



HAL
open science

Limites d'utilisation des revêtements d'étain en connectique automobile

Mélanie Bordignon

► **To cite this version:**

Mélanie Bordignon. Limites d'utilisation des revêtements d'étain en connectique automobile. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP1667 . tel-00460544

HAL Id: tel-00460544

<https://pastel.hal.science/tel-00460544>

Submitted on 1 Mar 2010

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

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



ED n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité “ Sciences et génie des matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par
Mélanie BORDIGNON

le 1^{er} décembre 2009

**LIMITES D'UTILISATION DES REVETEMENTS D'ETAIN EN
CONNECTIQUE AUTOMOBILE**

Directeur de thèse : Yves BIENVENU

Jury

M. Jean Claude NIEPCE	Président
M. Sébastien CHEVALIER	Rapporteur
M. François ROBBE VALLOIRE	Rapporteur
Mme Florence LE STRAT	Examineur
M. Siegfried FOUVRY	Examineur
M. Philippe GENDRE	Examineur
M. Yves BIENVENU	Directeur de thèse

A mes parents, pour leur soutien inconditionnel

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la direction du groupe Renault ainsi que celle du Centre Des Matériaux, et l'ANRT (Association Nationale de la Recherche Technologique) pour m'avoir reçue en tant que doctorante, par le biais d'une convention CIFRE.

Je souhaite témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur Yves Bienvenu qui a encadré cette thèse et à Madame Florence Le-Strat, tutrice industrielle de ce travail. Je les remercie pour leurs conseils scientifiques et techniques, pour la grande liberté qu'ils ont su me laisser dans mon travail et bien sûr pour la relecture de ce manuscrit.

Je souhaite remercier tous les membres du jury, qui ont gentiment accepté de lire mon manuscrit et de l'évaluer, et plus particulièrement Mr Niepce et Mr Chevalier, pour qui j'éprouve un profond respect et qui ont jalonné des étapes importantes de ma scolarité (DEUG, diplôme d'ingénieur). Je remercie par ailleurs l'ensemble des membres du jury pour toutes leurs remarques constructives qui m'ont permis d'apporter des retouches finales à mon manuscrit.

J'adresse mes remerciements à Mr Bertrand Pierre de la société Griset pour m'avoir fait visiter son entreprise et fourni les substrats de cette étude. Je remercie également Mr Philippe Gendre, responsable R&D de PEM pour m'avoir accueillie dans son entreprise et m'avoir permis de réaliser les revêtements testés dans le cadre de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Cécile Plouzeau et Yann Munch pour leur aide précieuse, leur savoir-faire et leur expertise dans le domaine de la connectique et plus largement des matériaux.

Je souhaite remercier le groupe MPE du Centre des Matériaux et notamment Karine Vieillevigne, ainsi Jean Dominique Bartout respectivement pour l'observation de mes échantillons après mon départ du centre et pour l'instrumentation de mes tests en régime dynamique. Merci également à Christophe Colin pour son soutien.

Je remercie toutes les personnes au sein de Renault qui ont contribué à cette thèse par le biais de leur disponibilité et de leurs connaissances sur la préparation d'échantillons et l'observation en microscopie : Sonia Achard, Léa Awada, Delphine Pelegry.

Je remercie sincèrement le LTDS de l'école Centrale de Lyon pour m'avoir permis de réaliser des tests de fretting corrosion. Sans l'aide précieuse de Siegfried Fouvry, Le Quoc Cuong, Pawel Jedrzejczyk, et C. Rapijko, cela n'aurait pas été possible.

Je souhaite témoigner ma reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse au Centre Des Matériaux, et également envers ceux qui m'ont témoigné leur soutien le jour de ma soutenance : parmi eux je cite Gérard Brabant, Gérard Frot, Linh Thy, François Grillon, Maria Betbeder, Daniel Pachoutinsky, Joseph Valy, Georges Cassas, Odile Adam, Frank N-Guyen, Brigitte Raviart, Isabelle Olzenski, Sylvain Gailliege, et Nicole De Dave-Fabergue.

Je souhaite également remercier Aurélie Deraisme, Marion Chieux, Olivier Delhomme pour tous les moments de détente que nous avons pu partager au Centre ainsi qu'à l'extérieur, qui furent des moments précieux.

Enfin, j'adresse ma plus profonde reconnaissance à ma famille et notamment mes parents, qui m'ont soutenu tout au long de mes années d'études, ainsi qu'à Julien, mon compagnon, qui m'a beaucoup soutenue et secondée durant cette difficile période de rédaction.

Sommaire

Chapitre 1 : La connectique dans l'automobile.....	5
1.1- Le contexte de l'étude.....	7
1.2- Le connecteur automobile.....	8
1.3- Le fonctionnement dans les conditions automobiles.....	9
1.3.1- Environnement automobile.....	9
1.3.2- Conditions vues par le point de contact dans un connecteur.....	12
1.4- Le contact électrique.....	14
1.4.1- Cas de la connectique automobile : le contact d'un point de vue macroscopique.....	14
1.4.2- Géométrie de contact et aire de contact.....	15
1.4.3- Le contact d'un point de vue microscopique.....	16
1.4.3.1- La théorie de Hertz.....	18
1.4.3.2- La résistance de contact d'un point de vue microscopique.....	19
1.4.3.3- La microcoupure.....	20
1.4.3.4- La mesure de la résistance de contact	20
1.4.3.5- Rôle de la force de contact.....	21
1.4.4- La dégradation mécanique et physique des contacts électriques.....	22
1.4.4.1- Le frottement.....	22
1.4.4.2- L'usure.....	22
1.5- Les matériaux du contact électrique.....	23
1.5.1- Les substrats.....	23
1.5.2- Les revêtements.....	24
1.5.2.1- Les différents matériaux pour revêtement.....	24
1.5.2.2- Les revêtements utilisés actuellement.....	25
1.5.2.3- Les techniques de revêtement.....	26
Bibliographie du chapitre 1.....	30
Chapitre 2 : Comportement des matériaux de connectique en environnement automobile.....	33
2.1- L'interdiffusion en température environnementale.....	35
2.1.1- Propriétés et structure de l'étain et du cuivre.....	35
2.1.1.1- Le cuivre.....	35
2.1.1.2- L'étain.....	35
2.1.2- Le phénomène d'interdiffusion.....	36
2.1.3- Formation et croissance des intermétalliques.....	37
2.1.3.1- Conditions de formation des intermétalliques.....	37
2.1.3.2- L'effet Kirkendall.....	39
2.1.3.3- Propriétés des intermétalliques.....	41
2.2- L'oxydation de surface.....	42
2.2.1- L'oxydation du cuivre.....	42

2.2.2- L'oxydation de l'étain.....	43
2.3- Comportement à l'effet Joule.....	44
2.3.1- Principe de l'effet Joule.....	44
2.3.2 - Conséquences sur le comportement des contacts électriques.....	44
2.4- Le fretting-corrosion.....	46
2.4.1- Définition – Les régimes de fretting-corrosion.....	46
2.4.2- Compréhension des différentes étapes du fretting en connectique.....	48
2.4.2.1- Les étapes de dégradations par fretting-corrosion.....	48
2.4.2.2- La modélisation du fretting-corrosion.....	50
2.4.3- Comportement des revêtements d'étain au fretting-corrosion.....	56
2.4.3.1- Influence de la géométrie.....	56
2.4.3.2- Influence de l'amplitude de déplacement.....	56
2.4.3.3- Influence de la fréquence.....	57
2.4.3.4- Influence de l'épaisseur de revêtement.....	57
2.4.3.5- Influence de la température.....	58
2.4.3.6- Influence de l'humidité.....	60
2.4.3.7- Influence de la force normale.....	61
Bibliographie du chapitre 2	63
Chapitre 3 : Les contacts électriques en régime statique.	
Viellissement des matériaux en température.....	67
3.1 – Matériaux de l'étude.....	69
3.1.1- Alliages cuivreux utilisés comme substrats.....	69
3.1.2- Revêtements.....	70
3.1.2.1- Principe de revêtement électrolytique.....	70
3.1.2.2- Méthodes de caractérisation des matériaux.....	75
3.2- Protocole de vieillissement et méthodes de caractérisation des matériaux.....	82
3.2.1- Protocole de vieillissement thermique.....	82
3.2.2- Préparation et moyens de caractérisation.....	82
3.2.2.1- Préparation pour observation en coupe.....	83
3.2.2.2- La microscopie électronique à balayage.....	84
3.2.2.3- La microsonde de Castaing.....	85
3.2.2.4- La diffraction par rayons X.....	86
3.3- Résultats des essais de vieillissement thermique.....	87
3.3.1- Mesure des épaisseurs des couches d'intermétalliques.....	87
3.3.2- Comparaison des cinétiques de croissance.....	88
3.3.2.1- Influence de la nature de l'étain.....	88
3.3.2.2- Influence de la nature du substrat.....	99
3.3.2.3- Influence de la sous-couche de nickel.....	110
3.3.3- Comparaison des résultats avec la littérature.....	114
Bibliographie du chapitre 3.....	120

Chapitre 4 : Les contacts en régime dynamique.	
Effet Joule et fretting-corrosion.....	125
4.1- introduction aux contacts en régime dynamique.....	127
4.2- Protocole de préparation des échantillons.....	127
4.3- L'effet Joule dans les contacts.....	128
4.3.1- Principe des essais.....	129
4.3.1.1- <i>Influence de la force normale appliquée.....</i>	<i>129</i>
4.3.1.2- <i>Influence de l'état de vieillissement des matériaux.....</i>	<i>130</i>
4.3.2- Résultats des essais.....	131
4.3.2.1- <i>Influence de la force de contact.....</i>	<i>131</i>
4.3.2.2- <i>Influence de l'état de vieillissement du revêtement.....</i>	<i>132</i>
4.3.2.3- <i>Contribution de l'effet Joule à l'échauffement des contacts.....</i>	<i>134</i>
4.4- Les vibrations dans les contacts.....	134
4.4.1- Principe des essais.....	134
4.4.2- Résultats des essais	136
4.4.2.1- <i>Détermination de la transition glissement partiel/glissement total.....</i>	<i>136</i>
4.4.2.2- <i>Durée de vie des contacts, influence de la nature du matériau.....</i>	<i>144</i>
4.4.2.3- <i>Durée de vie des contacts, influence de la température d'essai.....</i>	<i>147</i>
4.4.2.4- <i>Modélisation de la durée de vie des contacts.....</i>	<i>149</i>
4.4.2.5- <i>Compréhension des mécanismes de défaillance.....</i>	<i>151</i>
4.4.2.6- <i>Représentation des mécanismes de défaillance.....</i>	<i>166</i>
4.4.3 – Comparaison des résultats avec la littérature existante.....	169
Bibliographie du chapitre 4.....	176
Chapitre 5 : Discussion.....	179
5.1 – Résultats de vieillissement thermique.....	181
5.2 – Résultats d'échauffement par effet Joule.....	183
5.3- Résultats de fretting-corrosion.....	184
5.4- Perspectives.....	186
5.4.1- Proposition de tests supplémentaires.....	186
5.4.2- Proposition d'alternatives à l'étain et à la dorure.....	187
Bibliographie du chapitre 5.....	189
Conclusion générale.....	191
Liste des figures et tableaux.....	197

CHAPITRE 1 :

La connectique dans l'automobile

Dans ce chapitre, on introduira le contexte de cette thèse, qui s'inscrit dans une problématique de fiabilisation des connecteurs automobile et de compréhension des mécanismes de dégradation des contacts.

La connectique y est plus particulièrement définie du point de vue du système clip/languette, qui fait l'objet de cette étude. Les conditions vues par le point de contact en environnement automobile sont détaillées, en fonction de l'emplacement du connecteur (habitacle, sous capot moteur etc...). Le cahier des charges cite les contraintes environnementales et vibratoires subies en connectique et rappelle les principaux modes de défaillance connus à ce jour.

Pour mieux comprendre ces modes de défaillance, le contact électrique est décrit d'un point de vue microscopique, il s'agit de la théorie de Hertz.

L'état de l'art des matériaux de contact électrique est ensuite détaillé, avec toutes les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des substrats, revêtements et-sous-couches.

1.1- Le contexte de l'étude

L'automobile est actuellement en pleine révolution électronique. En effet, les véhicules actuels ne se contentent plus uniquement de rouler : ils communiquent, assistent le conducteur par des fonctions de sécurité, de confort et d'aide à la conduite. De ce fait, on assiste à une croissance du nombre de connecteurs et à une augmentation de la longueur totale de câblage dans les véhicules (5 km environ ! [1.1]). La complexité est également accrue et localiser une panne électrique devient de plus en plus ardu : on utilise donc des systèmes de diagnostic afin d'identifier au mieux l'origine des problèmes. L'électronique représente actuellement plus de 25% du prix d'un véhicule et la tendance est à l'augmentation : on considère que la part des composants électriques et électroniques va croître de 75% d'ici 2015 pour atteindre 35% du prix d'un véhicule. [1.1]. Le marché mondial des connecteurs connaît un accroissement d'environ 10% chaque année : en effet, les fonctions de sécurité et d'agrément sont plus nombreuses sur les nouveaux modèles : ABS, airbags, système de contrôle de trajectoire (ESP, pour electronic stability program), contrôle adaptatif de vitesse (ACC, pour adaptative cruise control), systèmes de navigation, etc...

Actuellement, plus de 30% des pannes automobiles sont dues à un problème électrique [1.2]. Ces pannes peuvent être dues à un circuit intégré ou encore à un moteur électrique défaillant. Mais dans la moitié des cas, le problème a pour origine un câble ou un connecteur. Au total, 15% des pannes sur un véhicule sont la conséquence d'un problème de contact électrique. Le problème de la fiabilité mérite donc d'être considéré.

Les connecticiens font face à des problèmes importants : les connecteurs sont soumis à la réduction des coûts, et à des directives environnementales : ainsi une directive RoHS (**R**estriction of the use of certain **H**azardous **S**ubstances in electrical and electronic equipment) interdit l'usage de revêtements au plomb depuis le 1^{er} juillet 2006. Les contacts électriques (fig. 1.1) travaillent dans des environnements de plus en plus agressifs. De plus, la tendance actuelle est à la miniaturisation, du fait de l'augmentation du nombre de fonctions électroniques sur les véhicules.

On l'aura compris, le but est de fiabiliser les connecteurs, d'en limiter le nombre, et de limiter le coût des matériaux utilisés. La diminution du nombre de connecteurs est rendue possible par le multiplexage. Ce procédé permet de faire passer plusieurs signaux sur un même support de transmission, en utilisant des fréquences différentes pour chaque signal. On a ainsi un câblage intelligent, et un nombre de points de contact moins important, d'où une fiabilité accrue. On a également un poids moins important consacré à la connectique dans le véhicule, qui va dans le sens de l'effort d'allègement, permettant une consommation de carburant moins importante.

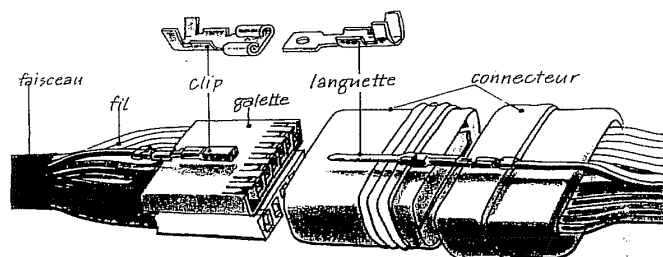


Figure 1.1 : Connecteur automobile

L'objet de cette thèse est la compréhension des mécanismes de défaillance des connecteurs, la fiabilisation des contacts électriques, l'augmentation de leur durée de vie et la diminution des microcoupures, qui sont à l'origine de pannes électriques. Les pertes ohmiques responsables de ces microcoupures apparaissent à chaque point de contact mécanique entre deux pièces. Concernant les connecteurs, ces pertes se situent en deux endroits (fig. 1.2):

- au niveau du sertissage (contact câble/élément de contact)
- au niveau du contact entre la partie mâle et la partie femelle (contact clip/languette)

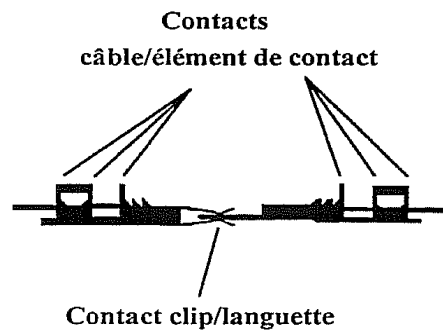


Figure 1.2 : Les différents points de contact

Cette thèse consiste en une étude du contact électrique et mécanique entre les parties mâle et femelle (il s'agit du point de contact en place suite à l'insertion mâle/femelle). Le contact au niveau du sertissage a déjà fait l'objet d'une autre thèse récemment (Gabrielle Rosazza Prin, 2003 [1.3]).

L'originalité de l'étude présentée ici est qu'elle intègre le vieillissement des matériaux dans l'étude du comportement en régime statique et dynamique, contrairement aux travaux précédents qui se contentent de comparer différents matériaux entre eux. Cette thèse est le fruit d'un travail conjoint du Centre Des Matériaux de l'école de Mines de Paris et du technocentre Renault, par le biais d'une convention CIFRE.

1.2- Le connecteur automobile

Les connecteurs transmettent soit des informations (signal), soit du courant pour alimenter différents organes automobile. Le connecteur est constitué d'une pièce polymère permettant l'assemblage d'un ou de plusieurs couples métalliques mâle/femelle entre eux. Actuellement, la multiplication des calculateurs provoque l'augmentation du nombre de voies dans les connecteurs. La force d'insertion du connecteur est ainsi limitée par le nombre de voies, pour l'impératif de montage en usine : plus un connecteur possède de contacts électriques internes, moins la force de contact par connecteur sera importante : mais ceci implique l'absence de relaxation du matériau constitutif de la partie femelle, car pour assurer le passage du courant, la pression de contact doit être suffisante et ne pas se dégrader au cours du temps. Les contacts métalliques sont montés individuellement, et peuvent être isolés dans un compartiment par un boîtier étanche. Les parties mâle et femelle sont reliées aux câbles par le biais d'un sertissage, dans la majorité des cas.

On rencontre différentes géométries de contact, qui dépendent des besoins du client en termes de relaxation des matériaux, force d'insertion, sollicitations électriques, tenue au fretting-corrosion.

1.3- Le fonctionnement dans les conditions automobiles

1.3.1- Environnement automobile

En milieu automobile, les contacts électriques peuvent être soumis à un environnement sévère [1.4] :

- **La température.** La connexion peut être soumise à des conditions hivernales, hors fonctionnement (jusqu'à -35°C), des conditions ambiantes (25°C), des conditions de fonctionnement plus ou moins loin du moteur (de 85 à 125°C, voire 150°C). D'une manière générale, la connexion subit des cyclages thermiques, variant entre la température de l'environnement à l'arrêt, la période de chauffe, la température de fonctionnement et de refroidissement après utilisation.
- **Les gaz corrosifs.** Outre le dioxygène de l'air, les connecteurs peuvent être soumis à des gaz comme SO₂, NO₂, Cl₂, H₂S, dont la présence est notamment liée à l'échappement du véhicule.
- **L'humidité.** H₂O. La corrosion est plus importante quand les matériaux sont soumis à l'humidité, du fait de l'environnement de conduite ou du climat du pays d'utilisation du véhicule. L'humidité peut également jouer un rôle inverse, à savoir de lubrification dans le cas de micro mouvements, améliorant ainsi le comportement en vibration.
- **Les sollicitations mécaniques.** Ce sont principalement des vibrations, qui peuvent être induites par le moteur, la boîte de vitesse, la transmission, ou encore les suspensions. Ces sollicitations induisent des micro-déplacements au niveau du point de contact.

Les vibrations peuvent provoquer 3 sortes de déplacement au point de contact :

- Glissement (translation)
- Basculement si une partie du contact se déplace dans un mouvement similaire à celui d'un berceau
- Rotation provoquée par un contact qui tourne.

Les deux derniers types de mouvements sont plus néfastes que celui qui provoque un simple glissement (qui a un effet d'auto nettoyage et d'évacuation des débris oxydés).

Les mouvements relatifs peuvent avoir différentes origines :

- Une faible raideur du système ou l'existence de jeux
- Des dilatations thermiques différentielles
- Les vibrations des supports
- Les mouvements des fils
- La relaxation des matériaux, abaissant la force de contact et facilitant les mouvements.

En plus des sollicitations environnementales et mécaniques, les systèmes clip/languette sont également soumis à des contraintes provenant de leur élaboration, ainsi que des contraintes dues au passage du courant. Les différentes sollicitations sur des contacts électriques sont récapitulées dans le schéma suivant [1.5], (fig. 1.3) :

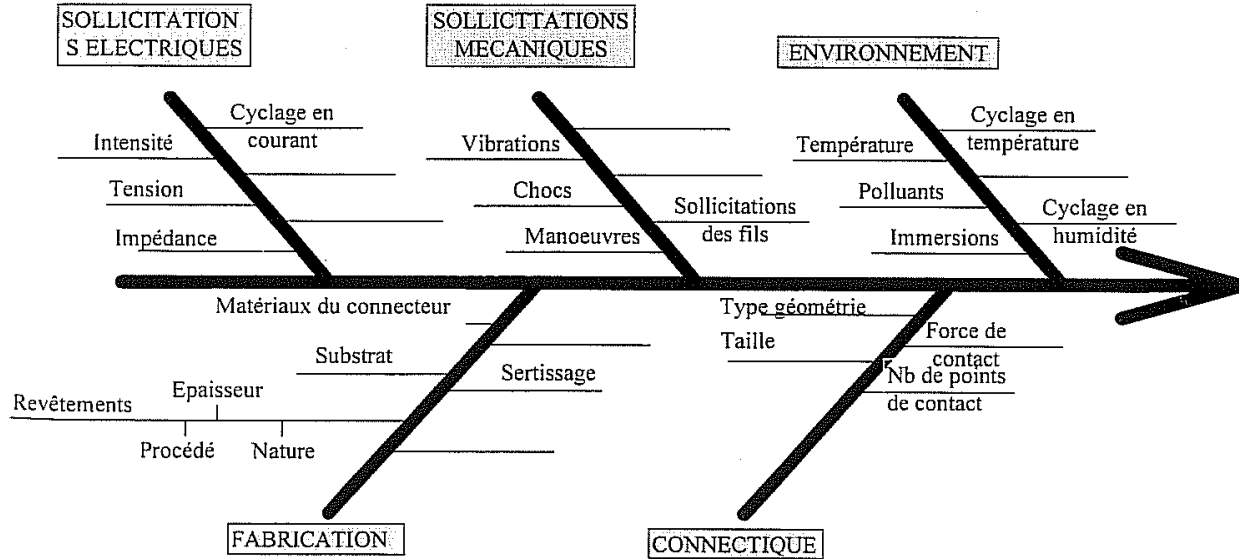


Figure 1.3 : Paramètres influant le comportement des contacts électriques [1.6]

Les principales causes de défaillance observées sur des connecteurs en fonctionnement sont répertoriées dans le tableau suivant :

Mode de défaillance	Paramètres influents
Fretting-corrosion	Etat de surface, nature, épaisseur et dureté du revêtement Force de contact, géométrie du contact Vibrations, coefficient de frottement Atmosphère, température Présence ou non de lubrifiant
Pollution	Atmosphère et température Vibrations et chocs Présence ou non de lubrifiant
Usure	Etat de surface, nature, épaisseur et dureté du revêtement Force de contact, géométrie du contact Vibrations, coefficient de frottement Présence ou non de lubrifiant
Vieillessement	Nature et épaisseur du revêtement Nature du substrat et de la sous-couche Température
Relaxation	Température Nature du substrat Duretés relatives des revêtements Force de contact, géométrie du contact Contrainte de mise en forme

Tableau 1.1 : Causes de défaillance des systèmes clip-languette [1.6]

Notons que le seul paramètre qui différencie l'usure du fretting est le facteur atmosphérique : le fretting-corrosion est un mode de défaillance faisant intervenir à la fois un frottement générant de l'usure (aspect tribologique) et une dégradation de la surface par exposition à l'oxygène de l'air (oxydation ou passivation des métaux employés).

Dans le cadre de cette thèse, les modes de défaillance abordés parmi ceux indiqués dans le tableau 1.1 seront le vieillissement, ainsi que le fretting-corrosion. L'autre mode de défaillance majeur est la relaxation du substrat utilisé, entraînant une diminution de la force de contact : quand celle-ci n'est plus suffisante, on observe alors des coupures électriques. Ce mode de défaillance est surtout lié aux caractéristiques mécaniques de l'alliage cuivreux utilisé, ainsi qu'à la géométrie du contact. Ce n'est pas une problématique de traitement de surface et de vieillissement, ce mode de défaillance ne sera donc pas abordé dans cette thèse.

Le vieillissement et le fretting-corrosion correspondent aux problèmes rencontrés actuellement sur les contacts étamés. En effet, ce type de revêtement est utilisé pour ses qualités en conductibilité et son coût peu élevé. Pour des raisons environnementales, l'étain pur est aujourd'hui utilisé en remplacement de l'étain plomb. Celui-ci présentait un comportement au fretting-corrosion plus performant que l'étain seul, le plomb ayant de bonnes propriétés tribologiques (il agissait comme un lubrifiant solide).

Actuellement, l'utilisation des contacts se fait dans une gamme de température de plus en plus étendue. On trouve certains contacts dans l'habitacle, mais d'autres, situés sous le capot moteur peuvent avoir à subir des montées en température jusqu'à 150°C, ainsi que des conditions hivernales jusqu'à -40°C. L'objectif est donc de savoir dans quelle gamme de température l'étain peut être utilisé sans qu'il y ait apparition de problèmes électriques. Dans son cahier des charges (tab. 1.2), Renault précise des classes de température relatives au placement des contacts dans le véhicule :

Classe de température	Température d'environnement	Température d'essai
1	-40°C à +85°C	100°C
2	-40°C à +100°C	125°C
3	-40°C à +125°C	150°C
4	-40°C à +155°C	175°C

Tableau 1.2 : Classes de température des contacts électrique dans un véhicule [1.7]

La classe 1 correspond à une application en habitacle, et par conséquent, les conditions d'utilisation sont peu sévères. La classe 2 correspond à une application sur le groupe moto propulseur : les conditions de température et d'atmosphère sont plus sévères, et les vibrations au niveau du contact plus intenses. Les classes 3 et 4 correspondent à des utilisations spécifiques définies dans le cahier des charges.

La tendance actuelle consiste à tester les pièces pour des températures allant jusqu'à 150 voire 175°C pour les contacts placés près du moteur .

Pour pallier les problèmes causés par un environnement trop agressif, les contacts électriques sont souvent entourés d'un boîtier d'étanchéité. Cette pièce polymère a pour vocation de protéger le contact de la pollution atmosphérique (poussières, boues, particules...), mais ne peut être considéré comme complètement étanche, notamment à l'humidité relative (il ne faut pas comprendre humidité comme une entrée d'eau, mais plutôt comme une atmosphère humide).

Dans de nombreux cas, l'étamage constitue un revêtement insuffisant, du fait de son oxydabilité : la dorure est alors une alternative sûre et efficace. Mais elle ne peut pas être utilisée partout pour des raisons de coût, d'autant qu'on assiste à une flambée des prix des matières premières. En conséquence, il est indispensable d'étudier les situations dans lesquelles l'étain peut être utilisé sans risque, et de proposer de nouvelles solutions alternatives à la dorure dans le cas où un étamage des contacts se révèle insuffisant.

1.3.2- Conditions vues par le point de contact dans un connecteur

Yu-Zhi Lam et col. [1.8] ont mesuré différents paramètres au plus près des connecteurs afin de déterminer quelles sont réellement les conditions « vues » par la connexion en fonctionnement. Les paramètres testés sont la température, l'humidité et la pression atmosphérique, avec des systèmes clip-langouette utilisés avec un boîtier d'étanchéité. Les câbles sortant du boîtier peuvent être gainés ou non. Concernant la température, les montages sont soumis à des chocs thermiques : 4 rampes de montée et de descente en température de 0 à 80°C sont pratiquées sur des durées de 3h avec une rampe de montée brutale. Des thermocouples sont placés à l'intérieur et à l'extérieur du boîtier.

Les résultats indiquent que la température interne suit la température externe avec un retard chiffré entre 4,6 et 5 min. Lors de la rampe de chauffe, la différence entre intérieur et extérieur varie entre 16,8 et 18,2°C. Lorsque le palier de température est atteint, le connecteur atteint également la température maximale même s'il lui faut un délai certain (fig. 1.4).

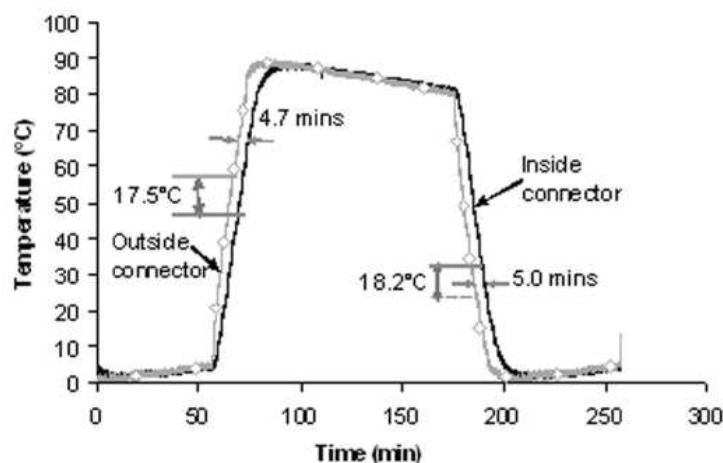


Figure 1.4 : Profil de température en extérieur et à l'intérieur du boîtier. Les câbles sont ici gainés, mais les résultats sont similaires sans gaine.

Grâce à ce délai, Lam montre que pour des changements brutaux de température, on observe un amortissement de ces amplitudes dans le boîtier de la connexion. Pour des pics de température très brefs (température de pointe), on conserve une température stable à l'intérieur du boîtier et les changements brutaux ne sont donc pas « vus » par le point de contact.

Concernant l'humidité, une chambre climatique est utilisée : l'humidité mesurée est relative car une rampe de température est imposée (de 15 à 90°C).

Les graphiques montrent que lorsque l'humidité externe varie, l'humidité interne reste constante lorsque la température est maintenue constante. Ceci veut dire que pour que l'environnement interne change, il faut que la température, et donc la pression d'air, varient (fig. 1.5).

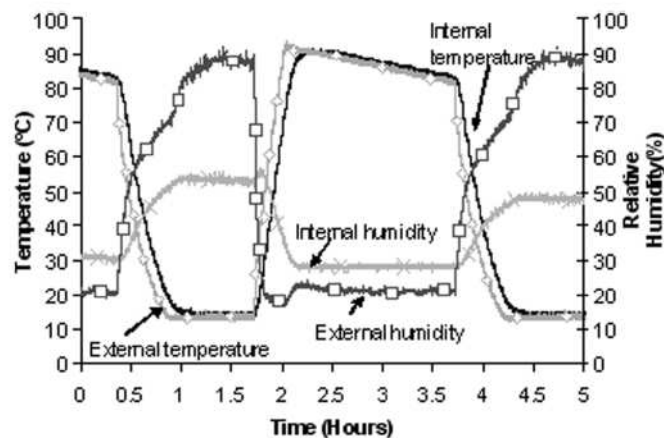


Figure 1.5 : Humidité relative dans et hors du boîtier avec câbles gainés, pour un profil de température non constant

Remarque : l'humidité absolue dans le boîtier est plus importante quand les câbles ne sont pas gainés.

Ces mesures d'humidité montrent clairement que l'échange d'air est possible quand la température et à fortiori la pression changent. Le gainage des câbles diminue cet échange mais ne l'empêche pas.

Des changements de pression sont observés lors des changements brutaux de température. Ce phénomène est moins marqué lorsque les câbles ne sont pas gainés, car il y a des échanges avec l'extérieur (fig. 1.6). Le changement de pression peut en revanche être suffisant pour générer des phénomènes comme celui du fretting : les câbles traversant le boîtier peuvent se comporter comme des pistons, bougeant au gré des changements de pression. En conséquence, on peut penser qu'il est préférable de ne pas étanchéifier complètement le boîtier.

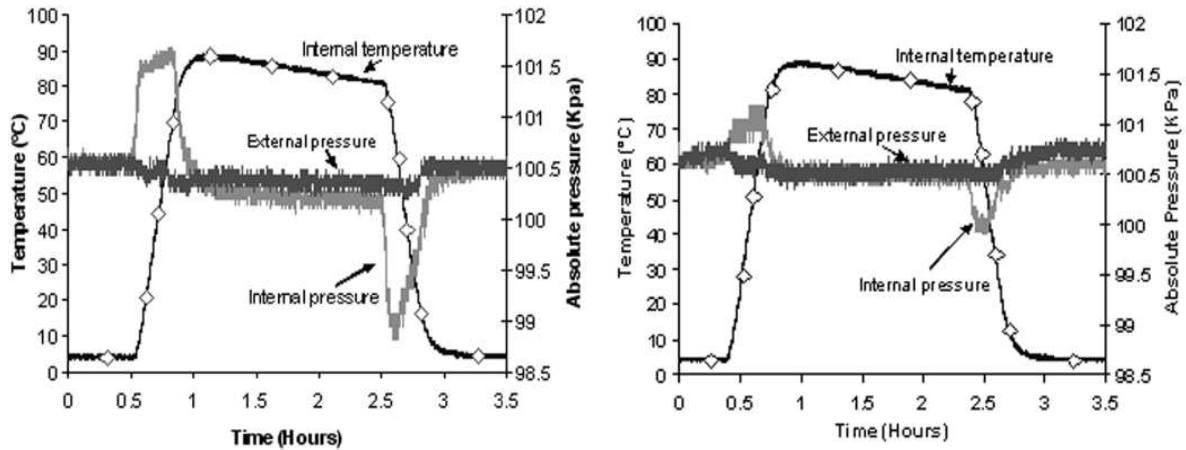


Figure 1.6 : Pression absolue mesurée lors d'un changement de température à l'intérieur et à l'extérieur du boîtier. A gauche, avec des câbles gainés et à droite avec des câbles non gainés.

1.4- Le contact électrique

1.4.1- Cas de la connectique automobile : le contact d'un point de vue macroscopique

Dans un connecteur électrique, il existe plusieurs points de contact : d'une part le raccordement entre le câble et l'élément de contact et d'autre part, le contact clip-langue (Fig. 1.7).

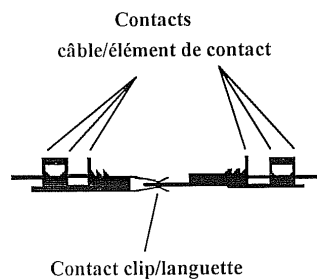


Figure 1.7: Contact clip-langue [1.9]

Le contact câble/élément de contact se fait principalement par le biais de sertissage. Le procédé nécessite le dénudage préalable du câble. Un poinçon vient ensuite refermer les ailes de l'élément de contact autour du câble à l'aide d'une presse (Fig. 1.8).

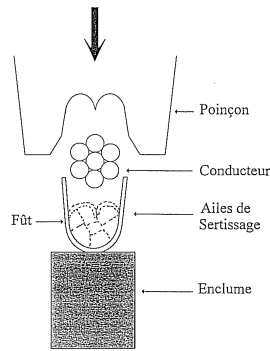


Figure 1.8: Principe du sertissage [1.9]

Une autre méthode est dite « autodénudante ». Un système de lame dénude le câble pour réaliser le contact (Fig. 1.9). Cette méthode est moins utilisée.

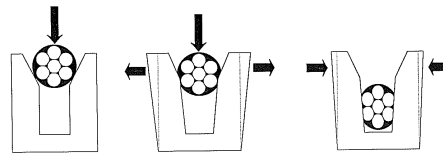


Figure 1.9 : Réalisation d'un déplacement d'isolant [1.9]

Dans les deux cas, la partie métallique du câble fait contact avec la partie métallique de l'élément de connexion.

Le deuxième point de contact s'établit lors de l'insertion de la languette (partie mâle) dans le clip (partie femelle). L'effort d'insertion doit être suffisant pour maintenir un contact physique entre le clip et la languette mais ne doit pas être trop élevé pour éviter une détérioration du revêtement au cours de l'insertion.

Lors du passage du courant, une différence de potentiel apparaît à chaque interface traversée. Il s'établit ainsi une résistance de contact. Plus le nombre de contacts est important, plus les pertes ohmiques sont conséquentes. Au cours de cette thèse nous nous intéresserons aux pertes ohmiques lors du passage du courant dans le système clip/languette uniquement.

1.4.2- Géométrie de contact et aire de contact [1.9]

Un contact résulte de l'interaction de deux corps pressés l'un contre l'autre.

L'aire de contact apparente dépend essentiellement de la géométrie des connecteurs. La géométrie est conditionnée par le type de matériau utilisé, la mise en forme, et par la force normale souhaitée.

Concernant les essais sur éprouvette, plusieurs types sont possibles :

On trouve ainsi des contacts d'un plan avec :

- une sphère
- une pointe
- un plan
- un tranchant
- un galbe (fig. 1.10)

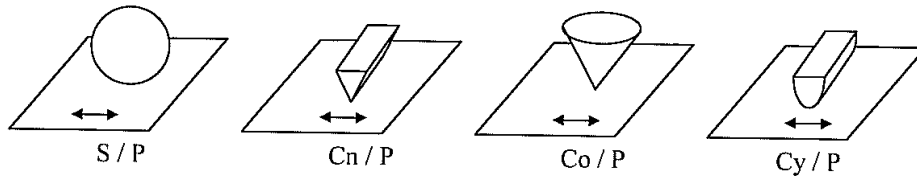


Figure 1.10 : Géométries de contact rencontrées [1.10]

On trouve également la méthode des cylindres croisés (fig. 1.11):

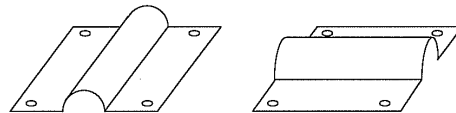


Figure 1.11 : Epreuve barreux croisés à 90° [1.10]

1.4.3- Le contact d'un point de vue microscopique

Pour considérer un contact mécanique, il est nécessaire de rappeler la notion même de surface : une surface est caractérisée par sa rugosité et sa structure physico chimique. La rugosité dépend surtout de la nature de la surface et du procédé mis en œuvre pour l'obtenir. Quant à la structure physico chimique, elle dépend de la nature du matériau utilisé en surface, et notamment de sa sensibilité à la corrosion et à l'encrassement.

La surface métallique est généralement caractérisée par 4 zones, sur quelques centaines de micromètres (Fig. 1.12) [1.11].

- I- une fine couche adsorbée (organique) 1 nm
- II- une couche « amorphe » de l'ordre de 0.1 à 5 μm
- III- Une couche écrouie (10 à 20 μm)
- IV- Une couche en cours d'écrouissage (50 à 500 μm) sollicitée en contraintes

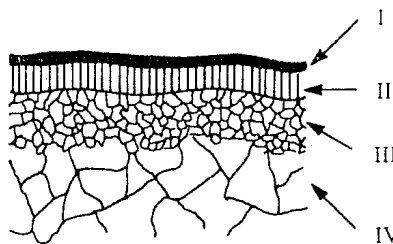


Figure 1.12 : Surface métallique [1.11]

L'utilisation d'un revêtement sur l'alliage cuivreux modifie la configuration présentée en fig. 1.12, notamment la notion d'écroûissage en proche surface, mais on retrouve néanmoins la couche organique adsorbée en premier lieu.

Le phénomène du passage du courant au point de contact est très complexe : il dépend de la nature des matériaux, de la topologie des surfaces, de l'état physico chimique à l'interface.

Dans la théorie de Hertz, un modèle constitué de surfaces lisses est décrit. Pourtant, dans la réalité, les surfaces possèdent une rugosité non négligeable : si à l'œil nu, les deux surfaces semblent constituer une interface ininterrompue, seuls des spots d'une aire limitée assurent le contact entre les deux objets.

Il faut donc distinguer 3 types d'aires de contact :

- l'aire apparente
- l'aire de contact mécanique
- l'aire de contact électrique

L'aire de contact apparente est constituée par l'ensemble de la matière en contact. Chaque partie comporte une certaine rugosité, et en conséquence, le contact mécanique réel ne peut s'établir qu'aux endroits où la pression de contact locale est suffisante. Il arrive que ces zones de contact soient constituées en partie de matière peu ou pas conductrice (un oxyde par exemple), et par conséquent, l'aire de contact électrique est souvent plus réduite que l'aire de contact mécanique (fig. 1.13)

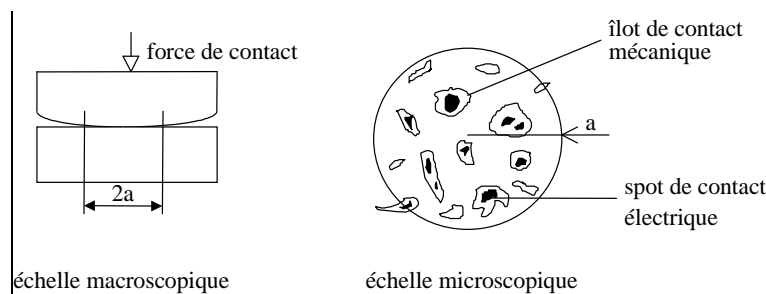


Figure 1.13 : Aire de contact électrique réelle [1.3]

Pour lutter contre la réduction de l'aire de contact, on peut agir sur différents paramètres :

- Le revêtement appliqué et sa rugosité/son état de surface
- La force de contact
- La faible oxydabilité du matériau utilisé
- Les courbures des surfaces des points de contact

1.4.3.1- La théorie de Hertz [1.3]

Le modèle le plus simple pour évaluer l'aire de contact consiste à étudier le cas de deux conducteurs sphériques en contact élastique, sous l'action d'une force F . Les sphères sont définies par leurs rayons R_1 et R_2 , leurs modules d'Young E_1 et E_2 , et leurs coefficients de Poisson ν_1 et ν_2 . L'aire de contact est un disque de rayon a . On prend pour R et E les valeurs données par :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{E} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (1)$$

Le calcul donne :

$$a = \left(\frac{3FR}{4E} \right)^{1/3} \quad (2)$$

La pression à une distance r du centre du disque est donnée par la relation :

$$p(r) = \frac{3F}{2\pi a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad (3)$$

La pression moyenne de contact p_m vaut :

$$p_m = \frac{F}{\pi a^2} = \frac{2}{3} \left(\frac{6}{\pi^3} \frac{FE^2}{R^2} \right)^{1/3} \quad (4)$$

Ce modèle de contact suppose toutefois que les matériaux se déforment de façon purement élastique. Ceci est vérifié tant que la pression p_m reste inférieure à la limite élastique en compression Y , caractéristique du matériau le plus mou. Dans le cas contraire, une partie de la déformation de la sphère est irréversible : le mode de déformation est alors élastoplastique. Johnson a calculé la force exacte F_Y à partir de laquelle le régime de déformation devient élastoplastique (à partir du critère de Von Mises) :

$$F_Y = 21 \frac{R^2 Y^3}{E^2} \quad (5)$$

A partir d'une valeur limite de p_m , le matériau accommode entièrement la contrainte, de façon irréversible : la déformation est purement plastique). Ceci est obtenu pour $\rho_m > H_B \sim 3Y$, où H_B est la dureté Brinell du matériau (fig. 1.14).

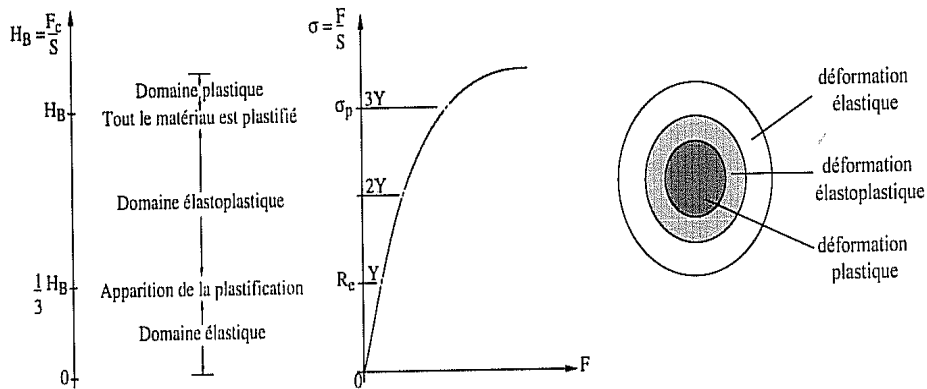


Figure 1.14 : Représentation de l'aire contact apparente sous forte charge [1.3]

1.4.3.2- La résistance de contact d'un point de vue microscopique

- En absence d'oxyde

Comme nous l'avons évoqué, le passage du courant se fait non pas par l'aire de contact apparente, mais par la partie conductrice de l'aire cumulée des spots de contact : cette aire est constituée de « spots de contact électrique ». En ces points, il y a constriction des lignes de courant (fig. 1.15).

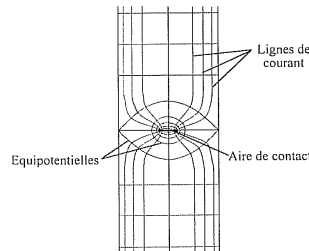


Figure 1.15 : Représentation de la constriction au niveau du point de contact [1.12]

Soit $\Sigma = \pi a^2$ l'aire du passage conducteur. Alors, la résistance de constriction peut s'exprimer de la façon suivante, selon la formule classique de Holm :

$$R_C = \frac{\rho}{2a} \approx 0,886 \frac{\rho}{\sqrt{\Sigma}} \quad (6)$$

- En présence d'un film d'oxyde [1.3]

Examinons le cas où un film d'oxyde sépare les deux éléments du contact. Les propriétés électriques du film sont généralement assez complexes, et dépendent évidemment de la nature des éléments présents sur les surfaces en contact et à l'interface. Il

est intéressant de rendre compte de ces propriétés en définissant une résistivité de surface λ . Soit Σ la surface du spot conducteur.

La résistance de contact est la somme de la résistance de constriction R_{spot} et de la résistance du film. Nous ferons l'approximation que le courant passe uniformément dans le spot conducteur, ce qui n'est pas exact en toute rigueur. La résistance de contact s'écrit dans ce cas :

$$R_C \approx R_{spot} + \frac{\lambda}{\Sigma} \quad (7)$$

Dans le cas où une couche d'épaisseur e et de résistivité ρ_C se trouve entre les éléments de contact, constitués du même matériau de résistivité ρ , la résistance de contact s'exprime sous la forme :

$$R_C = \frac{\rho}{2a} + \rho_C \frac{e}{\pi \cdot a^2} \quad (8)$$

Cette formule est également valable quand il n'y a pas de couche intermédiaire; il suffit de prendre $e = 0$. L'expression est basée sur l'hypothèse selon laquelle la résistance apportée par la présence d'une couche provient simplement de la conduction à travers cette couche de résistivité ρ_C .

1.4.3.3- La microcoupure

A partir du moment où la connectique est utilisée largement pour la transmission de signaux, l'état électrique du contact ne peut pas se caractériser seulement à travers la simple notion de résistance de contact. Cette notion se réfère à une variation lente et continue des propriétés électriques. Dans la réalité, le contact peut ne pas être purement résistif. D'autant que les micromouvements peuvent faire varier rapidement les zones en contact et provoquer de brusques variations de la différence de potentiel. Pour cette raison, en plus de l'augmentation de R_C , il faut prendre en compte aussi la notion de microcoupure.

Une microcoupure se définit comme une augmentation de tension importante aux bornes du contact pendant un bref laps de temps. Dans le domaine de l'automobile, il s'agit typiquement d'une différence de potentiel correspondant à une R_C supérieure à 7 Ohm, pendant une durée supérieure à 1 μ s. Pour les secteurs de l'aéronautique, des télécommunications et de la défense, le temps caractéristique est plutôt de l'ordre de 10 ns. Certains auteurs ont essayé de prévoir l'apparition de ces microcoupures. Abbott relie empiriquement l'apparition des premières microcoupures à l'augmentation de la résistance de contact. Il donne le critère $\Delta R_C / R_C = 3$ comme limite d'utilisation d'un contact avant l'apparition de microcoupures [1.13].

1.4.3.4- La mesure de la résistance de contact

La résistance de contact est obtenue en mesurant la différence de potentiel aux bornes du contact, à courant imposé. La tension peut aussi permettre d'enregistrer les microcoupures du circuit, ce qui est très intéressant, en particulier pour étudier la connectique embarquée.

La technique généralement utilisée est la méthode dite « à quatre fils » (Fig. 1.16). Les fils les plus éloignés sont utilisés pour amener le courant, et les deux autres fils servent à mesurer la tension et doivent être placés le plus près possible du point de contact. La résistance électrique de la portion de circuit comprise entre les deux fils de prise de tension est obtenue en divisant la différence de potentiel mesurée par la valeur du courant. Cette méthode permet de s'affranchir de la résistance des fils de mesure. Le courant de mesure est choisi en fonction de l'application et du dispositif testé. Dans le cadre de cette thèse il s'agit principalement de contacts électriques bas niveau (10 à 100 mA).

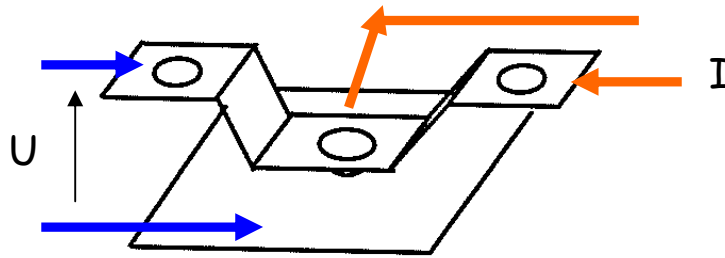


Figure 1.16 : Principe de mesure de résistance à 4 fils sur un contact sphère plan [1.10]

On a vu précédemment que la mesure de résistance ne permet pas d'identifier la détection de microcoupure. C. Le Gall a mis en place un système électronique permettant la détection et le comptage du nombre de microcoupures au cours des cycles de fretting. Son montage permet de détecter des tensions supérieures à un seuil défini. Après un traitement du signal, la seule information conservée est la durée pendant laquelle une tension supérieure au seuil est maintenue. A chaque pic obtenu, le nombre de microcoupures est implémenté (Fig. 1.17).

