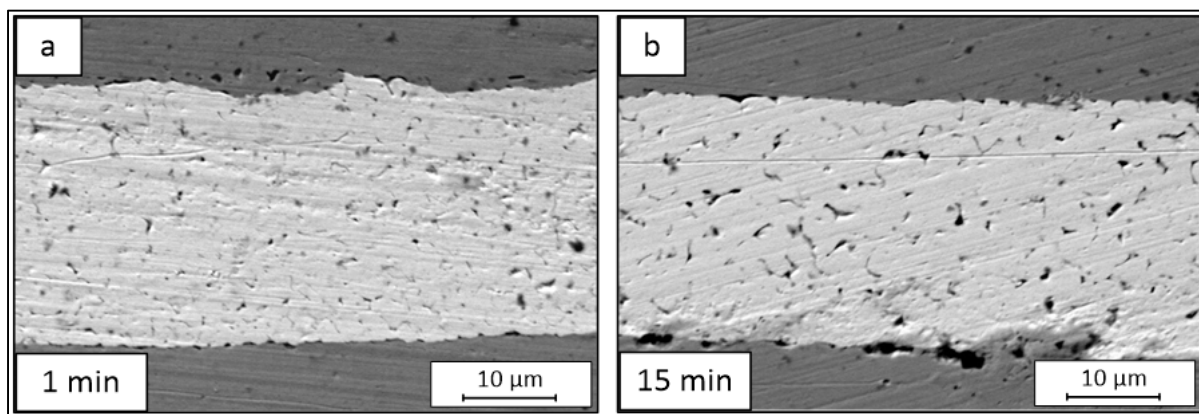


Figure 4.14 Influence du temps de frittage sur la microstructure.
Frittage à 550°C sous 65 MPa pendant (a) 1 minute et (b) 15 minutes

Pour comprendre les mécanismes de rupture entraînant les propriétés mécaniques vues précédemment, une série d'échantillons a été frittée à 400°C pendant 15 minutes sous 65 MPa, ces échantillons ont ensuite été polis selon le plan B (voir Figure 3.10) et testés en traction jusqu'à l'apparition de la rupture du joint (Figure 4.15). Premièrement, il est intéressant de noter que la propagation de la fissure intervient en grande partie au sein du joint fritté et non à l'interface avec le cuivre. Ce résultat confirme qu'il existe une très bonne adhérence à l'interface entre le cuivre et l'argent. Cependant cette mesure vient aussi mettre en avant la fragilité des connexions inter granulaires. En effet, on remarque que c'est par les nombreuses fractures inter granulaires présentes qui se forment dans le joint lors de l'essai que ce propage cette dernière. Ce résultat confirme donc que l'amélioration des performances

des joints ne dépend pas de l'interface, mais bien de la qualité du frittage dans l'épaisseur du joint d'argent.

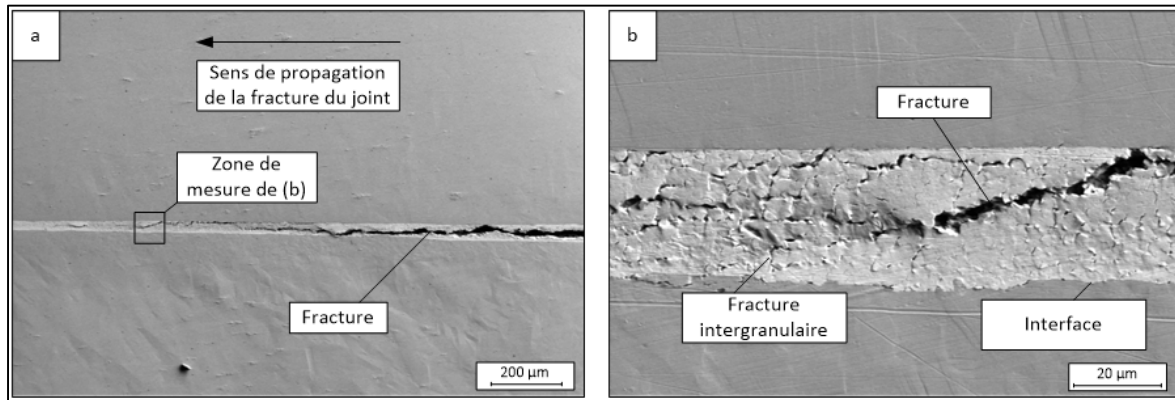


Figure 4.15 Observation au MEB de la propagation de la fracture des joints frittés

Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du frittage, une analyse de l'impact de la longueur de recouvrement a été menée afin de déterminer si la surface du joint à un impact sur ses propriétés mécaniques. La Figure 4.16 présente l'évolution de la contrainte à la rupture pour des joints à simple et double recouvrement en fonction de la longueur de recouvrement. L'utilisation de joints à double recouvrement permet d'obtenir le même type de chargement, quelle que soit la longueur de recouvrement. On remarque que la contrainte à la rupture pour les joints à recouvrement simple est supérieure pour les trois valeurs de longueur de joint. Ce phénomène est attribué à la rotation du joint entraînant, dans le cas du recouvrement simple, un chargement composé en tension et cisaillement. La résistance mécanique en tension étant plus élevée qu'en cisaillement on obtient donc une augmentation de la contrainte à la rupture. D'autre part, on observe que la contrainte à la rupture n'est pas constante selon la longueur recouvrement. Les joints de faible recouvrement supportent une contrainte plus importante (30 MPa pour 5 mm) que ceux ayant une longueur de joint plus élevé (6 MPa pour 35 mm). Ce phénomène vient confirmer l'impact de la surface du joint sur la résistance mécanique.

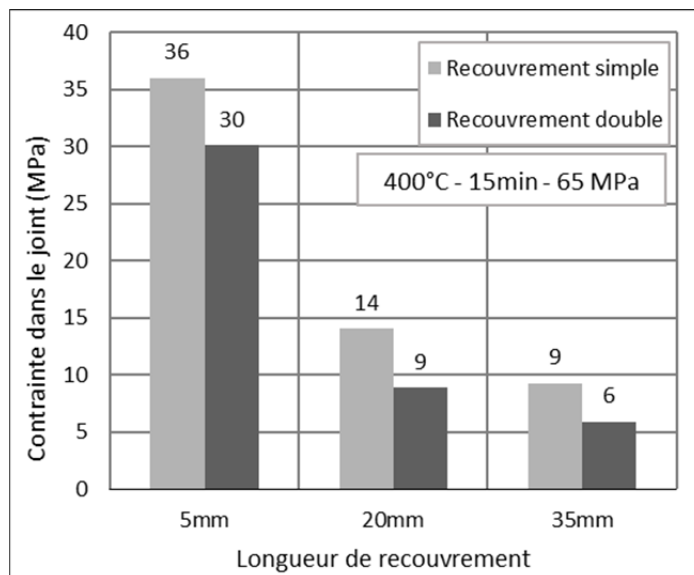


Figure 4.16 Effet de la longueur de recouvrement sur la contrainte à la rupture dans le joint pour des échantillons à recouvrement simple et double

Une analyse de la microstructure effectuée au centre et en bordure des joints pour les trois valeurs de recouvrement est présentée Figure 4.17. Les microstructures prises au centre des échantillon pour les 3 longueurs de recouvrement présentent un taux de porosité similaire. Aussi la qualité de l'interface entre la zone frittée et le cuivre ne semble pas varier avec la longueur de recouvrement. Les microstructures prises en bordure de joints montrent que la forme arrondie du bord du métal de base entraîne une application progressive de la pression sur le feuillard. Cependant, quelle que soit la longueur de recouvrement, les bords des différents joints présentent une structure similaire montrant une densification progressive de la zone frittée vers le centre du joint. De manière générale, ces observations ne montrent pas de différences majeures au niveau de la microstructure permettant d'expliquer la variation importante de la résistance mécanique vue précédemment.

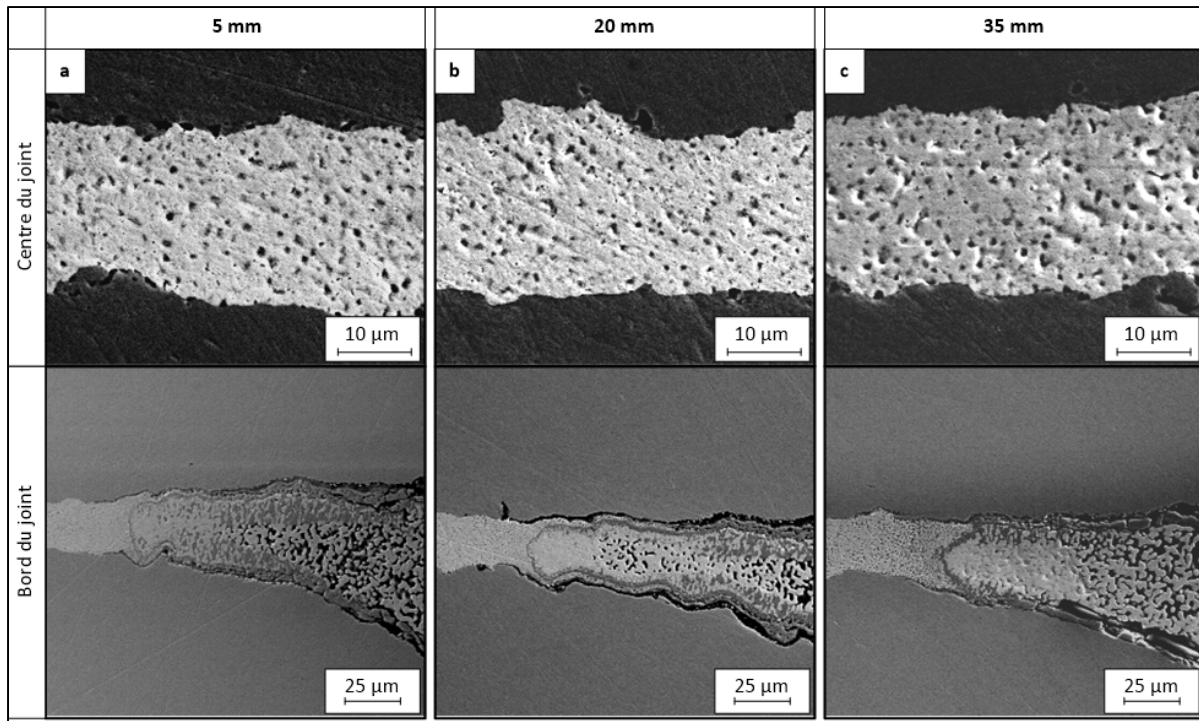


Figure 4.17 Observations comparatives de la microstructure au centre et en bordure des joints pour des recouvrements de (a) 5 mm, (b) 20 mm et (c) 35 mm

Cette variabilité de la résistance mécanique du joint en fonction de sa surface est finalement attribuée à une différence de proportion de surface en contact avec l'atmosphère. Ainsi un joint avec un recouvrement de 5 mm présentera un rapport surface extérieure sur surface totale plus importante qu'un joint de 35 mm. Dans le but de confirmer cette hypothèse, une analyse du comportement du frittage sous air et sous gaz neutre a été conduite pour comprendre l'influence de l'atmosphère de frittage. L'analyse thermogravimétrique du feuillard de nanoparticule seul est présentée à la Figure 4.18. Les deux courbes représentent l'évolution de la masse de l'échantillon avec la variation de la température sous air et sous azote. On remarque que la dégradation thermique des composés organiques se termine à des températures inférieures sous air (environ 370°C) que sous azote (environ 590°C). Cette observation confirme que l'oxygène présent dans l'air participe à la réaction de dégradation thermique des composés organiques.