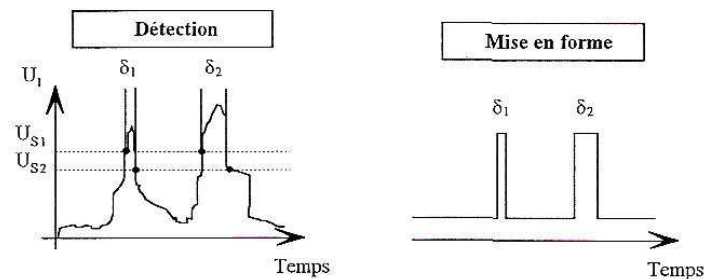


Figure 1.17 : Signal de détection des microcoupures, avant et après traitement [1.9]

1.4.3.5- Rôle de la force de contact

D'un point de vue électrique, une force de contact plus importante permet d'augmenter l'aire de contact et de multiplier les îlots de passage du courant, donc d'abaisser la résistance de contact.

Augmenter la force de contact est souvent la solution évoquée pour éviter les problèmes dus à la relaxation des matériaux ou au fretting-corrosion. Mais si la force de contact est trop importante, elle provoque la détérioration prématurée du revêtement lors de l'insertion ou du retrait. Par ailleurs, la force de contact est souvent limitée par l'effort

d'insertion dans le sens où, dans le cas d'un multiplexage, les forces de contact s'ajoutent pour chaque contact clip/languette : si les voies sont trop nombreuses et la force trop grande, l'insertion manuelle lors du montage du véhicule devient impossible. Il est donc nécessaire de trouver un bon compromis.

Les connecteurs sont pourvus de plusieurs systèmes pour appliquer et garder une force de contact adéquate entre les parties conductrices, par exemple à travers la présence de lames élastiques, qui emmagasinent une énergie d'appui suffisante lors de l'insertion du contact. Ce comportement n'est pas toujours assuré dans le cas du sertissage, du fait de son principe de fonctionnement et des sollicitations auxquelles il doit faire face.

1.4.4- La dégradation mécanique et physique des contacts électriques [1.6]

La dégradation des contacts électriques provient des vibrations dans le véhicule, engendrant un déplacement au point de contact. Le frottement engendre de l'usure, sous l'effet des débris oxydés générés, qui sont plus durs que le revêtement. Les définitions du frottement et de l'usure sont données ci-après :

1.4.4.1- Le frottement [1.14]

La force de frottement a une direction parallèle à la surface de contact. Les mécanismes responsables du frottement sont :

- La déformation des aspérités présentes en surface, pressées l'une contre l'autre par la force normale
- Le labourage, causé par la pénétration des particules d'usure (oxydes), relativement dures, dans le revêtement moins dur
- L'adhésion, provoquée par la soudure de deux portions mises en contact par la force normale

1.4.4.2- L'usure [1.14]

Elle se définit comme l'enlèvement de matière d'une surface. Un matériau résistant à l'usure doit avoir une haute résistance à la déformation plastique et à la formation et la propagation de fissures.

On distingue divers mécanismes d'usure :

- l'usure abrasive : enlevant de la matière par le biais de particules dures
- l'usure adhésive : résultant d'un transfert de matière d'une surface vers l'autre
- l'usure par polissage
- l'usure par oxydation
- l'usure par fatigue : détachement de particules du fait des efforts cycliques appliqués.

1.5- Les matériaux du contact électrique

Les matériaux utilisés diffèrent, mais en général, un alliage cuivreux est utilisé en tant que substrat, et le revêtement est adapté aux conditions « vues » par le contact (température, vibrations).

1.5.1- Les substrats

Concernant le substrat, le matériau principalement utilisé est à base de cuivre. En effet, le cuivre est, après l'argent, le matériau dont la résistivité électrique est la plus faible. Il possède par ailleurs une bonne conductivité thermique, et un coût modéré.

Le cuivre est souvent utilisé sous forme alliée, afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. On trouve principalement le cuivre quasi pur, les laitons (CuZn15, CuZn30), les bronzes (CuSn4, CuSn6, CuSn9) ou encore CuZn9Sn3. Ces alliages sont durcis par effet de la solution solide. Une meilleure résistance mécanique est obtenue par le biais d'un écrouissage. Les laitons sont plus sensibles à la corrosion que les bronzes, mais leur coût est moindre et leurs propriétés mécaniques à froid excellentes.

Récemment, de nouveaux alliages sont apparus, offrant de bonnes caractéristiques mécaniques et électriques. Il s'agit d'alliages à durcissement structural : l'augmentation de leur résistance mécanique est due à la précipitation des éléments d'alliage. Ainsi, on trouve du cuivre allié à Fe ou P ou encore à Ni et Si.

Les raisons du choix d'un alliage sont souvent liées au coût et aux propriétés mécaniques requises : Le design du connecteur et sa sensibilité à la relaxation sont des éléments déterminants. L'affinité chimique du revêtement avec les éléments d'alliage a également son importance : on doit limiter la formation d'intermétalliques peu conducteurs. L'influence des éléments d'alliage est peu étudiée et peu de fournisseurs préconisent des couples substrat/ revêtement : ils préconisent séparément le substrat pour ses caractéristiques mécaniques et le revêtement pour ses propriétés de surface.

La stabilité thermique a également son importance : la relaxation, l'adoucissement, sont des caractéristiques essentielles. Un alliage qui relaxe beaucoup va autoriser une diminution de la force de contact au niveau du système clip/languette. Ce phénomène aggrave les problèmes de microcoupures constatés sur les connecteurs. Ce point ne sera pas l'objet de cette thèse, mais constitue néanmoins l'un des points importants à étudier concernant la fiabilité des contacts et est une cause de défaillance majeure. Par ailleurs, la sensibilité à la relaxation dépend de l'utilisation du matériau de base : Concernant le clip, il est mis en forme et c'est lui qui assure la pression de contact, il est par conséquent sensible à la relaxation. En revanche, la partie languette, elle, n'est pas sollicitée mécaniquement. Il n'est donc pas rare d'utiliser un laiton sur la partie languette. De manière générale, on peut observer dans les contacts électriques utilisés actuellement un matériau de base différent pour la partie clip et pour la partie languette.

Le cuivre a tendance à s'oxyder en présence d'air humide et cela augmente avec la température. Sa couche d'oxyde Cu_2O est très isolante, et de ce fait, l'utilisation d'un revêtement est indispensable.

1.5.2- Les revêtements

Le revêtement appliqué sur le substrat doit satisfaire aux critères suivants :

- Conducteur et résistant à la corrosion (propreté de la surface et aspect conducteur)
- Faible sensibilité aux phénomènes de vieillissement (formation d'intermétalliques)
- Bon comportement en friction
- Bonne adhérence sur le substrat

Auparavant, l'étain plomb était utilisé abondamment en connectique. Son usage est maintenant interdit par la nouvelle directive RoHS. L'étain/plomb (avec une teneur en plomb de 10 à 40%) possédait de nombreux avantages par rapport à l'étain seul : amélioration du comportement en friction et bonne aptitude à la déformation plastique [1.14].

1.5.2.1- Les différents matériaux pour revêtement

Parmi les possibilités de revêtement, on peut citer l'or, l'argent, le palladium, et l'étain.

L'or :

Il s'agit du métal quasi-idéal pour les contacts électriques bas niveau : il est très peu réactif et ne s'oxyde pas. Le principal problème est l'encrassement des surfaces dorées par les graisses et les poussières situées dans l'environnement du connecteur, du fait de l'aspect poreux du dépôt [1.5]. La porosité des dépôts d'or provoque également l'apparition de zones oxydées en surface car l'oxygène peut pénétrer jusqu'à l'interface intérieure, qui peut être soit directement le substrat ou une sous-couche. Ce phénomène a été montré par Reid et col. [1.15], qui ont mis en évidence un oxyde de cuivre (Cu_2O) en surface de l'or sous forme de halos de $2\mu\text{m}$ de diamètre. Par ailleurs, l'or est trop mou pour des applications à fortes vibrations et/ou à forte pression de contact : l'usure est alors très rapide et le frottement s'établit directement sur le substrat au bout de quelques cycles. Pour pallier ces problèmes de dureté insuffisante, l'or est utilisé avec une faible quantité de nickel ou de cobalt, ce qui permet d'améliorer sa résistance à l'usure. L'or possède en revanche de bonnes propriétés électriques, et permet le passage du courant même avec une faible force de contact. Souvent, l'or est appliqué sur une sous-couche de nickel. Le but est d'éviter l'interdiffusion or/cuivre, d'améliorer les propriétés mécaniques du fait de la dureté du nickel, et d'améliorer la résistance à la corrosion du contact sans utiliser une forte quantité d'or.

Le dépôt d'or s'effectue à partir d'un bain d'auro cyanure ($\text{Au}(\text{CN})_2$). Ce bain pose des problèmes environnementaux car les cyanures doivent être retraités pour les bains usagés. En raison du prix élevé de la dorure, ce type de revêtement est réservé aux applications les plus sensibles au niveau électrique.

L'argent :

Ses propriétés sont assez similaires à celles de l'or, mais l'argent est sujet à la sulfuration en présence de H_2S ou SO_2 , en atmosphère humide. On trouve assez peu de publications sur le comportement de l'argent en connectique, mais Kassman et Jacobson [1.16] ont montré que l'adhésion joue un rôle déterminant dans l'usure des surfaces argentées.

L'argent est assez peu utilisé en connectique et les publications concernant son comportement en environnement sévère ou sa tenue au fretting sont peu nombreuses.

Le palladium :

Il s'oxyde peu. Il est souvent utilisé en alliage avec le nickel ou le cobalt. Son principal défaut est son haut pouvoir catalytique : ceci conduit à l'encrassement de la surface par adsorption de molécules organiques. Ces molécules forment un film isolant et génèrent des problèmes de contact. De ce fait, une couche de palladium est souvent surmontée d'un flash d'or. Le palladium est déposé par voie électrolytique avec le sel PdCl_2 .

L'étain :

Il s'agit du revêtement le moins coûteux. L'étain est utilisé pour les connecteurs dont les conditions d'utilisation sont moins sévères et est très répandu dans l'industrie automobile du fait de sa facilité de mise en œuvre.

Il s'oxyde facilement, mais son oxyde est friable, ce qui permet un passage du courant après insertion. Il possède une bonne capacité d'auto nettoyage [1.6]. Sa grande faiblesse est son comportement au fretting-corrosion.

L'étain est déposé au trempé ou par voie électrolytique. Son dépôt peut être suivi par un post traitement de refusion pour améliorer l'accroche, par formation d'une couche de diffusion de type intermétallique.

1.5.2.2- Les revêtements utilisés actuellement

Sn seul (quelques microns) : c'est la solution la plus courante et la moins onéreuse. Cette configuration est généralement préconisée dans le cas où le contact est soumis à des températures inférieures à 125°C

Au (<1 μm) + sous-couche Ni (~ 1 μm) : il est utilisé pour $T > 125^\circ\text{C}$, car à cette température l'utilisation de l'étain est compromise par sa trop grande cinétique d'oxydation de surface. L'emploi de l'or est également utilisé dans les fonctions de sécurité active du véhicule. La sous-couche de nickel est utilisée en prévention contre l'interdiffusion or/cuivre. Le nickel permet également d'apporter au contact une meilleure résistance à l'usure et une plus grande dureté surfacique [1.17]. Néanmoins, la structure polycristalline du nickel autorise en certains endroits la diffusion or/cuivre par les joints de grains et les défauts, qui sont autant de courts circuits diffusionnels [1.18]. D'autres auteurs ont étudié le cobalt en tant que barrière de diffusion ([1.19], [1.20], [1.21]), mais l'utilisation à échelle industrielle d'une telle sous-couche est compromise pour des raisons environnementales. Une couche de Pd-Ni peut également remplacer le nickel seul en tant que sous-couche.

Ag (1 à 3 μm) + sous-couche Ni (~ 1 μm) : Il C'est un métal semi-précieux peut sembler sensible à l'oxydation mais il reste sensible à la sulfuration, et la phase formée (Ag_2S), provoque une augmentation significative de la résistance de contact, comme cela a été démontré par Abbott [1.22]. Son utilisation est encore confidentielle.

Dans la majorité des cas, le revêtement appliqué est le même pour le clip et pour la languette, même si les matériaux de substrat sont différents. Ceci est dû aux propriétés surfaciques du revêtement, notamment aux phénomènes d'adhésion.

Il existe des critères connus qui permettent de différencier un contact nécessitant l'étamage d'un contact nécessitant la dorure :

- Les tensions et intensités utilisées : pour les tensions supérieures à quelques volts, on utilise des revêtements étamés, car la tension est suffisante pour claquer la couche passivante d'origine. Pour les bas niveaux, en revanche, l'or est préconisé.
- La force d'appui : la force de contact idéale pour utiliser l'or est d'environ 1.5N. Pour l'étain, l'idéal est de 5N. Quand on applique de la dorure en remplacement de l'étain, une surépaisseur est préconisée afin de pallier la forte force de contact dans le système clip/languette donné
- La température : l'étain n'est pas recommandé pour des températures supérieures à 125°C, bien que les fournisseurs préconisent parfois une utilisation jusqu'à 130 ou 135°C. Il n'y a pas de consensus en la matière.

1.5.2.3- Les techniques de revêtement

- Le dépôt électrolytique

Le principe du dépôt électrolytique repose sur la bonne conductibilité du substrat. La solution électrolytique contient des ions du métal à déposer. Ces traitements sont nombreux et permettent d'obtenir des résultats très différents en termes d'adhérence, de pureté, d'aspect, de dureté, de taille de grains, et de porosité [1.3]. Notons que la nature du revêtement dépend de la composition du bain et des données électrochimiques.

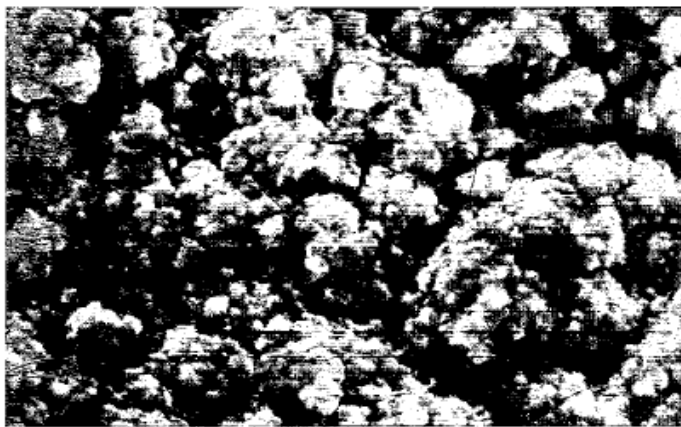
J-H Kim *et col.* ont montré que les paramètres du dépôt électrolytique agissent sur la morphologie du dépôt et la cinétique de vieillissement du couple matériau/revêtement [1.23]. Sur un substrat de cuivre de 300 µm d'épaisseur, un dépôt électrolytique est réalisé afin d'obtenir une couche de 80Sn20Pb. Différents facteurs ont une incidence :

- Le potentiel cathodique : plus il est élevé, plus il favorise la germination : il produit par conséquent des grains fins
- La nature du courant : un courant continu donne des grains anguleux tandis qu'un courant pulsé donne des grains ronds (fig. 1.18 et 1.19)



(a)

Figure 1.18 : Morphologie de surface obtenue avec un courant continu (grains anguleux)



(b)

Figure 1.19 : Morphologie de surface obtenue avec un courant pulsé (grains ronds)

Par ailleurs, en soumettant ces échantillons au vieillissement, J-H Kim *et col.* ont montré que plus la microstructure des grains est fine lors du dépôt, plus la cinétique de croissance des intermétalliques est rapide.

Y. Fujiwara [1.24] a étudié la cinétique de dépôt d'étain sur du cuivre par cette méthode. Un suivi du gain de masse met en évidence un gain proportionnel à la racine carrée du temps d'immersion, dans un bain de Sn^{2+} /citrate à 80°C.

- Le dépôt au trempé

Cette technique consiste à plonger le substrat (préalablement dégraissé et décapé) dans de l'étain fondu.

Pour améliorer la méthode, on a recours au fluxage. Ce procédé est utilisé avant l'immersion. Il consiste à plonger la pièce à étamer dans un milieu réducteur (riche en chlorures) afin d'accélérer la réaction entre le métal de base et l'étain liquide.

Le dépôt obtenu est constitué d'une couche de diffusion intermétallique de faible épaisseur et d'une couche d'étain.

Les plus faibles épaisseurs sont obtenues par retrait mécanique de l'excédent ou par air chaud sous pression (hot air leveling). L'adhérence est très bonne du fait de la couche de combinaison. Celle-ci améliore par ailleurs la tenue à la corrosion.

Ce procédé est facile à mettre en œuvre. Son inconvénient est que contrairement aux dépôts électrolytiques, la variété des couches obtenues en termes d'aspect, d'adhérence, de taille de grains etc.... est moins importante.

Résumé du chapitre 1:

La connectique automobile devient chaque année plus abondante et se complexifie. La multiplication des points de contact entraîne des problèmes de fiabilité, d'où un recours au multiplexage. Les connecteurs peuvent être placés dans un boîtier complètement ou partiellement étanche. La température vue par le point de contact est similaire à la température extérieure. L'humidité et la pression internes peuvent varier, entraînant un mouvement des câbles : ceci peut provoquer un mouvement relatif du point de contact.

Les matériaux utilisés en connectique sont principalement des alliages de cuivre : ils sont conducteurs, présentent de bonnes propriétés mécaniques, mais peuvent être sujets à la relaxation. Les revêtements sont principalement l'étain, déposé de manière électrolytique, ou au trempé. Une sous-couche de nickel peut parfois être utilisée afin d'améliorer le comportement en vibration et éviter l'interdiffusion cuivre/étain. D'autres revêtements peuvent être utilisés pour des conditions plus sévères : l'argent, le palladium ou encore l'or. Mais leur usage est modéré pour des raisons de coût.

Les substrats et les revêtements sont souvent préconisés séparément, et peu d'études indiquent l'influence des éléments d'alliage dans le comportement au vieillissement.

Les modes de défaillance des connecteurs dépendent des conditions relatives au fonctionnement automobile : vibrations, température, atmosphère sont autant de facteurs influents. Les caractéristiques des connecteurs sont également importantes : la géométrie et la force normale conditionnent le comportement. D'un point de vue matériau, les caractéristiques mécaniques du substrat influencent la relaxation. Les caractéristiques du revêtement, notamment la nature, son épaisseur, sa dureté et son oxydabilité conditionnent l'aspect conducteur du point de contact.

Summary of the first chapter :

Automotive connector technology becomes more complex and voluminous every year. The multiplicity of the contact points leads to reliability problems, that's why multiplexing is used. Connectors can be placed in an airtight case. Temperature at the contact point is the same as external temperature. Humidity and internal pressure can vary, causing cables movement: this can lead to a relative movement at the contact point.

Materials used in the connector field are mainly copper alloys. They have good conductivity and mechanical properties, but can be subject to relaxation. Coatings are mainly tin, electro-deposited or obtained by hot-dipping. An under layer of nickel can be used sometimes to improve the behavior when vibrating and prevent copper and tin to inter-diffuse. Other coatings can be used for more severe environments: silver, palladium and gold. But their use is limited for cost reasons.

Most of the time, substrates and coatings are recommended separately, and most of the studies don't treat the influence of the alloying element on the behavior to ageing.

Failure modes of connectors depend on the automotive working conditions: vibrations, temperature, and atmosphere are influent parameters. Connectors' characteristics are also important: geometry and normal force are determining factors. From a material point of view, mechanical properties are influencing relaxation. Coating characteristics, such as nature, thickness, hardness and oxydability are determining the conducting aspect of the contact area.

Bibliographie du chapitre 1 :

- [1.1] C. de Laubier, *Quand l'auto devient communicante*, Les échos, (septembre 2007)
- [1.2] J.C. Guézel, *Comment fiabiliser les connecteurs*, Industrie et technologies, (2003), n°845, p. 56-58
- [1.3] G. Rosazza Prin, *Fiabilisation des connecteurs électriques utilisés pour les fonctions de diagnostic embarqué des automobiles*, Thèse de doctorat, université Paris XI (2003)
- [1.4] J. Swingler, J.W. McBride, C. Maul, *Degradation of road tested automotive connectors*, IEEE transactions on components and packaging technologies, vol. 23, n°1, (2000), p. 157-164
- [1.5] C. Plouzeau, Y. Munch, *Fretting-corrosion en connectique*, document interne Renault DARP (2005)
- [1.6] Document Renault, *Dossier technique : les matériaux pour la connectique, le câblage et l'électronique*, DT-64100-005
- [1.7] Cahier des charges Renault, *Connexions électriques et connecteurs*, (2006)
- [1.8] Y.Z. Lam, C. Maul, J.W. McBride, *Temperature, humidity and pressure measurement on automotive connectors*, IEEE transactions on components and packaging technologies, vol. 29, n°2 (2006), p. 333-340
- [1.9] C. Le Gall, *Etude des phénomènes de dégradation dans les contacts électriques bas niveau soumis à des micro vibrations*, Thèse de doctorat, université Paris XI/ SUPELEC (1995)
- [1.10] L. Tristani, *Fiabilisation des connecteurs électriques soumis à des vibrations*, Thèse de doctorat, université Paris 11, Orsay/FCI (2000)
- [1.11] L. Féchant, Le contact électrique. Phénomènes physiques et matériaux, Hermes Science Publications (1995)
- [1.12] R. Holm, Electric contacts : theory and application, Springer-Verlag (1967)
- [1.13] W.H. Abbott, K.L. Schreiber, *Dynamic contact resistance of gold tin and palladium connector interfaces during low amplitude motion*, IEEE proceedings Holm conference on electrical contacts (1981), p. 211-219
- [1.14] O. Berger, *Caractérisation de l'endommagement par fretting-corrosion de la connectique automobile*, stage Renault/Mines Nancy (1997)
- [1.15] M. Reid, J. Punch, G. Grace, L.F. Garfias, S. Belochapkin, *Corrosion resistance of copper coated contacts*, Journal of electrochemical society, 153 (12) p. B513-B517 (2006)
- [1.16] A. Kassman, T. Imrell, S. Hogmark, S. Jacobson, *Deteriorating mechanisms of silver and tin plated copper connectors subjected to an oscillating movement*, in : Electrical contacts 1990, 20-24 aout 1990, Montreal, p. 395-401

- [1.17] J. Swingler, *The automotive connector : the influence of powering and lubricating a fretting contact interface*, Journal of automotive engineering, vol 214, (2000), p. 615-623
- [1.18] R.J. Geckle, R.S. Mroczkowski, Corrosion of precious metal plated copper alloys due to mixed flowing gas exposure, in : Electrical contacts 1990, 20-24 aout 1990, Montreal, p. 193-202
- [1.19] P. Madakson, J.C. Liu, *Interdiffusion and resistivity of Cu/Au, Cu/Co, Co/Au, and Cu/Co/Au thin films at 25-550°C*, Journal of applied physics, 68 (5), (1990), p. 2121-2126
- [1.20] S. Correia, P. Gendre, S. Noël, D. Amalarguy, *Microscopic properties of tin intermetallic layers : influence on the performances of electrical contacts*, in : Proceedings of the 24th international conference on electrical contacts (2008), Saint Malo, 2008, p. 210-215
- [1.21] L. Magnanin, V. Sirtori, S. Seregni, A. Origo, P.L. Cavallotti, *Electroless Co-P for diffusion barrier in Pb-free solder*, Electrochimica acta, 50 (2005), p. 4621-4625
- [1.22] W. H. Abbott, The Effects of Substrate on the Contact Resistance of Tarnish Films, *Materials and packaging*, IEEE (1971) p. 6-10
- [1.23] H. Kim, T. Koseki, T. Ohba, T. Ohta, Y. Kojima, H. Sato, Y. Shimogaki, *Process design of Cu(Sn) alloy deposition for highly reliable ultra large-scale integration interconnects*, Thin Solid Films, 491 (2005), p. 221-227
- [1.24] Y. Fujiwara, *Sn deposition onto Cu and alloy layer growth by a contact immersion process*, Thin solid films, 425 (2003), p. 121-126

CHAPITRE 2 :

Comportement des matériaux de connectique en environnement automobile

Dans ce chapitre on abordera le comportement en régime statique et dynamique des matériaux utilisés en connectique automobile.

En régime statique, la mise en contact de deux matériaux métalliques de nature différente, qui constituent le substrat et le revêtement, provoque de l'interdiffusion. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la température est élevée : on parle de phénomène activé thermiquement. Cette interdiffusion transforme le revêtement métallique pur en revêtement intermétallique, et les propriétés de ces phases sont complètement différentes de celles du métal pur.

En régime dynamique, le contact va être sollicité en fretting-corrosion. Les vibrations induites par le véhicule vont permettre le couplage des phénomènes d'usure et d'oxydation au niveau du point de contact, provoquant une dégradation accélérée des performances électriques de celui-ci. Une multitude de paramètres influent le comportement en fretting-corrosion des contacts. De nombreuses études font état des performances des matériaux, souvent dans des conditions d'essai différentes car ces essais ne sont pas normalisés. Ce chapitre tente une comparaison de ces différentes études, en recoupant les informations et en relevant les conclusions contradictoires.

2.1- L'interdiffusion en température environnementale

2.1.1- Propriétés et structure de l'étain et du cuivre

2.1.1.1- Le cuivre

Dans le chapitre précédent (§ 1.5), les substrats utilisés en connectique ont été présentés. A chaque fois, c'est le cuivre qui reste l'élément majoritaire. De structure cubique à faces centrées, le cuivre sous forme solide possède de très bonnes propriétés de conductivité électrique ($59,6 \times 10^6$ S/m) et thermique (401 W/(m·K)). Le cuivre est le meilleur conducteur électrique des métaux après l'argent, ce qui justifie son utilisation en connectique. Néanmoins, on l'utilise sous forme alliée, notamment pour améliorer ses propriétés mécaniques et ceci a pour effet de dégrader légèrement sa conductivité électrique (Fig. 2.1), mais n'altère pratiquement pas ses propriétés de conduction thermique et de résistance à la corrosion.

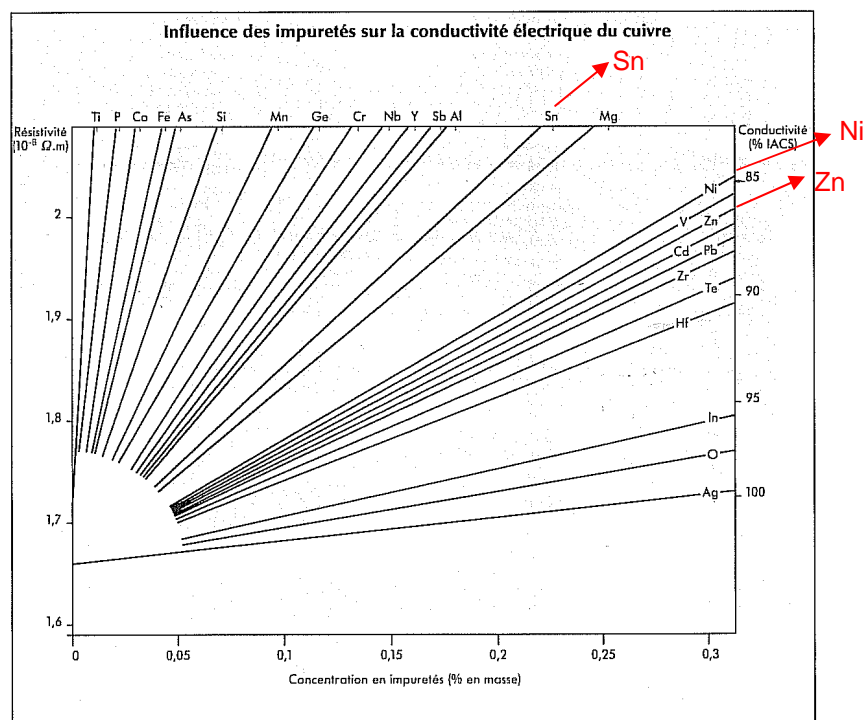


Figure 2.1: Influence des éléments d'addition (présents en solution solide) sur la conductibilité électrique du cuivre [2.1]

2.1.1.2- L'étain

L'étain est utilisé en connectique en tant que revêtement, déposé par divers procédés. De structure tétragonale, il possède une conductivité électrique de $9,17 \times 10^6$ S/m, il est donc sensiblement moins conducteur que le cuivre : il n'est donc pas appliqué sur le

cuivre pour améliorer la conduction électrique, mais pour que la résistance de contact soit maintenue faible et stable. En effet l'étain s'oxyde, mais contrairement au cuivre son oxyde est friable, donc il est facilement retiré, notamment lors de l'insertion clip/languette. L'étain est également bon conducteur thermique : 66,6 W/(m·K).

2.1.2- Le phénomène d'interdiffusion

L'interdiffusion à l'état solide est le processus par lequel deux matières mises en contact échangent des atomes par saut dans les défauts du cristal sous l'effet d'une agitation thermique : il s'agit d'un phénomène activé thermiquement, et dont la cinétique augmente avec la température. Dans le système Cu/Sn, cette interdiffusion provoque l'apparition de deux phases intermétalliques quasi stoechiométriques:

- η (de composition atomique Cu_6Sn_5)
- ε (de composition atomique Cu_3Sn), dont la croissance ne débute que pour des températures supérieures à 60°C, comme cela a été démontré par Tu et col. **[2.2]**.

Le phénomène d'interdiffusion répond aux lois suivantes (lois de Fick) **[2.3]** :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

Avec J_i , flux d'atomes de l'espèce i dans la direction x

D_i , coefficient de diffusion de i dans la phase considérée du système Cu/Sn

C_i , concentration en i

$$\text{et } D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial \log C_i} \right) \quad (2), \text{ formule à considérer pour les solutions concentrées et les phases intermétalliques}$$

Avec :

D_i^* , coefficient d'autodiffusion de i

γ_i , coefficient d'activité de i dans la phase

La loi d'Arrhenius traduit l'effet de la température sur la diffusion selon :

$$D_i^* = D_{i_0}^* \exp \frac{-Q_i}{RT} \quad \mathbf{[2.4]} \quad (3)$$

$D_{i_0}^*$, coefficient de fréquence, caractéristique du réseau cristallin de Y

R , constante des gaz parfaits

T , température absolue

Q_i , énergie d'activation, somme des énergies de migration et de formation des lacunes, dans le cas d'un mécanisme lacunaire

On a ainsi :

$$D_i = D_{i_0} * \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial \log C_i}\right) \quad (4)$$

Ceci indique que D_i dépend de la température selon la même loi d'Arrhenius que D_{i_0} . Ces équations s'appliquent au cuivre et à l'étain.

Dans le cas d'une interdiffusion cuivre/étain, l'observation des couches intermétalliques formées nous permet uniquement de déterminer les épaisseurs des couches η et ϵ , ainsi que l'épaisseur totale en intermétalliques en ajoutant les deux. Dans ce cas, les équations décrites ci dessus ne permettent pas de remonter à des données chiffrées : on utilise davantage le coefficient global d'interdiffusion C , également appelé coefficient de croissance parabolique des intermétalliques.

$$e = C\sqrt{t} \quad (5)$$

e , épaisseur mesurée
 C , coefficient de croissance parabolique
 t , temps du traitement thermique

Le coefficient de croissance parabolique est proportionnel au coefficient de diffusion \tilde{D}_i de chaque espèce diffusante (avec $i=Cu$ ou Sn). Ce coefficient prend en compte le fait que les cinétiques de diffusion des deux éléments peuvent différer. Il est symétrique et s'applique au traitement des équations de Fick par rapport à un repère mobile, couramment appelé « plan de Matano ». On peut alors écrire :

$$e = \sqrt{k\tilde{D}_i t} \quad (6)$$

La constante k dépend des cinétiques de diffusion des phases adjacentes à celle considérée et des discontinuités des concentrations à l'interface des deux phases formées, à l'équilibre.

En connaissant l'épaisseur des intermétalliques formées et la durée du traitement, on a alors accès à kD_i . En portant kD_i en fonction de la température absolue, on parvient au calcul de l'énergie d'activation pour un couple substrat/revêtement donné. C'est cette méthode qui a été retenue pour comparer les différents matériaux testés au cours de cette thèse.

2.1.3- Formation et croissance des intermétalliques

2.1.3.1- Conditions de formation des intermétalliques

A l'état initial, c'est-à-dire en stockage à température ambiante et hors fonctionnement ou sollicitation mécanique, les assemblages Cu/Sn ne développent que la phase Cu_6Sn_5 également appelée η (Fig. 2.2). Selon K.N. Tu, la formation de la seconde phase intermétallique Cu_3Sn , appelée ϵ , ne se détecte qu'au dessus de 60°C [2.5].

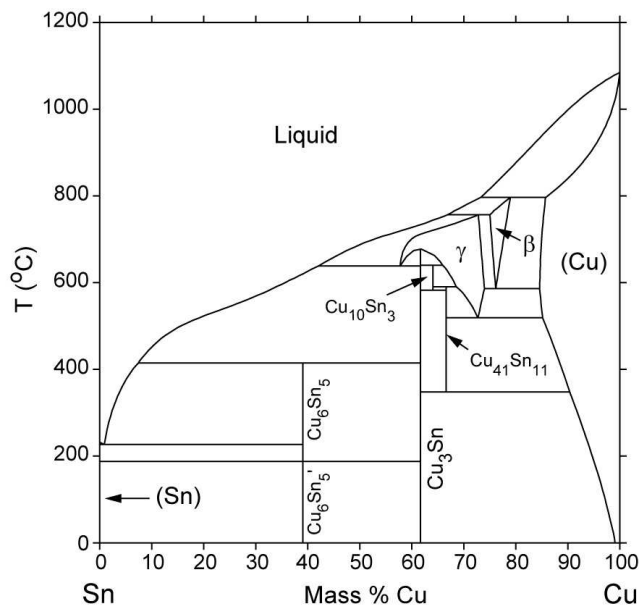


Figure 2.2: Diagramme de phase Cu/Sn. Les deux phases couramment formées à basse température sont Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn .

Remarque : La phase η , de structure hexagonale, donne η' , de structure monoclinique, par transformation allotropique à 189°C . La diffusion à travers de la structure η' est plus rapide.

Lorsque le mode de vieillissement est simplement une mise en température isotherme du revêtement pendant une période prolongée, on observe principalement la formation de Cu_3Sn (phase ϵ) en plus de la phase η . La disposition de ces phases est particulière. On trouve toujours ϵ (la plus riche en cuivre) à l'interface entre le cuivre et la phase η (Fig. 2.3). Ces observations ont été reportées par de nombreux auteurs ([2.6], [2.7], [2.8], [2.9]).

Par ailleurs, Z. Mei et col. [2.10] ont calculé le rapport des coefficients d'interdiffusion relatifs à chacune des phases intermétalliques, \tilde{D}_ϵ et \tilde{D}_η . Ils ont montré que le rapport des deux augmentait avec la température, de l'ambiante à 220°C . Ainsi, la phase ϵ est prédominante à température élevée, tandis que η est la seule phase présente à l'ambiante. Les auteurs indiquent également que la croissance de ϵ se fait principalement dans le substrat de cuivre car la phase est riche en cuivre : ceci va dans le sens d'une augmentation de l'épaisseur générale du revêtement par rapport à l'épaisseur initiale du revêtement d'étain libre. On parle alors d'effet Kirkendall.

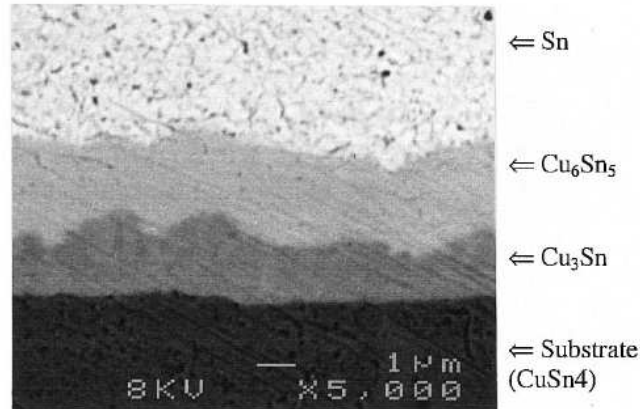
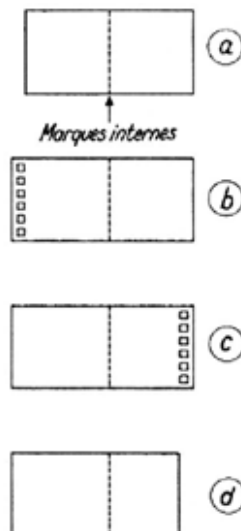


Figure 2.3 : Observation au MEB en coupe transverse, montrant l'arrangement multicouche Cu/Cu₃Sn/Cu₆Sn₅/Sn (traitement de 32h à 173°C) [2.11]

2.1.3.2- L'effet Kirkendall

L'interdiffusion est un processus au cours duquel l'élément du revêtement diffuse dans le substrat et le ou les éléments du substrat diffusent dans le revêtement. Quand la vitesse de diffusion des éléments diffère suffisamment, ceci est à l'origine du déplacement de l'interface initiale : c'est l'effet Kirkendall. Il faut considérer que trois espèces diffusent : Cu, Sn, et les lacunes [2.12]. Pour l'élément qui diffuse le plus rapidement, le flux d'atomes est contrebalancé par un flux de lacunes lorsque la diffusivité de l'autre élément est insuffisante. L'accumulation de ces lacunes peut mener à la formation de porosités et si le phénomène prend de l'ampleur on peut aller jusqu'à la décohésion [2.13]. Quand l'effet Kirkendall est visible, il est la preuve que le mécanisme de diffusion préférentiel se fait par les défauts (Fig. 2.4).



Le passage de la gauche vers la droite (a, b, c, d) successivement) d'un plan lacunaire provoque un déplacement relatif des marques internes par rapport aux extrémités de l'échantillon.

Figure 2.4: Déplacement de l'interface au cours de l'effet Kirkendall [2.14]

En utilisant des marqueurs d'oxyde de thorium, Alope et col. [2.15] ont étudié le déplacement du plan pour une interface cuivre/étain, traitée 225h à 215°C (Fig. 2.5).

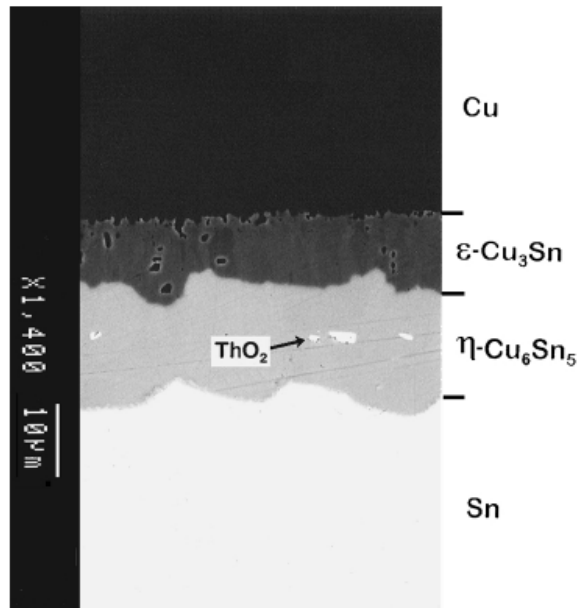


Figure 2.5: Vue en coupe en électrons rétro diffusés des couches formées après interdiffusion. Les particules de ThO_2 sont utilisées comme marqueurs [2.15]

La position des marqueurs permet de calculer les flux de matière à chaque interface (Fig. 2.6)

L'épaisseur $a+b$ de Cu_3Sn est formée par enrichissement/ou appauvrissement :

- en Cu à l'interface Cu/ Cu_3Sn (flux p)
- en Sn à l'interface $\text{Cu}_3\text{Sn}/ \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (flux q)

L'épaisseur $c+d$ de Cu_6Sn_5 est formée à partir d'enrichissement/ou appauvrissement :

- en Cu à l'interface $\text{Cu}_3\text{Sn}/ \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (flux r)
- en Sn à l'interface $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 / \text{Sn}$ (flux s)

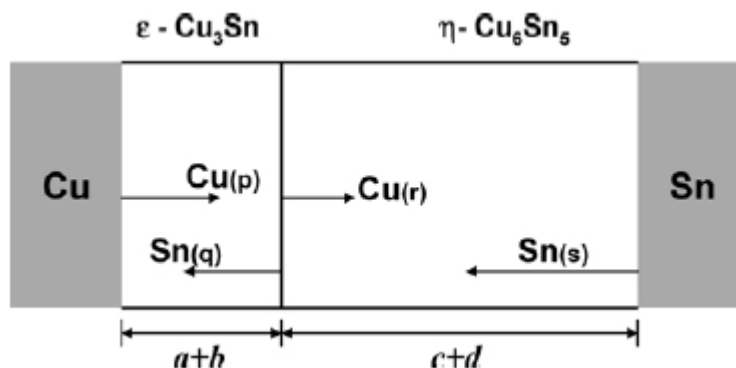


Figure 2.6 : Représentation schématique du processus d'interdiffusion [2.15]

Notons que la diffusion dans Cu_6Sn_5 (phase η) est facilitée grâce à sa composition atomique : en effet, la phase η est de structure hexagonale, et de ce fait tous les sites atomiques seraient occupés s'il y avait autant d'atomes de cuivre que d'atomes d'étain. Ce n'est pas le cas dans Cu_6Sn_5 et il existe donc de nombreux sites lacunaires disponibles, qui favorisent la diffusion.

En revanche, Alope n'a pas mis en évidence la formation de porosités due à l'accumulation de lacunes. B.J. Kim et col. [2.16] ont montré que dans la gamme de température 120-150°C, l'interdiffusion Cu/Sn génère une accumulation des lacunes sous forme de pores à l'interface entre Cu_3Sn et le cuivre. Dans une autre étude [2.17], J.Y. Kim indique que pour un traitement à 150°C, la formation de pores est telle que la diffusion du cuivre est bloquée et l'interface Cu/intermétallique rendue fragile (Fig. 2.7). M. Braunovic, lui, remarque l'extrême fragilité des intermétalliques formés par vieillissement thermique, en mettant en évidence des craquelures à l'interface Cu/intermétallique. Il n'attribue pas cette fragilité à la formation de porosité, mais met en cause la fragilité intrinsèque des phases formées [2.6].

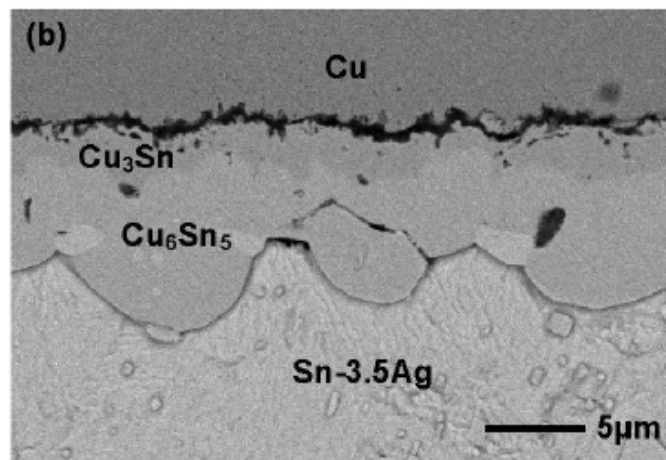


Figure 2.7 : Formation de pores à l'interface Cu/ Cu_3Sn suite à un traitement thermique de 480h à 150°C. On remarque que les interfaces ne sont pas rigoureusement planes, ceci étant certainement dû à l'effet de joints de grain et de précipités [2.17]

2.1.3.3- Propriétés des intermétalliques

Lorsqu'un connecteur s'échauffe, l'interdiffusion s'active et le revêtement initialement constitué d'étain pur se convertit en intermétalliques. Lorsque la conversion est totale, le contact ne s'établit plus sur l'étain, mais d'intermétallique à intermétallique. En conséquence, il est nécessaire de connaître les caractéristiques électriques de ces phases, qui doivent assurer une résistance de contact stable et basse, même à l'état vieilli.

RJ Fields *et col.* [2.18] ont mis en place un protocole permettant d'obtenir les intermétalliques formés dans les couples substrat/revêtement, mais de manière isolée : il s'agit d'une atomisation suivie d'une solidification rapide. Les intermétalliques obtenus possèdent la même cristallographie que ceux développés in situ, par mise en contact d'un alliage de cuivre et d'un revêtement d'étain.

La caractérisation effectuée permet une évaluation de la résistivité électrique. Les résistivités de Cu et Sn purs sont données en comparaison (Tab. 2.1).

Phase	Résistivité électrique en mΩ.cm
Cu	$1,71.10^{-3}$
Sn	$11,5.10^{-3}$
Cu ₆ Sn ₅	17,5
Cu ₃ Sn	8,9

Tableau 2.1 : Résistivités électriques comparées de différentes phases selon Fields [2.18]

Il paraît donc évident que la formation d'intermétalliques affecte grandement la conductivité électrique du couple substrat/revêtement.

Néanmoins, la restriction des lignes de courant au point de contact d'un système clip/languette indique que le passage du courant à l'interface des deux éléments du contact électrique constitue le phénomène limitant. La présence ou non d'intermétallique n'interviendrait donc en rien dans les performances électriques du contact. Cette hypothèse est en général prise lors des tests électriques. En revanche, on peut penser que d'un point de vue du fretting-corrosion, le comportement d'un système clip/languette pourrait être modifié en présence d'intermétalliques, ceux-ci possédant des propriétés mécaniques très différentes de celles de l'étain pur. R. Roux et col. [2.19] indiquent un module d'Young de **90 GPa** pour Cu₆Sn₅ (η) et de **110 GPa** pour Cu₃Sn (ϵ), contre **40 GPa** environ pour l'étain pur. P.F. Yang et al [2.20] donnent des valeurs issues de nanoindentation : **117 GPa** pour η contre **133 GPa** pour ϵ . Le comportement élastique est donc très différent selon l'état de vieillissement du revêtement, mais les deux types d'intermétalliques ont néanmoins des modules voisins. En termes de dureté, R. Timsit [2.21] mesure une dureté comprise entre **200 et 300 kg.mm⁻²** pour les deux types d'intermétalliques contre **50 kg.mm⁻²** pour l'étain seul. Cette différence de dureté est susceptible de modifier l'aire de contact, à force de contact équivalente. Ceci peut donc influencer le comportement des contacts électriques en régime dynamique et notamment la valeur de la résistance de contact ainsi que sa stabilité.

2.2- L'oxydation de surface

L'oxydabilité du revêtement ainsi que du substrat est un critère très important pour les contacts électriques, car il conditionne le comportement au fretting-corrosion. En effet, c'est l'accumulation de débris oxydés isolants sous le point de contact qui provoque l'apparition de défauts électriques. Si le choix du couple substrat/revêtement utilisé se porte néanmoins sur des matériaux oxydables pour des raisons liées au coût, l'oxyde doit être le plus friable possible afin que la force de contact appliquée puisse « casser » cette couche et établir le contact électrique.

2.2.1- L'oxydation du cuivre

Les contacts électriques sont régulièrement soumis à des températures variant de l'ambiante à 150°C.

Pinnel et col. [2.22] ont étudié la formation d'oxyde de cuivre en atmosphère contrôlée, pour des durées allant de 4h à 1000h avec des températures comprises entre 50 et 150°C. La cinétique d'oxydation du cuivre correspond à la loi suivante :

$$x^n = kt \quad (7)$$

x, épaisseur de la couche d'oxyde
k, paramètre fonction de la température
t, durée de l'oxydation
n, coefficient ≥ 2

A 125 et 150°C, l'oxydation suit parfaitement une loi parabolique et on a $n=2$.

A 100°C, on a $n=2,5$

Enfin pour des températures plus basses, on a $n>3$.

Concernant le coefficient k, Pinnel constate une forte dépendance par rapport à la température pour les températures élevées (entre 75 et 150°C), gamme de température dans laquelle l'oxydation (aboutissant à la formation de Cu_2O) est un phénomène activé thermiquement. A des températures inférieures à 75°C, la dépendance à la température est moins marquée. L'auteur indique que dans tous les cas, il observe une croissance très rapide des premières couches (sur une épaisseur de 10 Å, correspondant à 2 ou 3 mailles élémentaires), suivi d'un épaissement plus lent. Il semblerait donc que la croissance initiale soit athermique, alors que l'épaississement suivant cette étape initiale soit très différent selon la température à laquelle se trouve l'échantillon. Notons toutefois que les études concernant l'oxydation du cuivre, bien que nombreuses, mènent à des conclusions très différentes sur la cinétique des oxydes formés. La composition et l'épaisseur d'un film d'oxydes de cuivre varierait en fonction de la température, de la pression partielle en oxygène, de la durée du traitement ou même de l'orientation cristalline, selon J. Bénard [2.23]. L'oxydation du cuivre mène à la formation d'oxyde cuivreux Cu_2O dans la plupart des publications, pour des températures variant de l'ambiante à 150°C car il s'agit de l'oxyde le plus stable thermodynamiquement [2.24]. Il est en tout cas le seul oxyde détecté à température ambiante. Pour des températures plus élevées, la nature des oxydes formés dépend de la durée de l'exposition, ainsi que de la pression d'oxygène. Toutefois, l'obtention de l'oxyde cuivrique (CuO) ne peut se faire qu'en présence de Cu_2O : CuO est formé par enrichissement en oxygène de Cu_2O . Une teneur importante en CuO peut être obtenue entre 300 et 500°C [2.23].

2.2.2- L'oxydation de l'étain

L'étain est également rapidement recouvert d'une fine couche d'oxyde. L'avantage de l'étain est qu'il n'est pas sujet à la corrosion sous contrainte et à la corrosion par piqûre [2.25]. Une forte croissance peut être aussi observée en présence d'humidité.

S. Cho et col. [2.26] ont montré qu'un étain pur développe principalement SnO en présence d'humidité (85°C, 85% R.H.), avec une couche de SnO_2 en extrême surface, d'épaisseur très fine ($< 10 \text{ \AA}$). A 150°C, l'auteur observe une croissance préliminaire de SnO , puis l'apparition de SnO_2 pour des durées d'exposition plus longues.

On peut se poser la question de l'intérêt d'utiliser un revêtement d'étain alors que celui-ci produit un oxyde non conducteur en surface. En réalité, la couche d'oxyde est fragile

et cède facilement sous la pression imposée dans les systèmes clip/languette. A contrario, l'oxyde de cuivre est plus adhérent et moins facile à retirer lors d'une simple insertion.

2.3- Comportement à l'effet Joule

2.3.1- Principe de l'effet Joule

L'effet Joule est un effet thermique qui se produit lors du passage du courant électrique dans un conducteur. Il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du conducteur et de sa température. L'effet porte le nom du physicien anglais James Prescott Joule qui l'a étudié vers 1860. Dans le cas d'un cuivre revêtu d'étain, on sait que la température est un paramètre accélérant la réaction d'interdiffusion, propice à la formation d'intermétalliques. Une augmentation de température provoquerait donc un vieillissement prématuré des matériaux au point de contact et une modification du comportement du connecteur vis à vis des vibrations.

2.3.2 - Conséquences sur le comportement des contacts électriques

Maul et col. [2.27] reprennent une courbe de P.G. Slade montrant la relation entre la différence de potentiel mesurée et la température au niveau du point de contact, en indiquant les points remarquables pour l'étain.

Il existe une relation liant les conductivités thermique et électrique à la température :

$$U_c^2 = 4L(T_m^2 - T_1^2) \quad (9)$$

U_c , tension aux bornes du contact

L , constante de Lorentz $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$, reliant les conductivités électrique et thermique

T_m , température maximale du spot de contact

T_1 température pour le matériau

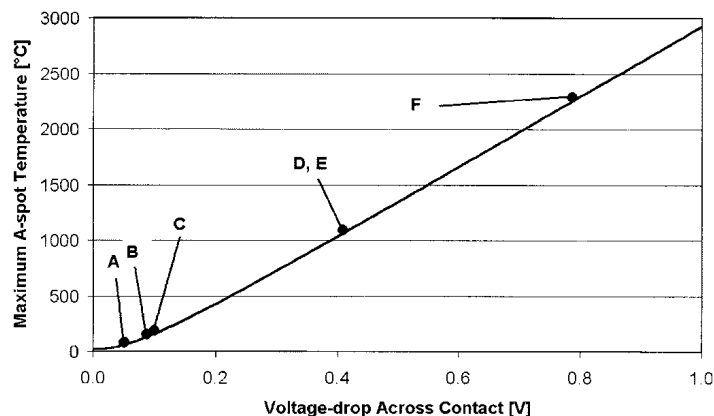


Figure 2.8 : Relation entre la différence de potentiel de contact et la température maximale au niveau du point de contact [2.27]

Les points sont indiqués sur la courbe sont des points remarquables pour le cuivre et l'étain et correspondent à :

- Point A : 100°C (70 mV) : adoucissement de l'étain par rapport à ces caractéristiques à l'ambiante
- Point B : 190°C (120 mV) : adoucissement du cuivre
- Point C : 232 °C (130 mV) : fusion de l'étain
- Point D : 1080°C (410 mV) : décomposition ou sublimation de SnO
- Point E : 1083°C (430 mV) : fusion du cuivre
- Point F : 2270°C (790 mV) : ébullition de l'étain

Cette courbe (Fig.2.8) montre qu'une différence de potentiel minime au niveau du contact permet d'atteindre des conditions de dégradation de ce contact. Si le phénomène est durable, on peut penser qu'il accélère la croissance des intermétalliques.

La connaissance de l'effet Joule appliquée aux contacts électriques est très limitée. La bibliographie est peu abondante. Néanmoins, quelques études ont vu récemment le jour : notamment, on trouve des travaux de Koibuchi et al [2.28], effectués en simulation numérique par la méthode des éléments finis sur de l'argent (Fig. 2.9). Koibuchi compare la température maximale au point de contact selon la simulation et selon la relation de Lorentz (également appelée théorie φ - θ) :

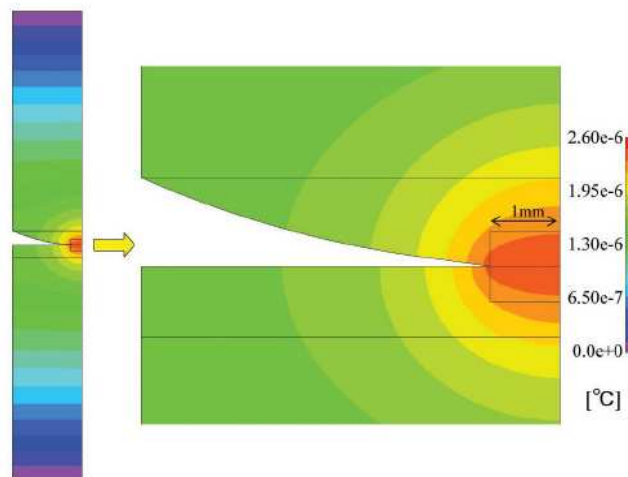


Figure 2.9 : Simulation par éléments finis de l'élévation de température au point de contact pour 10 A et un rayon de spot de contact de 1 mm [2.25]. Les dimensions du spot de contact dépendent de la force de contact exercée

On observe en figure 2.10 une forte dépendance vis à vis de la température quand le spot de contact possède un rayon compris entre 1 et 10 μm , alors que l'effet Joule est inexistant pour des surfaces de contact plus importantes. Cette étude ne prend pas en compte la présence d'un éventuel troisième corps dans la définition de la surface de contact réelle. Notons que dans notre étude, on ne considérera que des rayons de taille millimétriques : en conséquence, pour des courants faibles (de l'ordre de la dizaine d'ampères), l'élévation de température sera minime.

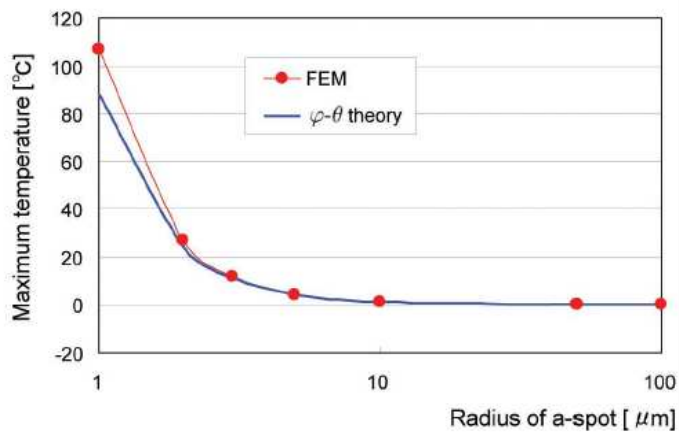


Figure 2.10 : Relation entre la température maximale au point de contact et le rayon du spot de contact par la méthode des éléments finis ainsi que par la relation de Lorentz [2.28] Les résistances de contact correspondantes varient de 0,1 à 100 Ω

2.4- Le fretting-corrosion

2.4.1- Définition – Les régimes de fretting-corrosion

La principale cause de défaillance dans l'automobile est due au fretting-corrosion, du fait des vibrations générées par le moteur, les suspensions et les mouvements engendrés par la température (relaxation). Il s'agit de cycles de petits déplacements au niveau du point de contact pouvant provoquer une dégradation mécanique puis des dysfonctionnements.

On est dans un cas de fretting-corrosion quand on couple les mécanismes d'usure ainsi que l'oxydation en environnement sévère : on a alors des particules oxydées au niveau du point de contact, pouvant se déplacer sous l'effet des vibrations (Fig. 2.11).

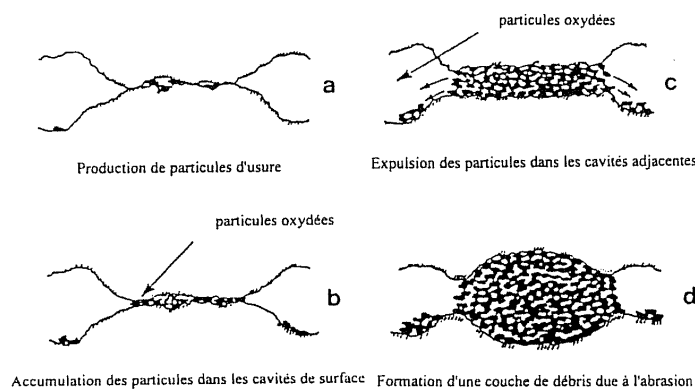


Figure 2.11 : Mécanisme de fretting-corrosion [2.29]

Le fretting-corrosion est un processus évolutif dans lequel l'état des surfaces (rugosité, phénomène de « labourage », état chimique des surfaces, présence ou non de débris) varie à tout moment, rendant difficile la modélisation du phénomène et la prévision du comportement.

Pour un effort normal constant, le fretting-corrosion est caractérisé par un déplacement associé à un effort tangentiel : une courbe donnant la variation de la force tangentielle en fonction du déplacement au cours d'un cycle a l'allure d'un cycle d'hystérésis, comme indiqué figure 2.12, d'après Liskiewicz et col. [2.30].

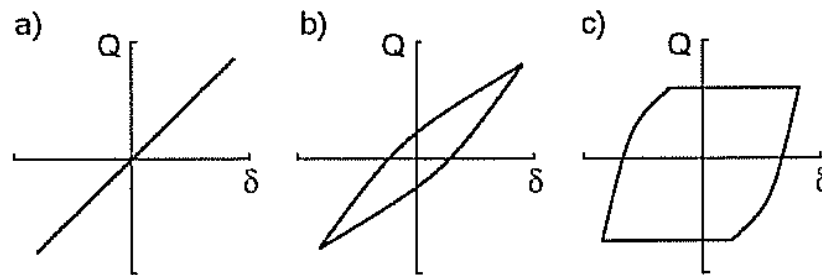


Figure 2.12 : Différents régimes de fretting [2.30]

Q, effort tangentiel
 δ , déplacement

- Le régime a) est obtenu quand l'amplitude de déplacement est faible : le déplacement au niveau du point de contact n'a pas lieu car il est compensé par l'élasticité du revêtement. Il y a alors « *adhésion* ».
- Le régime présenté en b) indique un « *glissement partiel* ». L'amplitude de déplacement est plus élevée. On assiste à un déplacement au niveau du point de contact, mais d'amplitude moins élevée que le déplacement du connecteur car une partie est compensée par l'élasticité du revêtement.
- Enfin, le régime c) est obtenu quand l'amplitude de déplacement est très importante. Il y a « *glissement total* ». Toute la surface de contact est exposée à l'environnement ambiant entre plusieurs glissements successifs.

Un ratio de glissement est également défini :
$$e = \frac{\delta}{a} \quad (10)$$

Avec a, rayon de l'aire de contact

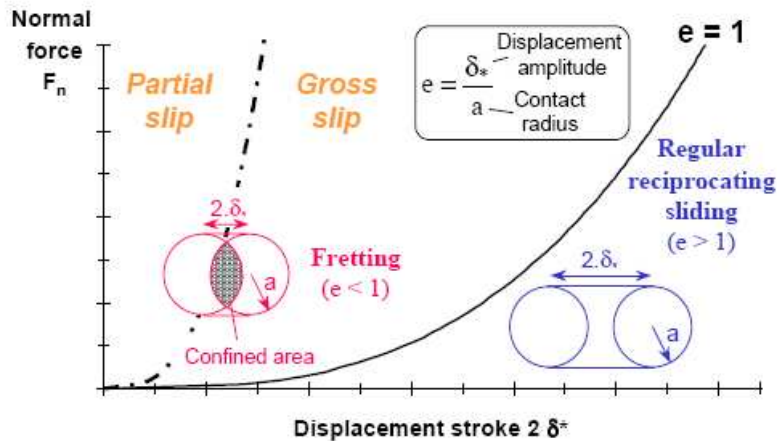


Figure 2.13 : Ratio de glissement, selon S. Hannel. L'amplitude de déplacement peut conduire à différents régimes : Glissement partiel, glissement total [2.31]

Quand $e < 1$, il subsiste une surface qui n'est jamais exposée à l'environnement extérieur : dans cette zone, il existe une amplitude de déplacement en dessous de laquelle on se situe en conditions de glissement partiel : la durée de vie est alors infinie. Au-delà de cette limite, on se trouve en régime de glissement total : la durée de vie du contact est limitée.

Quand $e > 1$, la totalité de la surface est exposée à l'air entre 2 passages : des débris peuvent venir se placer sous le point de contact : la durée de vie du connecteur est limitée et le contact est fortement soumis à l'usure (Fig. 2.13).

2.4.2- Compréhension des différentes étapes du fretting en connectique

Lors de sollicitations répétées en glissement d'un point de contact, les mécanismes d'usure et d'oxydation se combinent, mais provoquent des conséquences différentes en début et en fin de vie du contact. Plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les mécanismes qui régissent le comportement en fretting-corrosion des revêtements d'étain tout au long de la vie du contact.

2.4.2.1- Les étapes de dégradations par fretting-corrosion

Park et col. ont défini différents stades de fretting selon des observations et analyses réalisées à l'aide de plusieurs moyens expérimentaux : EDX (analyse, cartographie), DRX, MEB

Ces observations mettent en évidence 6 stades consécutifs pour le fretting :

- 1- Retrait de la couche d'oxyde friable sous l'effet des premiers mouvements
- 2- Usure du revêtement d'étain sous l'effet d'un régime d'adhésion
- 3- Retrait du revêtement d'étain et conjointement, évacuation des débris oxydés hors de la zone frettée

- 4- Oxydation au niveau de la zone de fretting et rupture du film d'oxyde formé successivement à chaque passage
- 5- Accumulation des débris oxydés au niveau de la zone frettée et diminution du nombre de spots de contact électrique
- 6- Augmentation de l'épaisseur de la couche de débris oxydés et de la couche d'oxyde formée, jusqu'à atteindre une valeur de la résistance de contact non acceptable

Notons que dans ces observations, la présence d'une couche d'intermétallique, même minime, n'est pas prise en compte.

Des analyses comparatives ont été menées sur des échantillons ayant subi 8000, 16800 et 48000 cycles de fretting (Fig. 2.14) :

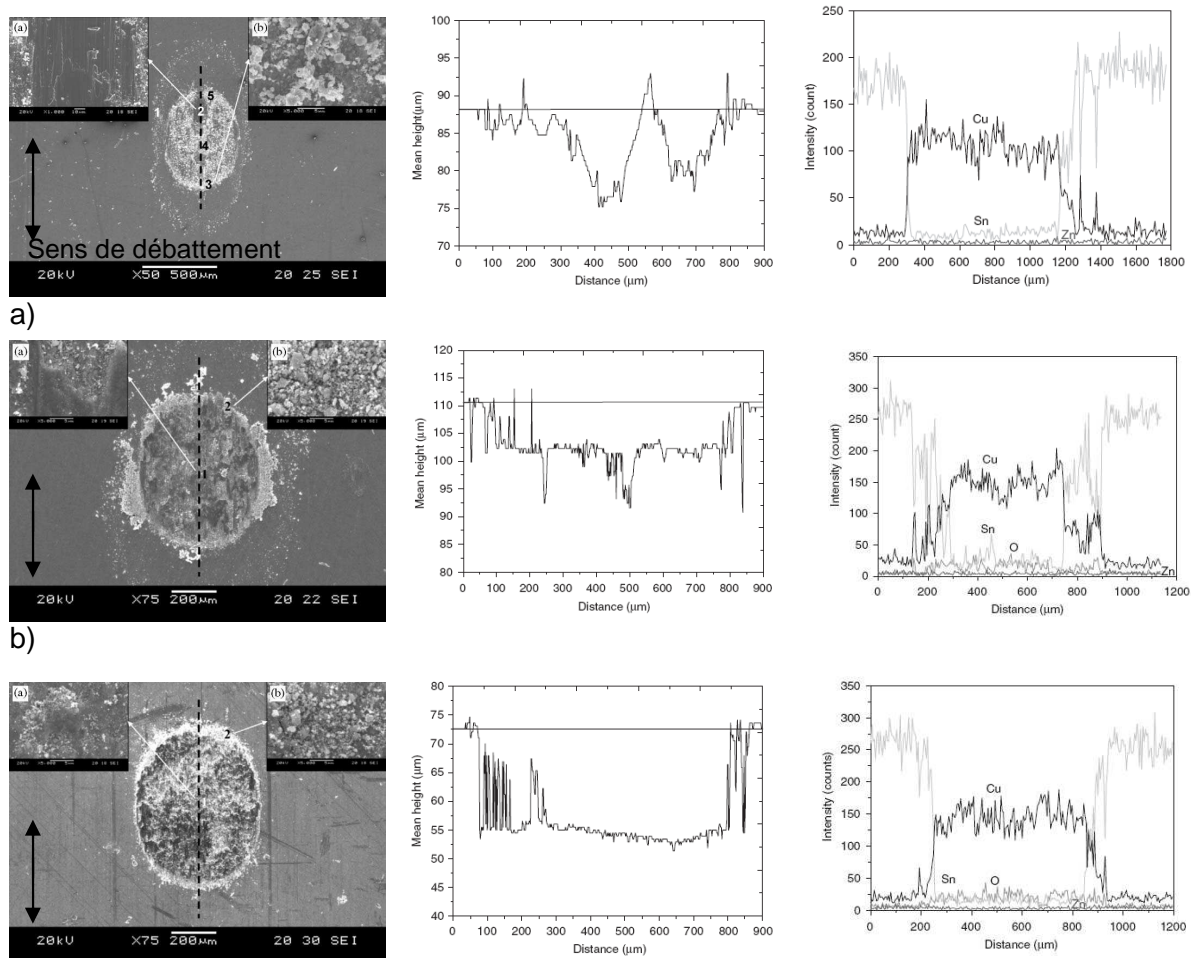


Figure 2.14 : Caractéristiques de la zone endommagée par fretting après a) 8000 cycles, b) 168000 cycles et c) 48000 cycles.

A gauche, morphologie de surface de la zone frettée

Au centre, profil de surface selon la ligne tracée sur les clichés MEB

A droite, profil de composition selon la ligne tracée sur les clichés MEB [2.32]

Ces caractérisations indiquent que pour les premiers cycles, la trace de fretting est peu étendue et les débris apparaissant en clair sont éjectés hors de la trace. La surface est creusée de manière non uniforme et le signal de l'oxygène est encore peu présent.

Pour un nombre de cycles intermédiaire, la trace est plus importante et les débris clairs sont éjectés sur le bord de la trace de fretting. On peut noter que la surface est relativement endommagée et on observe une morphologie présentant des craquelures au centre de la trace, provoquant une délamination. Ceci permet la formation de débris, qui s'oxydent avant d'être rejetés en périphérie. Le profil de surface montre un creux plus uniforme au centre et le signal en oxygène est plus important.

Pour 48 000 cycles, on observe des débris non seulement autour de la trace mais aussi dans la trace. Leur quantité est plus importante. La trace est très creusée et la surface où le substrat est mis à nu est plus étendue (Fig. 2.15).

En résumé, le fretting-corrosion provoque une usure progressive du revêtement. L'oxydation génère des débris qui sont dans un premier temps rejetés autour de la trace de fretting. Lorsque l'usure devient trop importante, les débris oxydés se maintiennent sous le point de contact, provoquant l'isolation électrique au passage de cette interface. La conséquence est la microcoupure électrique.

2.4.2.2- La modélisation du fretting-corrosion

Selon Hammam :

T. Hammam a effectué des travaux afin de modéliser les différentes étapes caractéristiques du fretting [2.25]. Les expériences sont réalisées sur un substrat CuSn4 revêtu d'étain au trempé sous forme d'un contact sphère/plan. Un traitement thermique d'1h à 173°C est pratiqué afin d'obtenir des intermétalliques : Cu_6Sn_5 (0.6 μm à 1 μm) et Cu_3Sn (0.1 à 0.3 μm) sont identifiés.

T. Hammam distingue 3 stades (Fig. 2.15) :

- Durant le premier stade, de l'usure est observée.
- Durant le deuxième stade, le contact s'établit sur les intermétalliques
- Durant le troisième stade, le substrat est atteint.

Le dépôt d'étain au trempé forme une couche isolante du fait de l'oxydation superficielle. Durant le stade 1, les premiers cycles ont pour effet de briser cette couche fragile avant de glisser sur le revêtement d'étain. La chute du coefficient de frottement provient certainement du comportement des débris oxydés agissant à la manière de billes de roulement sous le point de contact. L'usure intervient ensuite, et le contact s'établit sur les intermétalliques. Durant l'étape 2a, il y a formation de débris oxydés, certainement par échauffement de la connexion due à la friction. La conséquence est la réduction de l'aire de contact et une augmentation du nombre des spots de contacts, d'où une augmentation de la différence de potentiel à l'interface entre les deux parties du contact électrique. Lorsque le nombre de spots de contact est insuffisant, on assiste à une augmentation importante de la résistance de contact. (stade 2b). L'ensemble des résidus accumulés, assez durs, abrase la couche d'intermétalliques. On glisse ensuite directement sur le substrat (stade 3).

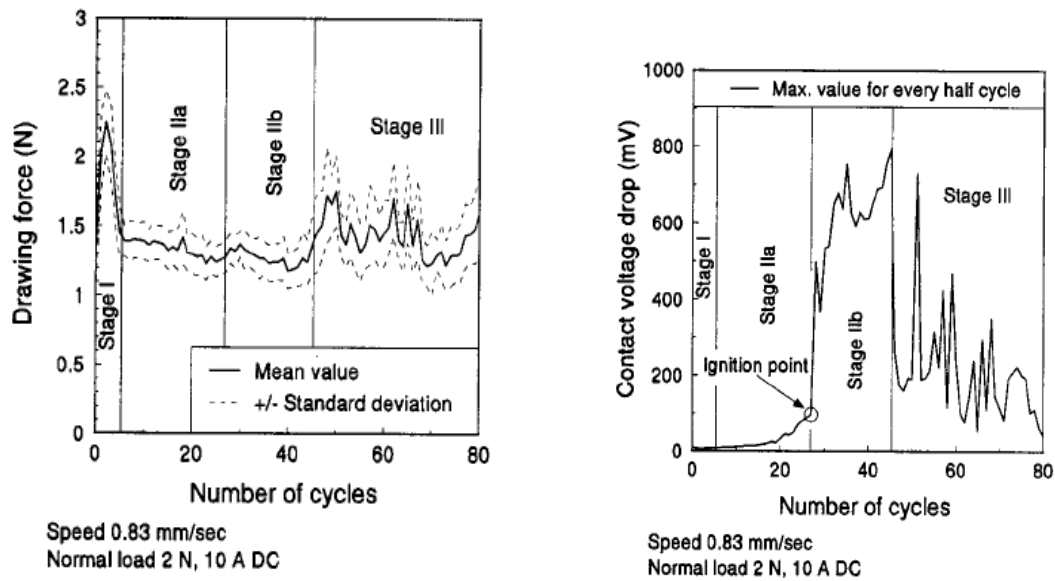


Figure 2.15 : Force de frottement et chute du potentiel au cours des cycles de fretting. Les étapes caractéristiques sont séparées sur les figures par des barres verticales [2.22]

Modélisation du premier stade du fretting :

Selon Hammam [2.26], le stade 1 est régi par l'adhésion et l'usure, avec une aire de contact circulaire :

$$\text{Le modèle de comportement s'écrit : } R_c = \frac{\rho}{2} \sqrt{\frac{\pi \tau}{(F - C)}} \quad (11)$$

Avec :

R_c , rayon de contact

ρ , résistivité du matériau

τ , contrainte de friction, dépend de la force normale

C , force constante

F , force d'étirement tangentielle

Le modèle (Fig. 2.16) correspond aux résultats expérimentaux et montre que le stade 1 du fretting est régi par les propriétés mécaniques du revêtement et la force normale appliquée, en accord avec la théorie de Hertz.

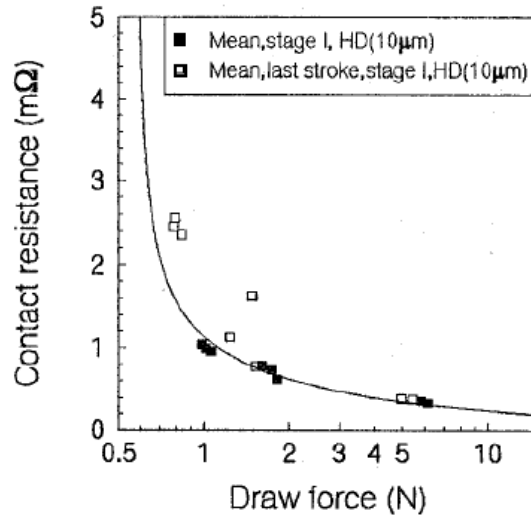


Figure 2.16 : Application du modèle sur le stade 1 du fretting, dans le cas d'un étain d'épaisseur 10 μm déposé au trempé [2.10]

Modélisation du deuxième stade du fretting :

Hammam pense que le deuxième stade du fretting est régi par la formation d'oxydes, en omettant l'usure et les variations de température au niveau de la surface de contact. L'auteur utilise le modèle de Greenwood [2.33] pour décrire la résistance de contact avec une répartition de spots de contacts uniformément répartis et décrit la croissance d'oxyde avec un modèle parabolique.

Au final le modèle s'écrit :

$$U_c = I\rho \left[\frac{1}{D} + \frac{1}{n_0 d_0 (1 - \sqrt{tk_{ox}})} \right] \quad (12)$$

Avec :

U_c , différence de potentiel mesurée au cours de l'essai

I , courant appliqué

ρ , résistivité du revêtement

n_0 , nombre de spots de contact

d_0 , diamètre des spots de contact

t , temps

k_{ox} , constante d'oxydation parabolique, proportionnelle au coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau du revêtement

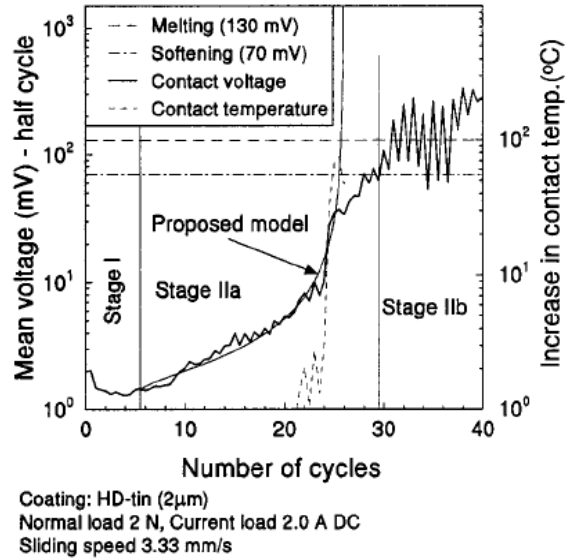


Figure 2.17 : Représentation du modèle de Hammam sur le stade 2a du fretting [2.10]

Ainsi, on peut dire que la résistance de contact mesurée lors d'un frottement sur des intermétalliques est directement liée à la diminution de la taille de spots de contact due à un mécanisme d'oxydation par échauffement (Fig. 2.17).

Selon Park :

Park et col. [2.34] définissent des équations empiriques à partir d'un contact électrique simplifié (couple étain/laiton), sur la base d'un lissage des courbes expérimentales. Le premier modèle développé par Park et col. [2.34] tient compte de la température du contact :

$$\ln t = \frac{A}{T} + B \quad (13)$$

Avec :

t, durée de vie du contact

B, constante indépendante de la température

T, température du contact en Kelvin

A, facteur indiquant la sensibilité à la température du contact testé.

Ce modèle s'applique bien à la réalité pour une plage de fréquence de test de 1 à 10Hz

Un second modèle de Park et col. développe le premier et introduit des notions supplémentaires, telles que la corrosion et l'usure, et est de la forme suivante :

$$\ln t = A \left(\frac{1}{T} \right)^2 + B(Hz)^2 + C \left(\frac{1}{T} \right) + D(Hz) + E \left(\frac{1}{T} \right) (Hz) + F \quad (1)$$

Avec (Hz), fréquence du test.

Ce modèle s'applique pour des températures entre 25 et 155°C Deux séries de valeurs pour les paramètres A à F sont ainsi données pour représenter le comportement réel en fretting-corrosion : le plan A décrit la durée de vie en fretting à basse fréquence et basse température. Le plan B décrit la durée de vie en haute fréquence et haute température (Fig. 2.18).

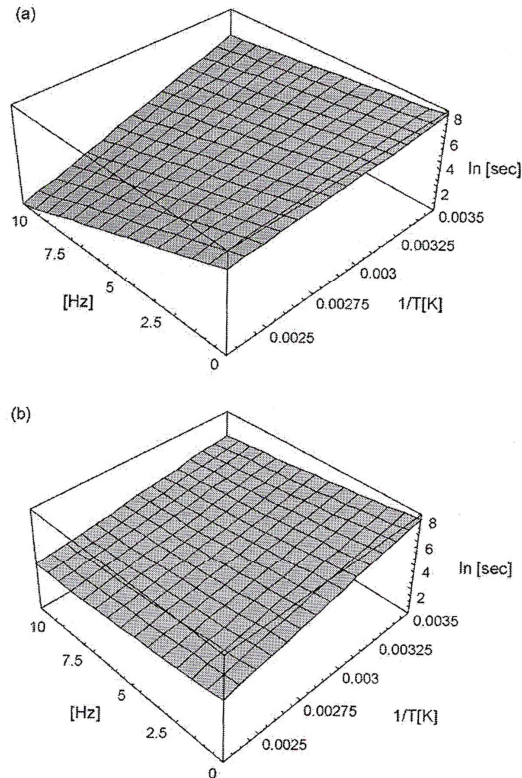


Fig. 7. The failure-time estimation models (a) for plane A and (b) for plane B.

Figure 2.18 : Modèle en durée de vie d'un contact électrique en 3D [2.34] a) basse fréquence et basse température, b) haute fréquence et haute température. Notons que les valeurs de $\ln t$ donnent des durées de vie assez faibles (2600s pour $\ln t=8$)

Ainsi, Park décrit un modèle de durée de vie d'un contact électrique en utilisant une équation du second ordre (en fréquence et en inverse de température), mais les valeurs du modèle ne sont valables que sur un laiton étamé, et pour une gamme de fréquence et de température limitée.

Selon N. Benjemaa :

Benjemaa et col. ont initié le maillage d'un contact sphère/plan cuivreux [2.35] (fig.2.19) :

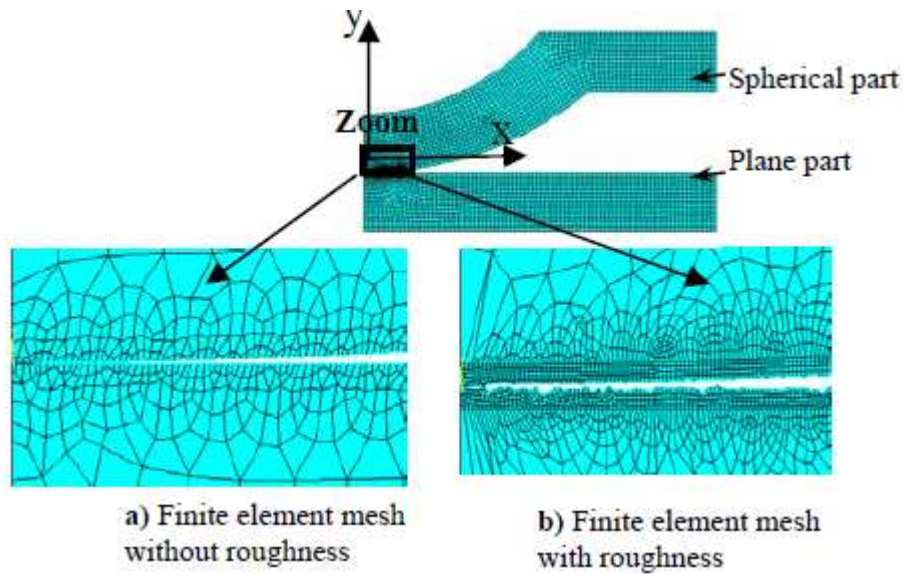


Figure 2.19 : Maillage d'un contact sphère/plan se lon N. Benjema et col. : a) sans rugosité, b) avec rugosité [2.35]

Ce maillage sert à modéliser la mécanique du contact, en indentation, en insertion et en fretting (50µm, 1Hz) dans une gamme de force de contact de 1 à 100N.

Concernant l'indentation et l'insertion, une loi de comportement de la résistance de contact (R_c) est appliquée en fonction de la force de contact (F) selon :

$$R_c = KFc^{-n} \quad (15)$$

Pour le comportement en fretting, plusieurs stades sont mis en évidence et aucune loi ne permet de décrire la résistance de contact tout au long de sa durée de vie (Fig. 2.20).

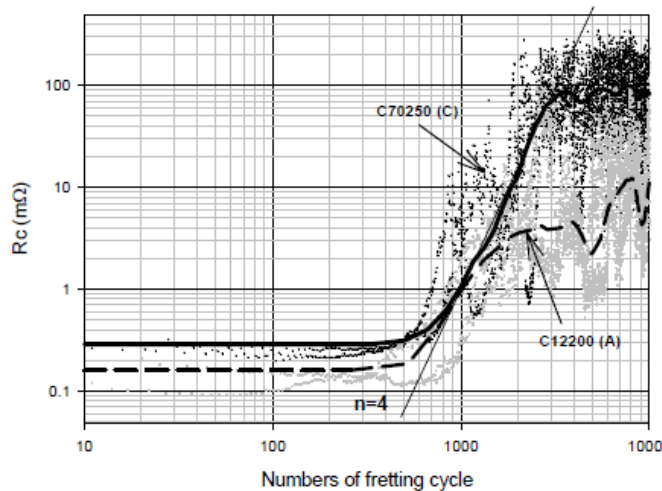


Figure 2.20 : Comportement en fretting de deux alliages cuivreux et modélisation numérique, selon N. Benjema et col. [2.35]

Seule la phase d'augmentation de la résistance de contact autorise l'utilisation d'une loi de puissance, en exposant 4, par rapport au nombre de cycles, N. En résumé, Benjemma tente la modélisation numérique d'un contact électrique et de son comportement en fretting-corrosion. Un simple alliage cuivreux est utilisé, et ne représente pas la réalité car les alliages sont rarement utilisés sans revêtement. Le maillage d'un revêtement est donc nécessaire.

Les études concernant la modélisation d'un contact, des étapes du fretting ou encore de la modélisation de la durée de vie sont peu nombreuses et limitées par le fait qu'il est difficile de modéliser la formation d'un troisième corps oxydé, de l'évolution des débris formés et de l'aspect aléatoire de leur position au niveau du point de contact. En revanche, les nombreuses études expérimentales permettent de mettre en évidence l'influence de chacun des paramètres du contact électrique sur la dégradation des performances électriques.

2.4.3- Comportement des revêtements d'étain au fretting-corrosion

2.4.3.1- Influence de la géométrie

La géométrie des contacts dépend des fournisseurs et peut modifier l'usure et la résistance électrique. Elle peut induire la présence plus ou moins marquée de particules d'usure au point de contact [2.36]. Par ailleurs, la géométrie, couplée à la force de contact, conditionne l'aire de contact électrique : Le design d'un contact électrique doit être un compromis entre une aire de contact suffisante pour le passage du courant, mais de géométrie telle que l'insertion suffit à briser la couche d'oxyde présente en surface [2.37].

Enfin, la géométrie au point de contact autorise un certain degré de liberté dans le mouvement : un contact cylindre/plan diffère d'un contact sphère/plan dans le sens où une sphère possède un degré de liberté de plus pour le mouvement. Ainsi certaines formes vont permettre davantage l'éjection des débris en dehors de la trace de fretting.

La présence de cavités sous le point de contact a une double incidence. D'un côté elles peuvent autoriser l'accumulation de débris oxydés et provoquer des coupures électriques, mais d'un autre elles peuvent permettre de stocker une réserve de lubrifiant.

2.4.3.2- Influence de l'amplitude de déplacement

Park et col. montrent ici qu'une fréquence élevée et une faible amplitude favorisent une augmentation plus rapide de la résistance de contact (Fig. 2.21).

D'une manière générale, un débattement plus important va favoriser le « nettoyage » des surfaces en contact en favorisant l'éjection des débris en bout de trace, évitant ainsi l'accumulation des débris isolants : cette affirmation n'est valable que pour les tests peu sévères, car un débattement excessif provoque également une usure prématurée du revêtement : en atteignant le substrat, l'oxydation sera plus rapide et les coupures électriques interviendront plus tôt.

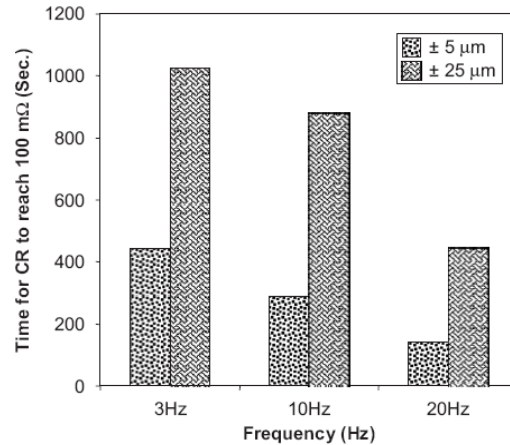


Figure 2.21 : Durée nécessaire pour atteindre la valeur de 100 mOhm pour la résistance de contact. La température est fixée à l'ambiante, l'humidité relative à 55%, la charge normale à 0,5N et le courant à 0,1A. Deux débattements sont comparés, ± 5 et $25 \mu\text{m}$ [2.32]

Par ailleurs, la conclusion tirée par Park ne peut être vraie que dans le cas où on a un glissement partiel des surfaces en contact, c'est-à-dire quand le débattement n'est pas complètement compensé par l'élasticité des matériaux. Dans le cas contraire, on est en régime d'adhésion, comme cela a été montré par Hannel [2.31] au chapitre 3.2.1 (fig. 2.13), et la durée de vie du contact est infinie.

2.4.3.3- Influence de la fréquence

Antler [2.38] mentionne que plus la fréquence du mouvement est élevée, plus l'augmentation de la résistance de contact est tardive d'un point de vue du nombre de cycles. En effet, l'explication avancée est en relation avec la cinétique d'oxydation de l'étain : plus la fréquence est élevée, moins la durée d'exposition à l'air libre de la surface du point de contact est importante, entre deux passages au point de contact. L'oxyde croîtrait donc moins facilement, et le phénomène de fretting-corrosion est moins important. Notons que cette affirmation va à l'encontre des résultats obtenus par Park [2.32] en figure 2.19. Pour Park, une fréquence plus élevée provoque une usure plus rapide du revêtement, entre 3 et 20Hz. Les deux auteurs avancent donc des mécanismes de dégradation différents pour expliquer leurs résultats.

Enfin, J. Ambier et col. [2.39] affirment ne pas avoir déterminé clairement l'influence de la fréquence sur la durée de vie du contact, entre 25 et 150Hz. Il semble donc que la fréquence soit un paramètre dont le rôle est difficile à déterminer, avec des influences diverses selon la gamme de fréquences des tests effectués.

2.4.3.4- Influence de l'épaisseur de revêtement

Les mécanismes d'usure et de frottement dépendent du rapport de dureté entre le substrat et le revêtement, de la rugosité de surface, de l'épaisseur du revêtement et de l'oxydabilité. Il existe une épaisseur optimale qui permet d'obtenir un bon comportement électrique sous sollicitation en vibration. [2.40]

Le Gall a testé différentes épaisseurs de revêtement d'étain en fretting : 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 et 20 μm . Les paramètres de vibrations sont 200 Hz et 40 μm d'amplitude crête à crête. La distance de vibration cumulée permettant l'apparition de défauts électriques est ensuite représentée en fonction de l'épaisseur d'étain. L'épaisseur présentant les performances maximales se situe entre 0.5 et 2 μm (Fig. 2.22).

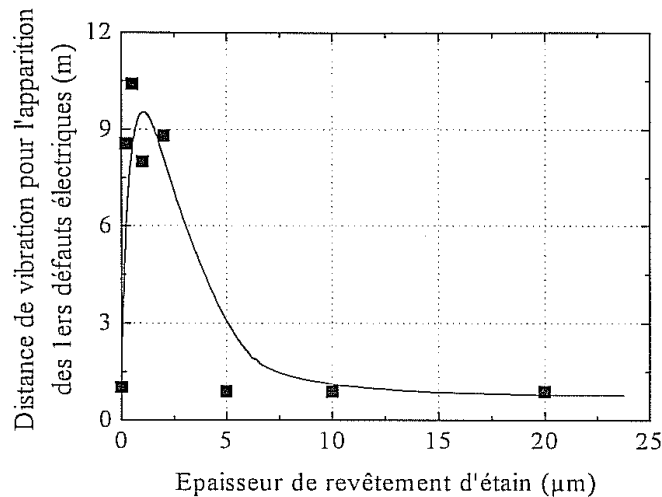


Figure 2.22 : Influence de l'épaisseur d'étain sur le comportement au fretting [2.40]

2.4.3.5- Influence de la température

Les véhicules sont parfois soumis à un environnement sévère, notamment en terme de température. Les connecteurs sont répartis en différentes classes dans le cahier des charges. Certains sont disposés dans l'habitacle et sont peu soumis à de brusques et fréquentes variations de température. D'autres sont situés sous le capot moteur et peuvent subir des cycles de montée et descente en température, selon le fonctionnement de l'automobile. Les températures peuvent dépasser les 150°C dans certains cas.

Les propriétés physico chimiques des matériaux peuvent évoluer de façon réversible ou non en fonction de la température. Ainsi, réaliser des tests de fretting en température environnementale permet de mieux cerner des différences. Une exposition prolongée à une température favorise la formation d'intermétalliques entre le cuivre et l'étain, et augmente également la cinétique d'oxydation du revêtement. Mais les caractéristiques mécaniques du matériau de contact peuvent également jouer un rôle : Park et col. ont testé le même banc de fretting à différentes températures [2.41]. Les différences observées sont présentées en figure 2.23.

La meilleure performance électrique est obtenue pour un essai à 85°C (Fig. 2.24), car à cette température, on assiste à un adoucissement de l'étain : le revêtement devient plus mou et le contact entre les deux surfaces est favorisé.

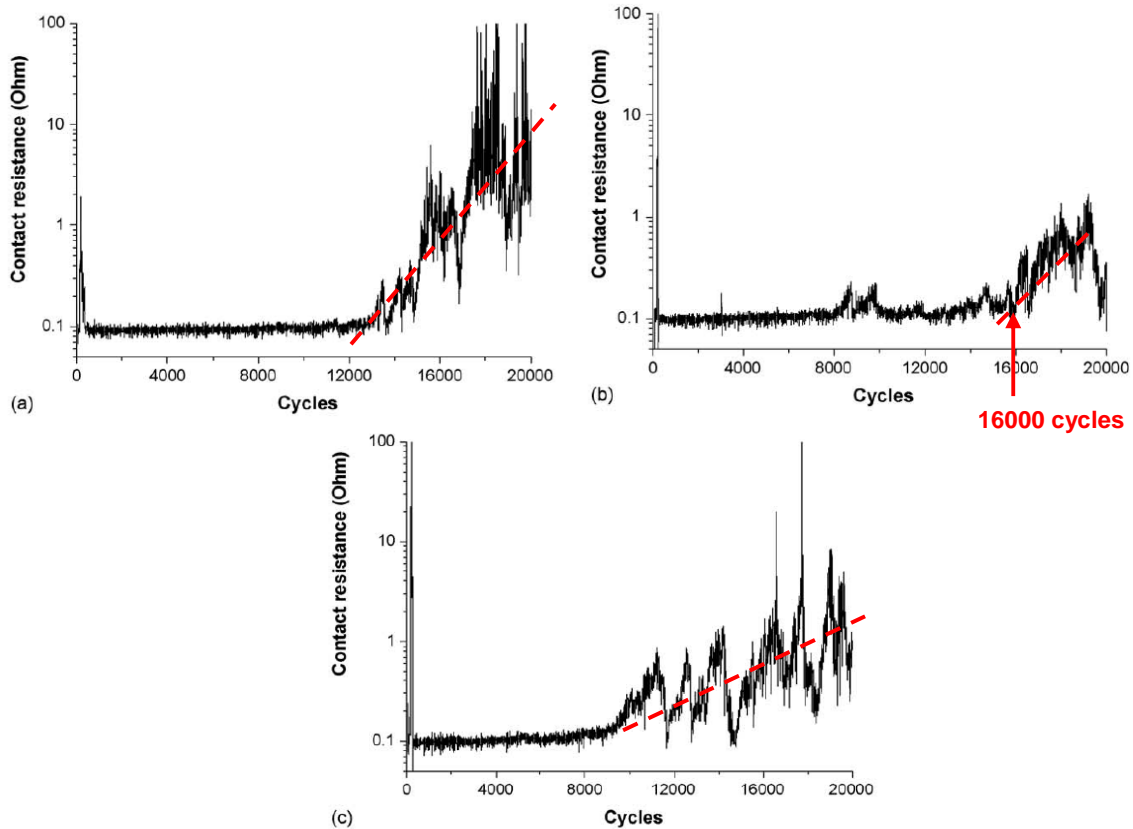


Figure 2.23 : Résistance de contact en fonction du nombre de cycles pour un cuivre étamé, à différentes températures : a) 25°C, b) 85°C, c) 125° C [2.40]

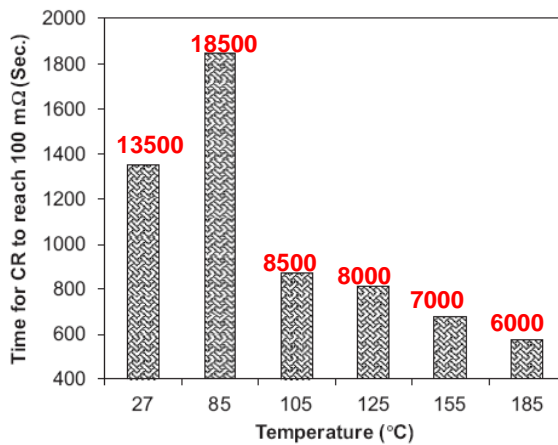


Figure 2.24 : Nombre de cycles pour atteindre le seuil de 100 mOhm à différentes températures. Les autres paramètres fixés sont : amplitude + ou - 90 µm, fréquence 10 Hz, charge normale 0,5 N, humidité relative 55% et courant imposé 0,5 A. Le nombre de cycles correspondant est indiqué en rouge [2.32]

Park et col. montrent qu'il existe une forte dépendance de la résistance de contact vis à vis de la température : Dans le domaine de température correspondant à un adoucissement de l'étain, les performances électriques sont meilleures (Fig. 2.25).

2.4.3.6- Influence de l'humidité

Park montre que le comportement au fretting est meilleur quand l'humidité relative est supérieure à 85% [2.32]. On peut considérer ceci comme paradoxal car on peut penser que l'humidité est un facteur accélérateur pour le phénomène d'oxydation. Néanmoins, Park démontre ici que la condensation de la vapeur d'eau sur le connecteur agit comme un lubrifiant et permet au connecteur de conserver une faible résistance de contact pour un nombre de cycles plus important.

Van Dijk [2.42] montre le même phénomène en comparant le comportement au fretting en atmosphère asséchée, en atmosphère ambiante et en atmosphère humide, pour l'étain (Fig. 2.25).

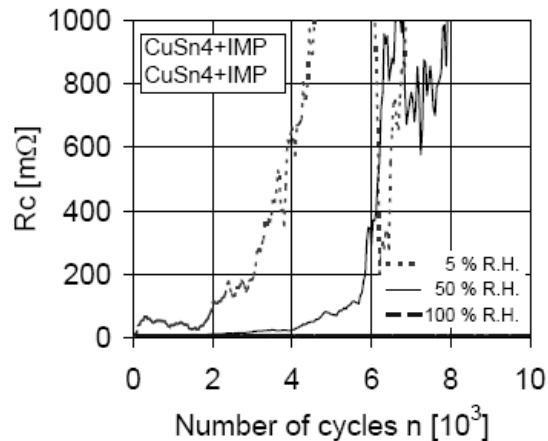


Figure 2.25 : Influence de l'humidité sur le comportement au fretting [2.42]

Cette tendance semble être confirmée quelle que soit la nature du revêtement (Fig. 2.26) :

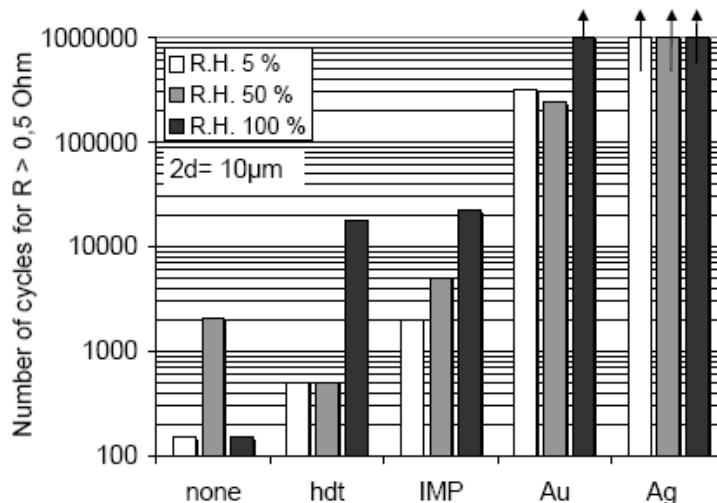


Figure 2.26 : Influence de l'humidité relative sur la durée de vie de différents revêtements [2.42]
None : sans revêtement, hdt : hot dipped tin, IMP : intermétallique, Au : or, Ag : argent

2.4.3.7- Influence de la force normale

La force normale appliquée est le paramètre permettant un contact physique entre le clip et la languette et autorisent un passage du courant. Une force normale trop faible ne permettra pas de briser la couche d'oxyde isolante et au contraire, une force trop élevée provoquera une usure importante de la surface. Park a étudié l'influence de la force de contact dans un domaine variant de 0,1 à 2N. Il confirme que le taux d'usure est plus élevé à forte charge et que le taux d'oxydation est plus élevé à faible charge [2.32]. Les résultats montrent que les performances électriques sont mauvaises pour une charge de 0,1 N et meilleures pour 1N ou 2N : la résistance de contact est plus stable pour une charge normale plus élevée, et reste à un niveau acceptable pour un nombre de cycles plus important.