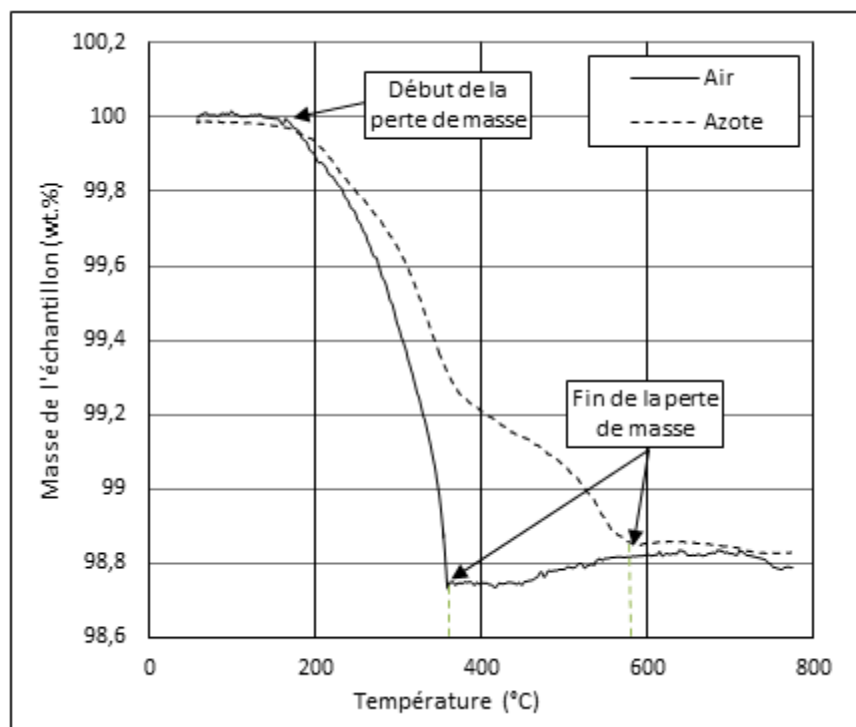


Figure 4.18 Analyse thermogravimétrique du feuillard Argomax sous air et azote (vitesse de chauffe de 30°C/min)

D'autre part la Figure 4.19 présente l'impact de l'atmosphère de frittage sur la microstructure et la densification d'échantillons frittés à 400°C pendant 15 minutes. La microstructure de l'échantillon fritté sous air (Figure 4.19a) présente des agglomérats dont la taille est significativement supérieure à ceux de l'échantillon fritté sous gaz neutre (Figure 4.19b). Cette observation vient confirmer le rôle de l'oxygène dans la densification et démontre la nécessité d'une dégradation totale des composés organiques pour le développement de la microstructure.

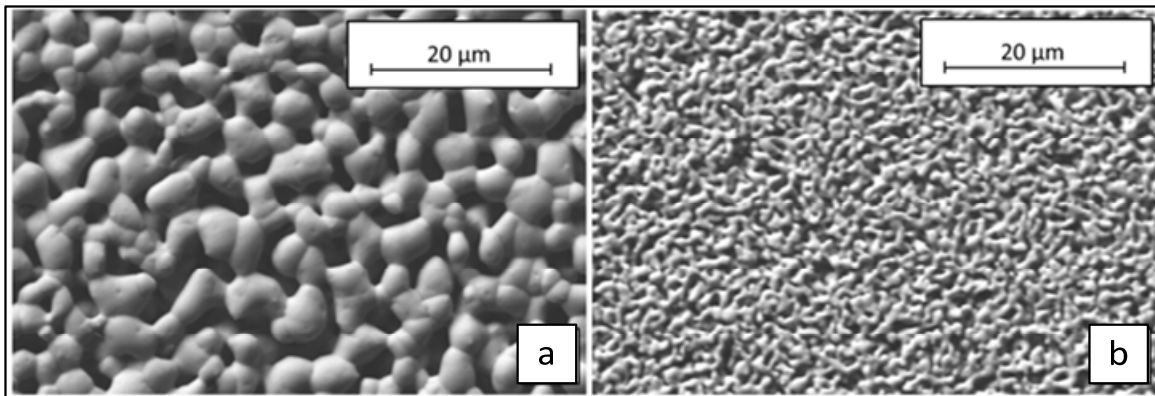


Figure 4.19 Observations au MEB de la microstructure de feuilards seuls frittés à 400°C pendant 15 minutes (a) sous air et (b) sous azote

La différence de résistance mécanique observée entre les joints frittés fabriqués avec des longueurs de recouvrement différentes peut donc être probablement expliquée par l'influence de l'atmosphère de frittage. Ainsi un joint plus court ayant, en proportion de sa surface totale, une surface en contact avec l'oxygène de l'air plus importante sera plus résistant mécaniquement du fait d'une dégradation thermique plus complète des composés organiques. La pénétration de l'oxygène dans le joint est donc nécessaire pour la décomposition thermique des composés organiques et pour permettre la densification. Cependant, les échantillons frittés à faible pression pour permettre la pénétration de l'oxygène révèlent que malgré une densité apparente importante, leur résistance mécanique est limitée par une oxydation du cuivre. La Figure 4.20 présente les effets de la pénétration de l'oxygène à l'interface du cuivre et de l'argent. L'analyse EDX (Figure 4.20a) effectuée selon le joint révèle la composition des différentes phases, ainsi, on note la présence d'un composé cuivreux à l'interface entre le cuivre et l'argent pouvant être associé à de l'oxyde de cuivre (des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer la présence d'oxygène, car le détecteur actuel ne le permet pas). L'analyse de la rupture de joints oxydés (voir Figure 4.20b) montre une fragilité au niveau de l'interface avec le cuivre due à la délamination entre le cuivre et l'oxyde.

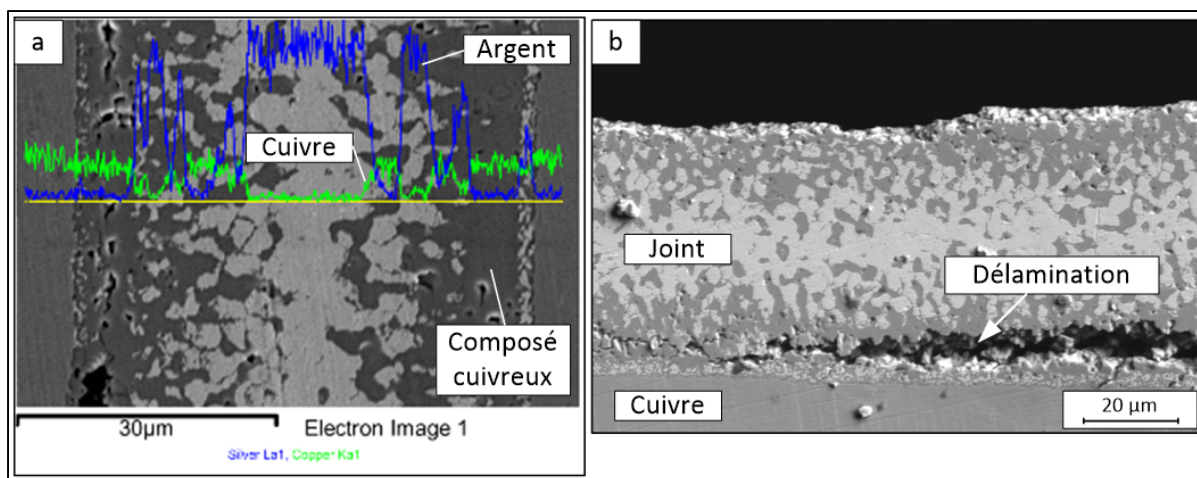


Figure 4.20 Effet de la pénétration de l'oxygène dans les joints frittés

Enfin, la Figure 4.21 présente les résultats d'analyses supplémentaires effectuées au MEB de la zone de rupture des joints frittés. On peut observer que des résidus (attribués aux composés organiques) sont toujours présents après le frittage des nanoparticules. Leur présence à l'interface entre les agglomérats empêche leur croissance et limitent la résistance des liaisons inter granulaire expliquant ainsi la résistance mécanique limitée à 18 MPa des joints frittés fabriqués (pour un recouvrement de 20 mm). Cette observation démontre que les dimensions de joints utilisés ne permettent pas une dégradation suffisante des composés organiques avec la méthode de fabrication utilisée.

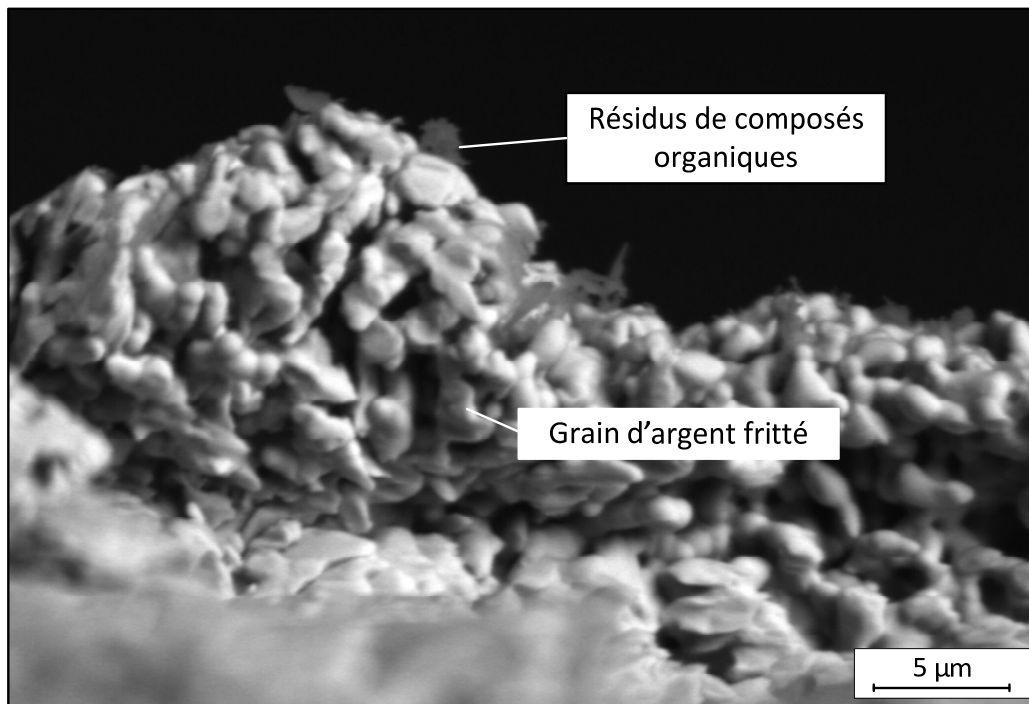


Figure 4.21 Observation au MEB d'impuretés présentes dans la zone fritté (Échantillon fritté sous 400°C - 65 MPa - 15 min)

Cet essai montre l'effet antagoniste de l'oxygène limitant la résistance mécanique des joints jusqu'alors fabriqués. D'une part, la présence d'oxygène est nécessaire pour dégrader les composés organiques. D'autre part, sa présence à l'interface entre le cuivre et l'argent entraîne une oxydation et une délamination limitant la résistance mécanique. Il est donc nécessaire d'effectuer des essais de frittage utilisant des méthodes différentes pour résoudre ce problème. Pour tenter d'éliminer les composés organiques tout en évitant l'oxydation du joint, une méthode de frittage sous argon à haute température a été mise en place (voir Figure 3.8). La Figure 4.22 présente la photographie de la surface de rupture d'un échantillon fritté sous argon à 750°C sous une pression de 1 MPa où les essais de tractions réalisés montrent une résistance au cisaillement moyenne d'environ 9,5 MPa (environ 50% de la résistance maximale obtenue jusqu'à maintenant). Le frittage en fournaise ne permet pas l'application de pression de frittage élevé ce qui produit une faible adhérence de la zone frittée sur le métal d'apport. Ceci peut être expliqué par un contact trop limité du fait d'une pression trop faible.



Figure 4.22 Photographie de la surface de rupture d'un joint fritté sous argon à 750°C pendant 15 minutes

Enfin, une série d'échantillons a été frittée à 400°C pendant 15 minutes sous 65 MPa dans le montage présenté à la Figure 3.7, ces échantillons ont ensuite été placés dans une fournaise classique sous air à 750°C pour une durée allant de 1 à 30 minutes. Les joints étant déjà frittés lors du chauffage en fournaise, l'oxygène ne peut pas pénétrer à l'interface entre le cuivre et l'argent, cela permet ainsi d'étudier de l'influence de température élevée permise par la fournaise sur le potentiel de frittage. La Figure 4.23 présente l'évolution de la résistance au cisaillement des joints en fonction du temps de chauffe en fournaise. On note ainsi qu'aucune amélioration de la résistance mécanique n'est apportée par l'utilisation de températures élevées. Cela vient confirmer qu'une fois le joint fritté, une sorte d'étanchéité du joint se forme ne permettant plus la dégradation thermique des résidus observés à la Figure 4.21 et ce, même dans le cas de température très élevée.

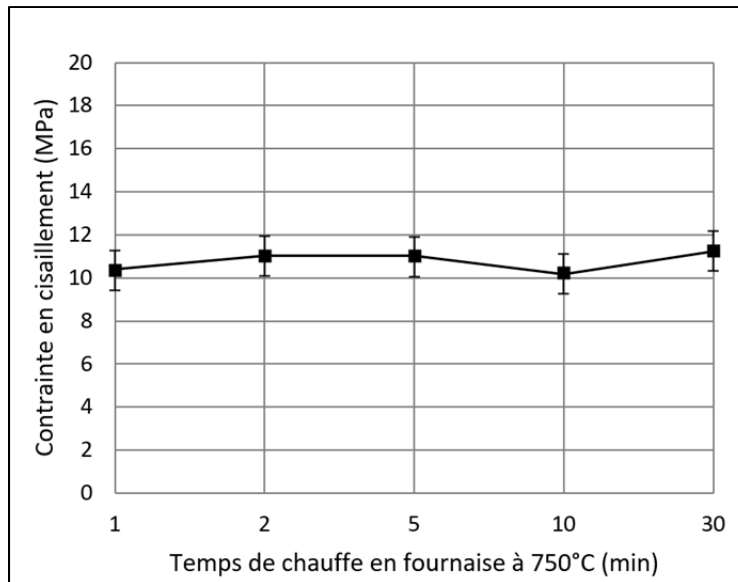


Figure 4.23 Évolution de la résistance au cisaillement en fonction du temps de chauffe en fournaise à 750°C pour des échantillons pré-frittés à 400°C sous 65 MPa pendant 15 minutes

L'analyse du frittage utilisant le feuillard de nanoparticule révèle des difficultés quant à l'obtention d'une résistance mécanique similaire à celles observées dans le domaine de l'industrie de la microélectronique. Plusieurs facteurs semblent expliquer ce comportement, d'une part, les dimensions des joints fabriqués précédemment sont supérieures à ceux effectués en microélectronique, les composés organiques se retrouvent alors piégés au centre du joint du fait de l'étanchéité créée par le frittage en périphérie. D'autre part, la planéité imparfaite des joints ne permet pas une répartition égale de la pression. Ainsi lorsqu'une faible pression est appliquée, le contact entre le feuillard et le métal de base n'est pas total laissant une partie du joint exposé et entraînant alors son oxydation. Des essais supplémentaires analysant le rôle de la vitesse de montée en température ainsi que des premières analyses d'une pâte de frittage commerciale de NBETech doivent être effectuées. Ces essais intervenant après le dépôt du mémoire, ils seront présentés en annexe de ce document. En résumé, la résistance mécanique des joints frittés dans cette étude avec des conditions de fabrication qualifiées d'industrialisable (400°C/10 MPa/15 min) et

d'académique (400°C/65 MPa/240 min) est respectivement de 35 (8 MPa) et 75% (18 MPa) de la valeur du joint de référence brasé.

CONCLUSION

Les essais réalisés dans le cadre de cette maîtrise avaient pour but de développer une méthode innovante d'assemblage des conducteurs de cuivre par frittage de nanoparticules d'argent et de comparer cette technique avec le brasage utilisé comme référence.

Dans le cadre de l'analyse des joints brasés, on note une bonne tenue mécanique des assemblages. L'analyse de l'influence de l'épaisseur du métal d'apport a montré la nécessité d'utiliser des rubans d'une épaisseur supérieure ou égale à 150 μm pour limiter la porosité et maximiser la résistance mécanique. D'autre part les essais de traction réalisés ont montré qu'une rupture dans le joint n'intervient que pour des longueurs de recouvrement inférieures ou égales à une fois l'épaisseur des brins de cuivres utilisés. Enfin une valeur de contrainte de cisaillement de référence a été déterminée pour le développement des joints frittés pour un recouvrement de 20 mm.

Dans le cadre du frittage, l'analyse de l'influence du temps et de la température de frittage a montré leur impact positif sur la densification et la résistance mécanique. Ceci est expliqué par une diffusion plus importante favorisant la croissance des agglomérats. D'autre part l'influence de l'augmentation de la pression s'est révélée bénéfique du point de vue de la tenue mécanique et s'explique par un contact favorisé entre particules, mais aussi entre la zone frittée et le métal de base. En dépit de température, pression et temps de frittage élevés, les performances maximales des joints frittés ont atteint jusqu'à 75% de la résistance mécanique de la référence. L'analyse de l'influence du recouvrement des joints frittés a montré contre toute attente que les propriétés mécaniques des joints frittés dépendaient des dimensions de celui-ci. Ainsi les joints de plus faibles dimensions présentent une résistance au cisaillement plus importante. L'influence de l'atmosphère de frittage apporte une piste d'explication à ce phénomène en montrant l'influence du contact avec l'oxygène dans la dégradation thermique des composés organiques présent dans le feuillard. Des analyses supplémentaires de la microstructure des joints frittés ont mis en lumière la présence de résidus dans la zone frittée attribués aux composés organiques non dégradés expliquant la

résistance mécanique limitée des joints fabriqués. Ces éléments sont présents à l'interface des particules et limitent les contacts et ainsi la diffusion et la cohésion inter granulaire. Pour tenter de dégrader entièrement les composés organiques, des essais de frittage à haute température sous atmosphère protectrice ont été réalisés. Cependant l'application de la pression étant limitée par le dispositif de frittage utilisé n'a pas permis une adhérence suffisante entre la zone frittée et le métal de base. Ceci s'explique par un contact limité dû à une pression d'assemblage trop faible. D'autre part les essais de chauffage à haute température post frittage sous pression n'ont pas montrés de résultats significatifs. Ainsi il semble qu'une fois le joint fritté, une étanchéité se crée empêchant la sortie des composés organiques présents au centre du joint malgré même l'utilisation de températures élevées. Enfin, les essais menés à des pressions de frittage relativement faible pour permettre la pénétration de l'oxygène et la dégradation thermique des composés organiques ont montré une oxydation du cuivre à l'interface entre celui-ci et la zone frittée entraînant une délamination et une faible résistance mécanique. Les essais réalisés ont permis de révéler l'effet antagoniste de l'oxygène à la fois bénéfique pour la dégradation des composés organiques (et donc de la densification du joint), mais aussi néfaste pour son rôle dans l'oxydation du métal de base limitant l'adhérence entre la zone frittée et le métal de base.

Une résistance mécanique du joint fritté jusqu'à 75% de la valeur du joint brasé montre que la méthode de réparation par frittage reste prometteuse, mais nécessite une attention particulière portée à la compréhension des mécanismes de dégradations du liant permettant une densification plus importante de la zone frittée et une meilleure adhésion inter particulaire.

RECOMMANDATIONS

Cette section vise à présenter les axes de poursuite du travail de développement de la méthode de frittage. Les essais effectués ayant montré l'importance de la dégradation des composés organiques préalablement à la phase de frittage, il semble pertinent que la poursuite de cette étude se concentre sur cet aspect dans le but d'améliorer les performances mécaniques des joints. Concrètement, plusieurs pistes peuvent être explorées comme la diminution de la vitesse de chauffe, la dégradation du liant préalable au frittage, l'utilisation d'autre produits de nanoparticules avec des composés organiques différents et le placage des brins à l'argent. Les paragraphes suivants présentent l'intérêt potentiel de ces différentes pistes.

L'analyse de l'influence du cycle de chauffage n'a pas été effectuée dans cette étude, bien que ce paramètre puisse potentiellement permettre d'améliorer la tenue mécanique des joints frittés. En effet l'utilisation de vitesses de chauffe moins importantes et l'ajout de paliers de température pourraient éventuellement permettre une meilleure homogénéité du joint et laisser un temps suffisant à l'évacuation du liant. Le montage utilisé pour le frittage du feuillard permettait un chauffage très rapide (environ 80°C/min) de l'assemblage, il est possible que cette vitesse de chauffe soit trop importante pour permettre la dégradation et la sortie des composés organiques. Il est donc recommandé d'analyser l'impact d'un chauffage plus lent sur la résistance mécanique des joints (aux alentours de 5 à 10°C/min). Une première étude de l'influence de la vitesse de chauffe sera présentée en Annexe I et II.

Il est aussi possible d'étudier l'impact d'une dégradation du liant au préalable de l'assemblage. Cette technique pourrait permettre de résoudre le problème du double rôle de l'oxygène en séparant les opérations. Ainsi le feuillard serait pré-chauffé à la température de dégradation du liant avant d'être placé dans l'assemblage et fritté. Pour analyser l'influence de ce paramètre, il est proposé de venir chauffer le feuillard seul à la température de dégradation du liant pendant une durée variant de quelques secondes à quelques minutes puis d'utiliser ces feuillards pour réaliser des assemblages frittés. La mesure de la résistance

mécanique des assemblages ainsi obtenus permettra de juger de l'influence de cette méthode. Une première approche de l'étude de ce paramètre sera présentée en Annexe I pour un préchauffage du feuillard de 5 à 120 secondes à 300°C.