J Ambier et col. [2.39] ont étudié l'influence de la force de contact sur le comportement électrique à long terme des contacts. Ils en tirent deux conclusions :

- Une force de contact faible entraîne un comportement électrique instable, avec de fortes variations tout au long de la durée de vie du contact.
- Une force de contact plus importante maintient une valeur basse et une bonne stabilité de la résistance de contact, mais provoque de l'usure, qui engendre une croissance soudaine de la résistance dès que le revêtement est complètement usé et que le contact s'établit directement sur le substrat.

En d'autres termes, en fonction du matériau de contact, un compromis doit être trouvé avec une force de contact suffisamment élevée pour favoriser une bonne stabilité et suffisamment faible pour ne pas accélérer le phénomène d'usure.

Résumé du chapitre 2:

L'interdiffusion cuivre/étain est un processus activé thermiquement. Les intermétalliques formés sont plus durs et moins conducteurs que l'étain seul et leur croissance suit une loi parabolique en première approximation. Deux couches sont formées au dessus de 60°C : Cu_6Sn_5 (η) et Cu_3Sn (ϵ). Ces couches se forment par croisement d'un flux d'atomes d'étain vers le cuivre et inversement pour les atomes de cuivre. Ces flux ne sont pas identiques, d'où un déplacement de l'interface cuivre/étain, également appelé effet Kirkendall.

L'élévation de température peut provenir de l'environnement automobile mais peut également être le fait d'un échauffement au point de contact : on parle alors d'effet Joule. Le phénomène produit une augmentation de la température au point de contact et est provoqué par la constriction des lignes de courant au passage de l'interface entre les parties mâle et femelle. La contribution de l'effet Joule au vieillissement est peu connue et nécessite d'être étudiée.

Le principal mode de défaillance des connecteurs est le fretting-corrosion : il est caractérisé par un mouvement réciproque de glissement au point de contact (aspect tribologique), associé à l'oxydation du revêtement. L'action conjuguée de ces deux phénomènes entraîne la formation d'un troisième corps isolant sous le point de contact, provoquant l'apparition de microcoupures. De nombreuses études traitent du comportement au fretting-corrosion faisant varier plusieurs paramètres : les matériaux et leurs caractéristiques, la géométrie de contact, l'amplitude de glissement, la force normale, la température, l'humidité, la fréquence, l'utilisation d'un lubrifiant... Ces essais ne sont pas normalisés et par conséquent, peuvent difficilement être comparés entre eux. Peu d'études incluent le paramètre « vieillissement du matériau » dans le comportement au fretting.

Summary of the second chapter:

Interdiffusion between copper and tin is a thermally activated process. Tin-copper intermetallics formed are harder and less conductive than pure tin, and their growth follow roughly a parabolic law usually. Two layers are formed above 60°C. Cu_6Sn_5 (η) and Cu_3Sn (ϵ). These layers are formed by a flow of Cu atoms toward the Sn side and reciprocally. These flows are not equal, that is why an interface displacement is observed, called Kirkendall effect.

The increase in the temperature at the contact point depends on the automotive environment but is also determined by a heating at the contact point: this phenomenon is called Joule effect. It produces a heating at the interface of the contact point due to the constriction of the current lines when going from the male to the female part. The contribution of Joule effect to the temperature increase is not well known and needs to be studied.

The main failure mode of connectors is called fretting-corrosion: it consists in a reciprocating movement of the two parts of the contact (tribological aspect) and in oxidation of the coating. These two phenomena lead to the formation of a third body made of oxide fragments at the contact point, causing electrical micro-cuts. Many studies were made concerning the behavior to fretting-corrosion, including variation of several parameters: materials and their characteristics, contact geometry, movement amplitude, normal force, temperature, humidity, frequency, use of a lubricant.... These tests are not normalized and therefore, results are difficult to compare to each other. Few studies are taking material ageing into consideration when making fretting-corrosion tests.

Bibliographie du chapitre 2 :

- [2.1] Ouvrage du centre d'information du cuivre , *Les propriétés du cuivre et de ses alliages*, Variances, (1992)
- [2.2] K.N. Tu, *Cu/Sn interfacial reactions: thin-film case versus bulk case*, Materials chemistry and physics, 46 (1996), p. 217-223
- [2.3] P. Guiraldenq, *La diffusion dans les métaux*, Techniques de l'ingénieur M55 (1994)
- [2.4] Smithells metals reference book, Butterworth-Heinemann (1992)
- [2.5] K.N. Tu, *Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu-Sn thin films*, Acta metallurgica, vol. 21 (1973), p. 347-354
- [2.6] M. Braunovic, *Effect of intermetallic phases on the performance of Tin-plated copper connections and conductors*, in : Electric contacts, proceedings, 8-10 septembre 2003, IEEE (2003), p. 124-131
- [2.7] J. Haimovich, *Cu-Sn Intermetallic Compound Growth in Hot-Air-Leveled Tin at and below 100°C*, AMP Journal of technology, Vol. 3 (1993), p. 46-54
- [2.8] C.N. Liao, C.T. Wei, *An isochronal kinetic study of intermetallic compound growth in Sn/Cu thin film couples*, Thin solid films, (2006), p. 2781-2785
- [2.9] U. Lindborg, B. Asthner, L. Lind, L.B. Revay, *Intermetallic growth and contact resistance of tin contacts after aging*, IEEE transactions on parts, hybrids, and packaging (1976), p. 33-39
- [2.10] Z. Mei, A.J. Sunwoo, J.W. Morris, *Analysis of low temperature intermetallic growth in copper-tin diffusion couples*, Metallurgical transactions A, Vol. 23 (1992), p. 857-864
- [2.11] T. Hammam, *The Impact of sliding motion and current load on the deterioration of tin-coated contact terminals*, IEEE transactions on components and packaging technologies, Vol. 23, (2000), p. 278-285
- [2.12] J. Dupouy, Y. Adda, Y. Quere, J. Philibert, Éléments de métallurgie physique, rappels, Documentation française, (1976)
- [2.13] C.-H. de Novion, D. Lesueur, *L'état métallique. Propriétés atomiques*, Techniques de l'ingénieur, M35 (1979)
- [2.14] M. Gerl, *Phénomènes de transport*, Techniques de l'ingénieur, A247, (1976)
- [2.15] P. Alope, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo, *Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples*, Zeitschrift fur metallkunde, 95 (2004), p. 913-920
- [2.16] B.-J. Kim, G-T. Lim, J. Kim, K. Lee, Y-B. Park, Y.-C Joo, *Intermetallic compound and Kirkendall void growth in Cu pillar bump during annealing and current stressing*, in : IEEE 2008 Electronic Components and Technology Conference (2008), p. 336-340

- [2.17] J. Y. Kim, J. Yu, T. Y. Lee, *Effect of electrodeposition conditions on Kirkendall void formation between electrodeposited Cu film and Sn-3.5Ag solder*, in : IEEE 2007 Electronic Components and Technology Conference (2007), p. 1620-1625
- [2.18] R.J. Fields, S.R. Low, G.K. Lucey, *Physical and mechanical properties of intermetallic compounds commonly found in solder joints*, in : The metal science of joining, ed. M.J. Cieslak, J.H. Perepezko, S. Kang, The minerals, metals and material society, (1992), p. 165-174
- [2.19] R. Roux, L. Guillet, *Elastic behaviour, Intermetallic compounds*, ed. J.H. Westbrook, J. Wiley (1967)
- [2.20] P.F. Yang, Y.S. Lai, S. R. Jian, J. Chen, R.S. Chen, *Nanoindentation identifications of mechanical properties of Cu₆Sn₅, Cu₃Sn, and Ni₃Sn₄ intermetallic compounds derived by diffusion couples*, Materials science and engineering A, 485, (2008) p. 305-310
- [2.21] R.S. Timsit, *Interdiffusion at bimetallic electrical interfaces*, IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology, 9 (1986) p. 106-116
- [2.22] M.R. Pinnel, H.G. Tompkins, D.E. Heath, *Oxidation of copper in controlled clean air and standard laboratory air at 50°C to 150°C*, Applications of surface science, vol.2 (1979), p. 558-577
- [2.23] J. Bénard, Oxydation des métaux, Tome 2, Gauthier-Villars (1964)
- [2.24] G. Rosazza Prin, *Fiabilisation des connecteurs électriques utilisés pour les fonctions de diagnostic embarqué des automobiles*, Thèse de doctorat, université Paris XI (2003)
- [2.25] T. Hammam, *Electrical and frictional performance of tin coated contacts exposed to wear and fretting-corrosion*, Thèse de doctorat, University of Uppsala, Sweden (2006)
- [2.26] S. Cho, J. Yu, S.K. Kang, D.Y. Shih, *Oxidation study of pure tin and its alloys via electrochemical reduction analysis*, Journal of electronic materials, Vol. 34, n°5, 2005, p. 635-642
- [2.27] C. Maul, J. W. Mc Bride, J. Wingler, *Intermittency phenomena in electrical connectors*, IEEE transactions on components and packaging technologies, Vol 24, n°3 (2001), p. 370-377
- [2.28] K. Koibuchi, K. Sawa, *Numerical study on current and thermal distributions of electrical contacts by FEM*, in : Electrical contacts 2007 conference IEEE, (2007), 16-19 septembre, p. 269-274
- [2.29] L. Féchant, Le contact électrique. Phénomènes physiques et matériaux, Hermes Science Publications (1995)
- [2.30] T. Liskiewick, A. Neville, S. Achanta, *Impact of corrosion on fretting damage of electrical contacts*, in : Proceedings conference on electrical contacts IEEE, Montreal, 25-27 septembre 2006 (2006), p. 257-262

- [2.31] S. Hannel, J.C. Abry, S. Fouvry, Ph. Kapsa, *Experimental relationship between the electrical performance and the fretting regime*, in : Proceedings of the 20th international conference on electrical contacts, ICEC 2000 (2000), p. 451-456
- [2.32] Y.W. Park, T.S.N. Sankara Narayanan, K.Y. Lee, *Fretting-corrosion of tin-plated contacts*, Tribology international, Vol 41, (2007), p. 616-628
- [2.33] J.A. Greenwood, *Constriction resistance and the real area of contact*, British journal of applied physics, vol. 17 pp. 1621-1632 (1966)
- [2.34] Y.W. Park, K.Y. Lee, *Development of empirical equations for fretting-corrosion failure-time tin plated contacts*, Wear, Vol 265, (2008), p. 756-762
- [2.35] N. Ben Jemaa, R. El Abdi, M.A. Beloufa, E. Carvou, *Numerical and experimental study of the contact resistance for high copper alloys in force domain 1-100N*, in : Proceedings of the 24th International Conference on Electrical Contacts, ICEC Saint Malo, 9-12 juin 2008 (2008), p. 199-205
- [2.36] Document Renault, *Dossier technique : les matériaux pour la connectique, le câblage et l'électronique*, DT-64100-005
- [2.37] L. Tristani, *Fiabilisation des connecteurs électriques soumis à des vibrations*, Thèse de doctorat, université Paris 11, Orsay/FCI (2000)
- [2.38] M. Antler, *Survey of contact fretting in electrical connectors*, IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology, Vol 8, n°1 (1985), p. 87-104
- [2.39] J. Ambier, P. Perdigon , *Fretting-corrosion of separable electrical contacts*, IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology, Vol 8, n°1 (1985), p. 197-201
- [2.40] C. Le Gall, *Etude des phénomènes de dégradation dans les contacts électriques bas niveau soumis à des micro vibrations*, Thèse de doctorat, université Paris XI/ Supelec(1995)
- [2.41] Y. W. Park, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Y. Lee, *Effect of temperature on the fretting-corrosion of tin plated copper alloy contacts* , Wear, Vol 262, (2007), p. 320-330
- [2.42] P. Van Dijk, A. Kassman Rudolphi, D. Klaffke, *Investigations on electrical contacts subjected to fretting motion*, in : Proc. 21st International conference on electrical contacts, Zurich, (2002), p. 189-195

CHAPITRE 3 :

Les contacts électriques en régime statique Vieillissement des matériaux en température

Dans ce chapitre on abordera le vieillissement des matériaux utilisés en connectique, et les résultats obtenus suite à ces traitements de vieillissement. La proximité du moteur, par exemple, est un facteur qui augmente la température des connecteurs, accélérant la dégradation des matériaux par formation de phases intermétalliques. L'étamage est en général préconisé pour une utilisation jusqu'à 125°C, mais on rencontre parfois des températures pouvant aller jusqu'à 150°C en environnement moteur. L'étude thermique sera donc réalisée à 125 et 150°C.

L'élaboration des couples substrats/revêtements est ensuite détaillée, en utilisant un procédé électrolytique. Le protocole de vieillissement thermique, la préparation des échantillons et les moyens de caractérisations seront ensuite précisés. Enfin, la cinétique de formation de ces intermétalliques sera calculée, en fonction de la nature du substrat cuivreux utilisé, du type d'étamage, de l'épaisseur du revêtement, de la présence ou non d'une sous-couche de nickel. Les différences seront interprétées sur la base des mécanismes d'interdiffusion, notamment grâce à un procédé récent de préparation d'échantillon, le polissage ionique, qui permet d'avoir accès à de multiples informations, notamment sur la cristallographie des phases formées.

3.1 – Matériaux de l'étude

3.1.1 – Alliages cuivreux utilisés comme substrats

Les alliages de l'étude pour Renault ont été définis en partenariat avec Griset. Notre choix s'est porté sur quatre nuances distinctes afin d'avoir une idée du comportement des différentes familles d'alliages utilisées en connectique.

- L'alliage CuFe2P est classiquement utilisé en connectique, notamment avec de l'étain mat, pour des applications limitées à 125°C .
- Le bronze CuSn4P est lui aussi utilisé plus largement en électronique : son étude présente un intérêt dans le sens où l'étain est ici utilisé en élément d'alliage. Il pourrait donc modifier l'interdiffusion cuivre/étain
- Le laiton CuZn15 est utilisé uniquement pour les parties mâles des connecteurs, du fait de son mauvais comportement en relaxation. Il est également connu pour développer peu d'intermétalliques, et on l'étudiera ici afin d'interpréter son comportement.
- La nuance CuZn9Sn3, également appelée chrysocale, a été choisie pour plusieurs raisons : elle est peu coûteuse et relaxe moins qu'un laiton classique. Sa forte teneur en zinc laisse présager un bon comportement vis-à-vis du développement des intermétalliques.

nuances	CuFe2P recuit	CuSn4P recuit	CuZn15 recuit	CuZn9Sn3 recuit
Dureté HV	102	86	77	90
Rm (MPa) sens long/ transverse	365/346	369/350	322/309	333/306
E (MPa) sens long/ travers	105353/ 103933	86131/ 109903	101181/ 95409	116920/ 111838

Tableau 3.1 : Caractéristiques mécaniques des substrats fournis

Tous les substrats du tableau 3.1 ont été attaqués chimiquement après préparation en coupe. Une solution contenant 5g de perchlorure de fer (FeCl_3), 15 mL d'acide chlorhydrique (HCl) et 100mL d'éthanol a été préparée. Après 10s dans cette solution, la microscopie optique révèle la microstructure :

- CuFe2P présente une granulométrie très fine mais les grains semblent peu isotropes pour le substrat recuit.
- CuSn4P réagit très bien à l'attaque chimique, sa granulométrie est bien visible et la taille de grain est assez grossière

- CuZn15 présente les mêmes caractéristiques que CuSn4P : sa granulométrie est du même ordre de grandeur
- CuZn9Sn3 possède une taille de grain très fine (Fig. 3.1).

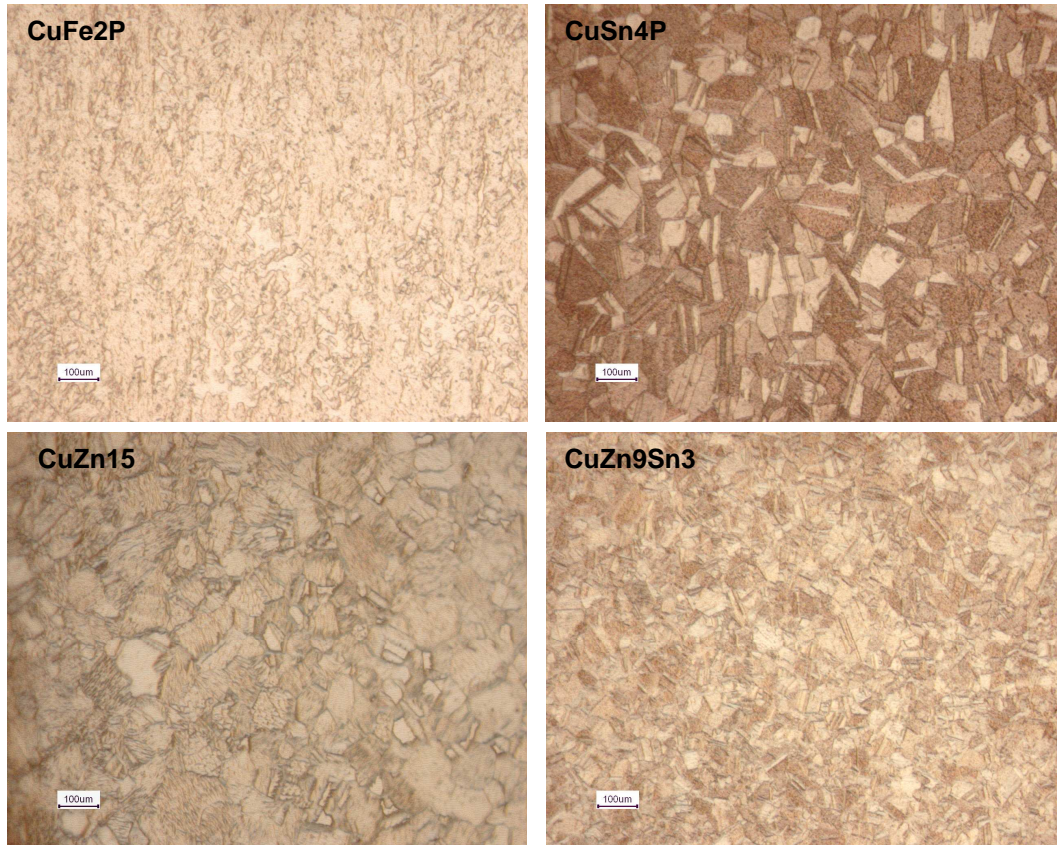


Figure 3.1 : Micrographies de la surface polie des substrats de l'étude, attaquée chimiquement

3.1.2- Revêtements

3.1.2.1- Principe du revêtement électrolytique

L'électrodéposition est un procédé permettant le placage d'une fine couche métallique sur un substrat. Cette méthode est exclusivement réservée aux substrats qui sont de bons conducteurs électriques [3.1]. Pour appliquer le revêtement, le substrat, qui constitue la cathode, est plongé dans une solution contenant les cations du métal à déposer (électrolyte). La cathode est reliée à la borne négative du générateur. L'anode est constituée du métal à déposer sous forme solide (l'étain ou le nickel dans le cas de cette étude) et est reliée à la borne positive. Quand une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, il en résulte une oxydoréduction au cours de laquelle les cations du bain sont réduits et viennent se déposer sur le substrat, tandis que l'anode se dissout petit à petit pour remplacer les ions du bain.

L'épaisseur de métal déposée suit la loi de Faraday :

$$e_{\text{élément}} = \frac{M_{\text{élément déposé}}}{\text{Surf}_{\text{cathode}} \times d_{\text{cathode}}} = K \frac{i \times t}{\text{Surf}_{\text{cathode}} \times d_{\text{élément}} \times n \times F} \times M_{\text{élément}} \quad (1)$$

Avec :

- $M_{\text{élément déposé}}$, masse atomique de l'élément déposé
- $d_{\text{élément}}$, densité de l'élément déposé
- F , constante de Faraday
- n état du métal, nombre d'oxydation
- t , temps d'immersion en s
- i , intensité du courant appliqué en A
- $\text{Surf}_{\text{cathode}}$, surface totale immergée
- K , rendement de la réaction, inférieur ou égal à un

Conditions relatives aux dépôts d'étain et de nickel :

Les dépôts électrolytiques ont été réalisés lors d'un séjour à l'usine PEM (Siaugues Sainte Marie)

Le tableau 3.2 répertorie les conditions utilisées pour les élaborations des couples substrats/revêtements de cette étude :

	Sn	Ni
Surf_{cathode}	70x150 ou 70x180 mm ²	70x150 ou 70x180 mm ²
M_{élément déposé}	118,7x10 ⁻³ kg/mole	58,69x10 ⁻³ kg/mole
d_{élément}	7310 kg/m ³	8902 kg/m ³
F	96500 Cb	96500 Cb
i	Densité max 1000 A/m ²	Densité max 1000 A/m ²
n	+2 (Sn ²⁺)	+2 (Ni ²⁺)
K	1 pour Sn mat, <1 pour Sn brillant	<1
t	Variable à ajuster	Variable à ajuster

Tableau 3.2 : Conditions utilisées pour les dépôts électrolytiques d'étain et de nickel sur les substrats cuivreux

La surface de la cathode est de 70x180 mm² pour tous les substrats sauf le bronze, puisque celui-ci a été fourni avec une largeur moins importante. L'intensité est réglée pour que la densité de courant soit inférieure à 1000 A/m², selon les dimensions des plaques immergées. Le calcul de K se fait par des expériences préliminaires : des mesures d'épaisseur déposées permettent de déterminer le rendement de la réaction. Suite à ce calcul, la seule variable à ajuster d'après la relation de Faraday (relation (1)) demeure le temps d'immersion, qui permet ainsi de garantir l'épaisseur de revêtement nominale souhaitée.

Nature des bains et réactions chimiques :

Les bains destinés aux revêtements électrolytiques ont des compositions couramment utilisées pour des applications industrielles (Tab. 3.3). Les compositions sont indiquées pour des bains de 2L :

Ni ductile (Bain à 70°C)	Sn mat (Bain à 60°C)	Sn Brillant (Bain à 30°C)
H ₂ O NiSO ₄ (500g) H ₃ BO ₃ (20g/l) NaBr (10g/l) NaOH (32g/l) H ₂ SO ₄ (40g/l)	H ₂ O Sn(CH ₃ SO ₃) ₂ (300g/l) CH ₃ SO ₃ H (950g/l) « KB13 » (antioxydant) 44ml « TP12 » (tensioactif) 5ml	H ₂ O Sn(CH ₃ SO ₃) ₂ (300g/l) CH ₃ SO ₃ H (950g/l) Antioxydant (2g) Tensioactif (100g) Brillanteur (70g)

Tableau 3.3 : Composition des bains électrolytiques pour les deux types de revêtements utilisés ainsi que la sous-couche de nickel

Chaque bain contient :

- de l'eau
- un sel délivrant le cation métallique (sulfate de nickel, méthanesulfonate d'étain)
- un acide permettant la stabilisation du bain à pH faible (acide borique, acide méthanesulfonique)
- des additifs permettant de contenir des réactions parasites ou de donner certaines propriétés au revêtement, en contrôlant les processus de germination/croissance des grains formés.

Parmi les additifs, on trouve notamment :

les antioxydants

⇒ ils évitent l'oxydation des cations métalliques à un degré d'oxydation plus élevé

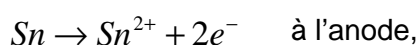
les tensio-actifs

⇒ ils évitent le démouillage de l'électrolyte en surface du substrat, permettent l'homogénéité du dépôt et améliorent le pouvoir couvrant

les brillanteurs

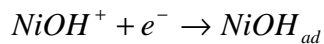
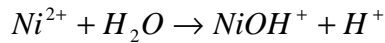
⇒ ils permettent de donner au revêtement un aspect brillant. Ce sont des molécules organiques (souvent des aldéhydes), qui agissent comme des tensio-actifs. Leur dégradation est rapide en température. Pour cette raison, la température d'un bain brillant est souvent limitée à 30°C

Une fois ces bains mis en place, le dépôt est réalisé. Les réactions chimiques d'oxydo-réduction sont alors [3.2] :

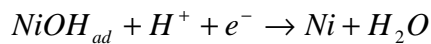
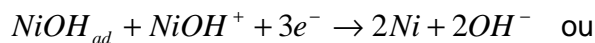


dans le cas de l'étamage.

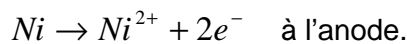
L'utilisation d'un antioxydant sert à empêcher la réaction : $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$ de se produire. Dans le cas du nickel, la réaction est conditionnée par la formation d'un hydroxyde, et la réduction du cation pour former le dépôt de nickel se fait donc en deux temps **[3.3]** :



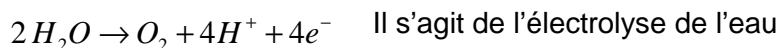
Lors de la deuxième étape, deux mécanismes sont ensuite possibles pour la formation du nickel métallique en surface du substrat :



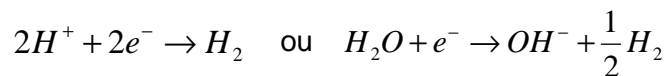
Globalement la réaction peut simplement s'écrire :



En plus de la réaction d'oxydation des cations métalliques (contenue par l'utilisation d'un antioxydant), d'autres réactions parasites peuvent survenir, si la densité de courant choisie est trop élevée :



La conséquence de cette réaction se traduit par un dégagement gazeux, qui fait diminuer le rendement de la réaction selon :



En conséquence il est indispensable de se limiter à une densité de courant inférieure à 1000 A/m². Généralement, le rendement de la réaction d'oxydo-réduction est moins élevé dans le cas d'un nickelage que dans le cas d'un étamage.

Réalisation des revêtements :

Les substrats sont découpés sous forme de plaques. Les échantillons sont ensuite préparés en vue de l'immersion dans le bain électrolytique. Un dégraissage est d'abord pratiqué, par voie électrolytique, dans une solution alcaline : l'électrolyse de la solution

alcaline intervient donc en surface du substrat, sans toutefois attaquer l'alliage cuivreux. Un décapage est ensuite réalisé pour retirer les oxydes et les sulfures : les plaques sont plongées pendant quelques secondes dans une solution acide puis rapidement passées sous l'eau courante, à température ambiante. Un repère est marqué sur chaque plaque afin de déterminer la limite de la partie immergée dans la solution électrolytique : pour assurer une épaisseur de revêtement précise, il est indispensable de connaître la surface immergée (relation (1)).

Les revêtements sont réalisés en béccher de contenance 2L dans des conditions de laboratoire (Fig. 3.2). Après avoir réalisé le dépôt chromométré, les plaques sont rincées à l'eau et séchées à l'air comprimé.

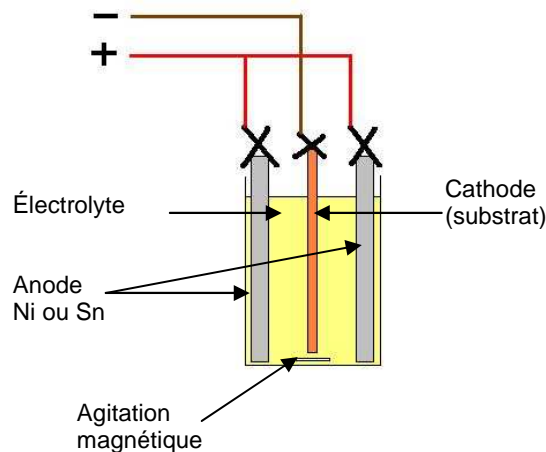


Figure 3.2 : Installation de laboratoire pour réaliser les dépôts électrolytiques de cette étude

La liste des couples substrats/revêtements élaborés par voie électrolytique est donnée en tableau 3.4: ces différentes combinaisons ont pour but d'identifier l'influence de différents facteurs concernant l'interdiffusion entre les éléments présents dans le substrat et dans le revêtement, à l'origine de la croissance des intermétalliques.

Des expériences de vieillissement vont être menées afin de révéler des différences de comportement suivant :

- la nature de l'étain (brillant ou mat)
- la nature du substrat (notamment l'influence des éléments d'alliage)
- la présence d'une sous-couche nickel utilisée en tant que barrière de diffusion

	CuFe2P recuit	CuSn4P recuit	CuZn15 recuit	CuZn9Sn3 recuit
Sn mat 3 µm	20	2	2	2
Sn brillant 3 µm	10	2	2	2
Ni 1 µm et Sn mat 3 µm	10	2	2	2

Tableau 3.4 : Combinaisons substrat/revêtement élaborées pour cette étude, exprimées en nombre de plaques

3.1.2.2- Méthodes de caractérisation des matériaux

Contrôle de l'épaisseur des revêtements :

Le contrôle de l'épaisseur des revêtements est indispensable pour deux raisons :

- pour contrôler le rendement de la réaction chimique (valeur de K dans la relation (1)) et ainsi ajuster le temps d'immersion des plaques pour obtenir l'épaisseur de revêtement souhaitée
- pour assurer une bonne reproductibilité et homogénéité des épaisseurs des revêtements et mettre de côté de manière systématique les plaques présentant des épaisseurs peu ou trop épaisses, ou bien inhomogènes.

Ce contrôle a été effectué par un moyen de caractérisation rapide, la fluorescence X : l'appareil est constitué d'un tube générateur de rayons X, qui irradie la surface de l'échantillon en passant à travers un diaphragme (Fig. 3.3). Ceci provoque l'excitation des atomes de surface et l'expulsion d'électrons de la couche interne. Le retour à un état stable de l'atome par remplissage des couches électroniques inférieures est accompagné par l'émission de photons. Un détecteur recueille ces photons et réalise un spectre en les triant par énergie. L'intensité des raies est fonction de l'épaisseur de matière traversée, et ceci permet de remonter à l'épaisseur de revêtement, dès que l'irradiation atteint le substrat.

L'identification élémentaire et les mesures des épaisseurs s'effectuent par comparaison avec des spectres constituant une base de données présente dans le système d'instrumentation de l'appareil. La base de données est complète et autorise une faible erreur, même lorsque certains éléments sont présents à la fois dans le revêtement et dans le substrat (cas, par exemple, de l'étain sur un bronze).

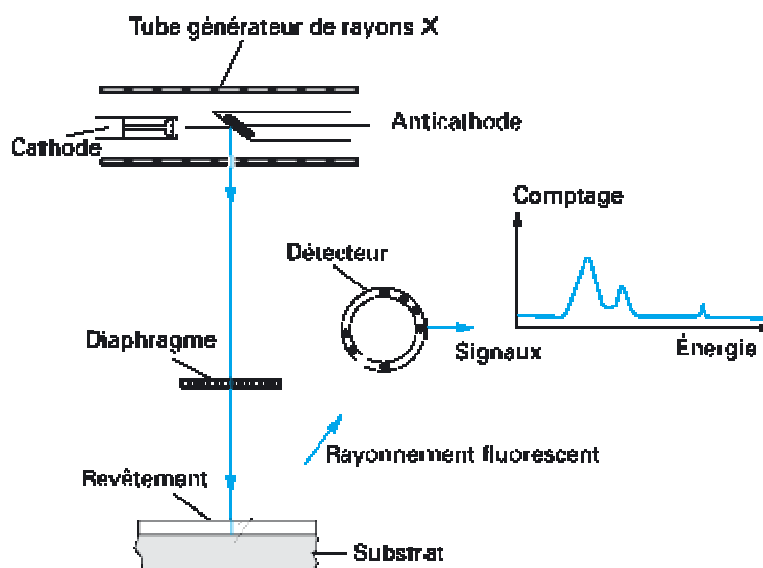
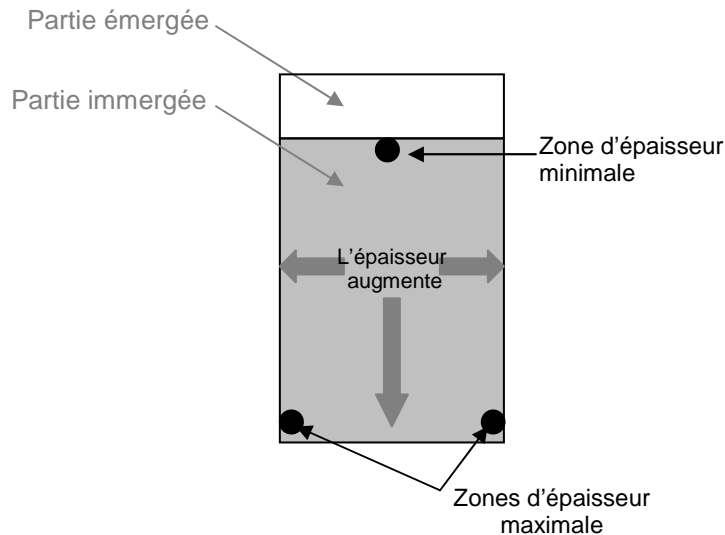


Figure 3.3 : Schéma de principe de la fluorescence X [3.4]

Dans les conditions de laboratoire, les variations d'épaisseur sont toujours identiques. Pour une plaque immergée verticalement, l'épaisseur augmente lorsqu'on :

- se déplace vers le haut de la plaque
- se déplace vers le bord gauche ou droit de la plaque (Fig. 3.4)

**Figure 3.4 : Inhomogénéité d'épaisseur sur les plaques revêtues**

Les mesures successives indiquent de fortes disparités sur les bords gauche, droit et le bas de la plaque. En conséquence, les seules zones correspondant à l'épaisseur nominale à 10% près ont été conservées et le reste est systématiquement chuté : 15 mm sur chaque côté ainsi que 35 mm en bas de plaque sont ainsi systématiquement hors tolérances.

Caractérisations visuelles des revêtements :

Les revêtements ont été caractérisés en microscopie optique et électronique à balayage. Ces observations montrent de grandes différences en termes de granulométrie, isotropie et comportement au pliage. Des images en microscopie optique ont été réalisées en lumière polarisée. A grossissement équivalent, elles révèlent les différences de granulométrie des revêtements (Fig. 3.5).

Le revêtement de nickel est constitué de grains de tailles très différentes. Les grains les plus gros se concentrent là où le relief du substrat est accidenté. Ce revêtement est parfaitement couvrant mais recopie néanmoins le relief du substrat d'origine. L'étain mat, en plus d'être couvrant, masque complètement le relief de l'alliage cuivreux. La granulométrie est très homogène et la taille de grain se situe aux alentours de 3 μm . L'étain brillant possède une taille de grain très fine (non visible en microscopie optique). Il est moins couvrant que les autres types de revêtements puisque des pores de faible taille sont

observés par endroits. L'étain brillant recopie comme le nickel la rugosité du substrat sous jacent, mais sa granulométrie n'est pas visible car trop fine.

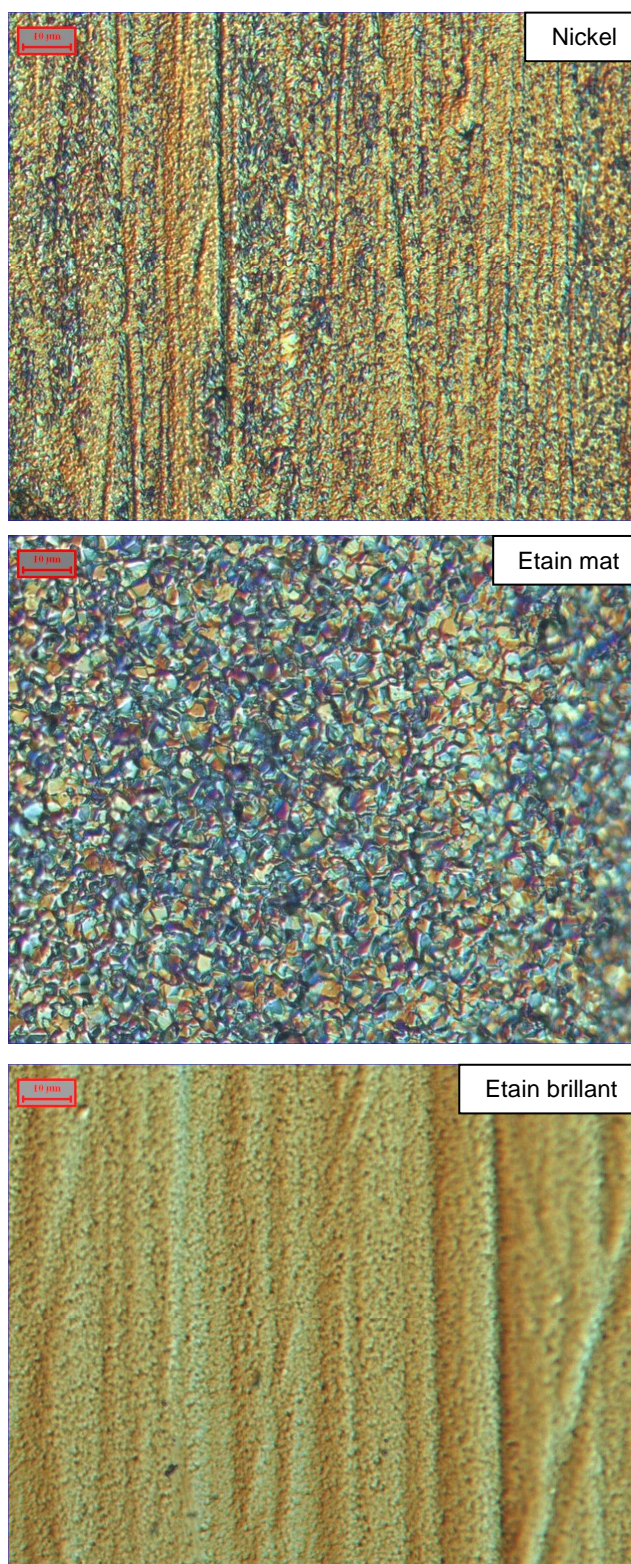


Figure 3.5 : Micrographies optiques de surface pour les trois types de revêtement

Une observation en microscopie électronique à balayage permet de monter à des grossissements plus importants. L'observation en électrons secondaires permet d'obtenir un contraste topographique (Fig. 3.6).

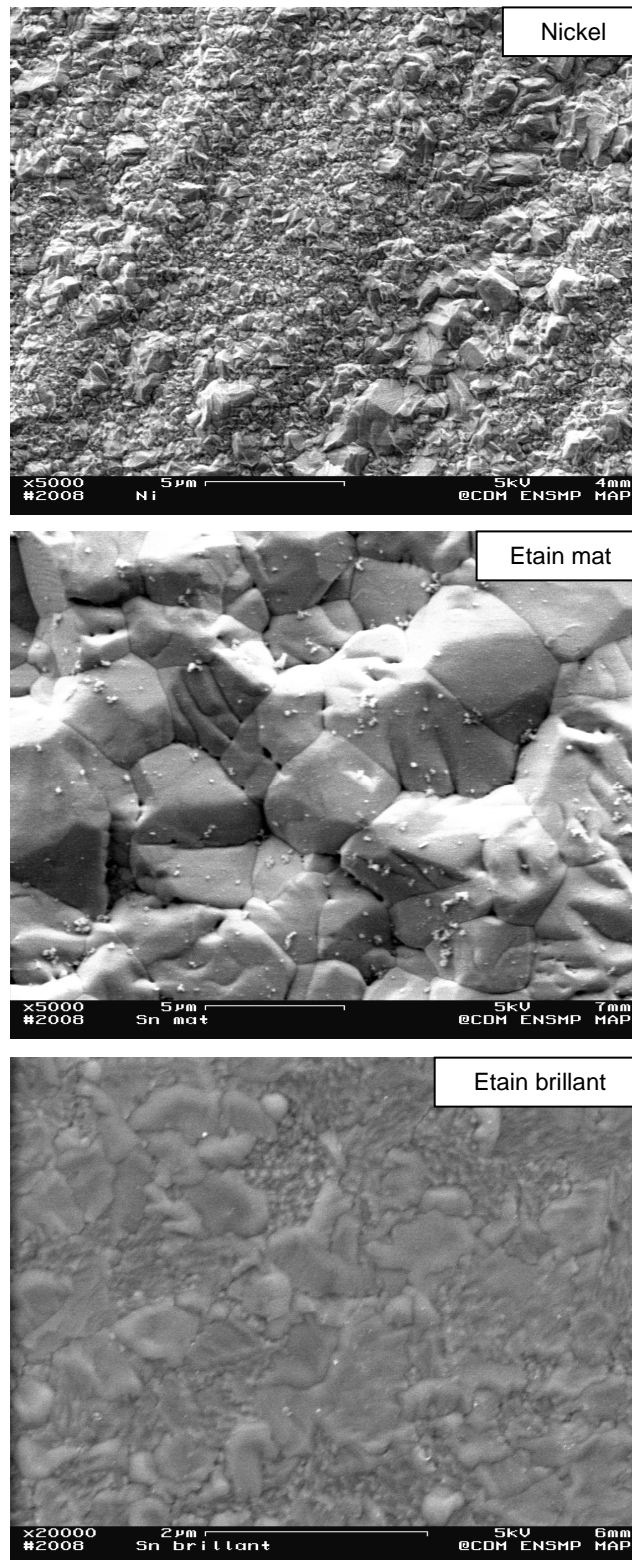


Figure 3.6 : Images MEB de surface en électrons secondaires des trois types de revêtement

Un grossissement de 20000 est à peine suffisant pour révéler la taille de grain de l'étain brillant : la figure montre une taille de grain disparate et souvent submicronique. L'assemblage des grains est très compact.

Ces observations donnent des informations sur les propriétés surfaciques des revêtements. L'étude présentée au paragraphe suivant porte sur l'interdiffusion cuivre/étain et par conséquent, il est nécessaire d'avoir des informations sur la structure des dépôts dans le sens de la diffusion, c'est-à-dire dans le sens transverse à l'interface substrat/revêtement. Les revêtements d'étain sont plutôt ductiles et afin de les observer, une fractographie est nécessaire : après refroidissement dans l'azote liquide pendant plusieurs minutes, un pliage de la plaque à 180° est effectué pour observer la structure des revêtements dans toute leur épaisseur par le biais des fissures ainsi formées [3.2] (Fig. 3.7).

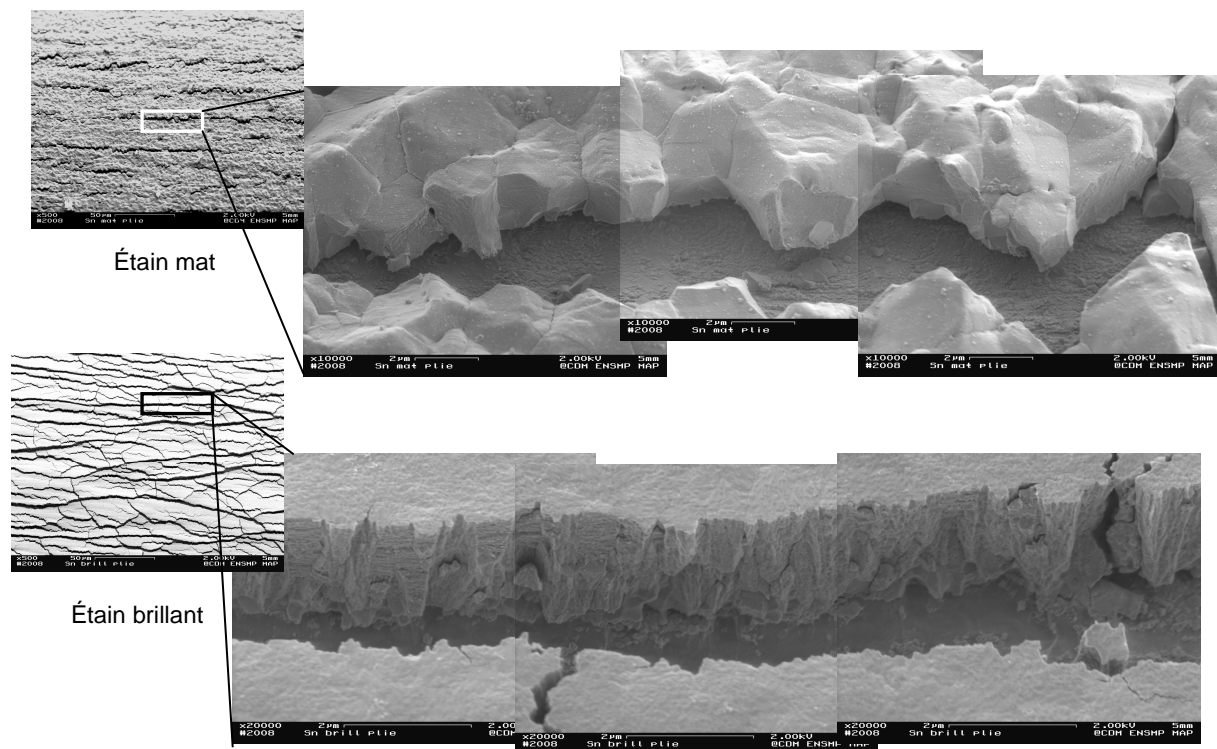


Figure 3.7 : Images MEB en surface des fissures dans un étain mat et un étain brillant après fracture à la température de l'azote liquide

Ces fractographies indiquent que l'étain mat fissure par rupture fragile entre les grains. Le revêtement est constitué d'une « monocouche de grains » mats. L'aspect colonnaire n'est pas véritablement observé pour ce type de revêtement, car on a une taille de grain du même ordre de grandeur que l'épaisseur du revêtement. L'aspect colonnaire (identifié notamment par M. Jordan [3.2]) pourrait éventuellement être vérifié en utilisant des revêtements plus épais. L'étain brillant présente des fissures plus nombreuses et communicantes. L'aspect colonnaire est ici indiscutable.

Aptitude à la mise en forme :

L'aptitude à la mise en forme est un critère important car dans la plupart des cas, le revêtement est appliqué sur le feuillard avant la mise en forme. Celle-ci s'effectue la plupart du temps par matriçage. Le matériau est donc sollicité en pliage et en compression. Les feuillards revêtus de l'étude ont été mis en forme par le biais d'un outil d'emboutissage spécialement conçu: cet outil possède une forme et une contre-forme. La partie mâle a été usinée en tenant compte de l'épaisseur du substrat de cuivre à emboutir. De ce fait, on peut considérer qu'une pression moins importante s'exerce sur la partie mise en forme de l'échantillon. La compression s'effectue à 5 kN durant une dizaine de secondes (Fig. 3.8).

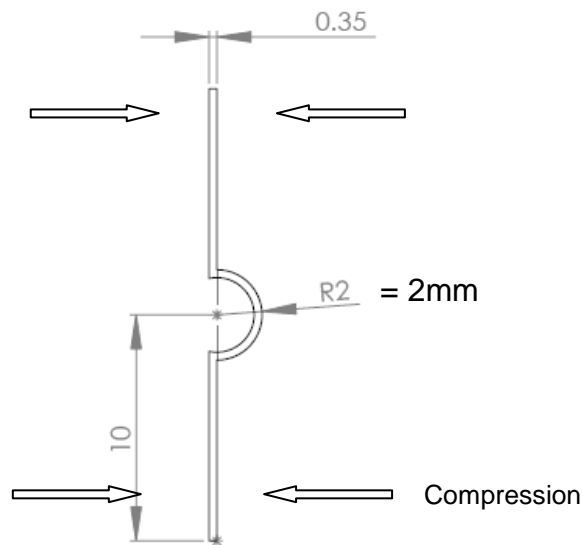
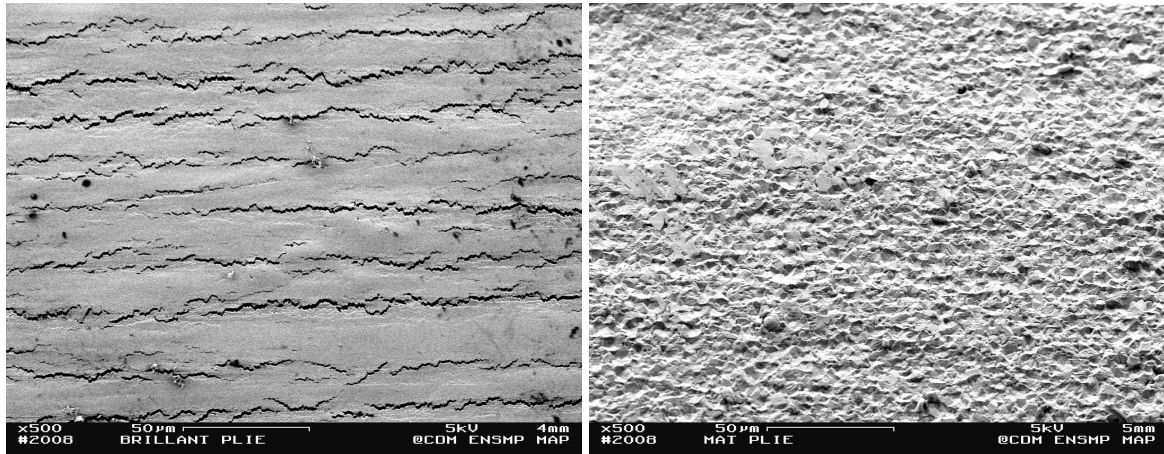


Figure 3.8 : Test d'aptitude au pliage

Une observation de surface au MEB est ensuite effectuée afin de comparer la tenue lors de la mise en forme des différents revêtements (Fig. 3.9). Les deux types de revêtements ne se comportent pas de la même manière. L'étain brillant présente de larges fissures alors que l'étain mat conserve son intégrité. En conséquence, un revêtement d'étain brillant devra être appliqué après mise en forme du substrat pour jouer son rôle protecteur. Dans le cas contraire, l'oxydation du cuivre pourra s'établir au niveau des fissures, par pénétration de l'oxygène ambiant jusqu'à l'interface étain/cuivre. De ce fait, l'étain mat sera privilégié pour l'étude du fait de son comportement ductile. Une mise en forme des plaques de cuivre après dépôt d'étain est moins contraignant : en effet, la mise en forme provoque la formation d'arêtes et de zones pliées le long desquelles il est difficile de contrôler l'épaisseur de revêtement déposée.