L'utilisation d'autres formulations de produits de nanoparticules peut être effectuée notamment par le biais d'une pâte commerciale de nanoparticule. Celle-ci présente une température de frittage plus basse due à la plus faible température de décomposition de ses composés organiques. D'autre part, la littérature présente des résistances en cisaillement pour les puces électroniques assemblées à l'aide de ces matériaux allant jusqu'à 80 MPa. Une première étude utilisant la pâte NanoTach de NBETech sera réalisée à la suite du dépôt de ce document et présentée en annexe. Elle a pour objectif de réaliser une première analyse du potentiel de ce produit.

Enfin, il peut être envisagé d'effectuer un dépôt d'argent sur la surface de cuivre du métal de base pour empêcher son oxydation et limiter la délamination observée. Ainsi une procédure de frittage mettant en jeu deux phases de frittage, la première utiliserait une pression plus faible (inférieure à 5 MPa) en début de frittage et permettrait la sortie des composés organiques, la seconde phase serait effectuée à une pression et température plus élevée pour densifier la zone frittée.

ANNEXE I

ESSAIS SUPPLÉMENTAIRES POUR LE FEUILLARD DE NANOPARTICULES

L'influence de la vitesse de chauffe sur la résistance en cisaillement est étudiée dans le cadre du feuillard de nanoparticules pour des vitesses de 10 et 80°C/min. Les résultats présentés Figure-A I-2 montrent qu'une vitesse de chauffage plus faible entraîne une meilleure résistance mécanique. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes, d'une part lorsque la vitesse de chauffe diminue, le temps de frittage augmente et permet une meilleure densification. D'autre part une vitesse de chauffe plus faible permet une dégradation thermique des composés organiques plus progressive et uniforme sur la surface du joint.

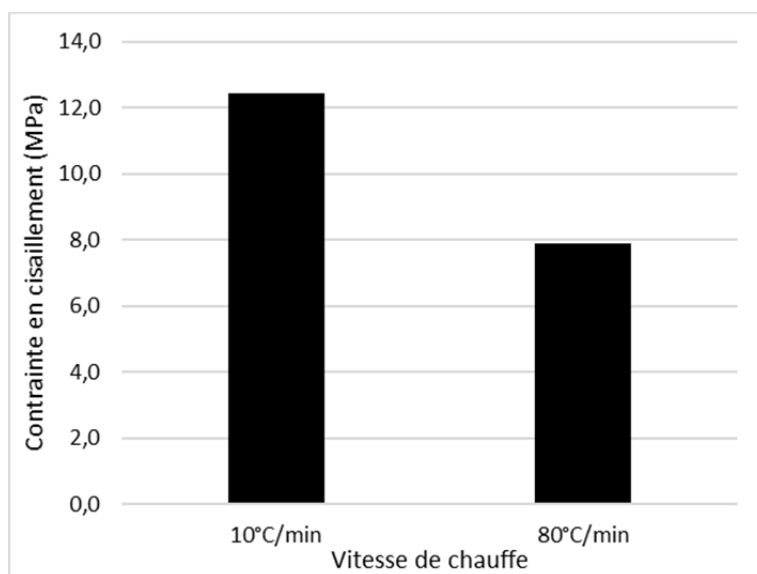


Figure-A I-1 Influence de la vitesse de chauffe sur la résistance en cisaillement pour des joints frittés à 400°C pendant 15 min sous 10 MPa

Le feuillard de nanoparticule seul a été préchauffé à une température de 300°C pour une durée de 5, 10, 30 et 240 secondes. Ces feuillards ont ensuite été utilisés pour réaliser des joints frittés à 400°C sous 10 MPa pendant 15 min. Une vitesse de chauffe de 10°C par

minute a été utilisée. La Figure-A I-2 représente l'impact de la durée de préchauffe sur la résistance mécanique. On remarque que des durées de pré-séchage de 5 à 30 secondes ont un impact positif sur la résistance mécanique. D'autre part comme le montre la contrainte de cisaillement à 240 secondes, lorsque le temps de préchauffage est trop important la résistance au cisaillement diminue. Ces résultats peuvent être expliqués par la décomposition des composés organiques ayant lieu dans les premières secondes de chauffage à 300°C, limitant ainsi leur présence dans le joint final. D'autre part, lorsque le temps de pré séchage est trop important, les composés organiques étant entièrement dégradés, la croissance des agglomérats à lieu et le feuillard ne comporte plus de nanoparticules limitant la résistance du joint final.

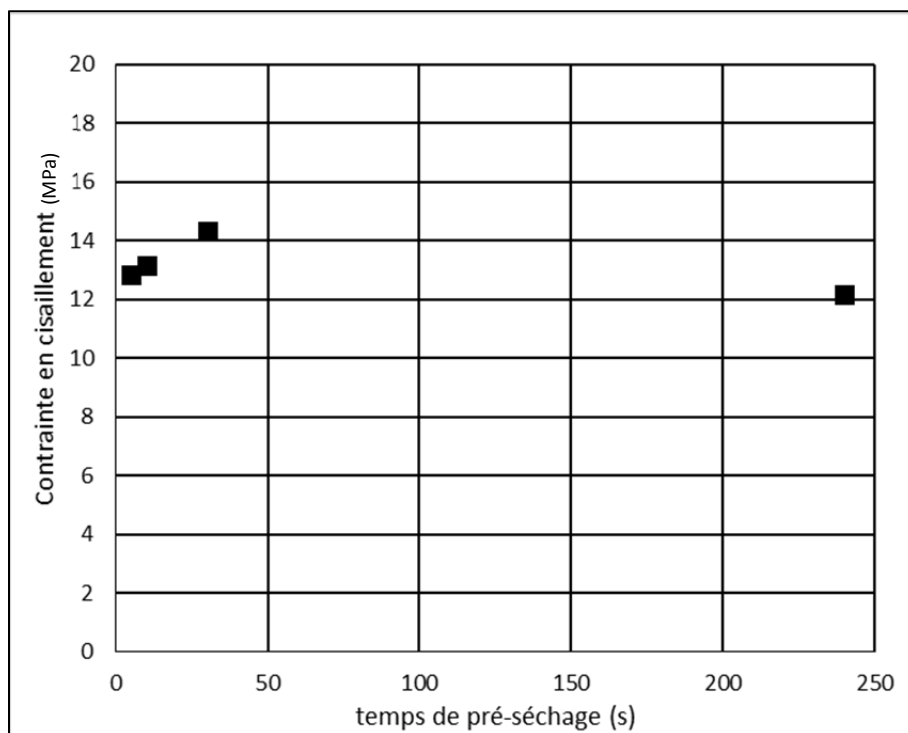


Figure-A I-2 Effet de la durée de pré séchage du feuillard à 300°C sur la contrainte en cisaillement de joints frittés à 400°C sous 10 MPa pendant 15 min pour une vitesse de chauffe de 10°C/min

ANNEXE II

ANALYSE PRÉLIMINAIRE DE LA PÂTE DE NANOPARTICULES NANOTACH

La Figure-A II-1 présente un essai thermogravimétrique effectué sur la pâte Nanotach, celle-ci montre une température de dégradation des nanoparticules s'effectuant entre 50 et 300°C définissant ainsi la température minimale de frittage. D'autre part on note une perte de masse d'environ 12% lors du chauffage correspondant à l'évaporation des liants et solvants organiques.

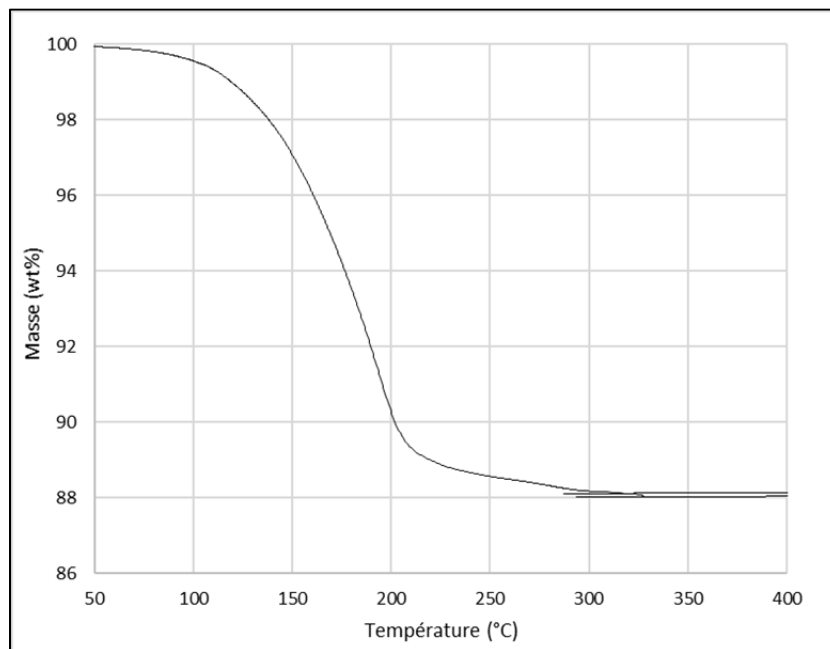


Figure-A II-1 Essais thermogravimétrique pour la pâte Nanotach
(vitesse de chauffe 20°C/min)

Une première série d'échantillon a été frittée en utilisant la pâte NanoTach, 60mg ont été déposés à l'aide d'une spatule métallique et répartie de façon régulière sur le brin de cuivre. Celui-ci est ensuite installé dans le montage et le brin supérieur est mis en place. La pression

est appliquée et un chauffage à une vitesse de 10°C/min est appliqué. L'analyse de l'impact des paramètres de frittage présente une résistance faible pour l'ensemble des joints. Ceci s'explique par une évacuation de la pâte lors de l'application de la pression. Il semblerait que seule une faible quantité de nanoparticules subsiste dans le joint expliquant les performances observées. D'autre part, l'impact des paramètres de frittage sur la résistance en cisaillement est similaire à celui observé pour le feuillard de nanoparticules. Des essais supplémentaires utilisant une méthode d'application progressive de la pression sont à prévoir dans le cadre de la poursuite de ce travail de recherche.

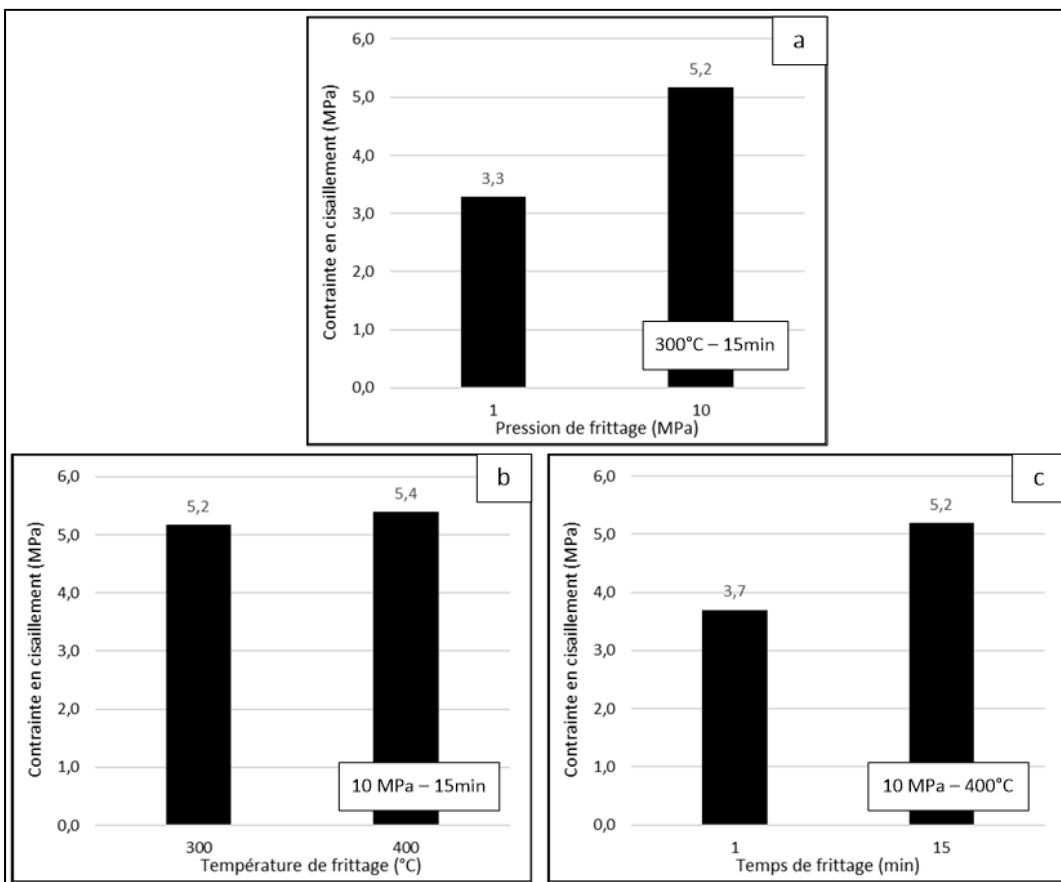


Figure-A II-2 Effet des paramètres de frittage sur la contrainte en cisaillement pour des joints frittés avec la pâte Nanotach. (a) Pression, (b) Température et (c) temps de frittage

ANNEXE III

ARTICLE DE CONFÉRENCE ICANM 2016

CHARACTERIZATION OF COPPER-SILVER-COPPER JOINTS FABRICATED BY SINTERING OF SILVER NANOPARTICLES

A. Mourier^{1a}, V. Demers^b, Y. Baril^c, J. Figueroa^d

^{a,b} Département de Génie Mécanique, École de technologie supérieure
1100 Notre-Dame West, Montréal, H3C 1K3, QC, Canada

^{c,d} Alstom Renewable Power Canada Inc.
1350 ch. Saint-Roch, Sorel-Tracy, J3R 5P9, QC, Canada

Article présenté à la conférence ICANM 2016 à Montréal le 3 Août 2016

Abstract

The low temperature associated with the sintering of silver nanoparticles creates an interesting opportunity for the development of production and repair methods in cases where high temperatures should be avoided. In this study, the performance of copper-silver-copper lap-joints produced by sintering was studied and compared to that of joints produced by brazing. The influence of temperature, pressure, time and atmosphere on microstructure development and the mechanical properties of sintered joints was investigated. The maximum shear strength obtained in this study was 75% of that of the reference brazed joints. It was demonstrated that external pressure plays a double role in terms of increasing interparticle contact within the powder and sealing the joint from the atmosphere. This antagonistic effect prevents oxidation of the joint, thus producing high intermetallic bonding strength between the silver and the copper, and produces incomplete thermal degradation of the binder due to the low penetration of oxygen in the joint.

Keywords: Nanoparticle, sintering, brazing, silver, copper

1 Introduction

Increasing interest is being demonstrated in the sintering of nanoparticles in the field of electronic packaging [1]. Recent works are sustained by the new European Regulation on Hazardous Materials (RoHS), which restricts the use of solder products that contain lead. In addition, new technologies, such as green transportation solutions, require higher operating power, and therefore, higher temperatures for the electronic components, which leads to induction, furnace or torch brazing. Once the filler metal is melted, liquid state diffusion between the base metal and filler metal produces a high-strength bond with good electrical conductivity. However, the high temperature required during the brazing process could be a significant limitation in terms of damaging the environment around the joint.

Sintering is a solid-state diffusion process in which high temperature is combined with a high contact surface among powder particles to promote the densification of the joint [2]. The driving force behind this diffusion process is explained by the reduction of total free energy due to the displacement of atoms between the particles. This process can be divided into volume and surface diffusion, both of which participate in neck growth, and thus bulk densification of the joint. In addition, atomic reorganization in the neck and evaporation-condensation of the atoms on the surface are also involved in the densification. The fabrication of a sintered assembly entails controlling the process parameters, including time, pressure, and temperature, in order to densify the joint and achieve the properties of the bulk material.

In a nanoscale range (i.e.: < 100 nm), the properties of some materials (e.g.: different melting points) vary as compared to those of bulk materials [3-5]. In addition, the surface energy of particles increases as the particle size is decreased, due to the high proportion of atoms at the surface compared to the total quantity of atoms within the particle. As stated above, an increase in surface energy is one driving force that enhances the diffusion process [6] at lower energy levels (i.e.: at lower temperatures and/or lower sintering pressures). Therefore, the use of nanoparticles during sintering leads to the production of dense joints using lower temperatures, shorter sintering times, and/or lower pressures.

The high sintering potential of silver nanoparticles has recently been demonstrated for high-temperature die assembly in the microelectronics industry [7]. More specifically, it was demonstrated that pressures as low as 1 MPa [8] and a temperature under 150°C [9] could be used to produce dense bonding while minimizing structural damage to electronic components (sintering at room temperature was also reported [10]) could be used to produce dense bonding while minimizing structural damage of electronic components. Although pressureless sintering has been used successfully for bonding silver nanoparticles, the majority of studies propose the use of pressure between 1 and 15 MPa for the sintering of nanoparticles [11]. On the other hand, it has been demonstrated that a time period ranging from 1 to 30 minutes was required for the sintering of nanoparticles [12]. Finally, it has been reported that surface treatments, such as electroplating a copper conductor with gold or silver [13], and drying treatments of the filler metal [14, 15] have significant impact on the final properties of the sintered assembly. However, fabrication of structural joints using higher temperatures ($> 300^{\circ}\text{C}$) and higher pressures ($> 15\text{ MPa}$) has been little studied in the literature and can be used in different electrical application where these parameters are not limited by the materials to bond. This work aims to transport the nano-sintering method used in microelectronic to the electrical industry as an alternative to brazing using lower temperature for structural copper-to-copper joining applications.

2 EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials and sample preparation

Silver nanoparticles were used as the filler metal for the fabrication of sintering joints. Silver nanoparticles with an average particle size of 20 nm were available in the form of a film with a thickness of 70 μm . The particles are maintained by an organic shell that acts as a passivation layer to prevent agglomeration. A high magnification image of the nanoparticle film is shown on Figure 1 revealing clusters of nanoparticle and binder of about 200nm in size, however further characterization of the nanoparticle would require higher imaging resolution. The composition of the organic shell is not disclosed by the manufacturer.

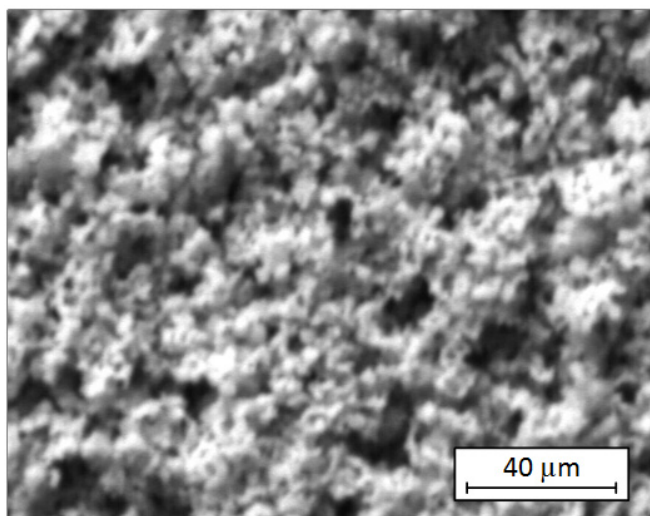


Figure-A III-1 SEM observation of clusters of binder and nanoparticle

For the reference brazed joints, BCuP-5 filler metal in the form of a strip (0.254 mm) was used for the fabrication of brazed joints. Copper bars with a cross-section measuring 5 x 2 mm were used as the base metal (C110000 oxygen-free grade). Prior to joining, the surface of the specimens was ground using 400 grit SiC abrasive paper, acid cleaned in a hydrochloric acid solution (30% HCl-70%H₂O), and cleaned with ethanol to remove the oxide layer and any contaminants. Samples were held in an ultrasonic bath for 20 minutes prior to joining. The copper bars for the sintering and brazing assemblies were prepared following the same procedure.

Figure 2 illustrates the setup used to produce the sintered joints. The first copper bar was held tight in the fixture using the copper bar holder in the lower position, and a silver nanoparticle film with larger dimensions (i.e.: width and length) than the bonding surface was manually placed on the lower copper bar. The upper copper bar was then manually placed above the silver nanoparticle film, positioned against the alignment stop block, and then tightened using the copper bar holder (Figure 2b). Finally, the joint section was sandwiched between two ceramic parts and the two anvils of a compression testing machine (see Figure 2a). During sintering, a compression force ranging from 1 to 65 MPa was applied by the MTS Landmark compression testing machine (maximum load of 100 KN). Flat ceramic parts were placed

between the anvils and the joint in order to minimize thermal dissipation from the fixture to the metallic anvils. During sintering, heating was provided by six resistive cartridges (Omega Engineering Inc.) inserted into the bottom section of the fixture (maximum capacity: 6 x 200 W). Sintering temperatures were varied from 300 to 550°C and sintering times were ranged from 1 to 240 minutes. The temperature setpoints and heating rates (approximately 80°C/min) were controlled using a PID controller (CN77332, Omega Engineering) and a thermocouple (type K, Omega Engineering) placed at the interface of the copper bar and the joint.

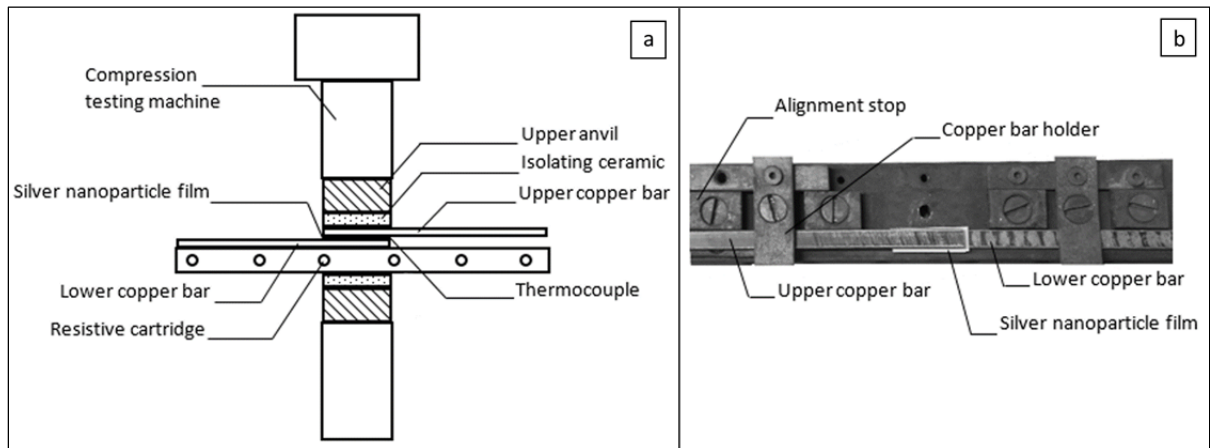


Figure-A III-2 Sintering setup: (a) Side view of the clamping setup used for sintering, and (b) top view of the sintering assembly fixture

Figure 3 presents the setup that was used to produce the brazed joints. The copper bars and the brazing filler metal were positioned in the same fixture that was used for sintering. The filler metal was sandwiched between the two copper bars, but was lightly clamped using an instrumented torque wrench (5 N·m). During brazing, heating to reach the melting point of the filler metal (802° C) was provided by an oxy-acetylene torch. The brazing temperature was monitored using a thermocouple (type K, Omega Engineering) placed close to the joint.