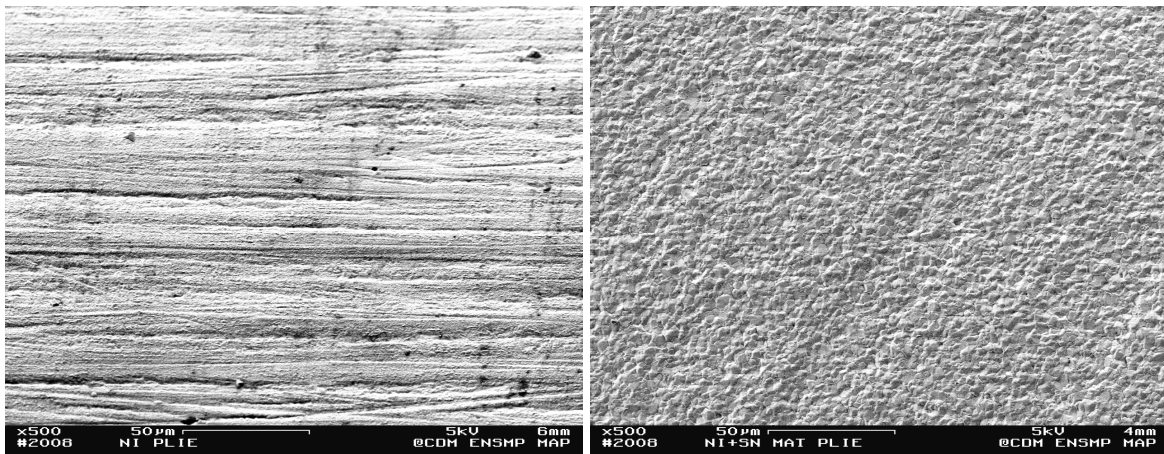


Etain brillant plié

Etain mat plié

Figure 3.9 : Image MEB de surface sur les deux revêtements d'étain pliés

Il reste à vérifier que l'application d'une sous-couche de nickel ne nuit pas à cette ductilité :



Nickel seul plié

Nickel + étain mat plié

Figure 3.10 : image MEB de surface sur le nickel et sur l'étain mat + sous-couche nickel pliés

La figure 3.10 atteste de l'absence de fissures sur le nickel seul après mise en forme (les bandes noires sur cette figure sont en réalité la rugosité de surface initiale du substrat, que le nickel recopie, mais aucune fissure n'est formée). La mise en forme d'un substrat revêtu d'une sous-couche nickel et d'un revêtement d'étain mat ne pose pas de problème : la figure de droite ne montre aucune fissure. L'application d'une sous-couche nickel (ductile) ne modifie donc en rien les propriétés de ductilité du revêtement d'étain mat.

3.2- Protocole de vieillissement et méthodes de caractérisation des matériaux

3.2.1 – Protocole de vieillissement thermique

La formation d'intermétalliques par interdiffusion entre cuivre et étain est un processus connu en connectique, mais peu étudié, notamment d'un point de vue du type d'étain et de l'influence des éléments d'alliage. La conséquence de cette formation sur la durabilité des contacts est également peu appréhendée dans la bibliographie. On sait par ailleurs que les contacts sont soumis à des températures pouvant aller jusqu'à 150°C près du moteur. Pour cette étude, deux températures d'exposition ont été choisies : 125 et 150°C, correspondant à deux classes de température différentes dans le cahier des charges Renault [3.5]. Les différents couples substrats/revêtements élaborés (cf. § 3.3) ont été soumis à ce traitement pendant 100, 200, 500 et 1000h. Des fours tubulaires sous air ont été utilisés pour ces expériences (Fig. 3.11). La température est maintenue à + ou - 2°C au centre du four, régulée par un thermocouple. Les plaques revêtues sont introduites dans une nacelle en réfractaire une fois la température stabilisée. Elles sont ensuite retirées à la fin du traitement et refroidies à l'air libre jusqu'à température ambiante.



Figure 3.11 : Four tubulaire utilisé pour le vieillissement thermique des échantillons

3.2.2- Préparation et moyens de caractérisation

La caractérisation doit permettre d'identifier les couches formées (phases) et leur épaisseur. Pour obtenir ces informations, il est nécessaire de croiser plusieurs méthodes de caractérisation : la microscopie électronique à balayage permet d'identifier la présence de différentes couches par contraste chimique. La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature de ces phases. La microsonde de Castaing peut également permettre de localiser les éléments (cuivre et étain) et de se rendre compte du rôle joué par les éléments d'addition.

3.2.2.1- Préparation pour observation en coupe

L'observation en coupe au microscope électronique à balayage et l'analyse à la microsonde de Castaing nécessitent une préparation en coupe de l'échantillon. Deux types de polissage sont ici utilisés.

Préparation en polissage manuel :

Les échantillons sont enrobés dans une résine transparente de type époxy, dont la polymérisation se fait à température ambiante, afin de ne pas échauffer l'échantillon durant la prise. Le polissage grossier est d'abord réalisé avec du papier SiC de taille de grain 80, 160, 400, 600, 1200, 2500 et 4000. Le polissage de finition est effectué à l'aide d'un drap dur contenant une pâte diamantée 3 μm , suivi d'un drap mou contenant de la pâte diamantée 1 μm . Les échantillons sont ensuite nettoyés par immersion dans un bain à ultrason contenant de l'éthanol et séchés à l'air. Ce type de préparation provoque de l'écrouissage du fait de la sollicitation mécanique lors de l'abrasion de matière. Avant observation, un dépôt de carbone est pratiqué afin de rendre l'ensemble conducteur.

Préparation en polissage ionique :

Pour ce type de préparation, l'enrobage n'est pas nécessaire. Ce procédé est relativement récent et permet d'obtenir un échantillon sans écrouissage après polissage, ce qui permet une observation ultérieure au MEB à la fois en contraste chimique et cristallographique. L'appareil est un Cross Section Polisher SM-09010 (JEOL). L'échantillon doit posséder une taille inférieure à 11x10x2 mm. Il est poli en coupe après avoir été collé sur un support de molybdène. Le polissage se pratique sous vide à l'aide d'un faisceau d'argon (Ar^+), comme indiqué en figure 3. 12. L'échantillon effectue une rotation durant le polissage, ce qui permet une meilleure homogénéité. Pour ce type de matériau, les conditions utilisées sont 6keV durant 3 ou 4h : ceci permet de polir l'échantillon sur toute son épaisseur, rendant ainsi observable les deux faces du substrat revêtu, comme indiqué en figure 3.13.

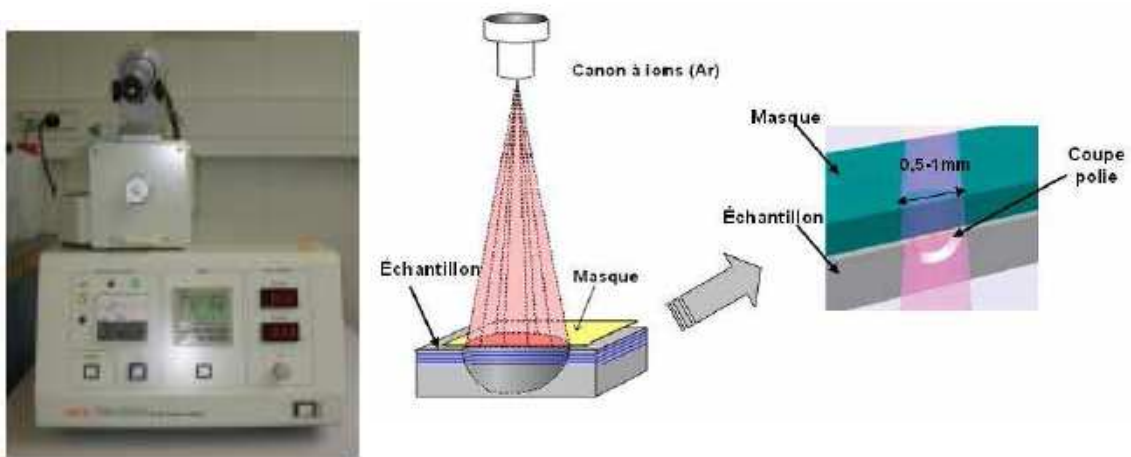


Figure 3.12 : Le polisseur ionique et son principe

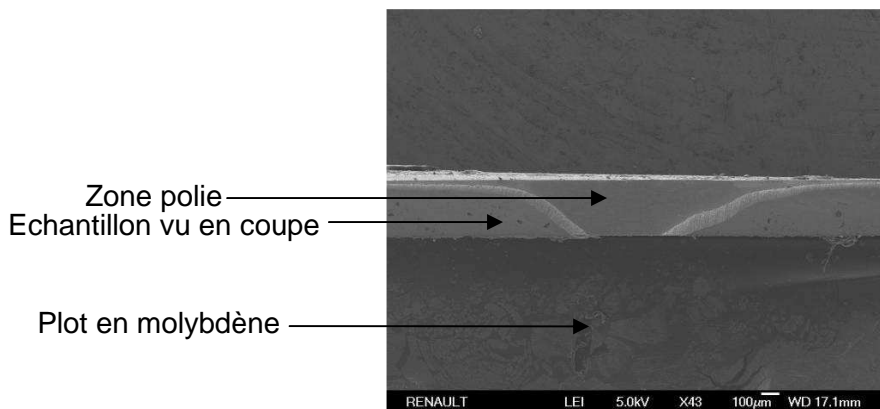


Figure 3.13 : Vue en coupe au MEB d'un échantillon poli ioniquement

3.2.2.2- La microscopie électronique à balayage

L'observation en microscopie électronique à balayage pour les échantillons préparés en polissage manuel se fait sur un GEMINI ZEISS DSM 982 à canon à émission de champ : la tension d'accélération utilisée est de 15 kV, et la distance de travail est de 8 mm (Fig. 3.14). L'observation se fait en électrons rétrodiffusés, ce qui permet une restitution de l'image en contraste chimique. Les éléments légers apparaissent ainsi plus foncés que les éléments lourds. Les différentes couches d'intermétalliques apparaissent d'autant plus foncées que la teneur en cuivre est importante. Par ailleurs, la qualité de l'image et les informations pouvant être déduites de ces images dépend beaucoup de la préparation réalisée en amont. Ainsi, l'accès à certaines informations sur les chemins de diffusion et la cristallographie des phases formées n'est possible qu'après un polissage ionique.



Figure 3.14 : Gemini Zeiss utilisé pour les observations

L'observation pour les échantillons préparés en polissage ionique se fait sur un deuxième MEB à émission de champ, le JEOL 6700-F disponible chez Renault. Cet appareil possède pratiquement les mêmes caractéristiques techniques que le ZEISS.

3.2.2.3- La microsonde de Castaing

La microsonde est une CAMECA SX100 équipée de 4 spectromètres à dispersion de longueur d'onde permettant d'effectuer des microanalyses X quantitatives de précision (sous forme de pointé ou de profil) et des cartographies X (Fig. 3.15). Le volume analysé pour chaque point est de l'ordre du micromètre cube. Ce moyen de caractérisation permet d'obtenir une analyse quantitative précise des éléments avec les pointés ou profils et une répartition qualitative avec les cartographies X.

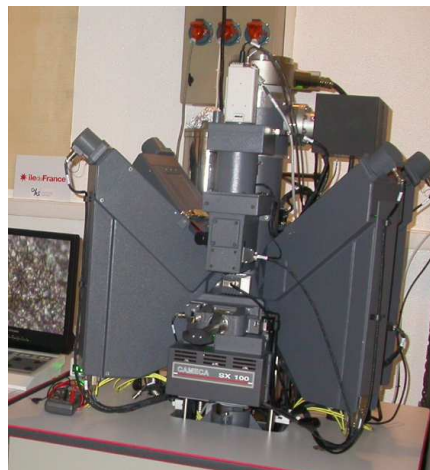


Figure 3.15 : Microsonde de Castaing SX100 utilisée pour les observations en coupe (profils et cartographies)

3.2.2.4- La diffraction par rayons X

La nature cristallographique des phases formées par interdiffusion est vérifiée par DRX : l'appareil est un diffractomètre Siemens D500 avec un tube au Cobalt ($K\alpha=1,7902$) et un détecteur linéaire. Un angle d'attaque très rasant a été choisi, afin d'obtenir des informations uniquement sur les phases présentes en surface et en proche surface.

Un exemple de diffractogramme est donné en figure 3.16 : des vieillissements thermiques ont été pratiqués sur un laiton revêtu d'étain. Les pics caractéristiques de l'étain, de Cu_6Sn_5 , et de Cu_3Sn sont repérés. L'intensité des pics donne une indication qualitative sur la présence ou non des phases traversées durant la manipulation. Les pics de l'étain libre disparaissent assez rapidement pour laisser place à Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn , ce qui permet une détermination qualitative de la composition du revêtement à un instant donné au cours du vieillissement. Pour chaque type de vieillissement, ces deux phases ont été détectées, la nature du substrat ne semble donc influencer en rien la nature cristallographique des phases formées, même si parfois d'autres éléments entrent en jeu en substitution, sous forme de trace.

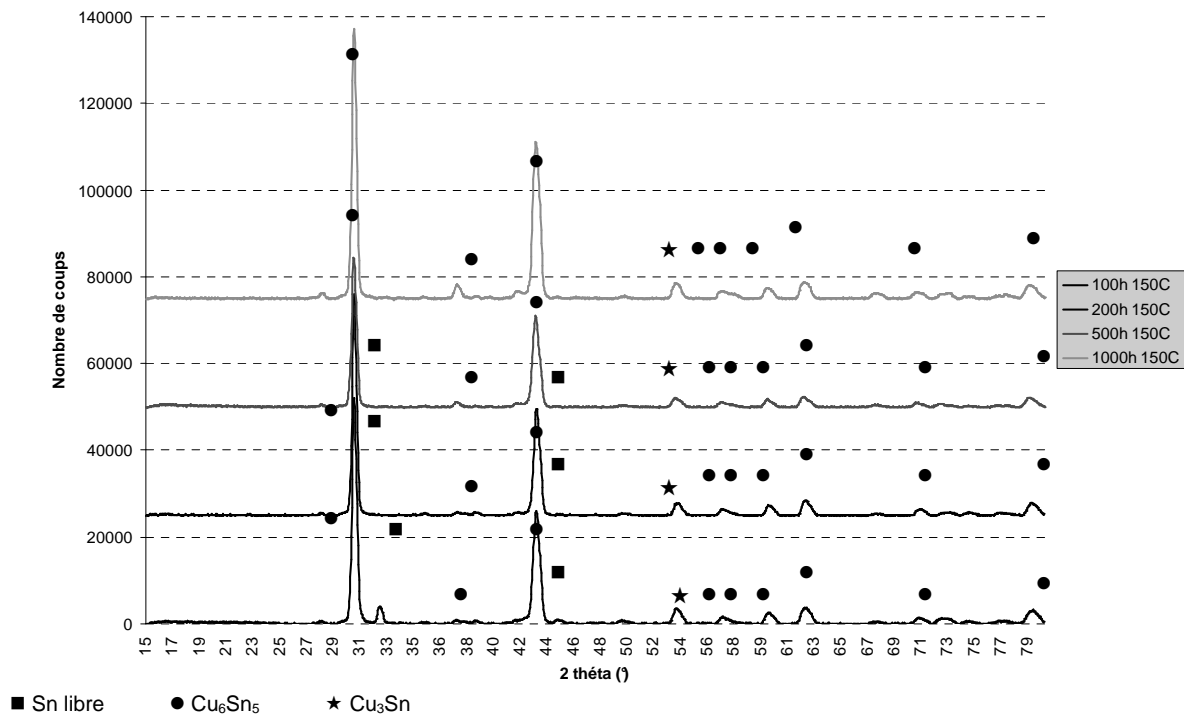


Figure 3.16 : Diffractogrammes comparés pour un couple étain/laiton pour des traitements de 100, 200, 500 et 1000h à 150°C

3.3- Résultats des essais de vieillissement thermique

3.3.1- Mesure des épaisseurs des couches d'intermétalliques

La préparation des échantillons en vue de l'observation en microscopie est une étape délicate. Les intermétalliques sont d'une dureté sensiblement plus importante que l'étain ou le cuivre. En conséquence, les débris fragiles provenant des intermétalliques formés rayent le substrat et nuisent à l'observation des différentes couches. Un traitement de l'image est donc pratiqué à l'aide d'un logiciel pour délimiter les zones présentant un contraste voisin et les convertir en niveaux de gris, en utilisant un système de seuillage. Les images sont ensuite traitées dans un programme Matlab, comprenant des boucles de calcul permettant de générer une ligne médiane pour chaque couche de même contraste. On a ainsi accès à la demi-distance (H), pour chaque couche présentant un contraste différent (Fig. 3.17).



a) b) c)
Figure 3.17 : Principe de la mesure d'épaisseur : a) image avant traitement, b) image après conversion en niveaux de gris, c) image après mesure d'épaisseur (demi-distances représentées en rouge)

La moyenne réelle de l'épaisseur des différents intermétalliques formés peut être calculée en utilisant la relation :

$$Th = \frac{2 \times H}{W} \times F \quad (2)$$

Th, épaisseur moyenne de la couche d'intermétalliques (en μm)

W, largeur de l'image (en pixels)

F, facteur de grandissement de l'image, rapport de l'échelle au bas de l'image, par rapport au nombre de pixels.

$$F = \frac{\text{échelle}}{N_{\text{pixels}}} \quad (3)$$

En utilisant le même grandissement pour chaque image, F est alors constant. Il suffit alors d'utiliser une résolution identique pour que W soit également constant. On a alors une dépendance linéaire entre H et l'épaisseur réelle d'intermétalliques. Les valeurs de Th

obtenues sont des valeurs moyennes pour l'image considérée, car l'épaisseur des couches est souvent irrégulière. Pour que les résultats soient représentatifs, quatre images MEB sont utilisées pour chaque type de traitement thermique. Les épaisseurs utilisées pour les calculs de cinétique de croissance sont ainsi plus fiables et plus représentatives de la réalité par rapport à l'ensemble de l'échantillon.

3.3.2- Comparaison des cinétiques de croissance

Les cinétiques de croissance des intermétalliques relatives à différents étains, substrats et conditions de vieillissement, sont comparées entre elles grâce à la loi parabolique de croissance selon laquelle l'épaisseur est proportionnelle à la racine carrée du temps du traitement, en approximation. De nombreuses études comme celle d'Haimovich [3.6], ou d'autres ([3.7], [3.8]) indiquent que la dépendance épaisseur/temps correspond à une loi parabolique en approximation mais parfois, l'exposant reliant Th au temps d'exposition est légèrement différent de 0,5. Dans notre cas, la comparaison des différents couples substrat/revêtement passe par l'établissement de différences au niveau du coefficient de croissance parabolique, ce qui n'est possible qu'en utilisant une loi de comportement identique (relation (4)). On utilisera donc une loi en racine carrée.

$$e = \sqrt{k} \sqrt{t} \quad (4)$$

e, épaisseur mesurée, moyenne de Th sur 4 images MEB
k, coefficient de croissance parabolique, en m²/s
t, temps du traitement thermique

L'énergie d'activation de l'interdiffusion est calculée à partir de la loi d'Arrhenius [3.9] :

$$k = k_0 * \exp \frac{-Ea}{RT} \quad (5)$$

Ea, énergie d'activation de l'interdiffusion
k, coefficient de croissance parabolique
R, constante des gaz parfaits
T, température absolue

Ea est déterminée pour la plage de température 125-150°C, en établissant un système d'équation sur la base de deux couples de valeurs : (k₁₂₅, T₁₂₅) et (k₁₅₀, T₁₅₀).

Par exemple, S. Bader et al [3.10], ont calculé les énergies d'activation pour la formation de Cu₆Sn₅ et Cu₃Sn pour un couple Cu/Sn à des températures au dessus de la température de fusion de l'étain (240-400°C). Les valeurs calculées sont de 17,5 kJ/mol pour Cu₆Sn₅ contre 65 kJ/mol pour Cu₃Sn. La formation de Cu₃Sn nécessite donc une activation thermique plus importante pour être formée.

3.3.2.1- Influence de la nature de l'étain

L'étain est utilisé sous deux formes en connectique : on trouve l'étain mat et l'étain brillant (cf §3.2.3). Ce dernier est souvent utilisé pour des raisons d'esthétique et/ou de

qualité perçue. En réalité, le process de dépôt de l'étain brillant est souvent plus difficile à maîtriser, du fait de la formation de porosité. Cette porosité induit une exposition directe du substrat et donc du cuivre à l'environnement extérieur. En conséquence, l'étain brillant doit être utilisé avec prudence. Ses caractéristiques cristallographiques sont complètement différentes de celles de l'étain mat, comme cela a été montré au paragraphe 3.2.3.

On peut donc penser que la taille de grain est susceptible d'influencer la cinétique de croissance des intermétalliques, notamment le mécanisme diffusionnel du cuivre dans l'étain. Deux configurations sont comparées :

- nature du substrat : CuFe2P
- nature du revêtement variable : mat ou brillant
- épaisseur du revêtement : 3 μm
- sous-couche : aucune sous-couche

Le comportement à 125°C est quasi identique pour les deux types d'étain en terme de cinétique de croissance des intermétalliques, et la différence est légèrement plus marquée à 150°C. Malgré tout, les coefficients de croissance paraboliques restent voisins, et les valeurs étant calculées uniquement sur les premiers stades du vieillissement (0-100h), la tendance est à confirmer (Tab. 3.5). L'étain brillant semble être plus sensible à la température, car la différence sur les valeurs de k entre 125 et 150°C est davantage significative que pour l'étain mat.

A contrario, la croissance de la couche ϵ seule est plus rapide sur l'étain mat. La différence est significative (Fig. 3.18), malgré la dispersion. Le tableau 3.6 indique les coefficients de croissance parabolique pour ϵ : la différence est marquée et les valeurs sont d'un ordre de grandeur plus faible pour l'étain brillant. Cette différence est directement visible sur les photos MEB (Fig. 3.19) : on y voit une épaisseur globale similaire mais une forte différence sur ϵ seule. L'inhomogénéité des couches des intermétalliques formées est également visible : les festons d'intermétalliques formés sont plus larges sur l'étain mat. Il est donc nécessaire d'en savoir davantage à propos des mécanismes diffusionnels qui régissent la croissance des intermétalliques sur l'étain brillant et l'étain mat. Ceci va être possible grâce à l'observation au MEB des échantillons polis à l'aide du polisseur ionique.

	k à 125°C (en m^2/s)	k à 150°C (en m^2/s)	Ea (en kJ/mol)
Sn mat	$1,87 \times 10^{-10}$	$8,31 \times 10^{-10}$	83 ± 12
Sn brillant	$1,63 \times 10^{-10}$	$1,28 \times 10^{-9}$	115 ± 14

Tableau 3.5 : Coefficients de croissance parabolique de la totalité des intermétalliques et énergie d'activation pour chaque type d'étain

	k à 125°C (en m^2/s)	k à 150°C (en m^2/s)
Sn mat	$2,18 \times 10^{-10}$	$1,63 \times 10^{-10}$
Sn brillant	$3,52 \times 10^{-12}$	$1,76 \times 10^{-11}$

Tableau 3.6 : Coefficients de croissance parabolique pour la couche Cu_3Sn seule pour chaque type d'étain

Notons que les erreurs prises pour le calcul des énergies d'activation portent sur :

- L'incertitude en pixel de la frontière des phases délimités dans le traitement de l'image : ± 5 pixels
- L'incertitude sur la température de traitement : ± 2 °C

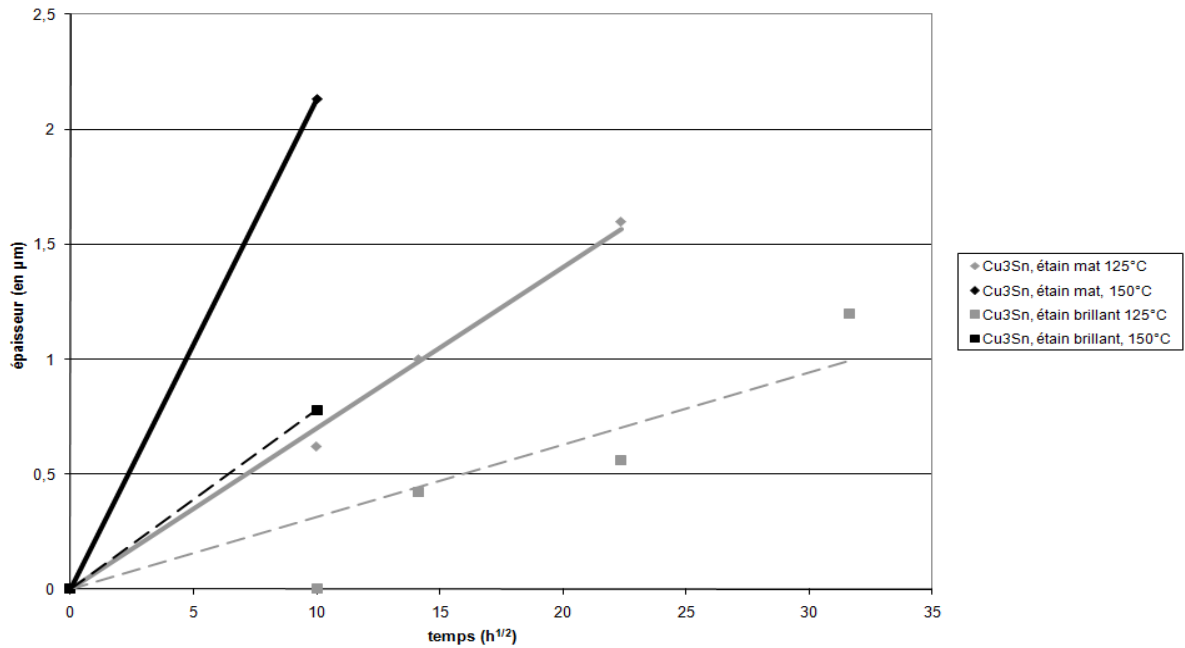


Figure 3.18 : Croissance de la couche Cu_3Sn , pour les deux types d'étain à 125 et 150°C

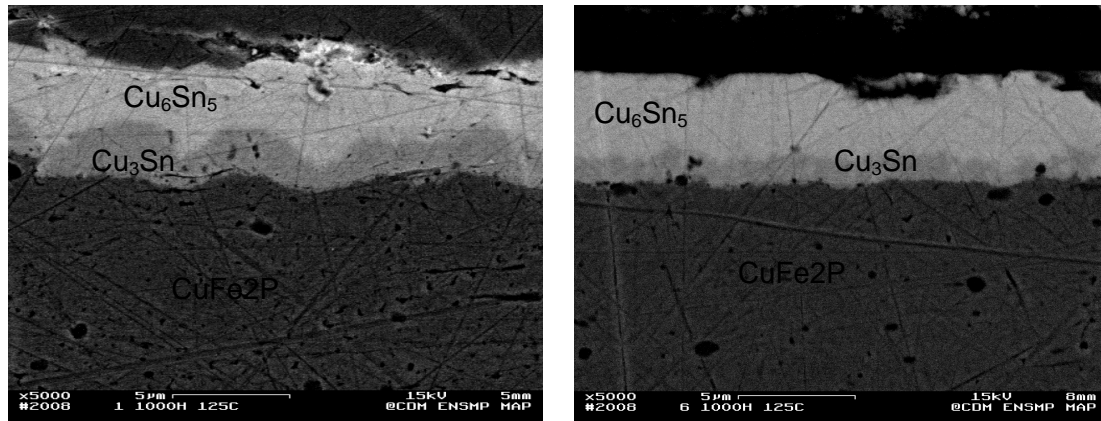


Figure 3.19 : images MEB en coupe pour les deux types d'étain après un traitement 1000h à 125°C

Le polissage ionique apporte des informations concernant la cristallographie des revêtements et des phases intermétalliques formées et permet de mettre en évidence les phénomènes se déroulant aux joints de grain.

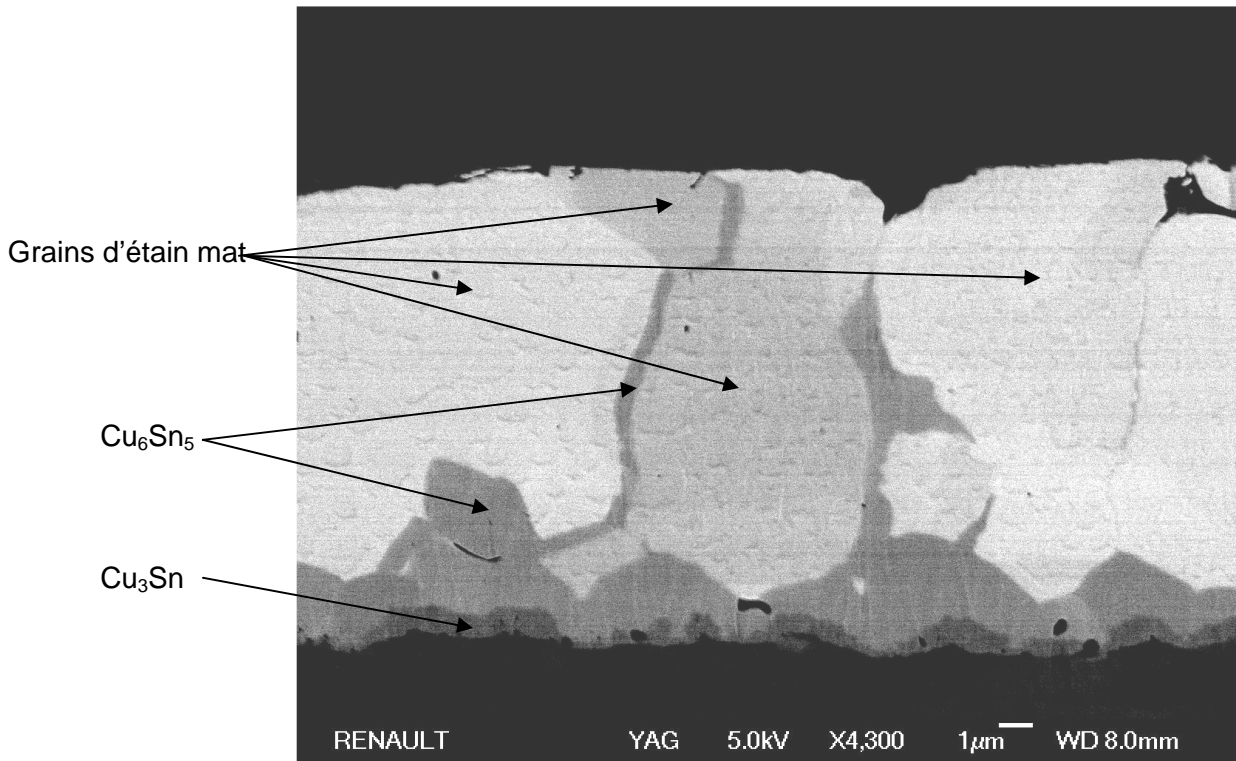
Cas de l'étain mat :

Figure 3.20 : image MEB après polissage ionique d'un étain mat vieilli 100h à 125°C, avec un substrat de type CUFe2P

En figure 3.20, on retrouve tout d'abord la large taille des grains d'étain mat. Dès les premiers stades du vieillissement, on remarque que l'interface intermétallique/alliage cuivreux est relativement plane, preuve que la diffusion des atomes d'étain dans le cuivre se fait dans tout le volume du substrat. En revanche, la diffusion du cuivre dans l'étain est un phénomène générant une couche inhomogène, et la diffusion est particulièrement rapide aux joints de grains. Pour un court traitement (100h à 125°C), on retrouve ainsi une phase intermétallique Cu_6Sn_5 pouvant déjà atteindre l'extrême surface du revêtement. Le mécanisme de croissance est double : il est rapide aux joints de grain de l'étain et possède une cinétique plus faible dans tout le volume. La phase Cu_6Sn_5 forme ainsi une couche continue dès 100h de traitement. La couche de Cu_3Sn est naissante, mais a encore du mal à former une couche continue par endroits.

La taille de grain de la couche η formée est parfois visible, comme en figure 3.21 : les grains formés sont de taille inférieure aux grains du revêtement initial d'étain. Les grains de la couche ϵ , sont de taille très faible, indiquant une germination sur de nombreux sites. L'ensemble des grains forme une couche irrégulière, la croissance se fait sous forme de festons pour la couche η : le sommet du feston correspond la plupart du temps à un joint de grain de l'étain mat, chemin de diffusion le plus rapide pour les atomes de cuivre. On peut donc considérer que l'approximation faite d'une diffusion unidirectionnelle (dans le sens perpendiculaire à l'interface cuivre/étain) est fautive. La croissance de la couche η s'effectue

le long des joints de grains d'une manière rapide et croît latéralement dans le volume. C'est en partie de cette manière que se forme la couche continue à croissance lente.

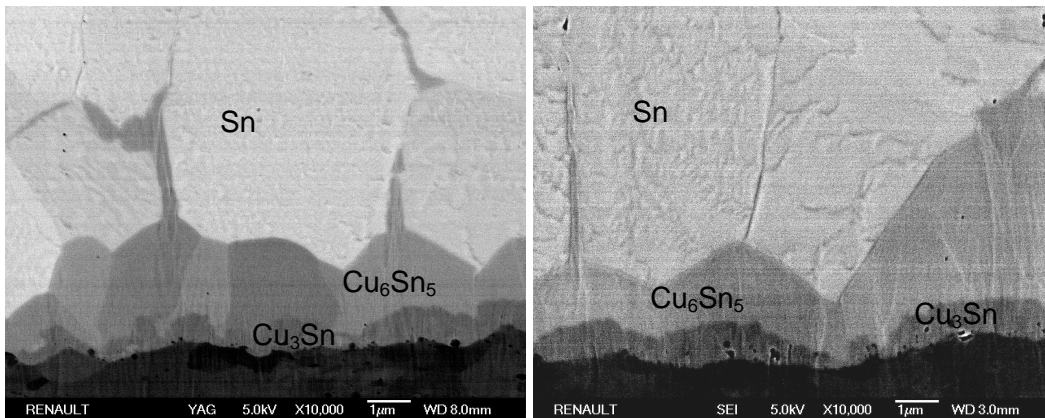


Figure 3.21 : images MEB à fort grandissement après polissage ionique d'un étain mat vieilli 100h à 150°C

Pour des vieillissements plus longs et notamment pour le traitement le plus sévère (1000h à 150°C), on observe une conversion totale en intermétallique Cu_3Sn (Fig. 3.22). La forte interdiffusion du cuivre et de l'étain a provoqué un appauvrissement en cuivre à l'interface substrat/revêtement. Cet appauvrissement revêt la forme de porosité, les pores étant placés le long de l'interface ϵ /substrat : il s'agit d'effet Kirkendall (dont le principe a été explicité en §2.1.3.2), preuve que l'espèce diffusant dominante est bien le cuivre.

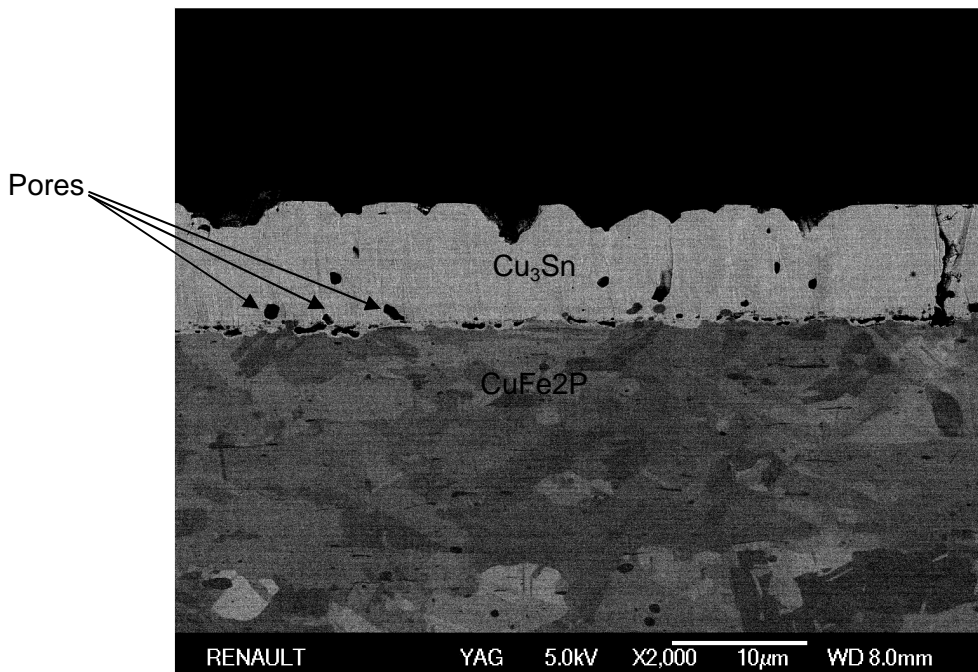


Figure 3.22 : image MEB en coupe après polissage ionique d'un étain mat vieilli 1000h à 150°C

L'échange de matière entre le substrat et le revêtement est déséquilibré : le cuivre est davantage mobile que l'étain dans les couches intermétalliques et pour combler ce déséquilibre, le flux d'atomes d'étain est complété par un flux de lacunes (Fig. 3.23). Les lacunes se déplacent alors en même temps que l'étain en direction du substrat et se placent à l'interface ϵ /substrat. L'accumulation de ces lacunes, de faible volume, provoque la formation de pores, dont la taille n'est plus négligeable. A terme, ce phénomène pourrait nuire à l'intégrité du revêtement, en provoquant par exemple un soulèvement par plaques de celui-ci ou encore en le délaminant lorsqu'il est sollicité en cisaillement (comme dans le cas du fretting-corrosion par exemple). Ce phénomène a déjà été observé sur les joints brasés comme dans l'étude de J. Y. Kim [3.11], qui a mis en évidence une rupture fragile de l'interface cuivre/intermétalliques suite à un vieillissement à 150°C. De même, Song et col. [3.12] ont observé cette accumulation de lacunes sur des dépôts très fins après un vieillissement à 130°C. Cette conclusion va également dans le sens des observations de Labie [3.8], ou encore P. Alope [3.13], qui ont mis en évidence un flux d'atomes d'étain inférieur au flux du cuivre à l'interface ϵ /substrat. Les observations de B. J. Kim et col. [3.14] à propos de l'interdiffusion cuivre/étain sur un joint brasé attestent également de la mobilité plus grande de Cu dans les intermétalliques formés, et d'un flux de lacunes se dirigeant vers le substrat. S. J. Kim [3.15], en revanche, estime que l'espèce diffusante est principalement l'étain, du fait du déplacement de l'interface vers le substrat : en réalité, il est difficile de parler d'espèce diffusante majoritaire sans l'évoquer pour les différentes phases formées : la mobilité peut être différente dans η et dans ϵ , selon l'avancement de la réaction, et même si on parle d'espèce diffusante majoritaire, il existe toujours un flux, même minime de l'autre espèce dans le sens opposé.

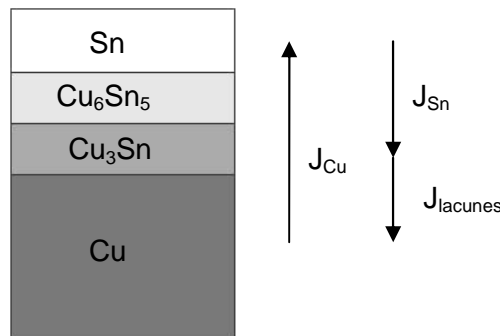


Figure 3.23 : Schéma de principe de l'interdiffusion cuivre/étain avec flux de lacunes

La fractographie est également un moyen de caractérisation susceptible d'apporter des informations sur la cristallographie des phases formées et l'emplacement des pores.

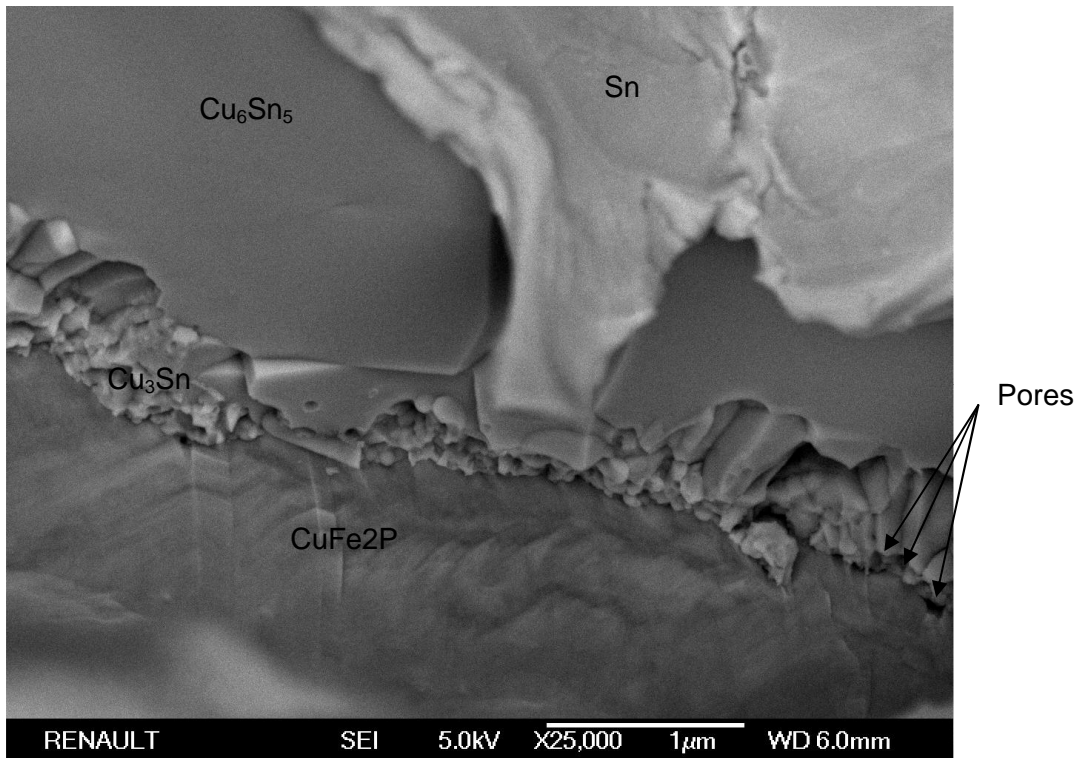


Figure 3.24 : Observation au MEB en électrons secondaires après fractographie d'un étain mat vieilli 200h à 125°C

Les informations données en figure 3.24 sont multiples et sont en accord avec les observations issues du polissage ionique : on observe de larges grains de Cu_6Sn_5 . La croissance de Cu_3Sn se fait par une première couche de grains de faible taille, d'aspect colonnaire et une seconde couche de grains de taille encore plus faible est identifiée à l'interface $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{CuFe}_2\text{P}$. La présence de pores est détectée à cette même interface. Notons que dans le cas d'une épaisseur initiale d'étain plus importante, la porosité ne se place pas seulement à l'interface $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{CuFe}_2\text{P}$, mais également à l'interface $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$. En effet, la diffusion excessive du cuivre pour aller convertir l'étain libre se trouvant encore à l'extrême surface provoque également un appauvrissement en cuivre dans la couche de Cu_6Sn_5 .

Cas de l'étain brillant :

Concernant l'étain brillant, sa microstructure est peu visible, du fait de la faible taille des grains dans le plan d'observation. L'utilisation du polissage ionique donne peu d'informations supplémentaires concernant la granulométrie du revêtement. En revanche, ce mode de préparation aide à repérer la présence de charges organiques dans le revêtement, qui apparaissent en figure 3.25 sous forme de points régulièrement espacés. Ces charges sont organiques car elles déstabilisent la conduction locale de l'échantillon, rendant l'étain brillant plus difficile à observer au MEB. Elles semblent provenir du bain de dépôt électrolytique et justifieraient le taux nominal en carbone, qui est de 0,01% pour l'étain mat contre 0,1% pour l'étain brillant. Ces charges sont réparties très régulièrement, bien qu'on utilise un courant continu et non un courant pulsé pour le dépôt : cette régularité reste donc inexpliquée. Durant les premiers stades du vieillissement, on observe une croissance rapide de la couche η . Celle-ci est relativement régulière. On peut donc penser que dans la même

gamme de température (125-150°C), le même mécanisme que sur l'étain mat est mis en jeu : une diffusion rapide par les joints de grain (ici nombreux), doublée d'un épaissement de la phase intermétallique formée latéralement. Lorsque la structure de l'étain est fine, comme c'est le cas ici pour l'étain brillant, la croissance est donc globalement plus homogène. Cette observation va dans le sens de l'étude de Lindborg [3.16] et col. qui ont mis en évidence un mécanisme de diffusion plus rapide dans l'étain brillant que dans l'étain mat, attribué selon eux aux joints de grains, aux dislocations, et aux charges. Dans cette étude, la plus grande rapidité de la croissance sur l'étain brillant n'est pas mise en évidence (car les coefficients de croissance paraboliques restent voisins pour les deux types d'étain), mais l'aspect plus homogène de la croissance des intermétalliques sur l'étain brillant est incontestable. Notons que le mode de polissage et de mesure de l'épaisseur des couches peut également jouer un rôle, selon qu'il mette en évidence ou non les phénomènes se déroulant aux joints de grain.

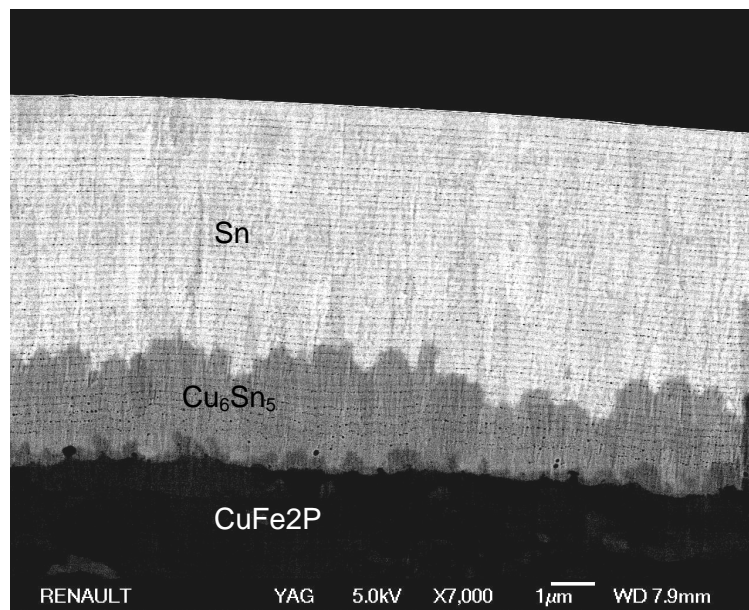


Figure 3.25 : image MEB après polissage ionique d'un étain brillant vieilli 100h à 125°C

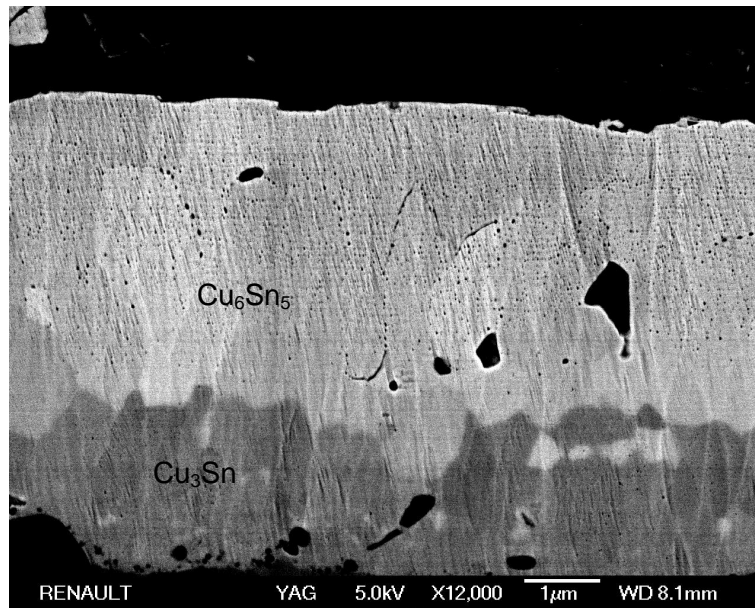


Figure 3.26 : image MEB en coupe après polissage ionique d'un étain brillant vieilli 100h à 150°C, sur substrat CuFe2P

Lorsque le traitement est plus sévère en terme de température, par exemple 100h à 150°C, le revêtement est totalement converti et l'épaisseur de la couche ϵ devient significative (Fig. 3.26). On distingue sur cette image la taille de grain de la couche η , qui est plus faible que celle formée sur l'étain mat. Elle est néanmoins très grande comparée à la taille initiale des grains d'étain brillant. On constate que la répartition des charges carbonées est différente : les charges se concentrent au dessus des festons de grains de la couche η , poussée vers le front de croissance par la diffusion du cuivre en direction de l'extrême surface. La couche ϵ , elle, possède une taille de grains très disparate, et un aspect multicouche, comme sur l'étain mat.

Une attaque chimique après polissage ionique permet de révéler davantage la microstructure des phases formées. La solution utilisée est une solution aqueuse de 190 mL contenant 10mL d'acide chlorhydrique (HCl), et 20g de FeCl_3 . On remarque en figure 3.27 l'aspect parfaitement colonnaire des grains de la couche η , et l'aspect multicouche de la phase ϵ . L'appauvrissement en matière à l'interface ϵ /substrat est déjà notable, preuve là aussi que l'espèce diffusante majoritaire est bien le cuivre dans le système interdiffusionnel Cu/Sn.