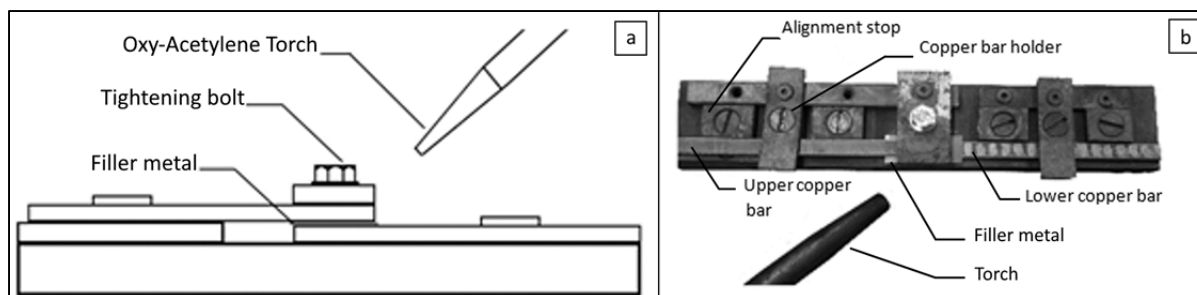


Figure-A III-3 Brazing setup: (a) Side view of the clamping setup used for brazing, and (b) top view of the brazing assembly fixture

2.2 Sample testing

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to measure the proportion of organic components and the degradation temperature of the binder. From a practical perspective, the degradation temperature of the binder provides the minimum sintering temperature. The TGA tests were performed using a Perkin Elmer Diamond TG/DTA. Specimens were placed in standard platinum pans and heated from 20 to 800°C (at a heating rate of 10 and 30°C/min) under high-purity nitrogen purge gas and air (at a flow rate of 100 ml/min). The mechanical strength of the sintered and brazed joints was measured using an MTS Minibionix tensile testing machine (maximum load of 15 KN), in compliance with ASTM standard c3.2 (testing rate of 5 mm/min up to fracture of the specimen). Each fabrication condition was repeated twice. Metallographic observations of the sintered and brazed joints were performed using scanning electron microscopy (SEM) in backscatter electron mode (HITACHI S3600N). The joint regions were cut, mounted in a Bakelite support and polished (using an automatic polisher – Buhler 20 N/250 rpm/3 min) with 0.5 μm diamond paste prior to metallographic observation. Figure 4 shows the cutting orientation for the sintered specimens. On one hand, the microstructures illustrating the influence of process parameters was performed along the joint section represented by plan A (see Figure 4a). On the other hand, the study of the fracture path leading to failure of the joint was performed along the joint section represented by plan B (see Figure 4b). In the latter case, a batch of samples was tested in traction until the appearance of a crack, and then observed in SEM before complete rupture of the joint. An image measuring 42.6 x 28.9 μm with a resolution of 1280 x 865

pixels was taken at the center of the joint in order to determine the average grain size by measuring 20 grains (ImageJ software, version 1.50i).

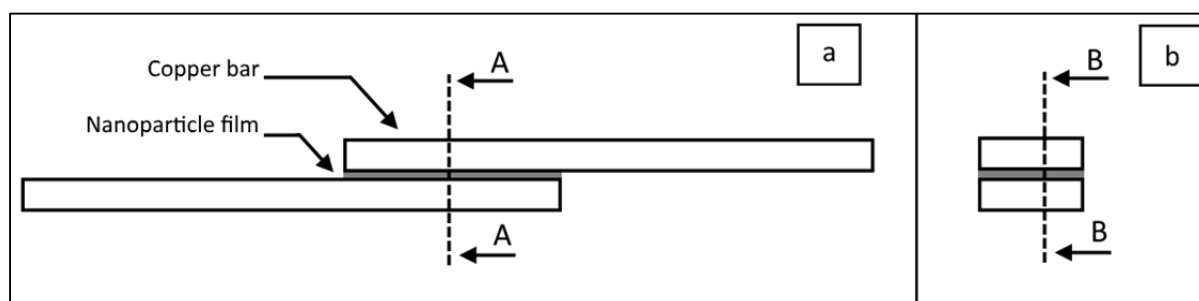


Figure-A III-4 presentation of the cutting orientation for sintered specimens: (a) front view, and (b) side view

Results and discussions

Figure 5 presents the TGA profiles of the silver nanoparticle film obtained for different atmospheres. The weight loss can be attributed to the thermal degradation, vaporization or oxidation of the binder from the nanoparticle sheet. Weight loss starts at 160°C, and the binder is completely burned away at 370 and 590°C for heating under air and nitrogen, respectively. These TGA results indicate that oxygen in the air seems to play a significant role in the thermal degradation of the binder. During the debinding stage, a weight loss of approximately 1.2 wt.% was measured, regardless of the atmosphere, which corresponds to the decomposition of the organic binder.

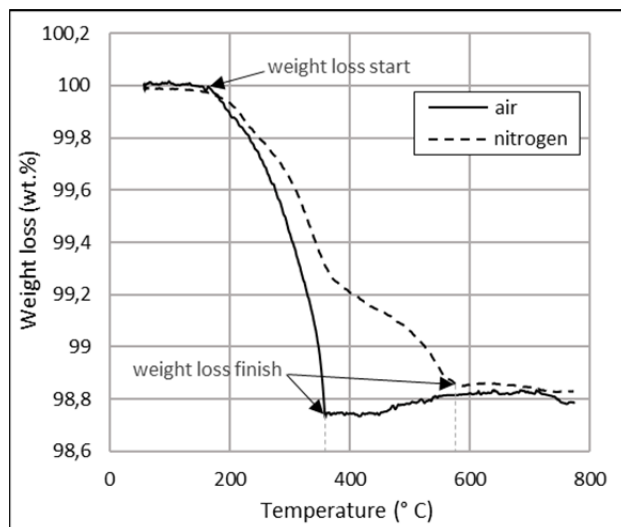


Figure-A III-5 Thermogravimetric analysis of the silver nanoparticle sheet

Figure 6 shows SEM images of the nanoparticle film before and after pressureless sintering under air and nitrogen. As seen in Figure 6.a, the silver nanoparticles are in the form of clusters measuring approximately 100 nm, with the individual nanoparticles not clearly distinguishable on the film in as-received condition. In order to better understand the mechanism underlying the densification of the silver nanoparticle film, Figure 6b and 6c show the SEM observations of the film after sintering (400°C for 15 min) under air and nitrogen. Sintering under air produces a larger grain (or interparticle) size than sintering under nitrogen, respectively. These results confirm the influence of oxygen on the thermal degradation of the binder, where sintering in an oxygen-free atmosphere produces incomplete degradation of the binder (as seen in the TGA analysis) and limits the grain growth, the contact between particles, and finally, the densification of the film.

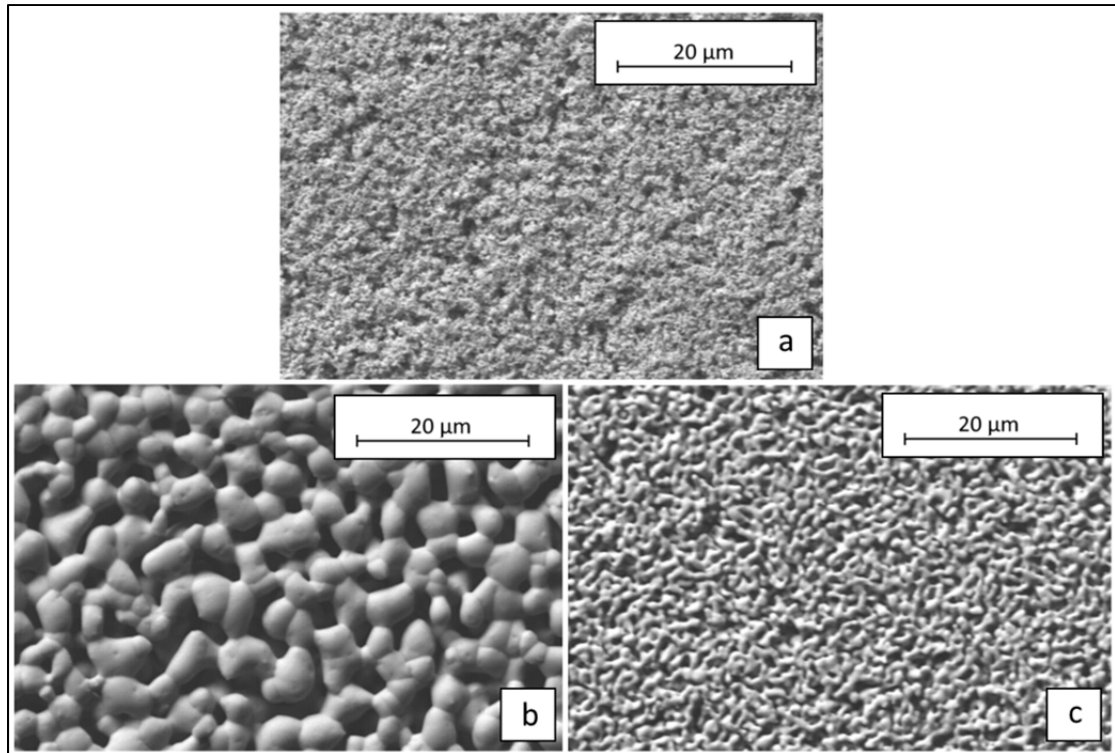


Figure-A III-6 SEM images of the nanoparticle sheet: (a) as-received, (b) sintered under air (400°C - 15min), and (c) sintered under nitrogen (400°C - 15min)

In the framework of this project, the performance of the sintered joints was compared to that of the brazed joints. The reference brazed joints were fabricated using a fixed overlap of 20 mm, which is representative of a typical overlap distance used in industry. Figure 7a shows a typical tensile curve representing the evolution of shear stress in the joint according to elongation up to fracture. As seen in Figure 7b, the rupture of the brazed assembly occurred outside of the joint (i.e.: in the base metal), which is an expected result for long overlap distances (e.g.: ratio of overlap to thickness > 4) [16]. This mechanical testing indicates that the corresponding shear strength in the joint was approximately 24 MPa when the fracture occurred in the base metal. This value will be used to quantify the performance of the sintered joints.

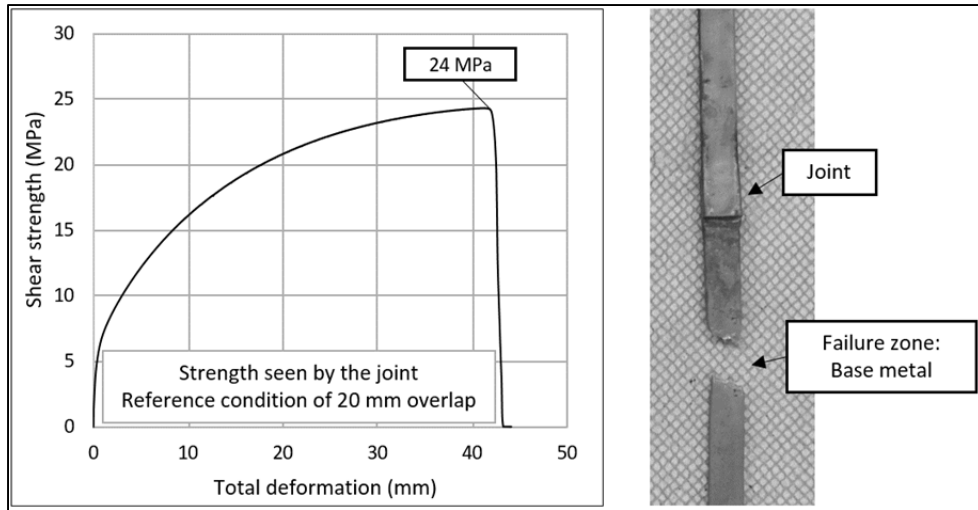


Figure-A III-7 Tensile testing of 20 mm reference brazed joints, (a) tensile test profile, and (b) typical image of the failure zone

Figure 8 presents the influence of the sintering process parameters on the shear strength of the sintered joints. As seen in Figure 8a, increasing the sintering temperature from 400 to 550°C produced a slight increase in the mechanical properties (approximately 10%). Although temperature is generally an important process parameter, the sintering time seems to play a more significant role in terms of increasing the mechanical properties of the joints. As shown in Figure 8b, increasing the sintering time from 1 to 240 minutes produced an increase in mechanical properties from 12 to 18 MPa, which corresponds to 50 and 75% of the shear strength obtained with the reference brazed joints. This improvement in the performance of the sintered joints is explained by the enhancement of the solid-state diffusion with increased time, leading to a well-developed granular microstructure of the silver bonding. Figure 8c presents the evolution of the shear strength of the sintered joints (400°C for 15 min) for different external pressures (varying from 1 to 65 MPa). As expected, increasing the applied pressure produces an increase in the shear strength due to the increase in interparticle contact, which enhances solid-state diffusion and densification of the joint.

Figure 9 shows the resulting microstructures of the sintered joints produced under high and low sintering pressure after tensile testing. The samples were cut and polished along plan B (Figure 4) and tensile tested until the appearance of the fracture. The joint produced under

high sintering pressure (Figure 9a) exhibits a fracture path that occurs mostly inside the silver sintered layer, whereas the interface between the silver and copper appears to have high intermetallic bonding strength. The microstructure reveals that the crack propagation occurred between the grains, revealing low bond strength within the sintered layer. This result can be explained by the bonding pressure, which prevented oxygen penetration during the sintering process. This phenomenon leads to incomplete burning of the binder, which hinders grain growth and diffusion. The joint produced under low sintering pressure (Figure 9b) reveals a fracture path that occurs at the interface between the silver and copper in a copper-rich phase (probably a copper oxide), which seems to facilitate crack growth. The very-low mechanical property obtained with the assembly produced under low pressure (1 MPa) is thus attributable to the formation of a copper-rich phase (oxide layer) at the interface of the joint. Based on industrial practice, the surface preparation of copper bars provides certain flatness, for which a minimum applied pressure is required in order to seal the joint from oxygen and prevent oxidation of the interface. The results obtained in this study demonstrate that external pressure plays a double role in terms of increasing interparticle contact within the powder and sealing the joint from the atmosphere.

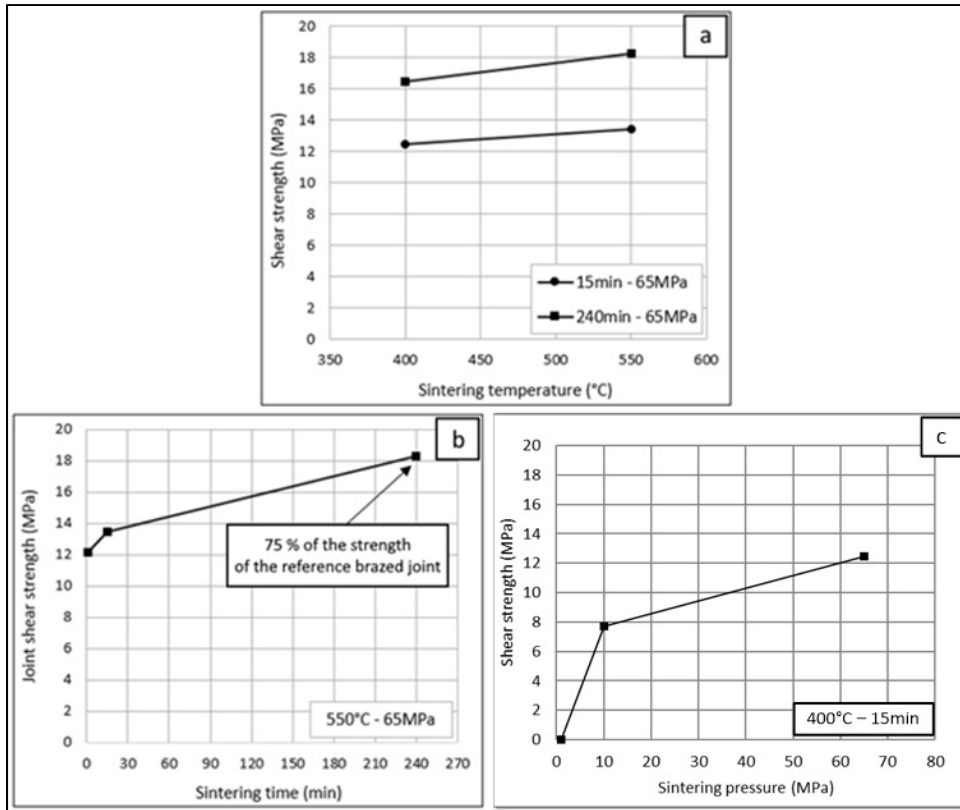


Figure-A III-8 Influence of (a) sintering time, (b) pressure and (c) temperature on the shear strength of sintered joints

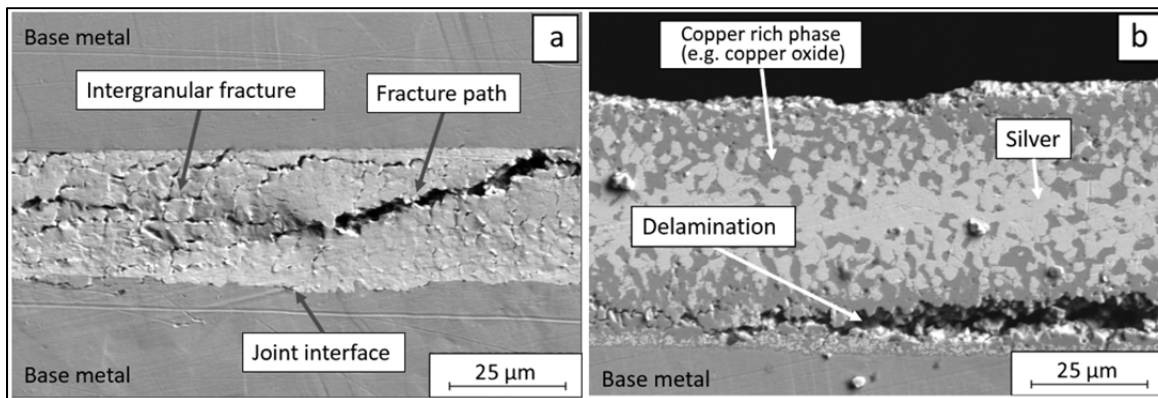


Figure-A III-9 SEM images of sintered joints produced under (a) 65 MPa and (b) 1 MPa

Figure 10.a presents a typical image of a sintered joint used to quantify the influence of the sintering atmosphere and sintering pressure on grain size. The joints were polished along plan A (see Figure 4) and then observed using high-contrast settings in order to reveal the

grain (or interparticle) boundaries. As seen in Figure 10b, the grains size is influenced by the sintering conditions. All joints were sintered at 400°C for 15 min. A sintering pressure of 0 MPa represents the pressureless condition used during TGA testing (see Figure 6), whereas the value of 65 MPa corresponds to the maximum pressure withstood by the assembly before plastic deformation. Samples sintered under air at high pressure (Air – 65 MPa) reveal a grain size similar to that obtained for samples sintered under nitrogen with no pressure (nitrogen – 0 MPa). As stated above, high-pressure sintering appears to seal the joint and prevent thermal degradation of the organic binder by oxygen, which leaves impurities in the joint, and consequently, hinders grain growth. In this respect, SEM images (Figure 11) reveal several traces of impurities located inside the sintered layers between the grains, seen only after mechanical testing on the fractured joints produced under high sintering pressure. This contamination of the sintered joints can be attributed to the unburned organic binder that remains in the joint after sintering. This phenomenon limits contact between the grains and prevents further densification and grain growth, which affects the final mechanical properties of the sintered layer. This measurement explains the previous results of limited joint shear strength at a value of 75% of the brazed joints, despite extreme sintering conditions.