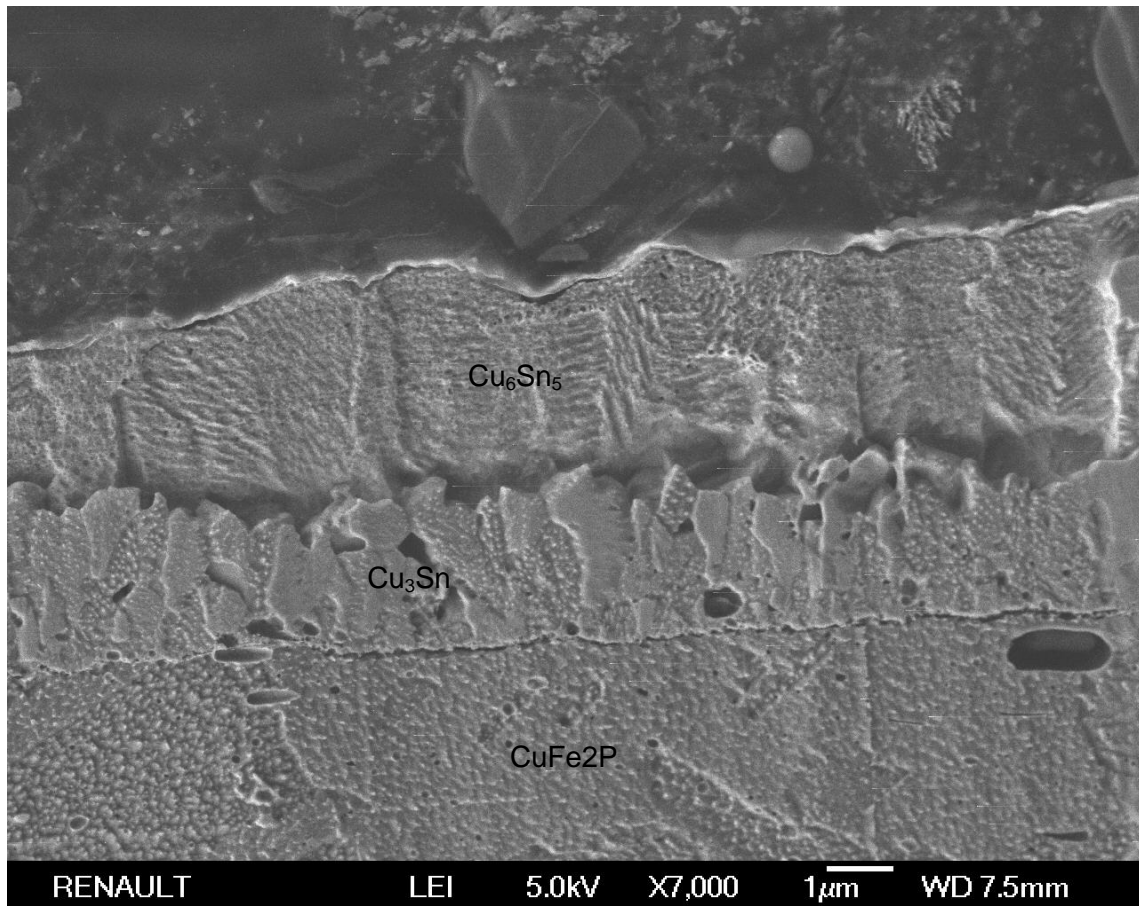


Figure 3.27 : image MEB en électrons secondaires après polissage ionique d'un étain brillant vieilli 100h à 150°C, suivi d'une attaque chimique révélant la microstructure

La fractographie obtenue sur l'échantillon ayant subi le même traitement est en accord avec les observations obtenues en polissage ionique (Fig. 3.28), concernant les tailles de grain respectives des deux types d'intermétalliques. L'aspect colonnaire des grains de la phase η est ici moins évident, mais on retrouve bien l'aspect multicouche avec une faible taille de grain pour ϵ . Cette observation concernant la taille de grain des deux couches est en accord avec les remarques émises par Gauthier et col. [3.17], après croissance des intermétalliques et observation en EBSD (electron backscattered diffraction). P.F. Yang et col. [3.18] ont également reporté la différence de taille de grain entre η et ϵ par observation surfacique après attaque chimique sélective. On observe également la répartition des charges carbonées le long de certains joints de grain à plus fort grossissement, preuve que ces précipités organiques sont rendus mobiles par le front de croissance de l'intermétallique Cu_6Sn_5 .

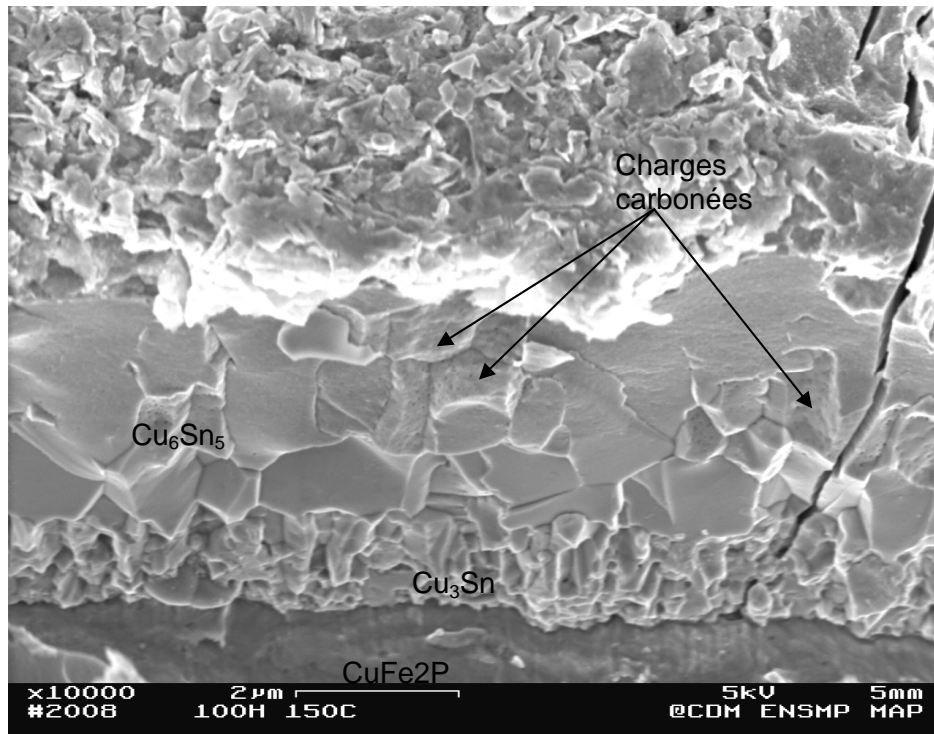


Figure 3.28 : image MEB en électrons secondaires d'un étain brillant vieilli 100h à 150°C, après fractographie

Comparaison des résultats pour l'étain mat et l'étain brillant :

	Durée du traitement	Épaisseur sur étain mat	Épaisseur sur étain brillant
125°C	100h	2,01	1,84
	200h	3,42	3,22
	500h	3,97	4,61
	10000h	4,87	4,55
150°C	100h	4,81	5,97
	200h	5,98	6,59
	500h	6,03	6,87
	10000h	6,13	7,05

Tableau 3.7 : comparaison des épaisseurs d'intermétalliques formées sur les deux types d'étain (mat et brillant)

Pour un traitement thermique à 125°C, le revêtement est complètement converti en intermétalliques au bout de 200h d'exposition environ, pour les deux types d'étain. En allongeant la durée d'exposition, on augmente l'épaisseur globale de la couche de conversion, ce qui implique bien un effet Kirkendall, puisqu'il ne subsiste alors plus d'étain libre. L'espèce diffusante majoritaire est donc le cuivre, et la couche de Cu_3Sn croît en consommant d'une part, une partie du substrat (d'où un déplacement de l'interface ϵ /substrat), et d'autre part la couche η , jusqu'à conversion complète en phase ϵ . On observe alors un blocage de l'interdiffusion, et l'épaisseur n'évolue presque plus, comme c'est le cas entre 500 et 1000h pour les deux types de revêtement avec une exposition à 150°C (Tab. 3.7).

On a pu voir que les coefficients de croissance parabolique concernant la totalité de la couche sont calculés à partir des épaisseurs prises sur les échantillons polis manuellement. L'interprétation de ces résultats est délicate car les phénomènes se déroulant

aux joints de grain sont invisibles avec ce mode de préparation. Concernant l'étain mat, on peut considérer que les valeurs des coefficients prennent en compte seulement la diffusion volumique dans les grains. Concernant l'étain brillant, c'est également la diffusion volumique qui est prise en compte, mais cette valeur est très peu différente de la croissance globale en intermétalliques car la multiplicité des joints de grain rend les épaisseurs d'intermétalliques assez homogènes. Par conséquent il est logique que les énergies d'activation (Tab. 3.5) soient assez différentes. Celle de l'étain mat qualifie un phénomène volumique tandis que celle de l'étain brillant qualifie un processus mixte volume/joints de grain. C'est pour cette raison que les valeurs des énergies d'activation données en tableau 3.5 (respectivement 83 kJ/mol pour l'étain mat et 115 kJ/mol pour l'étain brillant) ne sont pas tout à fait dans le même ordre de grandeur. Il est admis en général que l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grain soit environ la moitié de celle associée à la diffusion volumique.

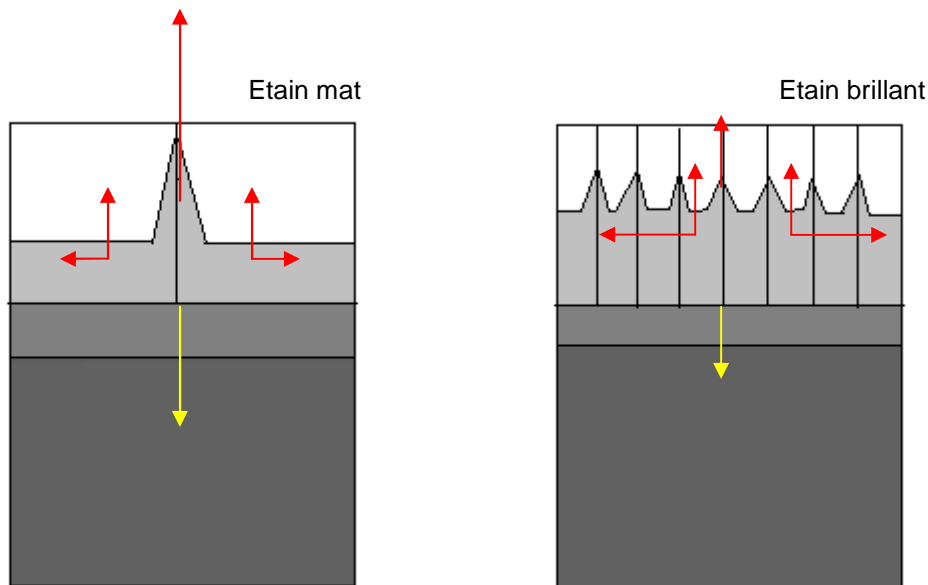


Figure 3.29 : représentation schématique de l'interdiffusion cuivre/étain en fonction du type d'étain. Le flux d'étain est représenté en jaune, celui du cuivre en rouge

La figure 3.29 synthétise le mécanisme diffusionnel en fonction de la nature de l'étain. Le flux d'atomes de cuivre y est représenté : ce flux est important au niveau des joints pour l'étain mat, et est doublé d'un flux latéral faible. Le chemin parcouru aux joints de grains est moins important pour l'étain brillant du fait de la multiplicité des joints. La croissance est homogène dans tout le substrat pour l'interface ϵ /substrat. Le flux d'étain est plus important dans le cas d'un étain mat. Les raisons de cette différence sont pour l'instant inconnues. Par ailleurs, l'épaisseur globale de la couche convertie tend à augmenter rapidement dès que la croissance de Cu_3Sn est conséquente : ceci indique que pour les stades avancés de la diffusion, le flux d'étain augmente comparativement à celui du cuivre, déplaçant davantage l'interface intermétallique/substrat du côté du substrat.

3.3.2.2- Influence de la nature du substrat

Pour connaître l'influence de la nature du substrat sur la formation des intermétalliques, quatre configurations sont comparées :

- nature du substrat : variable (CuFe2P, CuSn4P, CuZn15 et CuZn9Sn3)
- nature du revêtement : étain mat
- épaisseur du revêtement : 3 μm
- sous-couche : aucune sous-couche

La figure 3.30 indique l'épaisseur totale d'intermétallique formée à 150°C, pour les premiers stades du vieillissement en fonction de la racine carrée du temps d'exposition. Après 200h de traitement, le revêtement est souvent complètement converti, ce qui ne permet pas de comparer les épaisseurs formées pour les traitements plus longs. En conséquence les courbes sont tracées pour les premiers stades du vieillissement (0-100h de traitement). La croissance est plus rapide sur le bronze (CuSn4P), moyenne sur CuFe2P, et plus lente sur les deux substrats contenant du zinc (CuZn9Sn3 et CuZn15). Les mêmes tendances sont visibles à 125°C, mais sont moins marquées, du fait d'une activation moindre de l'interdiffusion à cette température.

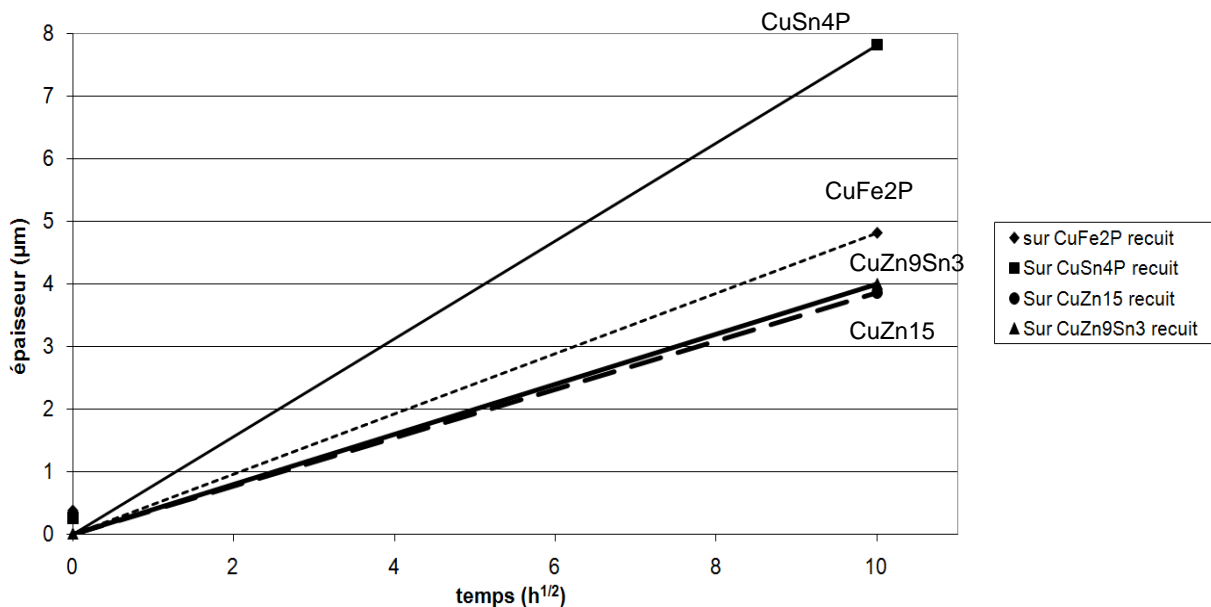


Figure 3.30 : Croissance totale d'intermétalliques à 150°C pour tous les substrats à l'état recuit

La figure 3.31 représente la croissance comparée sur les différents substrats : les images MEB montrent de fortes épaisseurs d'intermétalliques sur le substrat CuSn4P, en comparaison avec les autres substrats. L'épaisseur totale est plus réduite sur les substrats contenant du zinc (CuZn9Sn3 et CuZn15). Par ailleurs, la couche ϵ est quasi inexistante sur ces deux couples : la croissance débute, mais ϵ ne forme pas encore une couche continue.

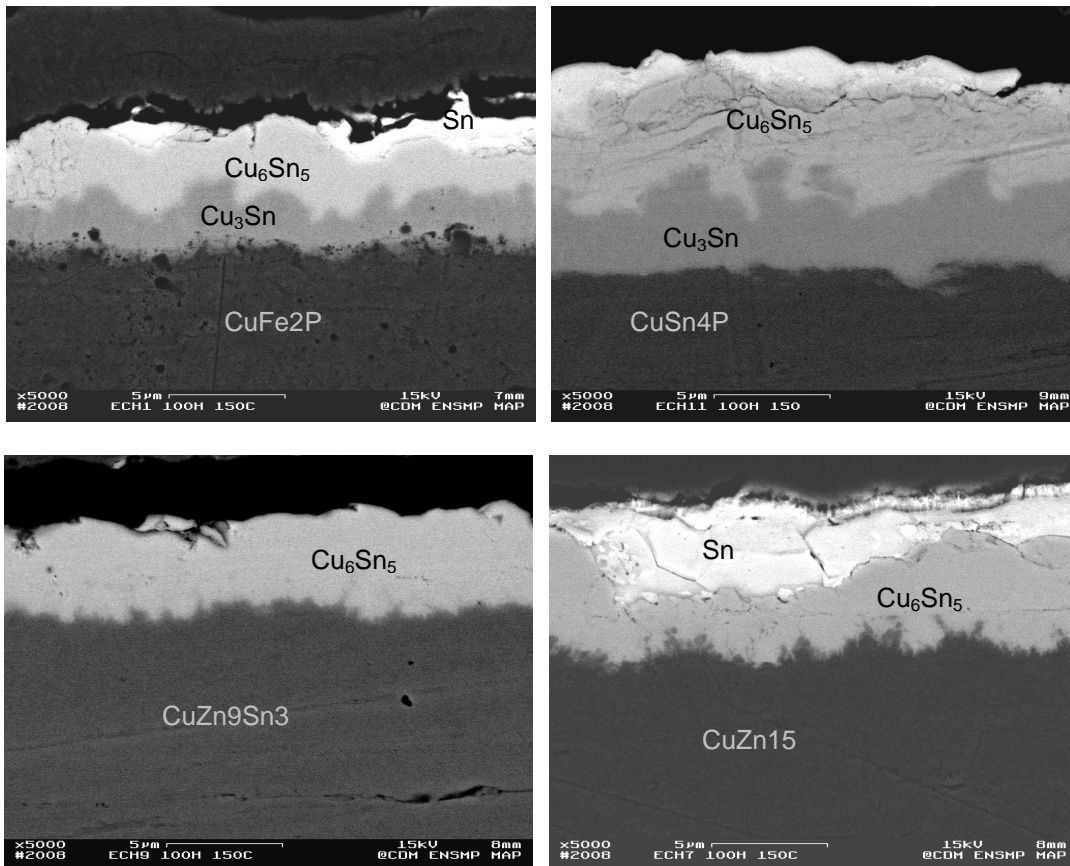


Figure 3.31 : images MEB en coupe après polissage manuel des 4 substrats en électrons rétrodiffusés, après vieillissement de l'étain mat pendant 100h à 150°C

Le revêtement d'étain se convertit très rapidement en intermétalliques à 150°C. Pour différencier davantage l'influence des différents substrats, seule la couche de Cu_3Sn est prise en compte (Fig. 3.32). Ceci permet de mieux faire la différence notamment les deux substrats contenant du zinc : plus le substrat est riche en zinc, plus la couche d'intermétalliques se forme lentement. La différence entre les substrats qui contiennent du zinc et ceux qui n'en contiennent pas est également plus marquée, preuve que cet élément joue un rôle majeur dans l'interdiffusion cuivre/étain.

Le tableau 3.8 indique le coefficient de croissance parabolique lorsque les deux types d'intermétalliques sont pris en compte. On remarque que les écarts sont plus prononcés à 150°C, preuve que l'on est bien face à un phénomène activé thermiquement. Les différences sont flagrantes pour les deux substrats contenant du zinc, par rapport au bronze et à l'alliage cuivreux au fer phosphore.

	k à 125°C (en m^2/s)	k à 150°C (en m^2/s)	Ea (en kJ/mol)
CuSn4P	$2,70 \times 10^{-10}$	$2,20 \times 10^{-9}$	117 ± 23
CuFe2P	$1,87 \times 10^{-10}$	$8,31 \times 10^{-10}$	83 ± 12
CuZn9Sn3	$1,83 \times 10^{-10}$	$5,76 \times 10^{-10}$	64 ± 7
CuZn15	$1,90 \times 10^{-10}$	$5,36 \times 10^{-10}$	58 ± 6

Tableau 3.8 : Coefficients de croissance parabolique de la totalité des intermétalliques et énergie d'activation pour chaque substrat, avec 3 µm d'étain mat

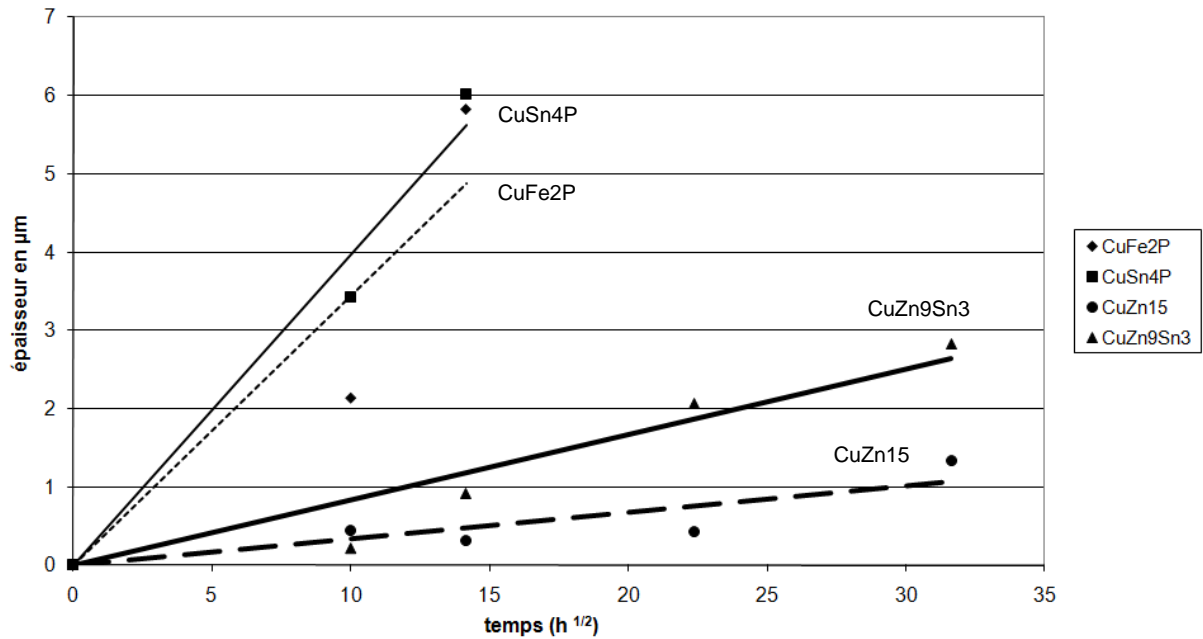


Figure 3.32 : épaisseur d'intermétallique Cu₃Sn formé à 150°C pour chaque substrat

	k à 150°C (en m²/s)
CuSn4P	5,68X10 ⁻¹⁰
CuFe2P	4,28X10 ⁻¹⁰
CuZn9Sn3	2,50 X10 ⁻¹¹
CuZn15	4,07X10 ⁻¹²

Tableau 3.9 : coefficients de croissance parabolique pour la couche de Cu₃Sn uniquement, pour chaque substrat, avec le même revêtement (3 µm d'étain mat)

Si seule la couche ε est prise en considération, les valeurs des coefficients sont différentes d'un ordre de grandeur pour les deux substrats contenant du zinc (Tab. 3.9). La différence sur la croissance de la deuxième couche d'intermétallique est donc davantage prononcée, ce qui est en accord avec les photos MEB prises en figure 3.31, où la couche ε est à peine visible après un traitement de 100h à 150°C pour ces deux substrats.

Les polissages manuel et ionique sont là aussi croisés afin de mieux comprendre les différences observées, et la mise en jeu des différents éléments d'alliage dans l'interdiffusion cuivre/étain.

Cas de CuFe2P :

L'observation après polissage ionique permet dans un premier temps une observation de la cristallographie du substrat. CuFe2P est un alliage à durcissement structural, composé de grains de cuivre, répartis de manière isotrope, et contenant des précipités non miscibles dans la matrice de cuivre (riches en fer et en phosphore, de type

Fe₂P). En figure 3.33, on voit ces précipités, qui n'entrent donc pas en jeu dans l'interdiffusion cuivre/étain. Ces précipités semblent peu mobiles, car suite au traitement thermique engendrant un déplacement de l'interface substrat/revêtement, on les retrouve dans les phases intermétalliques (Cu₆Sn₅ dans les premiers stades du vieillissement).

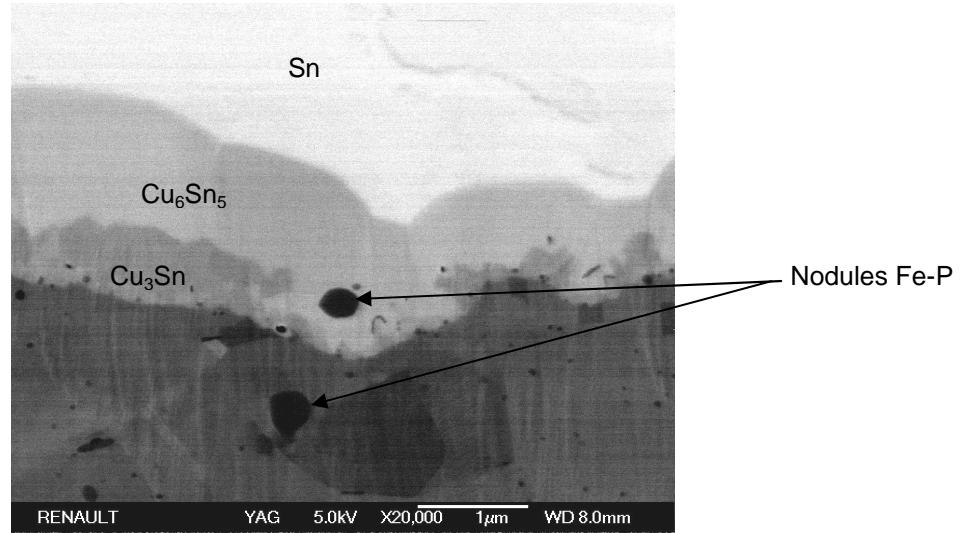


Figure 3.33 : image MEB en coupe après polissage ionique d'un étain mat vieilli 100h à 125°C sur un substrat CuFe2P

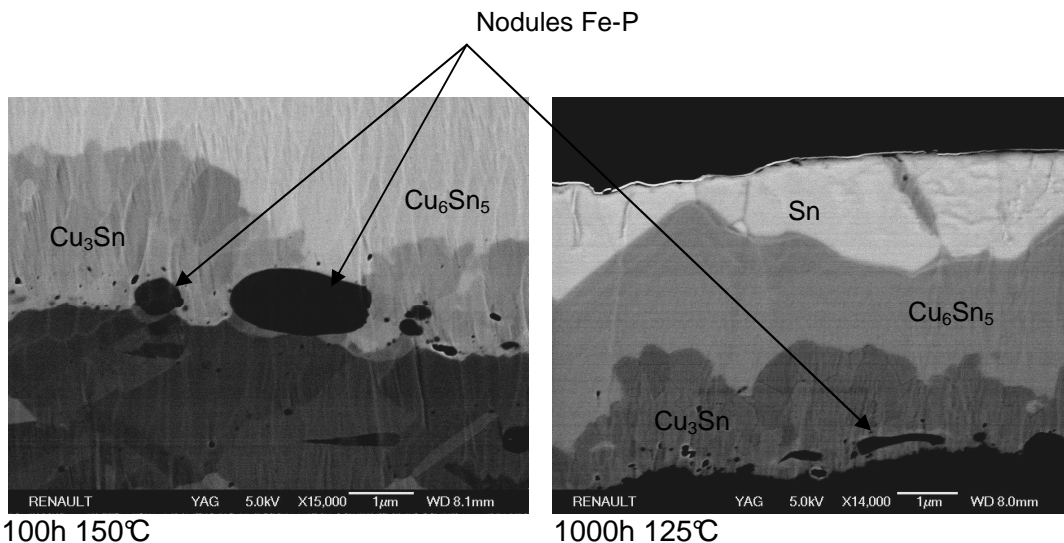


Figure 3.34 : images MEB après polissage ionique d'un étain mat ayant subi différents traitements thermiques sur un substrat CuFe2P

Les précipités contenus dans ce substrat agissent donc à la manière de marqueurs Kirkendall, et un précipité placé initialement en surface du substrat sera le témoin du déplacement de l'interface substrat/revêtement au cours du traitement thermique. Par ailleurs, en figure 3.34, on remarque que ces précipités, initialement circulaires, semblent déformés sous l'effet de l'interdiffusion lorsque le traitement thermique est plus sévère. Une hypothèse d'interprétation serait que les contraintes associées à la diffusion soient suffisamment élevées pour altérer la structure des précipités. Une autre hypothèse est l'évolution du volume des phases intermétalliques formées par rapport au volume initial de

cuivre et d'étain. Les éléments d'alliages du cuivre étant presque entièrement contenus sous forme de précipité, on peut donc en conclure que les coefficients d'interdiffusion mesurés pour ce couple substrat/revêtement s'assimilent à une interdiffusion pure de cuivre et d'étain. Ce couple sert de référence pour la comparaison avec les résultats des autres alliages testés, qui eux, sont de véritables cuivres alliés.

Cas des alliages riches en zinc (CuZn9Sn3 et CuZn15) :

On a vu sur les images MEB comparées pour les différents substrats (cf Fig. 3.35) que dès que le substrat contient du zinc, l'interdiffusion est plus lente et notamment la croissance de la seconde couche, ϵ . L'observation en polissage manuel donne déjà des indications sur le rôle du zinc dans ce système cuivre étain. En effet, l'observation des échantillons ayant subi des traitements sévères (1000h, 150°C) indique la présence d'un contraste chimique supplémentaire, pour une observation en électrons rétrodiffusés (Fig. 3.36 et 3.37). Cette nouvelle couche est davantage visible pour le laiton, qui est plus riche en zinc que le chrysocale. La nature de cette phase est inconnue et sa faible épaisseur rend toute analyse élémentaire particulièrement difficile.

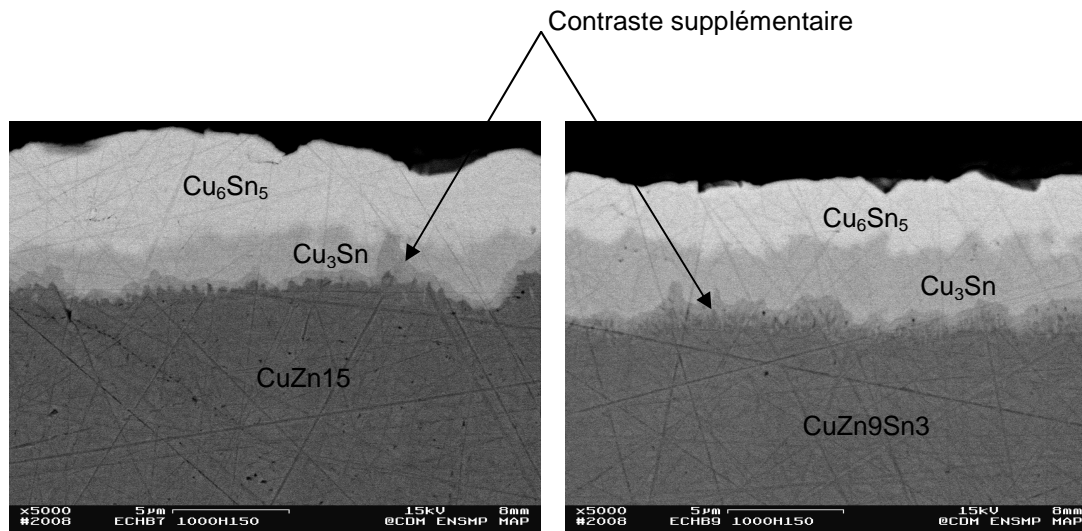


Figure 3.35 : image MEB en électrons rétrodiffusés d'un étain mat sur substrat contenant du zinc vieilli 1000h à 150°C

Il est donc essentiel de faire « croître » cette couche pour en connaître la composition. Pour ce faire, un revêtement plus épais est déposé sur chacun des deux substrats contenant du zinc : 18 μm d'étain mat sont ainsi déposés. Un traitement thermique similaire aux autres échantillons est ensuite pratiqué (1000h à 150°C). Une observation en polissage ionique est effectuée, couplée à une analyse élémentaire, afin d'obtenir des informations sur les couches formées.

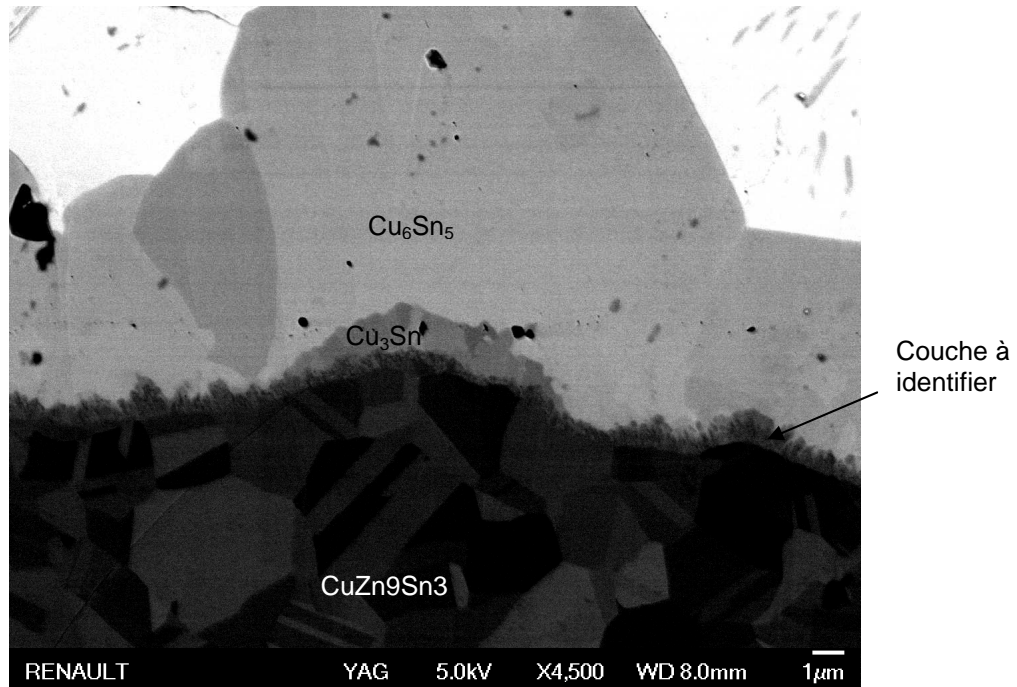


Figure 3.36 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 18 µm sur CuZn9Sn3 vieilli 1000h à 150°C

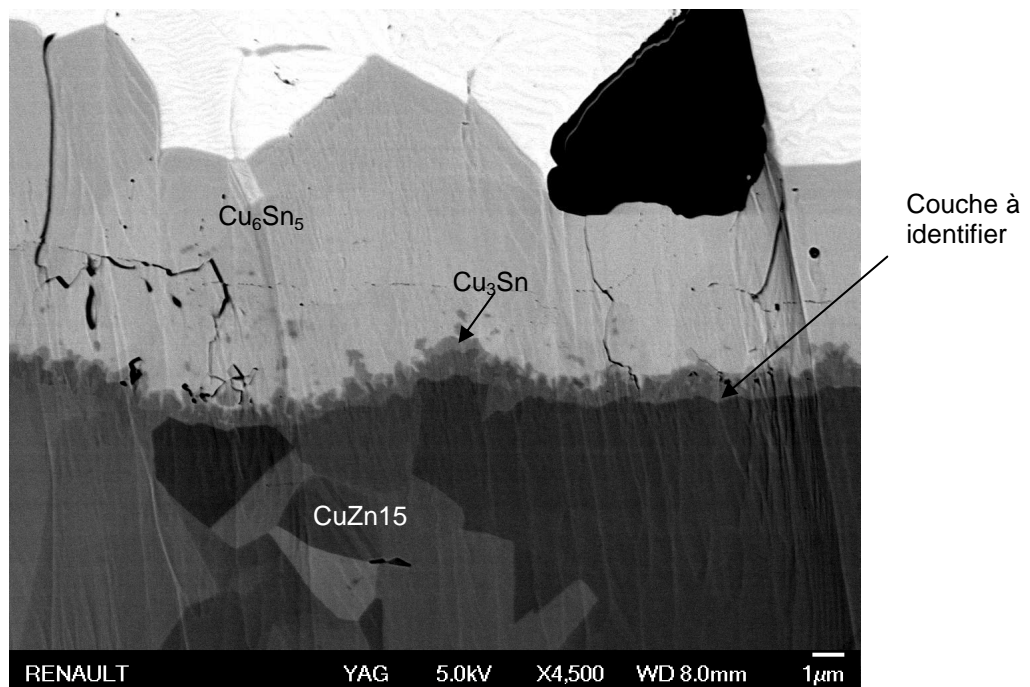


Figure 3.37 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 18 µm sur CuZn15 vieilli 1000h à 150°C

L'observation du chrysocale (Fig. 3.36) met en évidence la présence d'une couche de microstructure très fine, à l'interface entre la couche de Cu₃Sn et le substrat. Cette couche possède encore une épaisseur inférieure à 1 µm, mais semble continue. C'est certainement pour cette raison qu'elle ralentit nettement la croissance de la couche ε. L'observation du

laiton (Fig. 3.37) donne les mêmes informations. ϵ croît sous forme de grains très fins et la couche non identifiée est sous jacente, avec une microstructure encore plus fine.

Avec un grossissement plus important, pour les deux substrats, la couche formée présente néanmoins un aspect peu compact, et il semble que celle-ci croît dans la couche ϵ car les interstices entre les grains de cette couche sont de même contraste que la couche de Cu_3Sn (Fig. 3.38).

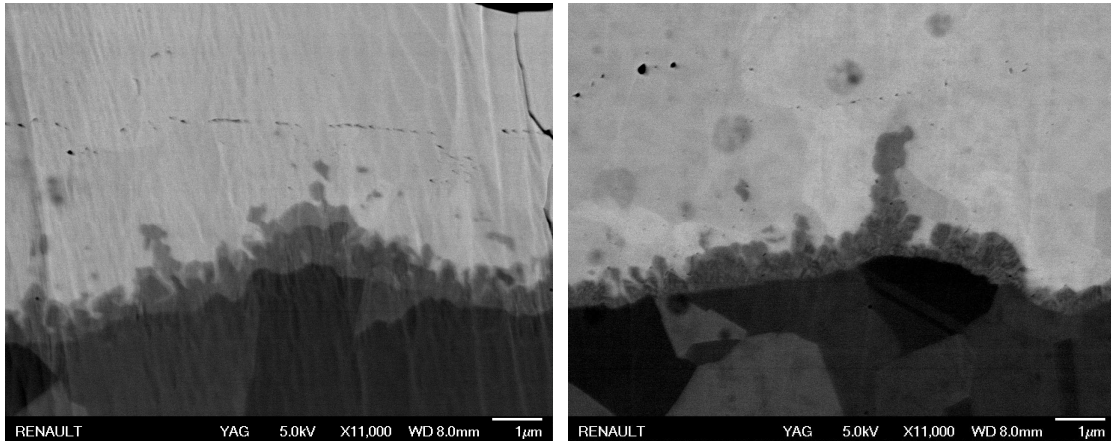


Figure 3.38 : Images MEB en électrons rétrodiffusés à fort grossissement après polissage ionique d'un étain mat de 18 μm sur substrat riche en zinc (laiton à gauche et chrysocale à droite) vieilli 1000h à 150°C

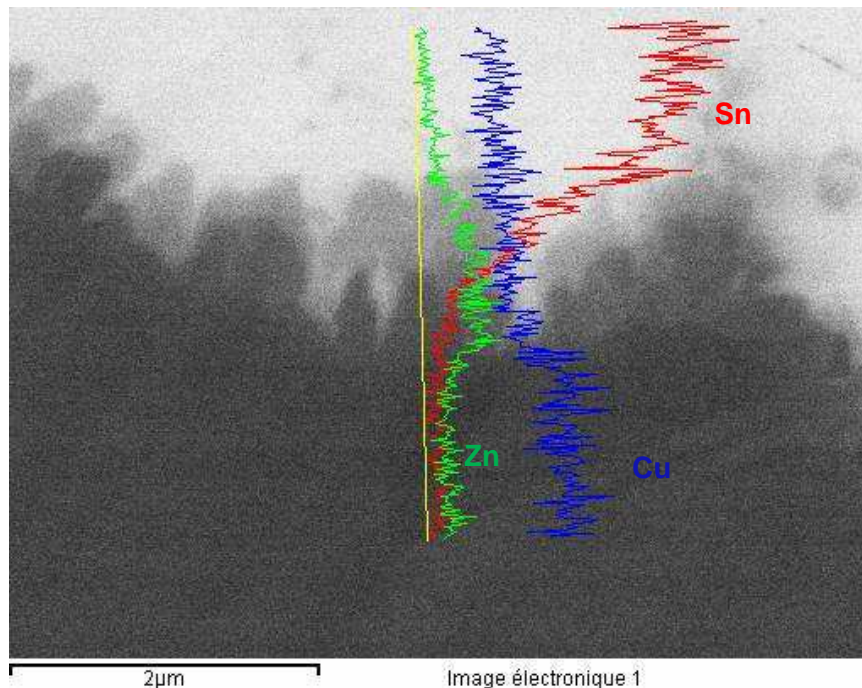


Figure 3.39 : Analyse élémentaire au MEB de la couche à identifier, pour un traitement de 1000h à 150°C avec un substrat contenant du zinc

Une analyse élémentaire est effectuée sur une partie d'un échantillon présentant une épaisseur conséquente de cette couche (Fig. 3.39). Celle-ci indique un enrichissement non négligeable en zinc, au passage de l'interface ϵ /substrat. Cet enrichissement est compensé en partie par une légère diminution de la teneur en cuivre, alors que la teneur en étain, elle,

ne semble pas sensible à la présence de cette couche : sa composition diminue graduellement de l'étain libre jusqu'au substrat. Il semblerait donc que le zinc viendrait en substitution du cuivre dans la phase ϵ .

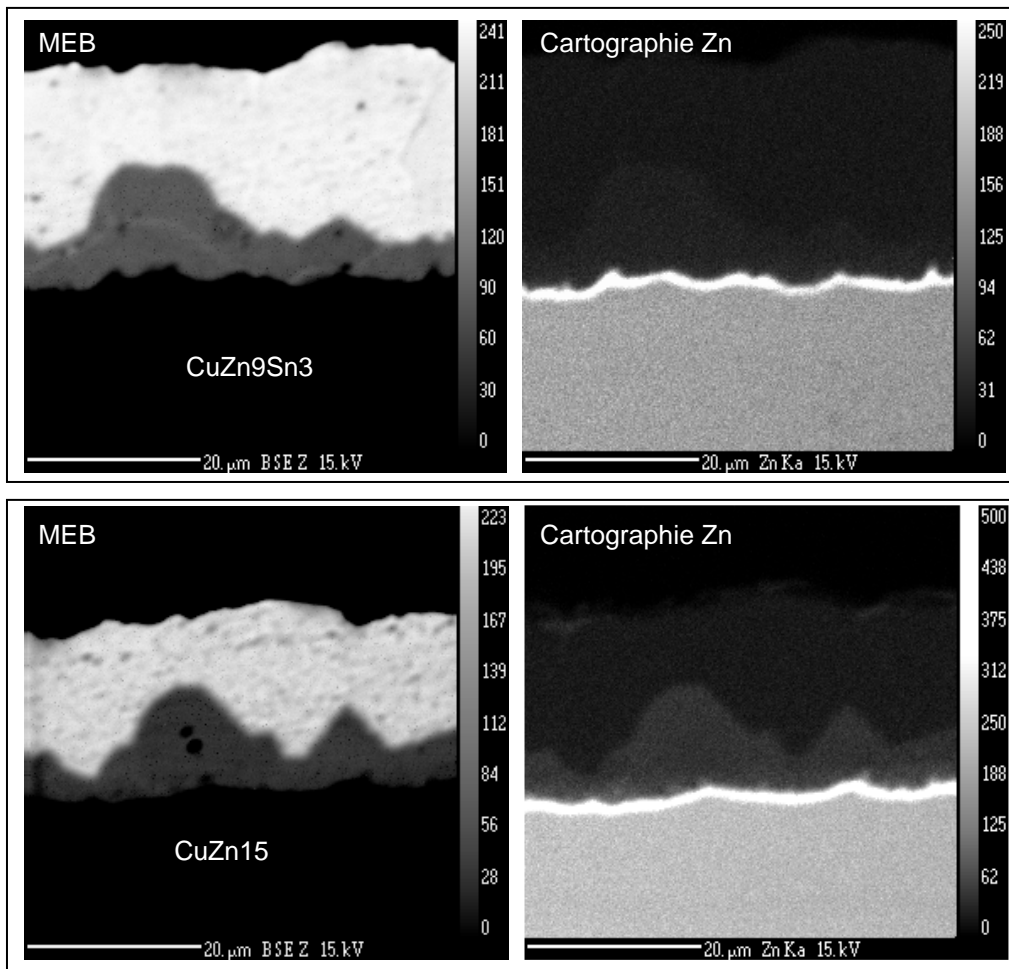


Figure 3.40 : Cartographies élémentaires à la microsonde de Castaing sur les échantillons de 18 μm d'étain mat vieillis 1000h à 150°C : à gauche, image en électrons rétrodiffusés, à droite, cartographie du zinc

En utilisant 18 μm d'étain, les épaisseurs de conversion intermétalliques sont suffisamment significatives pour pouvoir utiliser la microsonde de Castaing, dont la résolution maximale en analyse est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. La figure 3.40 montre les images prises en électrons rétrodiffusés à gauche et les cartographies élémentaires du zinc à droite pour les deux types de substrat. On note une faible mais bien réelle participation du zinc à la formation de la couche Cu_6Sn_5 , ce qui montre une faible mobilité de cet élément dans le système cuivre/étain. Cette faible participation du zinc à l'interdiffusion cuivre/étain a également été mise en évidence par Kay et col. [3.19] dans la couche η . En revanche, l'enrichissement en zinc à l'interface intermétalliques/substrat est incontestable et massif, bien que l'épaisseur ne soit pas suffisante pour avancer une composition avec certitude. C'est donc cet enrichissement en zinc qui sert de barrière de diffusion non seulement à la diffusion du cuivre dans le revêtement, mais également à la diffusion de l'étain dans le substrat. En effet, c'est surtout le ralentissement de la croissance de Cu_3Sn qui est observé

en présence de zinc. Or cette couche est très riche en cuivre. On a vu par ailleurs que le déplacement de l'interface initiale (effet Kirkendall) intervenait surtout à partir du moment où la croissance de la phase ε était significative. En conséquence on peut penser que la phase ε se forme majoritairement par diffusion de l'étain dans le cuivre, et il semble que ce soit cette diffusion qui soit bloquée par la présence de zinc. En résumé, en présence de zinc dans le substrat, l'interdiffusion débute par une diffusion majoritaire du cuivre dans l'étain pour former Cu_6Sn_5 , appauvrissant petit à petit l'interface substrat/intermétallique en cuivre. Le zinc, moins mobile que le cuivre dans la phase η se concentre à cette interface. La croissance de Cu_3Sn est fortement ralentie par la formation de cette « barrière de diffusion » ainsi formée, puisque cet intermétallique se forme en grande partie par diffusion de l'étain dans le substrat cuivreux. Ce phénomène a été décrit par L. Révay [3.20], qui a signalé qu'il n'observait pas la formation de la phase ε sur un laiton. Ceci est certainement dû à une durée d'exposition insuffisante pour générer cette phase, dont la croissance est ralentie par la barrière constituée par l'enrichissement en zinc. Notons également qu'aucune porosité n'a été détectée à l'interface entre les intermétalliques et le substrat, même pour des durées d'exposition très longues. A la différence des autres substrats, qui présentent une forte accumulation de lacunes en surface, les alliages renfermant du zinc permettent la migration de cet élément à l'interface substrat/intermétallique pour former une couche qui facilite l'accroche entre le substrat et les intermétalliques issus de l'interdiffusion. On peut donc penser que les phénomènes de décollement en régime de fretting-corrosion seront moins importants avec ces nuances.

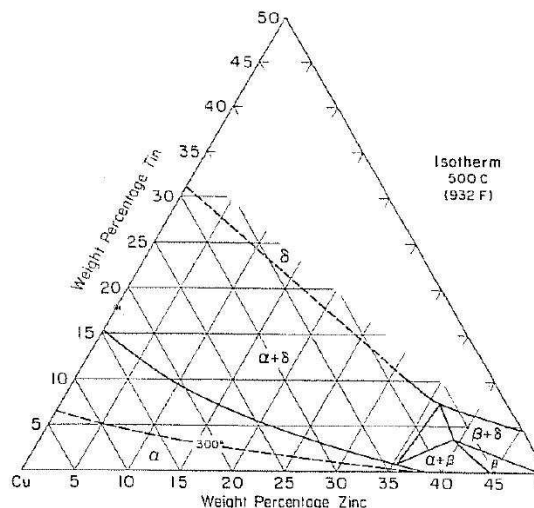


Figure 3.41 : Section isotherme à 500°C du diagramme ternaire Cu Zn Sn selon l'ouvrage Metals Handbook [3.21]

Une étude plus fondamentale des « chemins de diffusion » dans le ternaire Cu Zn Sn est nécessaire pour identifier la nature de la nouvelle phase avec une caractérisation en microscopie électronique en transmission. On peut néanmoins suspecter la présence de la phase γ , riche en zinc, qui dans la section isotherme 500°C du diagramme ternaire est stable en continuité avec delta de Cu-Sn. Pour des températures inférieures à 500°C, nous ne disposons pas de données d'équilibre dans ce domaine de composition et même si dans le binaire Cu-Sn δ n'est pas stable aux températures de l'étude (il s'agit d' ε), la présence de Zn pourrait la stabiliser. Une alternative à γ riche en Zn serait β CuZn contenant Sn en solution solide [3.21]. Le chemin de diffusion serait donc « laiton α /phase γ » ou « β CuZn / ε / η /Sn » (Fig. 3.41).

Cas du bronze CuSn4P et comparaison des alliages :

Cet alliage de bronze est à l'équilibre aux températures de l'étude de structure biphasé (α, β), mais du fait de la trempe à la sortie du four d'homogénéisation et de la transformation ultérieure à froid chez Griset, l'étain contenu en sursaturation dans le substrat ne précipite pas dans une phase stable (comme dans le cas de CuFe2P) et il participe à l'interdiffusion du système cuivre/étain [3.22]. Dans ce cas, le polissage ionique ne peut apporter d'information supplémentaire car l'élément d'alliage est le même que l'espèce diffusante du revêtement. En revanche, il est possible de comparer les épaisseurs formées pour se rendre compte du rôle joué par cet élément d'alliage.

	Durée du traitement	CuFe2P	CuSn4P	CuZn9Sn3	CuZn15
125°C	100h	2,01	2,72	2,21	2
	200h	3,42	3,41	3,23	3,15
	500h	3,97	4,21	4,54	4,03
	10000h	4,87	4,68	3,45	4,16
150°C	100h	4,81	6,3	4,0	3,86
	200h	5,98	6,6	5,03	5,47
	500h	6,03	7,03	5,12	5,77
	10000h	6,13	7,38	5,51	6,02

Tableau 3.10 : Épaisseur totale en intermétalliques exprimée en μm formés au cours des traitements thermiques pour tous les substrats, avec un revêtement identique de 3 μm d'étain mat

La croissance des intermétalliques semble légèrement facilitée par la présence d'étain dans le substrat. Ceci est compréhensible quand on sait que les intermétalliques se forment par interdiffusion des deux éléments (cuivre et étain). Dans le cas d'un bronze, le flux d'atomes d'étain provient non seulement du revêtement mais également du substrat. Si l'on prend en compte la couche de ϵ , on a vu précédemment qu'elle se formait en grande partie par enrichissement d'étain dans l'alliage cuivreux, et dans ce cas, la formation de cette phase nécessite moins d'étain provenant du revêtement pour atteindre la composition atomique de Cu_3Sn (Tab. 3.10).

En résumé, les éléments d'alliage du substrat cuivreux peuvent jouer un rôle dans l'interdiffusion cuivre/étain. Dans le cas d'un alliage à durcissement structural, les précipités n'entrent pas en jeu dans l'interdiffusion et la cinétique de croissance s'apparente à un système binaire. Lorsqu'on introduit de l'étain dans le substrat, un flux d'atomes d'étain provenant du revêtement moins important suffit à atteindre la composition des deux phases intermétalliques, car le flux d'atomes d'étain provient également du substrat (Fig. 3.42) : la croissance en intermétalliques est donc plus rapide. Lorsqu'on introduit du zinc dans le substrat, celui-ci est moins mobile que le cuivre. L'appauvrissement en cuivre en surface du substrat favorise la formation d'une phase riche en zinc, qui agit à la manière d'une barrière de diffusion et ralentit ensuite l'interdiffusion entre le cuivre et l'étain. Celle-ci semble également faciliter l'accroche du revêtement sur le substrat et combler les pores qui peuvent provenir de l'effet Kirkendall. Ainsi la formation de porosité dépend également des éléments d'alliage.

Pour W. Yang et al [3.23], la formation de porosité dépend surtout de la rugosité du substrat utilisé et de son mode d'obtention : dans leur étude la formation de pores a été observée uniquement sur un cuivre électrodéposé. La rugosité de surface joue certainement un rôle dans les processus de germination-croissance des grains d'intermétalliques et donc dans la cinétique de diffusion. Xiao et col. [3.24] ont également observé une influence de la taille de grain du cuivre dans la cinétique d'interdiffusion. Mais l'effet Kirkendall ne s'observe qu'en cas d'appauvrissement « suffisant » en cuivre à l'interface substrat/intermétallique quels que soient le procédé de préparation utilisé, et les tailles de grain. Dans cette thèse, l'effet Kirkendall a été observé pour deux types de revêtements d'étain différant par leur taille de grain. La formation de lacunes est en réalité également conditionnée par les éléments d'alliage, et la formation d'une couche riche en zinc suite à l'interdiffusion cuivre-zinc/étain est là pour en attester (Fig. 3.42).

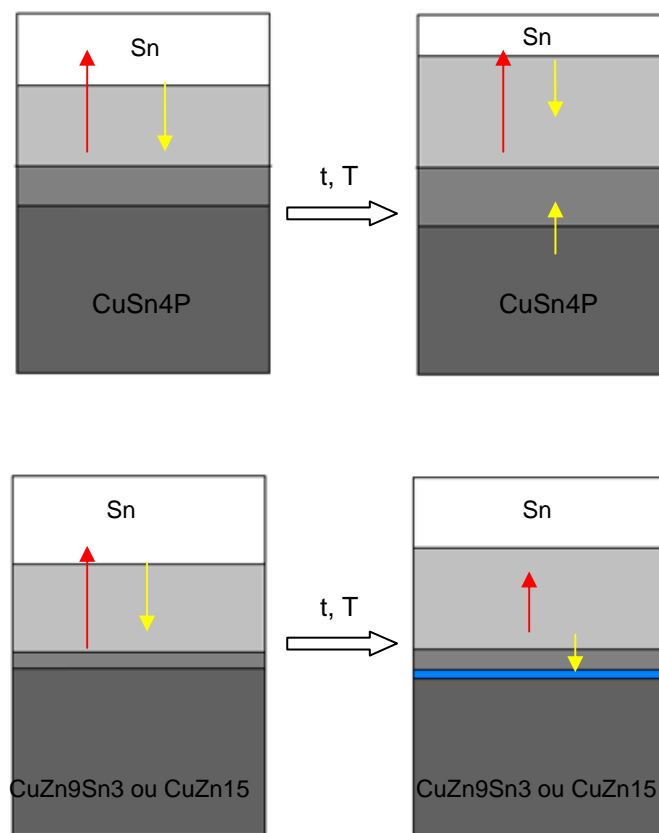


Figure 3.42 : Représentation schématique de l'interdiffusion cuivre/étain en fonction du type de substrat. Le flux d'étain est représenté en jaune, celui du cuivre en rouge

3.3.2.3- Influence de la sous-couche de nickel

En connectique, une sous-couche de nickel est souvent utilisée pour servir de barrière à l'interdiffusion cuivre/étain. Deux configurations sont donc comparées :

- nature du substrat : CuFe2P
- nature du revêtement : étain mat
- épaisseur du revêtement : 3 μm
- sous-couche : avec ou sans sous-couche de nickel de 1 μm

Lors de l'utilisation d'une sous-couche, l'interdiffusion entraîne la formation d'un autre intermétallique, entre le nickel et l'étain, Ni_3Sn_4 . Cette phase est détectée en diffraction par rayons X et apparaît dans un contraste chimique assez faible au MEB par observation en électrons rétrodiffusés (Fig. 3.43). Cette phase a également été identifiée par Yang et al [3.18], ainsi que par Correia et col. [3.25], respectivement pour des expositions de 1000h à 150°C et de 16h à 155°C. Par ailleurs, une analyse élémentaire confirme que le cuivre ne participe en aucun cas à l'intermétallique formé (Fig. 3.44). On peut d'ores et déjà affirmer que la croissance de cette phase est moins rapide que celle des intermétalliques cuivre/étain, car pour un traitement de 500h, le revêtement est complètement converti lorsque la sous-couche n'est pas utilisée. Ici, la conversion est d'à peine la moitié du revêtement. Cette hypothèse est confirmée par la mesure et le traitement d'image ultérieur permettant de tracer les courbes de croissance paraboliques présentées en figure 3.45. Les croissances y sont comparées par rapport aux mêmes échantillons mais sans sous-couche.

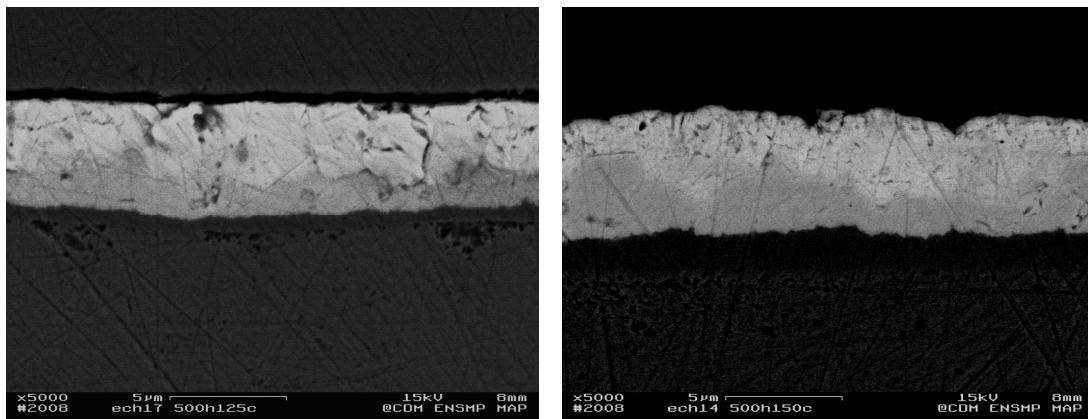


Figure 3.43 : Images MEB en coupe en électrons rétrodiffusés après polissage manuel d'un étain mat de 3 μm sur une sous-couche Nickel de 1 μm , vieilli 500h à 125°C (à gauche) et à 150°C (à droite)

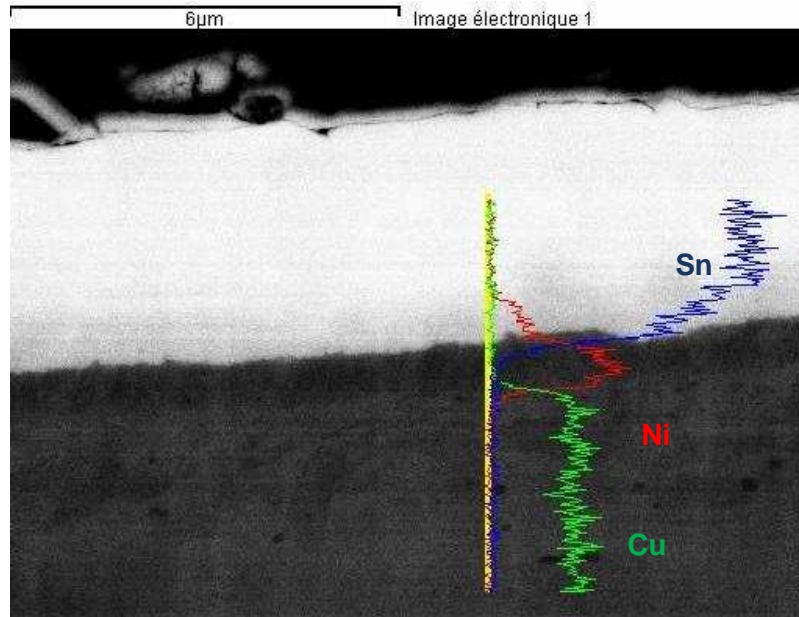


Figure 3.44 : Analyse élémentaire sous forme de profil à la traversée des diverses interfaces, dans le système substrat/nickel/étain

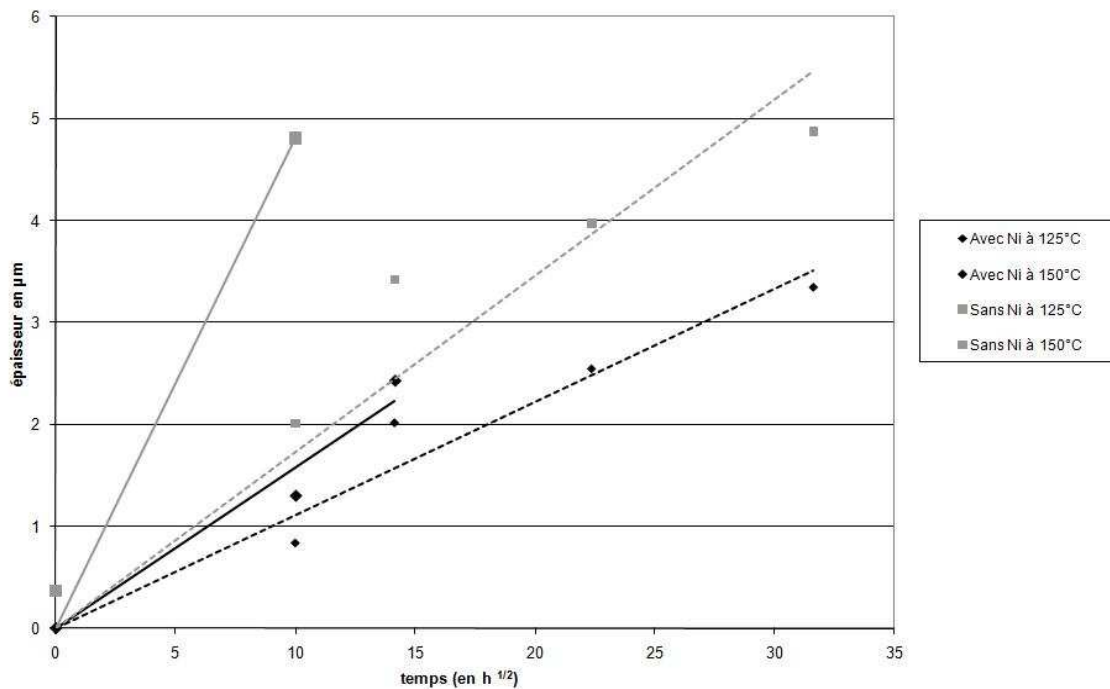


Figure 3.45 : épaisseur totale d'intermétallique formé avec et sans sous-couche nickel

	k à 125°C (en m ² /s)	k à 150°C (en m ² /s)	Ea (en kJ/mol)
CuFe2P	1,87X10 ⁻¹⁰	8,31X10 ⁻¹⁰	83 ± 12
CuFe2P + 1µm nickel	4,44X10 ⁻¹¹	8,97X10 ⁻¹¹	39 ± 8

Tableau 3.11 : Coefficients de croissance parabolique de la totalité des intermétalliques et énergie d'activation avec ou sans sous-couche, avec 3 µm d'étain mat

Cette figure (3.45) indique que la croissance est bien plus faible lorsqu'une sous-couche est utilisée (courbes noires), que ce soit à 125 ou 150°C. Les valeurs indiquées dans le tableau 3.11 reflètent également cette différence car les coefficients de croissance paraboliques sont d'un ordre de grandeur inférieurs en présence de nickel sous forme de sous-couche. Pour comprendre les raisons de ces différences, une observation après polissage ionique est pratiquée. Ceci permettra de déterminer si la croissance est ralentie du fait d'une mobilité moins grande entre l'étain et le nickel ou bien si la différence provient d'un mécanisme diffusionnel différent. On retrouve bien avant traitement thermique la faible homogénéité de la taille des grains du nickelage (Fig. 3.46).

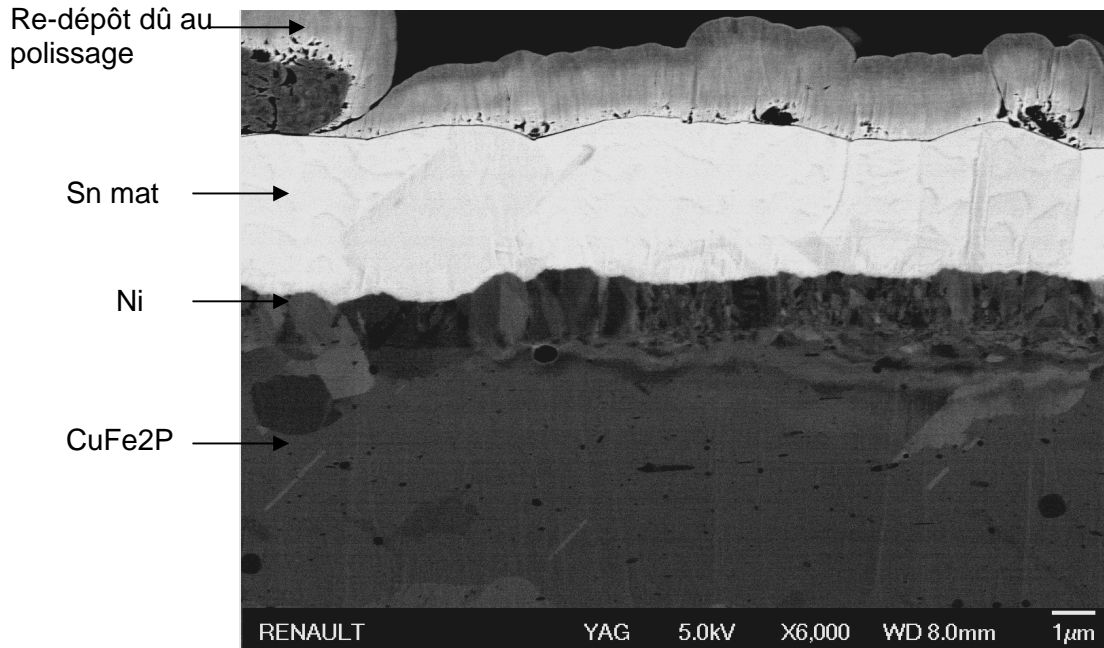


Figure 3.46 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 3 µm sur une sous-couche Nickel, avant vieillissement

Après traitement thermique, les phénomènes se déroulant aux joints de grains deviennent visibles (Fig. 3.47 et 3.48) : en effet, on retrouve ici un mécanisme similaire à celui d'un couple cuivre/étain sans sous-couche. La croissance de Ni_3Sn_4 s'effectue lentement dans tout le volume et plus rapidement aux joints de grains. La diffusion aux joints de grains ne peut pas être considérée comme unidirectionnelle : on retrouve un flux d'atomes de nickel le long du joint et un flux latéral qui permet d'épaissir la nouvelle phase formée dans les grains d'étain, comme dans le cas d'un étain mat sans sous-couche. La conséquence est une épaisseur globale peu homogène des intermétalliques, la croissance se réalisant sous forme de festons. Aucune fragilité apparente n'est constatée dans cette phase formée ou à ses interfaces. Pourtant, Labie et col. [3.8] ont observé de la fissuration entre les grains de Ni_3Sn_4 formés. Ils attribuent ce phénomène au changement volumique accompagnant la formation de cette phase, avec une réduction du volume de 12%. Blair et col. [3.26] font également la même constatation. Il faut être prudent avec ces observations, car elles dépendent en grande partie du mode de polissage. Ainsi, un polissage manuel provoque une forte contrainte mécanique et de l'écaillage au polissage, ce qui modifie l'aspect des couches observées. A l'aide du polissage ionique, ce phénomène n'est pas mis en évidence du fait de l'absence de contrainte mécanique durant la préparation. Néanmoins, cette différence de volume doit être prise en compte car à terme, ce revêtement peut se

convertir en intermétallique sur le connecteur, et se retrouver donc dans un état fragilisé avec une force normale appliquée pour assurer le contact mécanique et électrique, et une force tangentielle du fait des contraintes en vibration (fretting-corrosion).

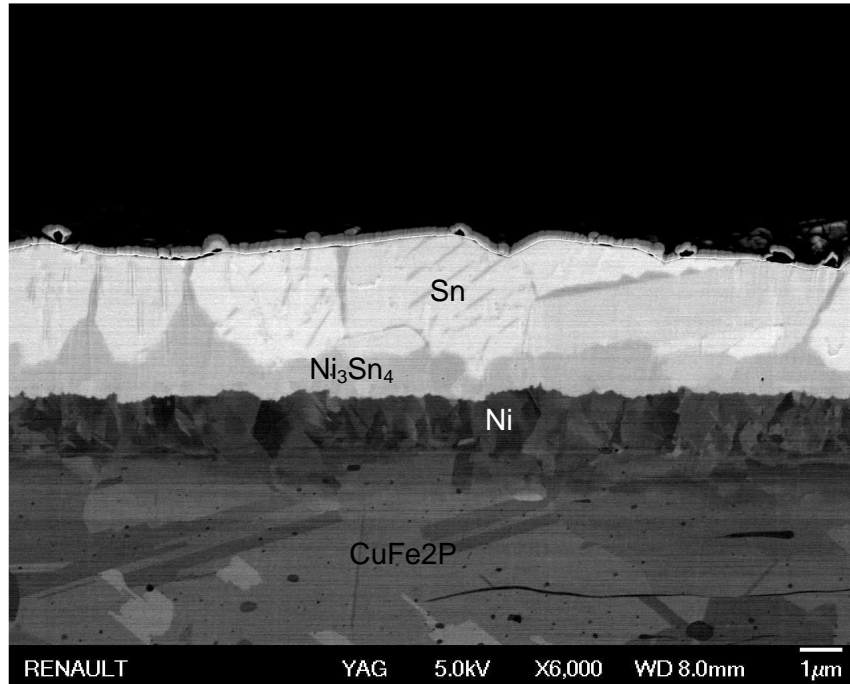


Figure 3.47 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 3 µm sur une sous-couche Nickel, vieilli 200h à 125°C

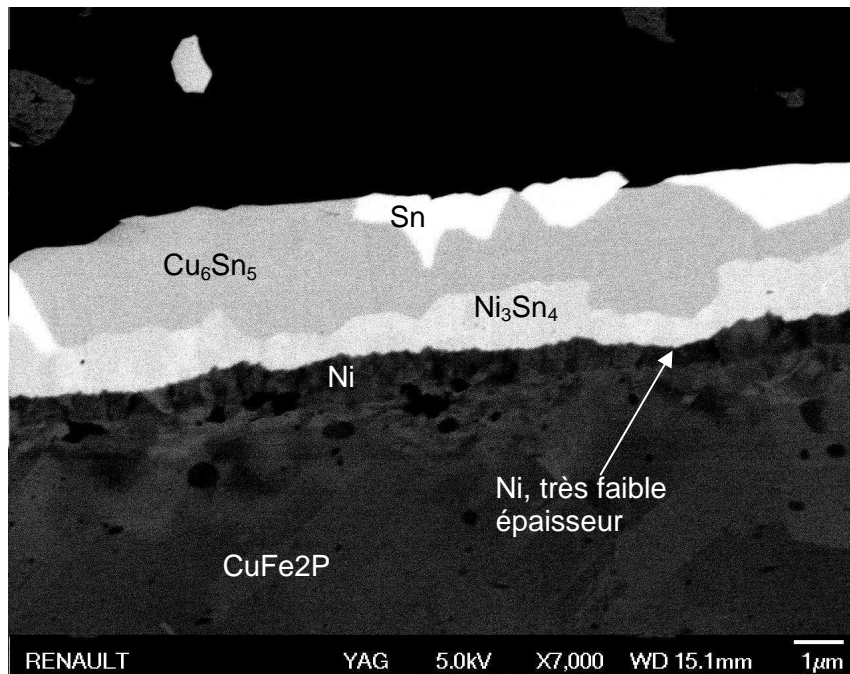


Figure 3.48 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 3 µm sur une sous-couche de nickel, vieilli 1000h à 125°C

Pour des traitements plus longs (1000h, 125°C), on observe un autre contraste, au dessus de la couche Ni_3Sn_4 . L'analyse élémentaire indique la présence de cuivre et d'étain dans des proportions proches de celles de Cu_6Sn_5 . Par ailleurs, une diminution notable de l'épaisseur de la sous-couche est mise en évidence sur cette figure (Fig. 3.48) : ainsi la couche de nickel est consommée au fur et à mesure de l'interdiffusion pour former l'intermétallique Ni_3Sn_4 . La sous-couche ne peut alors plus jouer son rôle de barrière, et l'interdiffusion cuivre/étain a bien lieu et donne naissance à la phase Cu_6Sn_5 . Celle-ci se place au dessus des intermétalliques Ni/Sn, preuve d'une mobilité plus grande du cuivre par rapport au nickel. Ce phénomène est observé localement, pour les échantillons ayant subi un vieillissement d'une durée de 1000h, que ce soit à 125 ou 150°C.

En conclusion, l'utilisation d'une sous-couche de nickel ralentit l'interdiffusion et la formation d'intermétalliques. La nature des intermétalliques formés est différente, car la phase formée contient du nickel et de l'étain (Ni_3Sn_4). Le mécanisme de diffusion est le même que pour le couple cuivre/étain : une diffusion rapide s'établit par les joints de grains de l'étain mat, et une diffusion plus lente s'effectue dans tout le volume. Néanmoins, l'épaisseur de nickel utilisée doit être suffisante pour ne pas être consommée durant la vie du connecteur : en effet, une interdiffusion excessive peut mener à la consommation totale de la sous-couche. Celle-ci ne peut alors plus jouer son rôle de barrière, et l'interdiffusion cuivre/étain a alors lieu. La phase Cu_6Sn_5 vient de placer au dessus de Ni_3Sn_4 , ce qui montre bien que le nickel est avant tout utilisé pour sa faible mobilité par rapport à celle du cuivre.

3.3.3- Comparaison des résultats avec la littérature

On a vu au chapitre 2 que de nombreux paramètres jouent un rôle dans la cinétique de diffusion entre les substrats et les revêtements couramment utilisés en connectique. La bibliographie est abondante sur le sujet (cf §1.5). Néanmoins, les études plus anciennes ne permettaient pas une observation des phénomènes aux joints de grains car des méthodes telles que le polissage ionique n'étaient pas utilisées. D'autres méthodes pouvaient alors compléter les modes traditionnels de préparation, notamment la comparaison des énergies d'activation différentes selon la gamme de température observée : ces différences sont alors la preuve de mécanismes de diffusion différents (**[3.8]** en Fig. 3.49, **[3.20]** en Fig. 3.50). Souvent, le mécanisme dominant à basse température est la diffusion par les joints de grain, alors qu'une diffusion dans tout le volume est observée pour des températures plus élevées. La transition entre ces deux modes de diffusion est variable selon le couple de matériaux utilisé. Les valeurs de l'énergie d'activation pour ces deux gammes de température varient du simple au double selon le mécanisme prédominant (joints de grain/volume).

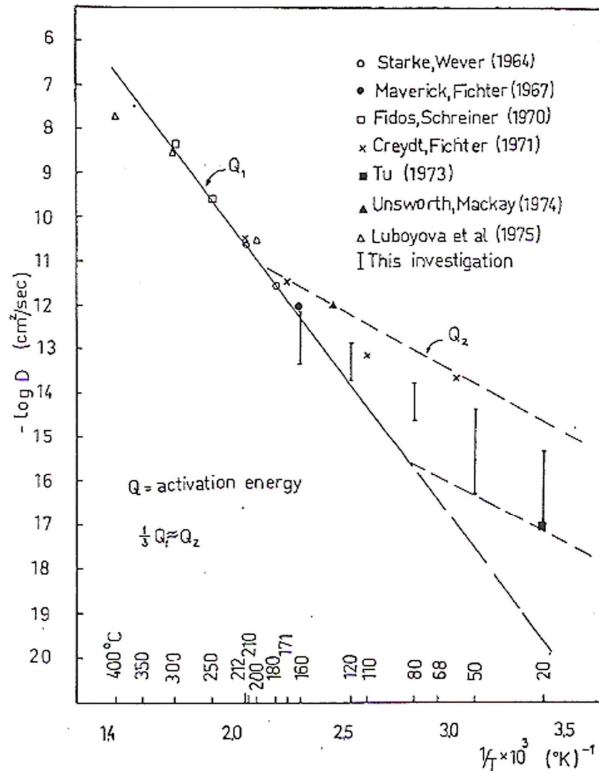


Figure 3.49 : Log du coefficient d'interdiffusion Cu/Sn en fonction de l'inverse de la température, selon L. Révay [3.20]. Ses résultats sont présentés par des barres verticales et comparés avec d'autres travaux, indiqués sur la figure.

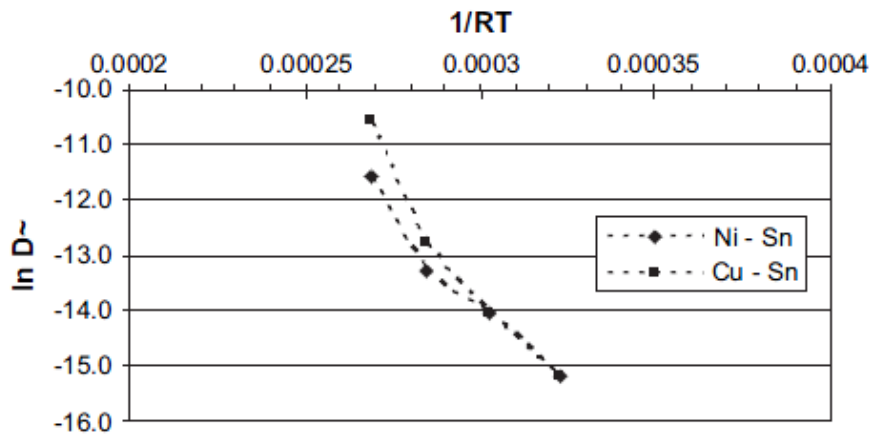


Figure 3.50 : Log du coefficient d'interdiffusion en fonction de l'inverse de la température pour une étude diffusionnelle des couples Cu/Sn et Ni/Sn entre 100 et 175°C [3.8]

Récemment des techniques comme l'AFM (microscope à force atomique) ont permis d'identifier clairement les cristaux se développant aux joints de grain, comme dans l'étude de Zhang [3.27]. Les mécanismes qui conduisent à la formation de phases intermétalliques sont à présent mieux compris.

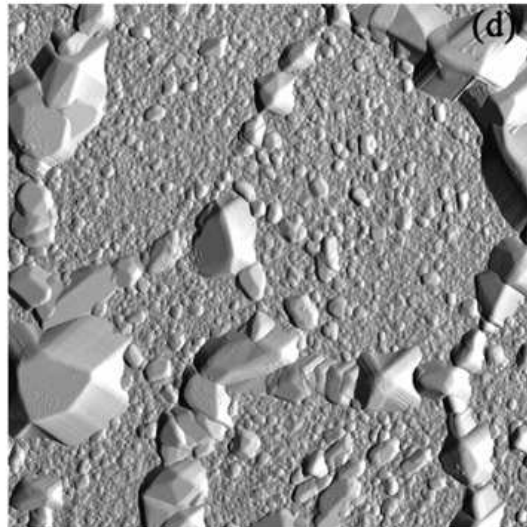


Figure 3.51 : Observation à l'AFM des joints de grain d'un étain mat vieilli 120h à l'ambiante dont l'étain résiduel a été retiré chimiquement [3.27]

En figure 3.51, on observe aux joints de grain la croissance de phases intermétalliques Cu/Sn sous forme de cristaux multiples, à température ambiante. On constate que la diffusion du cuivre dans les joints de grain de l'étain révèle des sites de germination-croissance en surface libre permettant à de multiples cristaux de croître, épaississant ainsi les phases formées aux joints. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus dans cette étude, où on assiste à un épaississement latéral des phases formées aux joints pour ensuite diffuser dans le volume des grains d'étain. C'est donc bien un mécanisme préférentiel par les joints de grain qui prédomine à l'ambiante. Dans le cas de cette thèse, le domaine de température exploré est de 125-150°C et un mécanisme de type mixte a été mis en évidence, la transition entre les deux mécanismes est donc progressive avec la température.

Le tableau 3.12 récapitule les énergies d'activation de cette étude : ce paramètre permet de quantifier la sensibilité d'un couple substrat/revêtement à la température. Plus l'énergie d'activation est élevée, plus la sensibilité à la température est importante et plus l'interdiffusion est rapide lorsque la température augmente. Différents auteurs sont également cités dans ce tableau. Parfois l'énergie est donnée en kcal/mol, une conversion a donc été effectuée pour faciliter la comparaison. Les études diffèrent par la nature du revêtement déposé, la nature du substrat (cuivre allié ou non ou bien nickel), et la gamme de température ayant servi au calcul de l'énergie d'activation. Cette gamme de température a son importance puisqu'on a pu voir précédemment que le mécanisme de diffusion mis en jeu pouvait différer selon que les températures sont basses ou élevées. L. Révay [3.20] considère que la gamme de température mettant en jeu une diffusion par les joints de grains est de 20-120°C. Dans cette thèse, en considérant l'apport du polissage ionique à l'observation des phénomènes se déroulant aux joints de grain, on a pu montrer que même à 125°C, on a encore un mécanisme « mixte ».

Revêtement	Substrat	Gamme de température	Energie d'activation (en kJ/mol)	Auteur
Sn mat	CuFe2P	125-150°C	83	-
Sn brillant	CuFe2P	125-150°C	115	-
Sn mat	Bronze	125-150°C	117	-
Sn mat	CuZn15	125-150°C	64	-
Sn mat	CuZn9Sn3	125-150°C	58	-
Sn mat	nickel	125-150°C	39	-
Sn-3,5Ag au trempé	cuivre	70-170°C	75	Yu [3.28]
Sn électrodéposé	laiton	80-150°C	27	Timsit [3.29]
Sn électrodéposé	bronze	80-150°C	30	Timsit [3.29]
Sn au trempé	cuivre	100-125°C	64	Labie [3.8]
Sn au trempé	cuivre	150-175°C	138	Labie [3.8]
Sn au trempé	nickel	100-125°C	57	Labie [3.8]
Sn au trempé	nickel	150-175°C	91	Labie [3.8]
Sn brillant électrodéposé	cuivre	20- 170°C	50	Unsworth [3.30]
Sn brillant électrodéposé	laiton	20- 170°C	33	Unsworth [3.30]
Sn mat électrodéposé	laiton	20- 170°C	23	Unsworth [3.30]
Sn brillant électrodéposé	nickel	20- 170°C	37	Unsworth [3.30]
Sn-Pb au trempé	cuivre	85-150°C	110	Xiao [3.24]
Sn électrodéposé	bronze	22-155°C	26	Haimovich [3.6]
Sn au trempé	bronze	22-220°C	49,4	Haimovich [3.6]

Tableau 3.12 : Comparaison des énergies d'activation de cette étude avec celles de la littérature

Yu et col. [3.28] indiquent une énergie d'activation de 75 kJ/mol pour une diffusion entre un alliage Sn-3,5Ag et un cuivre pur. Son résultat est dans la même gamme d'énergie qu'un étain mat sur CuFe2P, dont l'énergie d'activation a été calculée autour de cette température à 83 kJ/mol. Cette proximité entre les deux résultats s'expliquent par une interdiffusion quasi pure d'étain et de cuivre dans les deux cas : pour Yu, l'argent contenu dans l'étain se trouve sous forme intermétallique Ag_3Sn , et pour cette étude, le fer contenu dans le substrat est également piégé sous forme Fe_2P .

Deux valeurs d'énergie d'activation sont reportées par R.S.Timsit [3.29] : 27kJ/mol pour un laiton, contre 30 kJ/mol pour un bronze. Pour l'auteur, ces deux valeurs sont trop proches pour y voir une tendance, mais la différence, même faible, va dans le sens des observations de la présente étude pour laquelle il a été montré que l'interdiffusion est moins sévère en présence de zinc dans le substrat. Ces deux valeurs sont en revanche beaucoup plus faibles que celles calculées dans cette thèse (64 pour le laiton contre 117 kJ/mol pour le bronze). Cette différence de résultat peut être attribuée à la gamme de température sur laquelle est calculée l'énergie d'activation. Chez R.S. Timsit, la gamme est plus large et va davantage vers les températures plus basses, jusqu'à 80°C. On peut donc penser que ce calcul reflète davantage les phénomènes se déroulant à basse température, c'est-à-dire une diffusion préférentielle par les joints de grains qui nécessite une énergie moins importante pour être activée thermiquement.

On retrouve par ailleurs cette même tendance dans l'étude de R. Labie et col. [3.8] : leur étude indique les énergies d'activation sur deux gammes de température, 100-125°C et 150-175°C. Les valeurs trouvées sont moins importantes pour les températures plus faibles, et varient du simple au double pour les températures plus élevées. L'énergie nécessaire pour activer la diffusion par les joints de grains est donc moins importante que pour activer une interdiffusion dans tout le volume du substrat et du revêtement. Par ailleurs Labie et col.

indiquent différentes valeurs pour l'interdiffusion cuivre/étain et pour l'interdiffusion nickel/étain. Les valeurs sont moins importantes pour le couple nickel/étain, ce qui est donc en accord avec les observations de cette thèse. L'ensemble des énergies d'activation calculées dans cette thèse pour la gamme de température 125-150°C se situent entre les énergies calculées par Labie pour la gamme 100-125 et pour la gamme 150-175°C : la logique est donc respectée, et on peut donc en conclure que les valeurs calculées dans cette thèse sont représentatives d'un mécanisme mixte entre les joints de grain et le volume.

Dans l'étude de Unsworth et col. [3.30], quatre énergies sont calculées : les substrats sont du cuivre, du laiton et du nickel. Les valeurs sont en accord avec les conclusions de cette thèse dans le sens où la diffusion est plus importante sur le cuivre que sur le laiton, et l'interdiffusion cuivre/étain est plus rapide que celle du couple nickel/étain. Ce qui en revanche est étonnant, c'est que la valeur pour le laiton est inférieure à celle du nickel, ce qui est loin d'être le cas dans cette thèse. Mais la gamme de température sur laquelle ont été calculées ces énergies est de 20-170°C pour Unsworth, et on peut penser que les différences sont peut être significatives à basse température pour ces deux couples. Par ailleurs, l'auteur compare également deux revêtements différents : un étain mat et un étain brillant. La valeur est plus élevée sur l'étain brillant, Unsworth et col. ont donc réussi à différencier les énergies d'activation dans cette gamme de température. Ces calculs sont en accord avec les observations de cette thèse dans le sens où une grande multiplicité de joints de grains a été mise en évidence sur l'étain brillant. Or à basse température c'est la diffusion par les joints de grain qui domine, il semble donc logique que l'auteur ait réussi à mettre en évidence une valeur plus faible sur l'étain mat (en effet, sur l'étain brillant, les joints de grains sont nombreux, la croissance est donc plus homogène et de ce fait l'épaisseur « visible » d'intermétalliques est plus importante). Dans la présente étude, les deux types d'étain n'ont pu être différenciés, mais entre 125 et 150°C, le mécanisme diffusionnel est de type mixte et la méthode de mesure des épaisseurs d'intermétallique formées ne prend pas nécessairement en compte les phénomènes se déroulant aux joints de grain.

L'étude de Xiao [3.24] permet également une comparaison d'un point de vue du process : dans son cas, c'est un étain-plomb au trempé qui est étudié : l'énergie d'activation calculée pour la gamme de température de 85-150°C est de 110 kJ/mol, très voisine du résultat obtenu dans cette thèse pour l'étain brillant. Le plomb ne participant pas à l'interdiffusion, on peut donc penser que la structure d'un étain au trempé est assimilable à la microstructure d'un étain brillant électrodéposé.

Cette hypothèse peut être mise en défaut du fait de l'étude de Haimovich [3.6], dans laquelle l'auteur compare un étain électrodéposé et un étain au trempé : dans son étude la tendance est plutôt inverse, mais la gamme de température est beaucoup plus large, on peut penser que la mesure de l'épaisseur des intermétalliques formés est influencée par l'épaisseur d'intermétalliques « natifs » que l'on trouve toujours sur les étains au trempé.

Résumé du chapitre 3 :

Le vieillissement des matériaux de connectique a été étudié entre 125 et 150°C, pour des durées allant de 100 à 1000h. L'interdiffusion du cuivre dans l'étain et inversement provoque la formation de phases intermétalliques de type Cu_6Sn_5 dans un premier temps, puis de Cu_3Sn . Un traitement très long provoque la conversion totale du revêtement en Cu_3Sn . La nature de l'étain modifie le mécanisme de diffusion. L'utilisation de l'étain mat provoque la diffusion du cuivre prioritairement par les joints de grains de l'étain mat qui sont peu nombreux : des phases de type Cu_6Sn_5 sont rapidement présentes en extrême surface. La diffusion dans l'étain brillant est plus homogène du fait de la multiplicité des joints de grains. La nature du substrat joue également un rôle dans le système d'interdiffusion cuivre étain. Les nodules riches en Fe-P présents dans $CuFe_2P$ n'entrent pas en jeu dans l'interdiffusion et agissent à la manière de marqueurs Kirkendall. La présence d'étain dans le substrat, en revanche constitue un accélérateur de la diffusion, comme c'est le cas dans les bronzes. L'utilisation de zinc retarde la formation d'intermétalliques et plus particulièrement de Cu_3Sn , le zinc étant peu mobile. Ce zinc se place à l'interface Cu_3Sn /substrat et agit à la manière d'une barrière de diffusion. L'utilisation d'une sous-couche de nickel ralentit la croissance globale en intermétalliques. La nature des intermétalliques formés diffère puisque la phase Ni_3Sn_4 est formée. Cette phase croît moins vite que les intermétalliques Cu/Sn . Néanmoins, l'utilisation de Ni pour former l'intermétallique Ni/Sn peut conduire à la consommation totale de la couche, qui alors ne peut plus jouer son rôle de barrière de diffusion.

Summary of the third chapter:

The ageing of connectors materials was studied between 125 and 150°C, for time exposures from 100 to 1000h. The interdiffusion of copper in tin and inversely leads to formation of intermetallic phases such as Cu_6Sn_5 first and then Cu_3Sn . A very long treatment provokes an entire conversion of the coating into Cu_3Sn . The nature of tin coating modify the diffusion mechanism : Using a matte tin leads to priority diffusion through grain boundaries, that are not many of them : one can quickly find Cu_6Sn_5 at the external interface. Diffusion in bright tin is more homogeneous, thanks to the multiplicity of grains boundaries. The substrate nature play a role in the interdiffusion couple Cu/Sn . Nodules Fe-P rich that are contained in $CuFe_2P$ don't play a role in interdiffusion and act like Kirkendall tagging agent. The presence of tin in the substrate accelerate the formation of intermetallic compounds, as present in bronzes. Using of zinc in substrate alloys slows the interdiffusion and more particularly Cu_3Sn , because of a low mobility of zinc atoms. This zinc is placed at the interface between Cu_3Sn /substrate and acts like a diffusion barrier. Using a underlayer of nickel slows the global growth of intermetallic layers. The nature of intermetallic formed is difference because Ni_3Sn_4 is formed. This phase thickens less quickly than Cu/Sn intermetallics. Nevertheless, using of Ni underlayer to form Ni/Sn intermetallic can lead to the total consumption of of the underlayer, that can play no more its role of diffusion barrier.

Bibliographie du chapitre 3 :

- [3.1] G. Béranger, H. Mazille, *Revêtements et traitements de surface, approche technologique*, Techniques de l'ingénieur M1426 (2005)
- [3.2] M. Jordan, The electrodeposition of tin and its alloys, Finishing publications (1995)
- [3.3] F. Durut, P. Benaben, *Nickelage électrolytique. Caractéristiques*, Techniques de l'ingénieur M1610 (2002)
- [3.4] J. Despujols, *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X*, Techniques de l'ingénieur (2000)
- [3.5] Cahier des charges Renault, *Connexions électriques et connecteurs* (2006)
- [3.6] J. Haimovich, *Cu-Sn intermetallic compound growth in hot –air-leveled tin at and below 100°C*, AMP journal of technology, 3 (1993), p. 46-54
- [3.7] H. Oikawa, A. Hosoi, *Interdiffusion in Cu-Sn solid solutions. Confirmation of anomalously large Kirkendall effect*, Scripta metallurgica, 9 (1975), p. 823-828
- [3.8] R. Labie, W. Ruythooren, J. Van Humbeeck, *Solid state diffusion in Cu-Sn and Ni-Sn diffusion couples with flip-chip scale dimensions*, Intermetallics, 15 (2007), p. 396-403
- [3.9] P. Guiraldenq, *Diffusion dans les métaux*, Techniques de l'ingénieur, M55 (1994)
- [3.10] S. Bader, W. Gust, H. Hieber, *Rapid formation of intermetallic compounds by interdiffusion in the Cu-Sn system and in the Ni-Sn system*, *Acta materialia* vol. 43 pp. 329-337 (1995)
- [3.11] J. Y. Kim, J. Yu, T.Y. Lee, *Effect of electrodeposition conditions on Kirkendall void formation between electrodeposited Cu film and Sn-3.5Ag solder*, IEEE electronic components and technology conference (2007) p. 1620-1625
- [3.12] J. Y. Song, J. Yu, T.Y. Lee, *Effects of reactive diffusion on stress evolution in Cu-Sn films*, Scripta materialia, 51 (2004) p. 167-170
- [3.13] P. Alope, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo, *Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples*, Zeitschrift fur metallkunde, 95 (2004), p. 913-920
- [3.14] B. J. Kim, G. T. Lim, J. Kim, K. Lee, Y.B. Park, Y. C. Joo, *Intermetallic compound and Kirkendall void growth in Cu pillar bump during annealing and current stressing*, 58th Electronic Components and Technology Conference, (2008) p. 336-340
- [3.15] S. J. Kim, K. S. Bae, *Interdiffusion between Cu and Sn-rich solder: dominant diffusion species*, IEEE electronics packaging technology conference, (2000) p. 81-85

- [3.16] U.L.F Lindborg, B. Asthner, L. Lind, L. B. Révay, *Intermetallic growth and contact resistance of tin contacts after aging*, IEEE transactions on parts, hybrids and packaging, 12 (1976) p. 33-39
- [3.17] H. Gauthier, P. Hovington, M. Lagacé, P. Noël, A. Lapointe and D. Gagnon, *Microscopic study of intermetallic compound formation by in-situ method*, Proceedings of the 24th international conference on electrical contacts, (2008) p. 216-220
- [3.18] P.F. Yang, Y.S. Lai, S. R. Jian, J. Chen, R.S. Chen, *Nanoindentation identifications of mechanical properties of Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn , and Ni_3Sn_4 intermetallic compounds derived by diffusion couples*, Materials science and engineering A, 485, (2008) p. 305-310
- [3.19] P.J. Kay, C.A. Mackay, *The growth of intermetallic compounds on common basis materials coated with tin and tin-lead alloys*, Transactions of the institute of metal finishing, vol 54, (1976) p. 68-74
- [3.20] L. Révay, *Interdiffusion and formation of intermetallic compounds in tin-copper alloy surface coatings*, Surface technology, 5 (1977) p. 57-63
- [3.21] Metals Handbook (8th edition), ASM Metals Park (1973)
- [3.22] Ouvrage du centre d'information du cuivre, Les propriétés du cuivre et de ses alliages, Variances, (1992)
- [3.23] W. Yang, L. E. Felton, R. W. Messler, *The effect of soldering process variable on the microstructure and mechanical properties of eutectic Sn-Ag/Cu solder joints*, Journal of electronic materials, 24, (1995) p. 1465-1472
- [3.24] G.W. Xiao, P.C. H. Chan, A. Teng, J. Cai, M.M.F. Yuen, *Effect of Cu stud microstructure and electroplating process on intermetallic compounds growth and reliability of flip-chip solder bump*, IEEE transactions on components and packaging technologies, 24 (2001) p. 682-690
- [3.25] S. Correia, P. Gendre, S. Noel, D. Alamarguy, *Microscopic properties of tin intermetallic layers : influence on the performances of electrical contacts*, Proceedings of the 24th international conference on electrical contacts (2008) p. 210-215
- [3.26] H.D. Blair, T. Pan, J.M. Nicholson, *Intermetallic compound growth on Ni, Au/Ni, and Pd/Ni substrates with Sn/Pb, Sn/Ag, and Sn solders*, 48th electronic components & technology conference, (1998) p. 259-267
- [3.27] W. Zhang, A. Egli, F. Schwager, *Investigation of Sn-Cu intermetallic compounds by AFM : New aspects of the role of intermetallic compounds in whisker formation*, IEEE transactions on electronics packaging and manufacturing, 28 (2005) p. 85-93
- [3.28] D.Q. Yu, C.M.L. Wu, C.M.T. Law, L. Wang, J.K.L. Lai, *Intermetallic compounds growth between Sn-3, 5Ag lead-free solder and Cu substrate by dipping method*, Journal of alloys and compounds, 392 (2005) p. 192-199
- [3.29] R.S. Timsit, *Interdiffusion at bimetallic electrical interfaces*, IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology, 9 (1986) p. 106-116

[3.30] D.A. Unsworth, C.A. Mackay, *A preliminary report on growth of compound layers on various metal bases plated with tin and its alloys*, Transactions of the institute of metal finishing, 51 (1973) p 85-90

CHAPITRE 4 : Les contacts électriques en régime dynamique Effet Joule et fretting-corrosion

Dans ce chapitre on détaillera le comportement des contacts électriques en régime dynamique, c'est à dire soumis à des sollicitations électriques et mécaniques. L'effet du courant sur l'échauffement au point de contact sera abordé en fonction de l'état de vieillissement des matériaux du contact. Des essais de fretting-corrosion seront pratiqués afin de mettre en évidence l'influence de l'amplitude de déplacement sur la dégradation des contacts. Nous verrons qu'il existe une amplitude critique en deçà de laquelle aucune dégradation des caractéristiques électriques n'est observée et la valeur de cette amplitude dépend de l'état de vieillissement des matériaux. Enfin nous pratiquerons des tests de fretting-corrosion en durée de vie afin de mettre en évidence la longévité des contacts électriques en fonction de l'état de vieillissement des matériaux et d'identifier le mode de défaillance menant à la dégradation des propriétés électriques. L'influence de la température de l'essai sera également observée.

4.1- introduction aux contacts en régime dynamique

En régime statique on a pu voir que les matériaux couramment utilisés dans les contacts électriques pouvaient vieillir en formant des phases intermétalliques, sous l'effet d'une température environnementale (chapitre 3). Souvent cette température est atteinte à cause de la proximité du bloc moteur. Néanmoins, la chaleur au niveau du contact peut également provenir de l'échauffement du contact lui-même du fait de l'effet Joule, comme cela a été vu dans la bibliographie du chapitre 2 (§2.3). Dans le présent chapitre, l'élévation de température au point de contact va donc être mesurée en fonction de la force de contact exercée et de la nature du matériau utilisé. Par ailleurs, les contacts en régime dynamique sont soumis à des contraintes vibratoires, qui peuvent être dues au fonctionnement du moteur, des amortisseurs, des accélérations, des freinages ou encore du profil de la route. Ces vibrations génèrent des déplacements au niveau du point de contact typiquement de l'ordre de quelques microns : on parle alors de fretting-corrosion, dont les conséquences en terme de durabilité des contacts ont été décrites au chapitre 2 (§2.4). Dans le présent chapitre, des essais de fretting-corrosion vont être pratiqués afin de connaître l'influence du vieillissement des matériaux sur la tenue au fretting-corrosion. En effet, nombreuses sont les études comparant le comportement de différents matériaux de contact, comme celle de R. W. Blackler [4.1], celle de S. Hannel [4.2], celle de A. Kassman et al. [4.3] ou encore C.H. Leung [4.4], mais très peu prennent en compte le vieillissement thermique des matériaux. De même, les performances des revêtements d'étain vont être comparées à l'ambiante, et à une température plus élevée, typique du fonctionnement en milieu moteur (100°C).