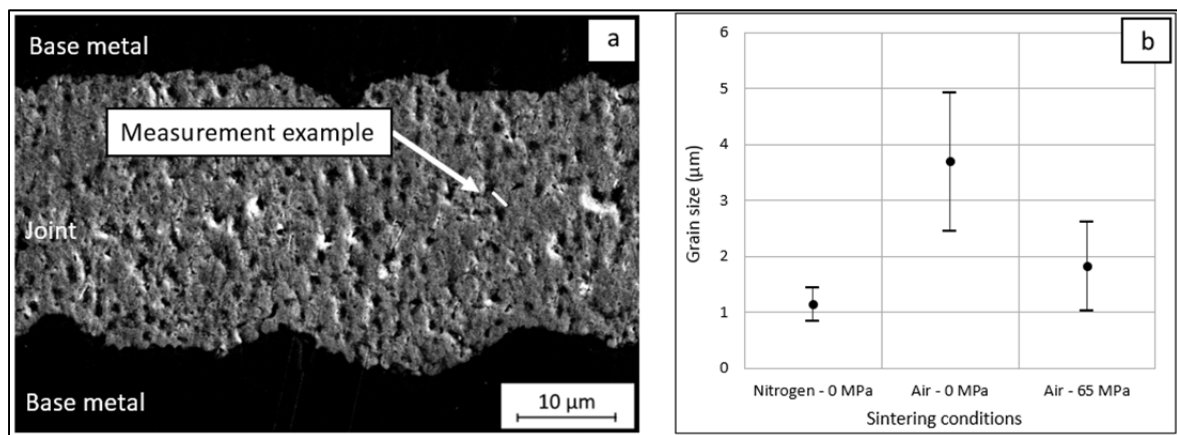


Figure-A III-10 (a) SEM observation of typical sintered joint, and (b) grains size measurement of sintered joints produced in different conditions

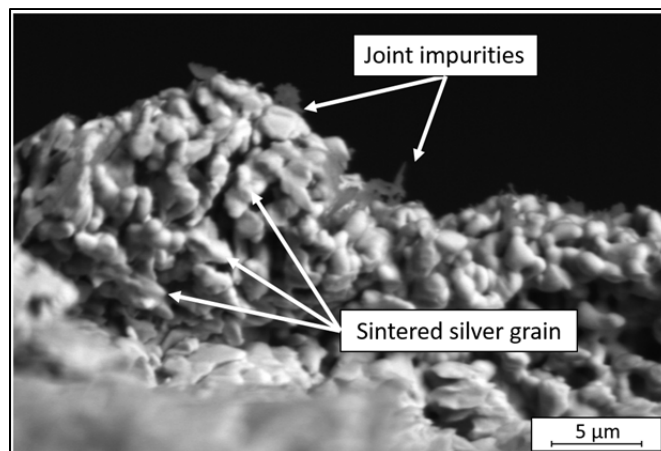


Figure-A III-11 SEM observation of impurities in the fractured sintered joint layer (sintered at 400°C for 15 min at 65 MPa)

4 CONCLUSION

The performance of sintered silver-copper joints was compared to that of brazed joints. The influence of sintering process parameters, such as time, temperature, atmosphere, and pressure on the shear strength of the sintered joints was also studied. As expected, increasing the sintering time, temperature or pressure generates an increase in the mechanical properties of the sintered joints. The maximum shear strength obtained in this study was 75% of that of the reference brazed joints. It was also demonstrated that oxygen plays a significant role in the debinding stage of the process, but a detrimental role in the sintering of the joint. In this respect, it was demonstrated that external pressure plays a double role in terms of increasing interparticle contact within the powder and sealing the joint from the atmosphere. On one hand, high pressure prevents oxidation of the joint, thus producing high intermetallic bonding strength between the silver and the copper. On the other hand, the use of high pressure produces incomplete thermal degradation of the binder due to the low penetration of oxygen in the joint. This antagonistic effect must be studied in the future in order to better understand the underlying mechanism of the sintering of silver nanoparticles with a view to optimizing the shear strength of sintered joints. In this respect, predrying of the nanoparticle film at low temperature decreases the heating rate, and other methods of removing the binder prior to

sintering could be considered in order to debind the organic shell of the nanoparticles before densification of the material.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out with the financial support of the Mitacs-Acceleration Quebec Research Scholarship Program (IT05668) and Alstom Renewable Power Canada Inc. The authors wish to thank the ETS LAMSI Laboratory for the use of their fabrication and characterization equipment.

REFERENCES

1. Siow, K.S., Are Sintered Silver Joints Ready for Use as Interconnect Material in Microelectronic Packaging? *ELECTRONIC MATERIALS*, 2014. 43(4).
2. Kang, S.-J.L., Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure. 2005: Elsevier.
3. Jiang, Q., S. Zhang, and M. Zhao, Size-dependent melting point of noble metals. *Materials Chemistry and Physics*, 2003. 82: p. 225–227.
4. Wautelet, M., Size dependent melting of small particles. *European Journal of Physics*, 1995. 16(6).
5. Wronski, C.R.M., The size dependence of the melting point of small particles of tin. *British Journal of Applied Physics*, 1967. 18(12): p. 1731.
6. Jiang, Q., S.H. Zhang, and J.C. Li, Grain size-dependent diffusion activation energy in nanomaterials. *Solid State Communications* 2004(130): p. 581–584.
7. Hanguang Zheng, J.C., Khai Ngo, Susan Luo, Guo-Quan Lu, Low-pressure (< 5 MPa) Low-temperature Joining of Large-area Chips on Copper Using Nanosilver Paste, in *CIPS 2012*. 2012: Nuremberg Germany March 6 – 8.
8. Ide, E., et al., Metal–metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles. *Acta Materialia*, 2005. 53: p. 2385–2393.
9. Guo, W., et al., Low-Temperature Sintering Bonding Using Silver Nanoparticle Paste for Electronics Packaging. *Journal of Nanomaterials*, 2015.

10. Wakuda, D., K.-S. Kim, and K. Suganuma, Room temperature sintering of Ag nanoparticles by drying solvent. *Scripta Materialia*, 2008. 59(6): p. 649–652.
11. Schmitt, W., New Silver Contact Pastes from high pressure sintering to low pressure sintering. Heraeus GmbH, 2010.
12. Alarifi, H., A. Hu, and M. Yavuz, Silver Nanoparticle Paste for Low-Temperature Bonding of Copper. *ELECTRONIC MATERIALS*, 2011. 40(6).
13. Hénaff, F.L., et al., Frittage de nano-pâte d'argent : impact de la métallisation du substrat sur la tenue la la fatigue thermique des assemblages de puissance. *Electronique de Puissance du Futur* hal-00782838, 2012.
14. Lia, J., et al., Bonding strength of multiple SiC die attachment prepared by sintering of Ag nanoparticles. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015. 215: p. 299–308.
15. Hausner, S., et al., Low temperature joining of copper by Ag nanopaste: Studies on the strength behavior. *Advanced Materials Research*, 2014. 925: p. 420-427.
16. AWS, *Brazing Handbook* (5th Edition). 2007: American Welding Society (AWS).

BIBLIOGRAPHIE

- Alarifi, H., A. Hu, and M. Yavuz. 2011. 'Silver Nanoparticle Paste for Low-Temperature Bonding of Copper', *Electronics materials*, 40.
- ASM. 1978. *Metals Handbook: Welding, brazing, and soldering* (American Society for Metals).
- AWS. 2007. *Brazing Handbook (5th Edition)* (American Welding Society (AWS)).
- Bernache-Assollant, D., and J.P. Bonnet. 2005. 'Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide', *Techniques de l'ingénieur*.
- Björk, Rasmus, Veena Tikare, Henrik Lund Frandsen, and Nini Pryds. 2013. 'The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering', *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [1] 103–110 (2013).
- Davis, J.R. 1998. *Metals Handbook*.
- Fu, Shancan, Yunhui Mei, Guo-Quan Lu, Xin Li, Gang Chen, and Xu Chen. 2014. 'Pressureless sintering of nano silver paste at low temperature to join large area power chips for electronic packaging', *Materials Letters*, 128: 42–45.
- German, R.M. 1994. *Powder Metallurgy Science*.(472 p. ISBN 9781878954428)
- Goldstein, Joseph, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Alton D. Romig Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori, and Eric Lifshin. 2012. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists* (Springer Science & Business Media).
- Guenther, Gerrit, and Olivier Guillon. 2014. 'Models of size-dependent nanoparticle melting tested on gold', *Journal of Material Science*, 49: 7915–32.
- Guiraldenq. 1994. 'Diffusion dans les métaux', *Techniques de l'ingénieur*, M: 1-45.
- Hasap, Noraphaiphaksa, and Kanchanomai. 2014. 'The Microstructure and Strength of Copper Alloy Brazing Joints', *Welding Journal*, 93: 116-23.
- Haussonne, J.M. 2005. *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration* (Presses Polytechniques).
- Hayashi, Koji, and Hiroyuki Etoh. 1989. 'Pressure Sintering of Iron, Cobalt, Nickel and Copper Ultrafine Powders and the Crystal Grain Size and Hardness of the Compacts', *Material Transactions*, 30: 925-31.

- Ide, E., S. Angata, A. Hirose, and K.F. Kobayashi. 2005. 'Metal-metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles', *Acta Materialia*, 53: 2385-93.
- Jacobson, David M. 2005. *Principles of brazing* (ASM International).
- Jiang, Q., S.H. Zhang, and J.C. Li. 2004. 'Grain size-dependent diffusion activation energy in nanomaterials', *Solid State Communications*: 581-84.
- K.Puttlitz, and G. Galyon. 2007. 'Impact of the ROHS directive on high-performance electronic ', *Journal of Electronic Materials*, 18: 331-46.
- Lea, M. Carey. 1889. *American Journal of Science*, 37: 476-91.
- Lieberman, Eli. 1988. *Modern soldering & brazing techniques*.
- Maruyama, Minoru, Ryo Matsubayashi, Hiroaki Iwakuro, Seiji Isoda, and Teruo Komatsu. 2008. 'Silver nanosintering: a lead-free alternative to soldering', *Applied Physics A*, 93: 467-70.
- Masson, Amandine. 2012. 'Mise en oeuvre de techniques d'attaches de puces alternatives aux brasures classiques pour des applications haute température'.
- Merher, H. 2007. *Diffusion in solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*.
- Neikov, Oleg D., Stanislav S. Naboychenko, Irina V. Murashova, Victor G. Gopienko, Irina V. Frishberg, and Dina V. Lotsko. 2009. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications* (Elsevier).
- Oestreicher, Annerose, Tobias Röhrich, and Johannes Wildenb. 2013. 'An innovative method for joining materials at low temperature using silver nanoparticles', *Applied Surface Science*, 265: 239- 44.
- Peng, Peng, Anming Hu, Boxin Zhao, Adrian P. Gerlich, and Y. Norman Zhou. 2012. 'Reinforcement of Ag nanoparticle paste with nanowires for low temperature pressureless bonding', *Journal of Materials Science*.
- Pesina, Zbynek, Vít Vykoukal, Marián Palcut, and Jiří Sopoušek. 2014. 'Shear Strength of Copper Joints Prepared by Low Temperature Sintering of Silver Nanoparticles', *ELECTRONIC MATERIALS*, 10: 293-98.
- Petzow, G. 1999. *Metallographic Etching, 2nd Edition: Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography* (ASM International).

- Rupert, Wayne D. 1996. 'Copper-phosphorus alloys offer advantages in brazing copper', *Welding Journal*, 75.
- Samal, Prasan K., and Joseph W. Newkirk. 2015. *Powder Metallurgy* (ASM International).
- Schmitt, Wolfgang. 2010. 'New Silver Contact Pastes from high pressure sintering to low pressure sintering', *Heraeus GmbH*.
- Schwartz, Mel M. 1987. *Brazing* (ASM International).
- Siow, Kim S. 2014. 'Are Sintered Silver Joints Ready for Use as Interconnect Material in Microelectronic Packaging?', *ELECTRONIC MATERIALS*, 43.
- Wakuda, Daisuke, Keun-Soo Kim, and Katsuaki Suganuma. 2008. 'Room temperature sintering of Ag nanoparticles by drying solvent', *Scripta Materialia*, 59: 649–52.
- Wang, Shuai, Mingyu Li, Hongjun Jia, and Chunqing Wang. 2013. 'Rapid pressureless low-temperature sintering of Ag nanoparticles for high-power density electronic packaging', *Scripta Materialia*, 69: 789–92.
- Wolters, J. 1976. 'The Origins of Gold Brazing', *Gold Bulletin*, 10: 27–28.
- Yu, H., Y. Sun, S. P. Alpay, and M. Aindow. 2014. 'Microstructure effects in braze joints formed between Ag/W electrical contacts and Sn-coated Cu using Cu–Ag–P filler metal', *Material Science*.