4.2- Protocole de préparation des échantillons

Le choix de la géométrie du contact pour les essais dynamiques est très important car il doit permettre :

- une mise en œuvre aisée et reproductible
- une facilité d'instrumentation des essais
- une facilité de manipulation entre chaque essai.

Le meilleur compromis est la mise en œuvre sous forme de barreaux croisés (Fig. 4.1). Cette configuration est plus facile à mettre en forme qu'une configuration de type sphère/plan pour laquelle il est particulièrement difficile de contrôler la reproductibilité de l'emboutissage d'un hémisphère. Le système de barreaux croisés est rigoureusement identique à un contact sphère plan en termes d'aire de contact, puisque dans les deux cas, l'aire de contact sans sollicitation en vibration est d'aspect circulaire pour de faibles forces de contact. Ce système est également facile à manipuler pour les essais de fretting car le même couple de barreaux croisés peut participer à plusieurs tests, simplement en décalant respectivement les deux barreaux de quelques millimètres dans l'axe X ou Y. Ceci évite ainsi un démontage entre chaque test.

Les barreaux croisés sont mis en forme avec le même outil ayant servi pour tester l'aptitude à la mise en forme des échantillons revêtus dans le chapitre 3 (§3.2.3.3) : un système de forme et de contre forme est utilisé, et l'échantillon est mis en compression sous une presse durant une dizaine de secondes. Le rayon de courbure ainsi généré est de 2 mm. Les échantillons sont ensuite mis en contact l'un sur l'autre avec un angle de 90° entre les axes, que ce soit pour les tests d'échauffement par effet Joule ou pour les essais de

fretting-corrosion. Notons que pour les échantillons testés à l'état vieilli, le traitement thermique est effectué après la mise en forme, car on a pu mettre en évidence au chapitre 3 la fragilité des intermétalliques, notamment lors du polissage mécanique. En conséquence, il est préférable d'emboutir les échantillons avant traitement thermique afin d'éviter une fissuration des intermétalliques. De plus, cette chronologie est davantage représentative de la réalité, dans le sens où les matériaux sont mis en forme et utilisés sous forme de contact, puis vieillissent ensuite du fait de l'échauffement sous capot moteur, en fonctionnement.



Figure 4.1 : Mise en forme de feuillard de cuivre revêtu d'étain par emboutissage. On obtient un contact électrique dont l'aire de contact est circulaire en croisant les deux barreaux à 90°

4.3- L'effet Joule dans les contacts

4.3.1- Principe des essais

L'objectif de ces essais est d'estimer la contribution de l'échauffement par Effet Joule au vieillissement, et par conséquent à la formation des intermétalliques. Pour l'instant, rien ne permet de mesurer ni de différencier la chaleur provenant de l'environnement direct du contact de la chaleur générée elle-même par le contact. Une estimation de la chaleur provenant de la constriction des lignes de courant est donc nécessaire afin d'évaluer si, dans la gamme de courant utilisée sur les contacts bas niveau, l'élévation de température est suffisamment significative pour jouer un rôle accélérateur dans le vieillissement thermique des contacts.

Pour ce faire, une configuration proche de la réalité est utilisée. Un générateur de courant qui délivre une alimentation stabilisée à 0,1% est utilisé dans une gamme de courant variant de 5 à 17,5 A par pas de 2,5 A. Sur les barreaux croisés, des soudures à l'étain sont effectuées de manière à alimenter en courant le point de contact. Des fils de diamètre 4 mm² sont utilisés pour l'alimentation, et des fils de diamètre inférieur (0,5 mm²) sont utilisés pour mesurer la différence de potentiel, comme indiqué en figure 4.2, à l'aide d'un voltmètre. Un scan en courant est effectué pour chaque essai : pour chaque valeur du courant, la température est prise au bout de 5 min, durée au bout de laquelle un état stationnaire est observé concernant l'évolution de la température. La température est prise à l'aide d'un thermocouple de type K (diamètre 0,25 mm), placé au plus près du point de contact, sous l'une des deux éprouvettes. On a ainsi la température exacte au point de contact, à l'épaisseur du feuillard près. Les caractéristiques de conductibilité thermique du cuivre, sont excellentes et on peut considérer que l'écart de température sur l'épaisseur du feuillard (300 μm) est négligeable. Le montage global est présenté en figure 4.3.

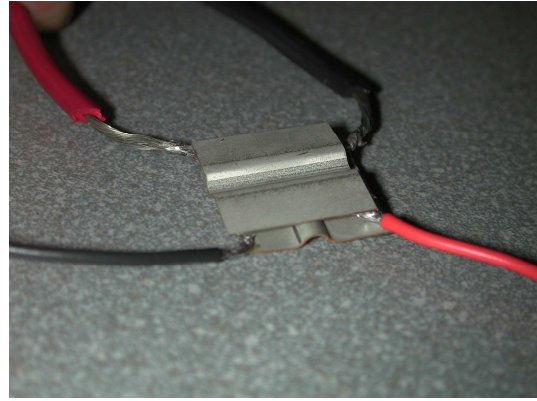
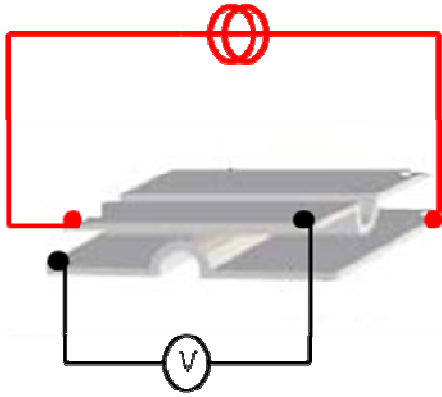


Figure 4.2 : Montage pour les essais d'échauffement par effet Joule. Une alimentation en courant est apportée par des fils reliés à un générateur, et apporté à l'échantillon par une soudure à l'étain. La prise de différence de potentiel est effectuée sur les bords diamétralement opposés des deux barreaux croisés

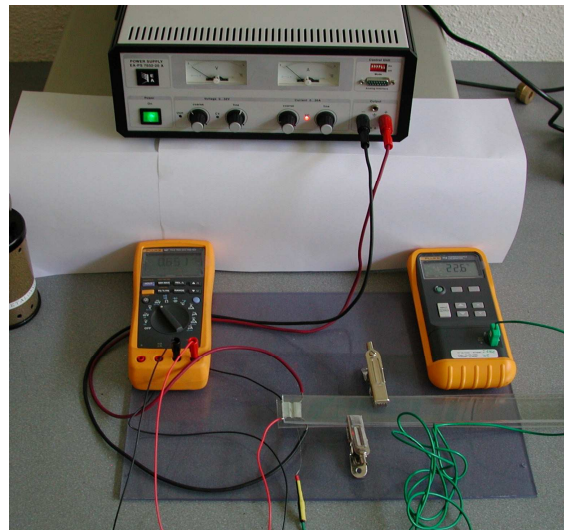


Figure 4.3 : Montage global utilisé pour les essais d'échauffement par effet Joule

Plusieurs configurations vont donc être testées : l'influence de la force normale appliquée, et l'influence de l'état de vieillissement des matériaux du contact.

4.3.1.1- Influence de la force normale appliquée

Plusieurs forces normales sont appliquées successivement, afin de savoir s'il existe une force au-delà de laquelle l'échauffement du point de contact devient significatif. Cette force normale est appliquée par une masse posée sur les barreaux croisés, 100, 300, 500 et 800g.

4.3.1.2- Influence de l'état de vieillissement des matériaux

Dans le chapitre 3 (§3.2.3.3), il a été démontré que l'étain brillant est fragile à la mise en forme, et présente des fissures après mise sous forme de barreau. C'est donc le revêtement d'étain mat qui est testé à différents niveaux de vieillissement, avec CuFe2P comme substrat. Trois configurations sont testées :

- Deux éprouvettes non vieilles (configuration 1, notée Sn/Sn)
- Une éprouvette non vieilles et une éprouvette vieilles (configuration 2, notée Sn/IM)
- Deux éprouvettes vieilles (configuration 3, notée IM/IM)

La configuration 1 représente le contact à l'état neuf, la configuration 3 le contact dans sa version vieilles. La configuration 2 représente un état dans lequel l'une des deux parties à été changée suite à une opération de maintenance, par exemple. L'état vieilles est obtenu par un traitement de 100h à 150°C, générant 100% d'intermétallique à la place de l'étain, avec η et ε en proportions équivalentes, comme indiqué en figure 4.4.

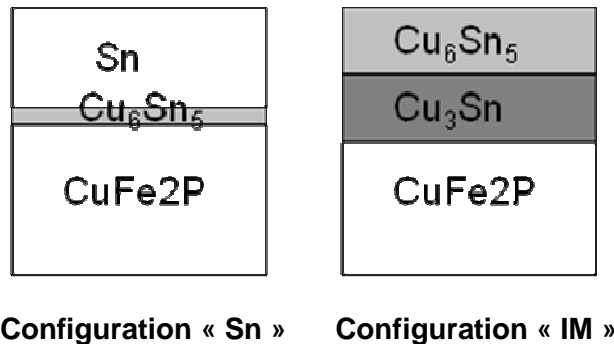


Figure 4.4 : Etat de vieillissement des matériaux testés en échauffement par effet Joule. A gauche, l'état initial (qui comporte une faible épaisseur d'intermétallique natif), à droite l'état vieilles par un traitement de 100h à 150°C, générant les deux types d'intermétalliques en épaisseur équivalente

Des tests de micro dureté de surface sont effectués afin de qualifier les duretés surfaciques respectives des revêtements à l'état initial et vieilles. L'indenteur est une pyramide de type Vickers. La charge, variable et à ajuster pour avoir une empreinte mesurable, est appliquée durant 15 secondes. 10 essais sont faits en se déplaçant de manière aléatoire sur l'échantillon. Les dimensions des empreintes sont ensuite mesurées à l'aide d'un microscope optique et des moyennes sont ensuite calculées : la dureté est évaluée à **38 HV** sur l'état initial et **240 HV** sur l'état vieilles (soit plus que le cuivre dont la dureté est d'environ 110 HV). La différence est donc importante selon les configurations d'essai. Cette différence peut jouer un rôle notamment dans l'établissement d'une aire de contact suffisante pour établir un contact électrique fiable et durable. On peut donc penser qu'une aire de contact insuffisante peut provoquer une constriction plus grande des lignes de courant et augmenter ainsi l'effet Joule. Une aire faible peut également jouer un rôle dans le comportement en fretting-corrosion pour lequel un mouvement même minime pourrait entraîner une perte du contact électrique et donc l'apparition de phénomènes intermittents (microcoupures).

4.3.2- Résultats des essais

4.3.2.1- Influence de la force de contact

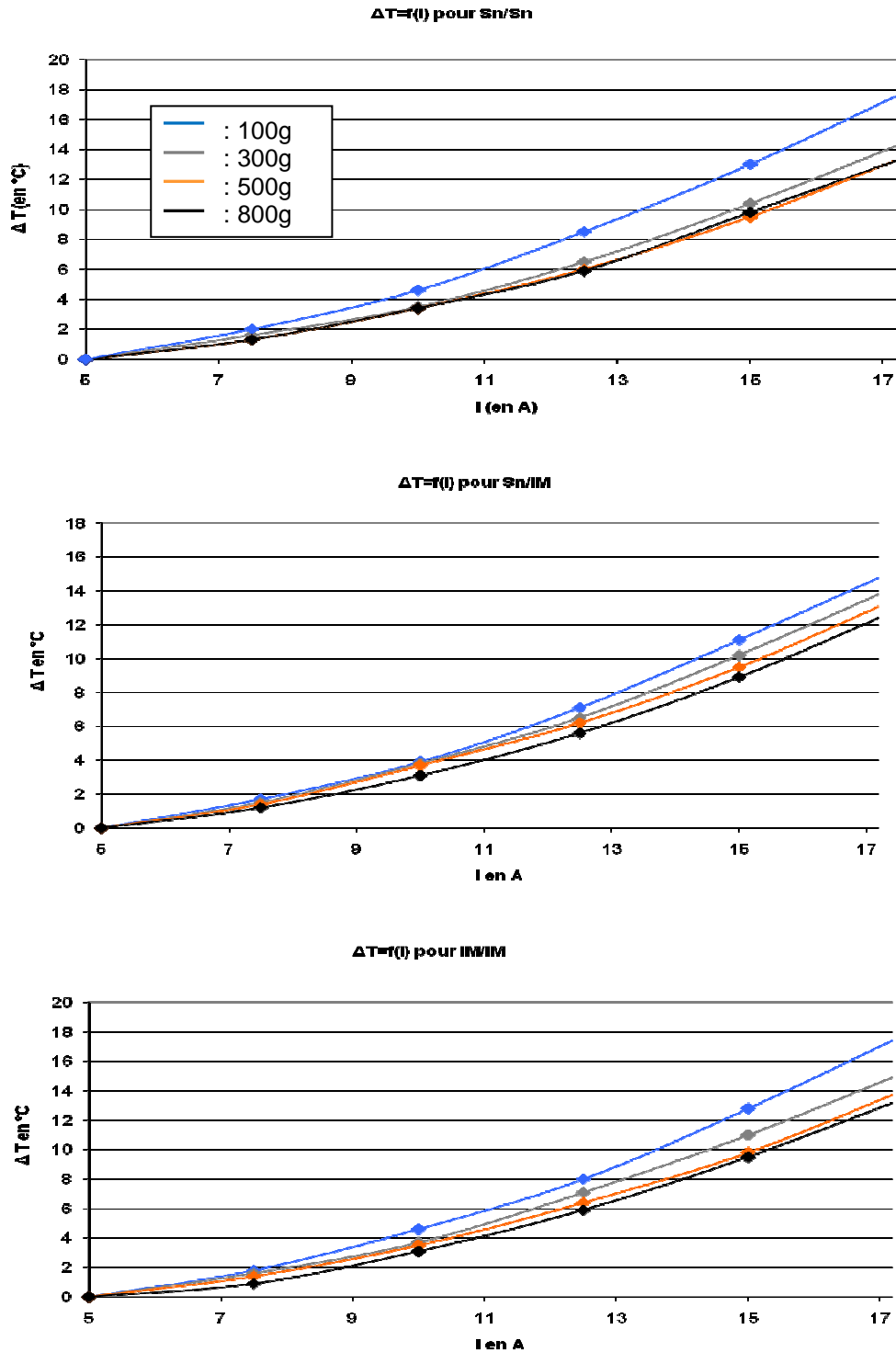


Figure 4.5 : Influence de la force de contact sur l'élévation de température par effet Joule, lorsqu'un courant est appliqué entre 5 et 17,5A. Une force de contact faible favorise l'élévation de température au point de contact, pour les trois couples de matériaux

L'influence de la force de contact est étudiée pour chacun des trois couples de matériaux précédemment cités. L'élévation de température est représentée en fonction du courant appliqué. Cette élévation de température est prise par rapport à la température initiale dans la salle d'essai. Les résultats sont présentés en figure 4.5 et pour chaque couple de matériaux, la tendance est identique : une force de contact élevée limite l'élévation de température au point de contact. Lorsqu'une force plus faible est appliquée, l'élévation est plus importante. Cette différence est flagrante entre 100g et 800g. La tendance est constatée pour tous les types d'échantillon. Ainsi, quelle que soit la dureté du revêtement, une force de contact plus élevée favorise une plus grande aire de contact, et par conséquent une élévation moindre en température. Cette influence semble graduelle pour les couples pour lesquels le contact s'établit sur l'intermétallique (configurations 2 et 3). A contrario, la différence sur le couple Sn/Sn se fait surtout pour la force de contact de 100g par rapport aux autres forces appliquées (300, 500 et 800g), pour lesquelles l'élévation de température est quasi identique. Cette tendance est certainement liée aux propriétés d'élasticité de l'étain. Le comportement est différent pour les couples contenant de l'intermétallique, au fur et à mesure que la force de contact augmente, on assiste à une déformation plastique de plus en plus importante, générant une surface de contact toujours plus étendue.

4.3.2.2- Influence de l'état de vieillissement du revêtement

L'influence de l'état du revêtement est étudiée à force de contact constante. L'élévation de température est représentée en fonction du courant appliqué en figure 4.6. Pour chaque force de contact, les couples sont classés dans le même ordre : le couple vieilli (noté IM/IM) présente l'élévation de température la plus importante, et le couple non vieilli (noté Sn/Sn) est assez peu différent. Le couple mixte (Sn/IM) présente une élévation de température moindre, dans les quatre cas. Ce couple, constitué d'étain en contact avec un intermétallique présente donc une aire de contact plus importante que les deux autres. On peut faire l'hypothèse d'un corps dur (l'intermétallique) pénétrant un corps plus mou (l'étain), à la manière d'un indenteur : on établit ainsi un contact dont l'aire est bien plus conséquente que dans les deux autres cas.

En résumé, l'influence de la nature du matériau joue un rôle dans l'élévation de température au point de contact. Cette influence est faible mais réelle et le couple mixte, présentant deux parties de duretés différentes donne de meilleurs résultats. En revanche, il est difficile de statuer en faveur de ce couple sachant qu'il sera utilisé en régime vibratoire : la partie dure, à base d'intermétalliques, pourrait user prématurément la partie molle constituée d'étain, mettant à nu le substrat de cuivre. Cette hypothèse sera vérifiée dans le paragraphe 4.4 de cette thèse.

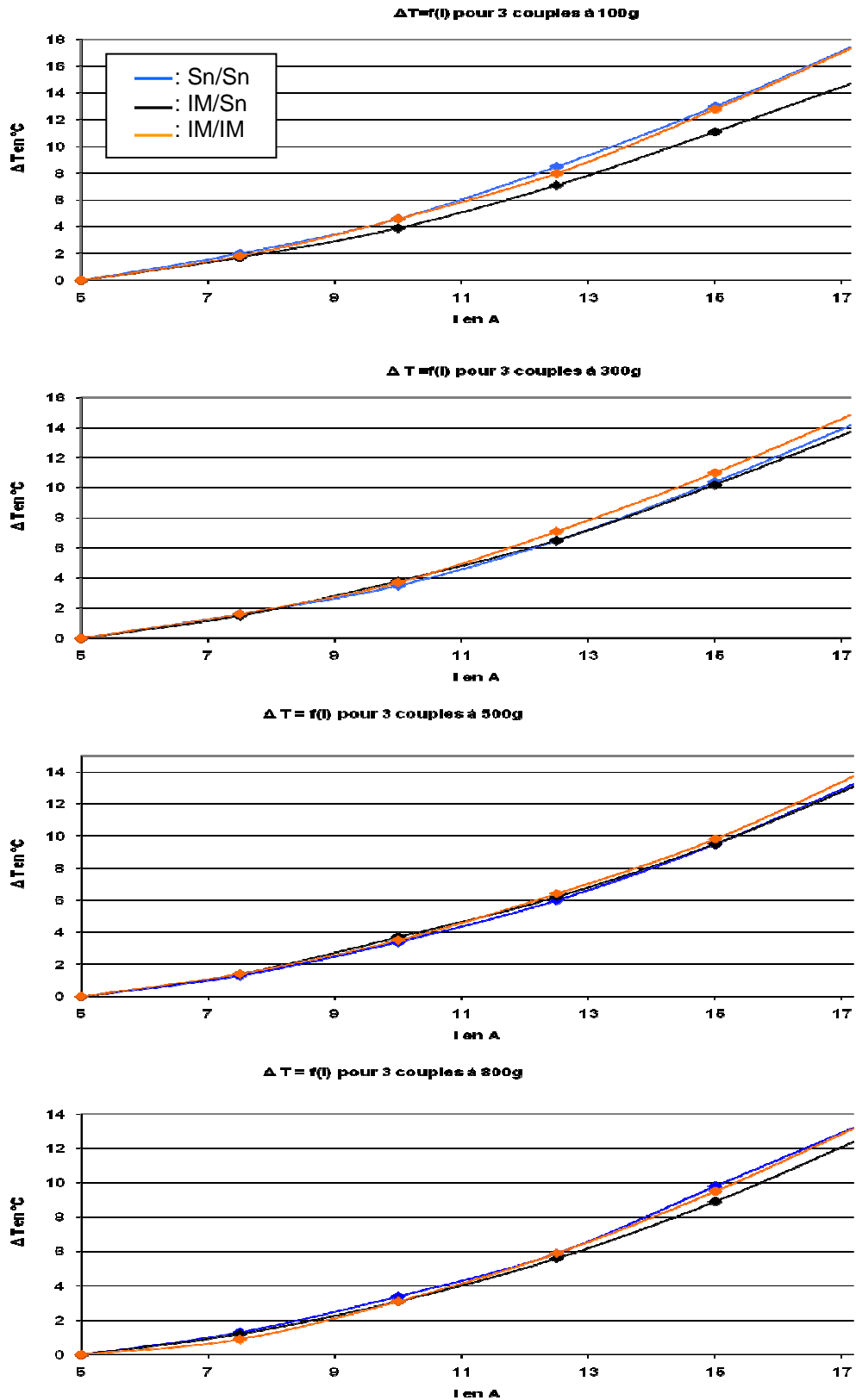


Figure 4.6 : Comparaison de l'effet Joule pour les trois couples de matériaux, à force de contact fixée. Le couple Sn/IM présente un meilleur comportement

4.3.2.3- Contribution de l'effet Joule à l'échauffement des contacts

On a pu voir que l'échauffement des contacts parvenait à un régime stationnaire en 5 min. Les valeurs d'élévation de température au point de contact restent minimales même avec lorsque le courant est relativement élevé, 17,5A. L'élévation est en général comprise entre 10 et 15°C, et reste dans tous les cas inférieure à 20°C. Dans les contacts électriques à bas niveau, la contribution de l'échauffement par effet Joule est donc négligeable devant l'échauffement provenant du bloc moteur, qui peut représenter une élévation de température de l'ordre de la centaine de degrés.

Notons que l'élévation de température mesurée au point de contact dans le cadre de ces essais ne provient pas uniquement de la constriction des lignes de courant au point de contact, mais est également le fait des déperditions de chaleur le long des fils d'alimentation. Ces fils chauffent en délivrant le courant aux barreaux croisés, et la propagation de la chaleur jusqu'au point de contact se fait par les soudures et le long des barreaux jusqu'au point de contact. L'élévation de température globale au point de contact est donc la contribution des deux échauffements (liée au point de contact, et liée aux fils). Mais il est préférable de ne pas séparer ces deux contributions car cette mesure globale est révélatrice de la réalité. En effet, dans le cas réel, l'échauffement provient également du point de contact ainsi que des câbles d'alimentation, à la différence près que dans la connectique automobile les câbles sont reliés au connecteur par le biais d'un sertissage alors que pour ces essais, c'est une soudure à l'étain qui lie les deux éléments.

4.4- Les vibrations dans les contacts

On a pu voir au §2.4 que le fretting-corrosion était une cause majeure de défaillance en connectique automobile. Dans cette partie, l'influence du vieillissement des matériaux sur la tenue au fretting-corrosion va être étudiée. Les caractéristiques mécaniques des intermétalliques sont très différentes de celles de l'étain seul (voir §2.1.3.3) et le vieillissement thermique des revêtements étamés peut avoir des conséquences sur la fiabilité des contacts et régime de fretting-corrosion.

4.4.1- Principe des essais

Pour ces essais la même géométrie de contact que pour l'effet Joule est utilisée et les trois couples précédemment étudiés sont comparés. Deux expériences sont menées : la première consiste à déterminer l'amplitude de glissement à partir de laquelle on observe une dégradation des performances électriques du contact. La deuxième consiste en une détermination de la durée de vie effective du couple testé en fretting-corrosion.

La réalisation de tests de fretting-corrosion est conditionnée par la mise à disposition d'un appareillage permettant l'obtention de vibrations micrométriques, la mesure et la répétabilité de leur amplitude. En ce sens, il est difficile d'installer un pot vibrant, de l'instrumenter et d'en maîtriser les paramètres. C'est pourquoi il a été décidé de demander la collaboration de l'Ecole Centrale de Lyon pour utiliser une installation performante, celle du LTDS (Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes). L'installation présente dans ce laboratoire a déjà fait ses preuves dans différentes études de fretting, comme les

travaux de S. Fouvry [4.5], S. Hannel [4.2] ou encore P. Jedrzejczyk [4.6]. L'appareil utilisé est présenté en figure 4.7.

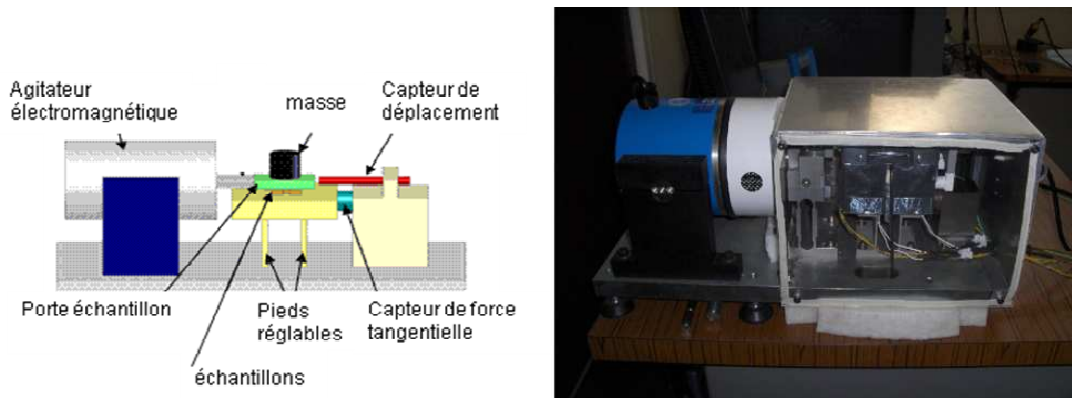


Figure 4.7 : Appareil utilisé pour les tests de fretting-corrosion (ECL, LTDS)

Cet appareil permet une vibration sinusoïdale dans une seule direction de l'espace. L'échantillon inférieur est maintenu immobile, tandis que l'échantillon supérieur effectue un mouvement parallèle à l'axe de l'agitateur électromagnétique. Son amplitude est contrôlée à l'aide d'un capteur laser de déplacement, avec une précision de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$. Une masse placée sur l'échantillon supérieur contrôle la force de contact exercée durant l'essai. La force tangentielle est mesurée à l'aide d'un capteur piézoélectrique. L'ensemble des paramètres est enregistré dans un logiciel basé sur une plateforme Labview. Les possibilités de l'appareil sont les suivantes :

- Le déplacement relatif peut varier de $\pm 0,5$ à $\pm 40 \mu\text{m}$
- La fréquence, de 1 à 500Hz
- La force normale, de 0,2 à 5N
- L'humidité relative, de 1 à 99%
- La température, de 20 à 160°C

Les conditions choisies dans le cadre de cette étude correspondent à un fonctionnement typique du milieu automobile. Les échantillons sont alimentés en courant de la même manière que pour les tests d'effet Joule : une alimentation stabilisée délivre un courant de 5 mA, stabilisé à $\pm 0,2\%$. La différence de potentiel est mesurée aux bornes des deux barreaux croisés, permettant de calculer une résistance de contact entre 10^{-6} et $10^3 \Omega$. Dans les tests en durée de vie, la fin des essais est établie selon un critère couramment utilisé en électricité comme étant révélateur de problèmes électriques : une différence de résistance de contact $4\text{m}\Omega$ par rapport à la valeur de la résistance stabilisée à son niveau bas, est définie comme étant de critère de fin de vie du couple de barreaux testé.

Les conditions utilisées lors des tests sont les suivantes : une force normale de **3N**, une humidité relative **RH=10%**, une fréquence de **10Hz**, et deux températures d'essai : **l'ambiante et 100°C**. L'humidité relative et la fréquence sont volontairement peu sévères, afin de mieux différencier le comportement des différents couples. L'utilisation de deux températures d'essais permettront de différencier le comportement à l'ambiante (au démarrage du véhicule par exemple) du comportement à chaud, en fonctionnement.

4.4.2- Résultats des essais

4.4.2.1- Détermination de la transition glissement partiel/glissement total

On a vu dans une étude récente [4.6] que l'amplitude limite en deçà de laquelle aucune dégradation des performances électriques n'est constatée dépend de la nature du matériau de revêtement. Un essai à amplitude variable est réalisé (Fig. 4.8), selon une méthodologie décrite par le LTDS [4.7]. Il consiste en une vibration à amplitude donnée, avec un nombre de cycles suffisant pour stabiliser la résistance de contact. Si aucune évolution notable n'est constatée, la valeur de l'amplitude du déplacement (également appelée débattement) est incrémentée de $1 \mu\text{m}$, jusqu'à évolution des caractéristiques électriques du couple de barreaux croisés. Cet essai est réalisé pour les trois types de couples et pour deux températures d'essai, à l'ambiante et à 100°C .

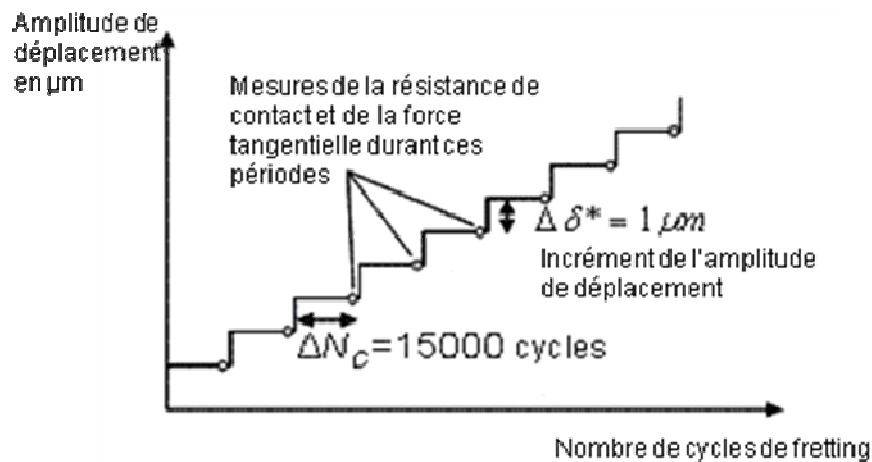


Figure 4.8 : Principe de la détermination de l'amplitude de transition au-delà de laquelle une dégradation des propriétés électriques du contact est observée

Lors de ces essais, la résistance de contact est mesurée, ainsi que la force tangentielle. On constate que lorsque l'évolution de la résistance de contact devient significative, le coefficient de frottement μ , (définie comme étant le rapport de la force tangentielle sur la force normale) évolue également pour un débattement supérieur de $0,5 \mu\text{m}$ ou $1 \mu\text{m}$. En d'autres termes, la dégradation électrique est accompagnée d'un changement significatif des propriétés tribologiques du contact.

Comportement de la résistance de contact et du coefficient de frottement :

Les résultats concernant le couple Sn/Sn à l'ambiante sont présentés en figure 4.9. On constate une première dégradation des performances électriques pour un débattement de $3,5 \mu\text{m}$, puis la résistance de contact, qui avait augmenté fortement, se stabilise à nouveau à un niveau bas. Une nouvelle augmentation intervient pour un débattement de $4,5 \mu\text{m}$ et celle-ci est définitive. On remarque également que le coefficient de frottement μ chute durablement à partir d'un débattement de $3,5 \mu\text{m}$: on peut faire l'hypothèse d'un troisième corps (oxyde d'étain) qui se placerait sous forme de débris au niveau du point de contact.

L'ensemble de ces débris pourrait provoquer une perte d'adhésion entre les deux barreaux croisés. L'augmentation en deux temps de la résistance de contact laisse penser à un mécanisme d'oxydation de l'étain dans un premier temps, provoquant une isolation électrique, suivi d'une éjection des débris oxydés hors de la trace de fretting, ensuite une usure plus importante provoquerait la mise à nu du substrat de cuivre qui s'oxyderait à son tour : l'augmentation de la résistance de contact est alors un phénomène durable car le contact ne peut plus s'établir correctement. En effet, sur un revêtement étamé rétablir un contact électrique est plus facile car l'oxyde est friable et l'étain est mou, ce qui n'est pas le cas du cuivre.

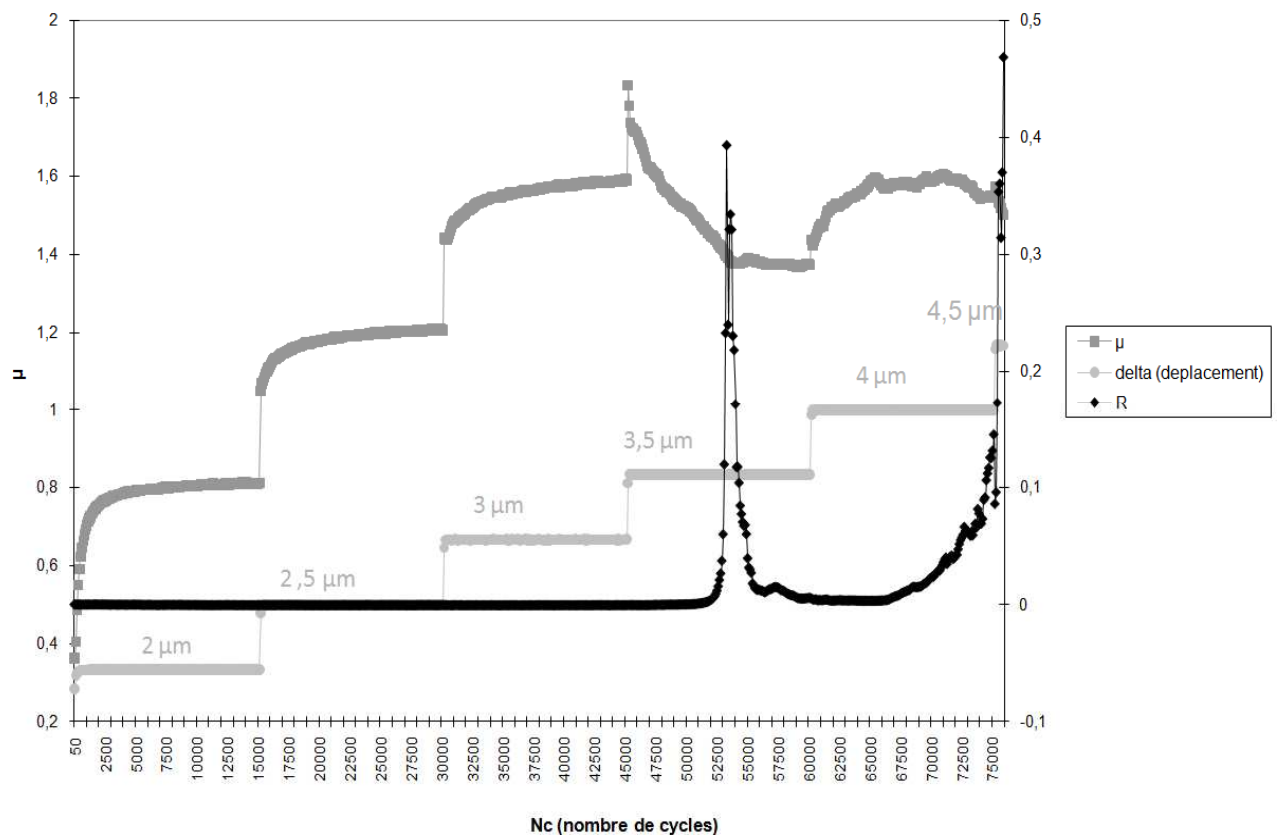


Figure 4.9 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/Sn à 20°C. La dégradation transition d'un point de vue tribologique se fait à 3,5 μm , et la résistance de contact augmente deux fois : à 3,5 μm puis à 4,5 μm

Les résultats concernant le couples Sn/IM à l'ambiante sont présentés en figure 4.10. Pour ce couple l'élévation durable de la résistance de contact est observée pour un débattement de 4 μm . Ici, cette dégradation électrique est précédée par une diminution du coefficient de frottement. Ainsi, la formation d'un troisième corps ne provoquerait pas de détérioration électrique dans un premier temps. On peut imaginer que l'oxydation du premier barreau constitué d'étain n'empêche pas le deuxième barreau, constitué d'intermétallique, de pénétrer suffisamment l'étain pour établir un contact électrique au travers des débris de

l'oxyde formé. En revanche, une augmentation durable interviendrait dès lors que l'usure serait suffisante pour atteindre le substrat de cuivre. Cette hypothèse reste à vérifier par des observations complémentaires.

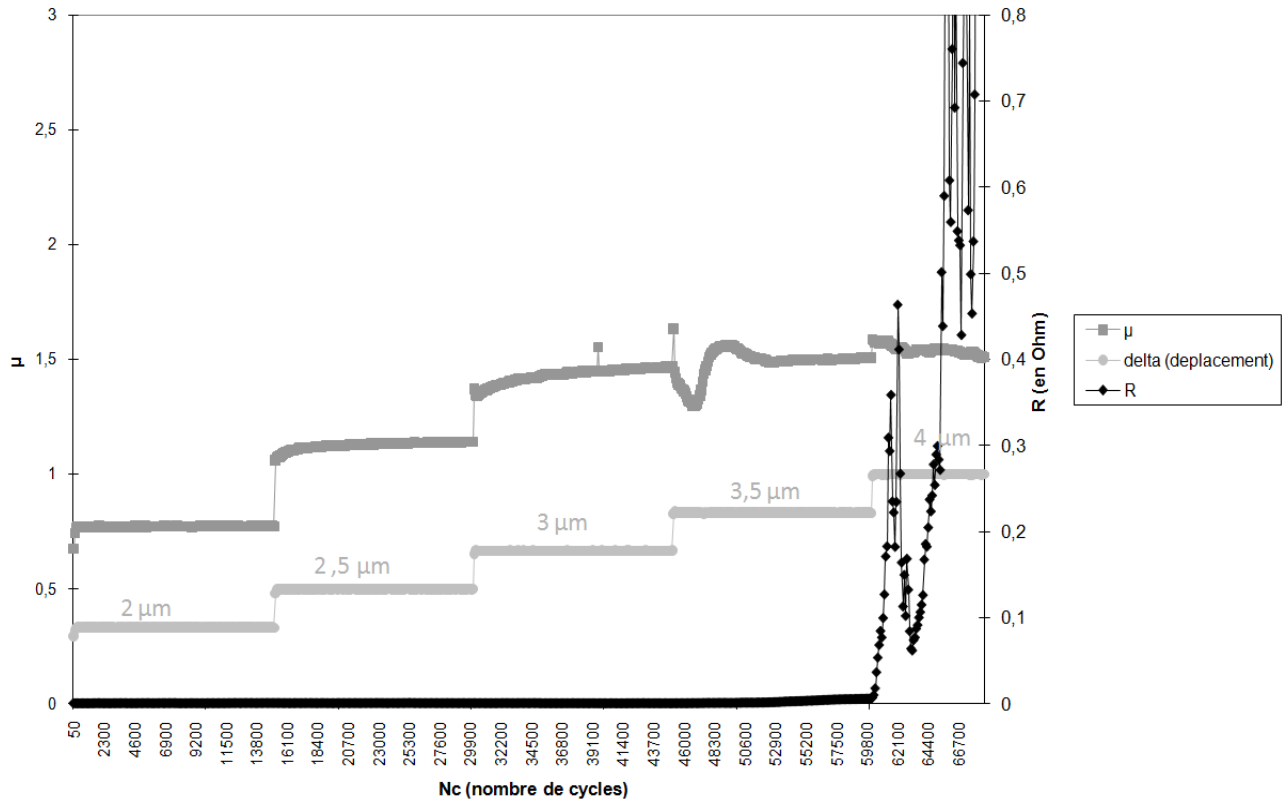


Figure 4.10 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/IM à 20°C

Concernant les résultats pour le couple IM/IM à l'ambiante (Fig. 4.11), il n'y a pas d'évolution brutale de la résistance de contact à un débattement donné. La valeur de cette résistance augmente régulièrement au cours de l'essai. Le décrochement de la valeur de μ est par contre assez net et se situe à 4 μm de débattement. Pour ce couple, on peut faire l'hypothèse d'une usure progressive de l'intermétallique, entraînant la formation de débris pouvant être soit de l'oxyde, soit de l'intermétallique. Il est d'ailleurs davantage probable que les débris produits soient de l'intermétallique, car la résistance reste modérée, preuve que les débris formés restent relativement conducteurs. La production de débris intermétalliques favoriserait la formation d'une surface accidentée pour laquelle la surface de contact réelle et conductrice deviendrait de plus en plus réduite.

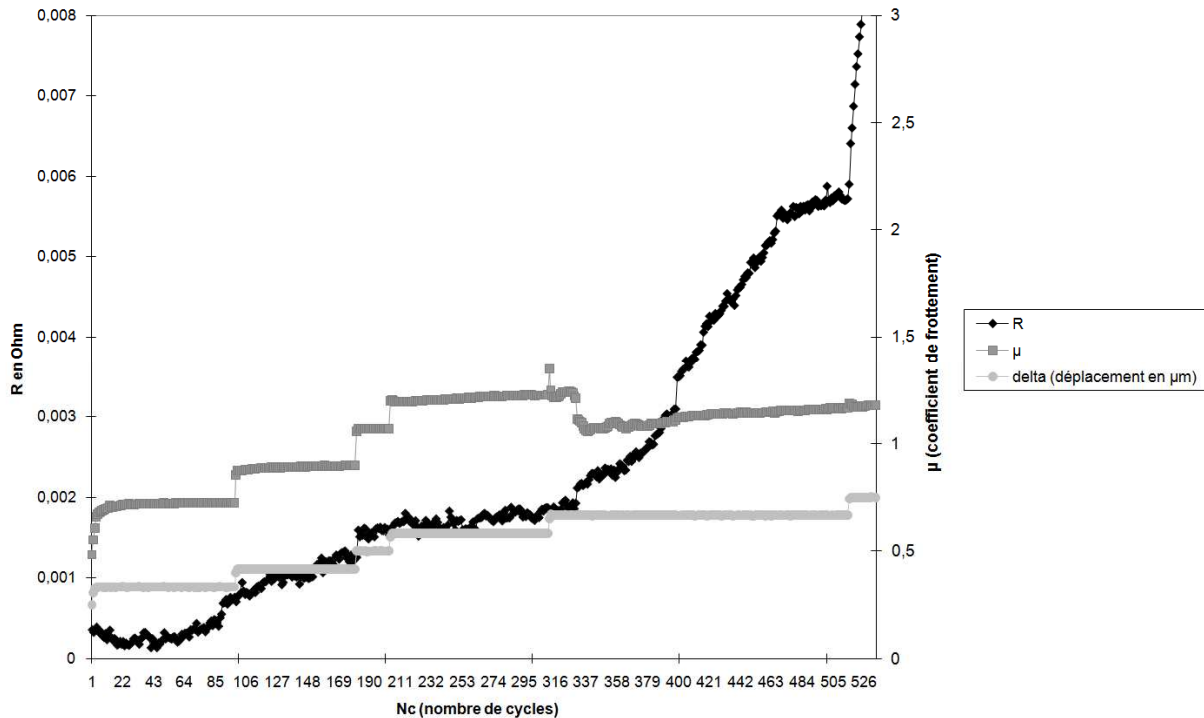


Figure 4.11 : Résultats en débattement variable pour le couple IM/IM à 20°C

Les résultats obtenus à 100°C sont présentés en figure 4.12, 4.13 et 4.14 respectivement pour les couples Sn/Sn, Sn/IM et IM/IM.

Concernant le couple Sn/Sn à 100°C, le comportement est identique à celui de l'ambiante, à la différence près que la dégradation des performances électriques et la valeur du coefficient de frottement varient fortement exactement au même moment. La résistance de contact augmente une première fois, se re-stabilise avant une nouvelle augmentation plus durable, tout comme à 20°C, ce qui veut dire que le mécanisme de dégradation aux deux températures est identique. La valeur du débattement de transition entre une durée de vie infinie et une durée de vie limitée du contact est de 5 μm à 100°C, contre 3,5 μm à 20°C. La température est donc un facteur améliorant les propriétés en contact du revêtement d'étain. Cette propriété a déjà été démontrée par Park et col. [4.8], qui, ayant fait des tests de fretting entre 27 et 185°C ont trouvé une amélioration du comportement à 85°C, du fait de l'adoucissement de l'étain à cette température.

Le comportement du couple Sn/IM à 100°C est assez similaire à son comportement à 20°C. On observe une nouvelle fois une dégradation préalable du coefficient de frottement avant une nette détérioration de la valeur de la résistance de contact pour un débattement plus élevé (+ 1 μm). Là aussi, l'augmentation de la résistance est un phénomène durable et on peut encore une fois faire l'hypothèse d'un intermétallique dur, qui parviendrait à maintenir un contact électrique stable, mais provoquerait une usure assez rapide de l'étain.

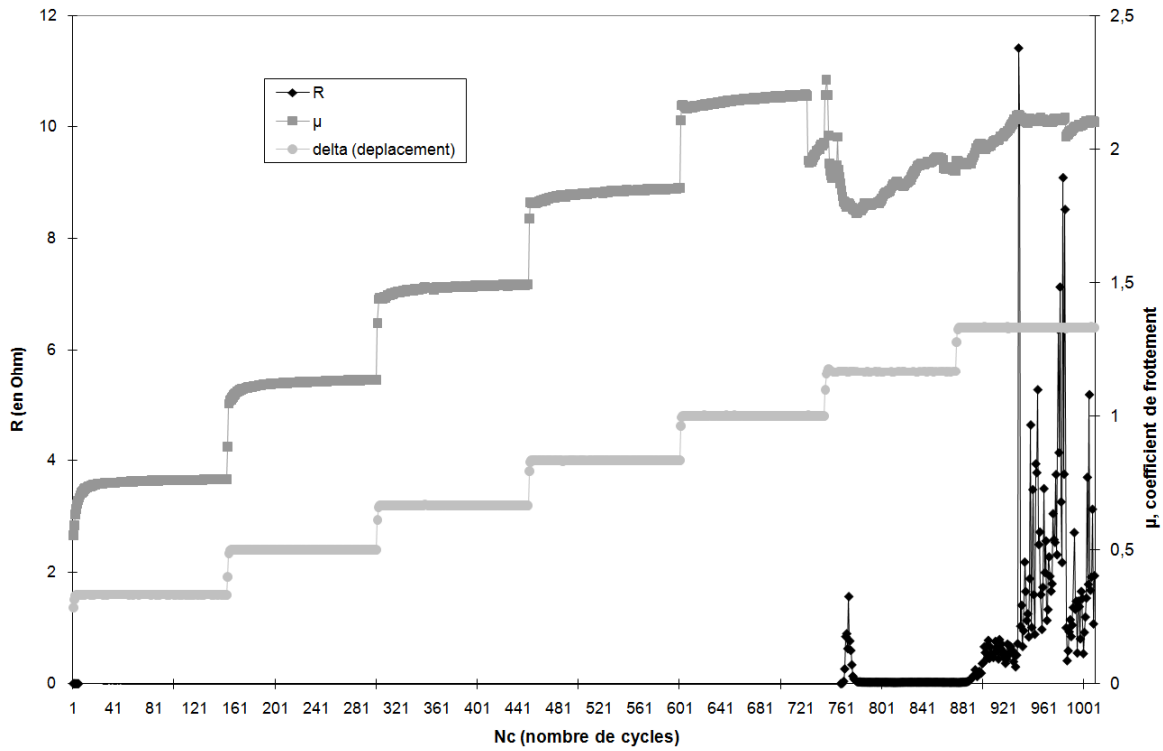


Figure 4.12 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/Sn à 100°C

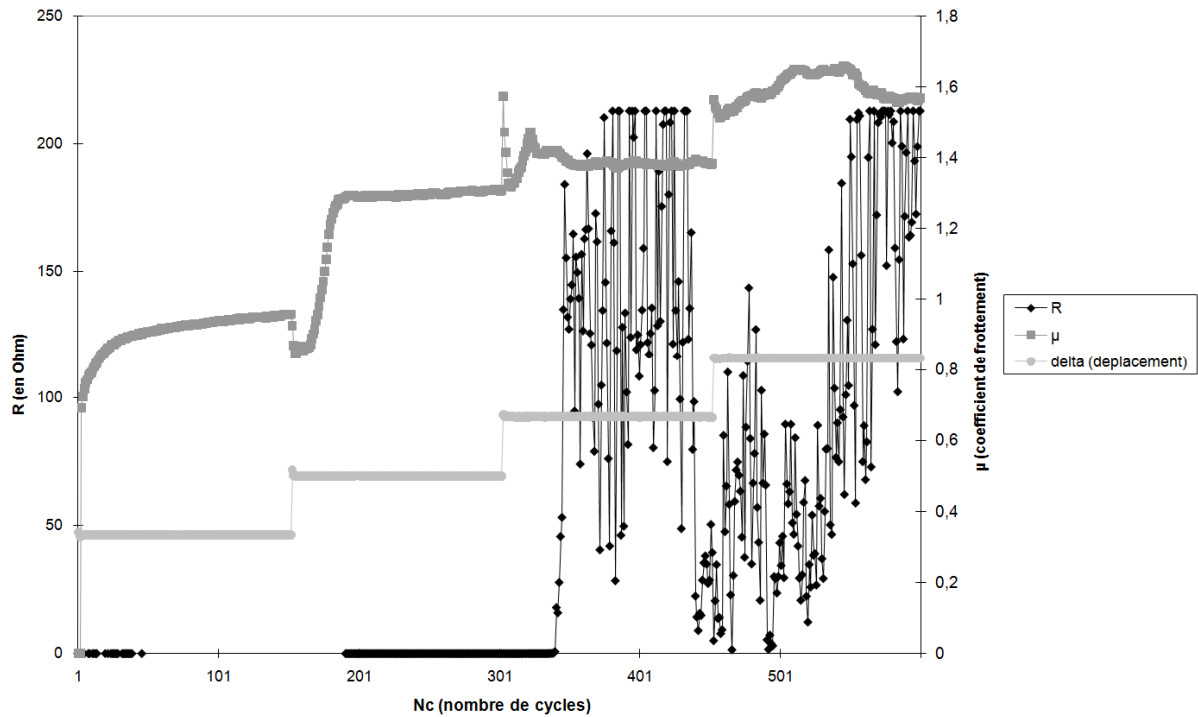


Figure 4.13 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/IM à 100°C

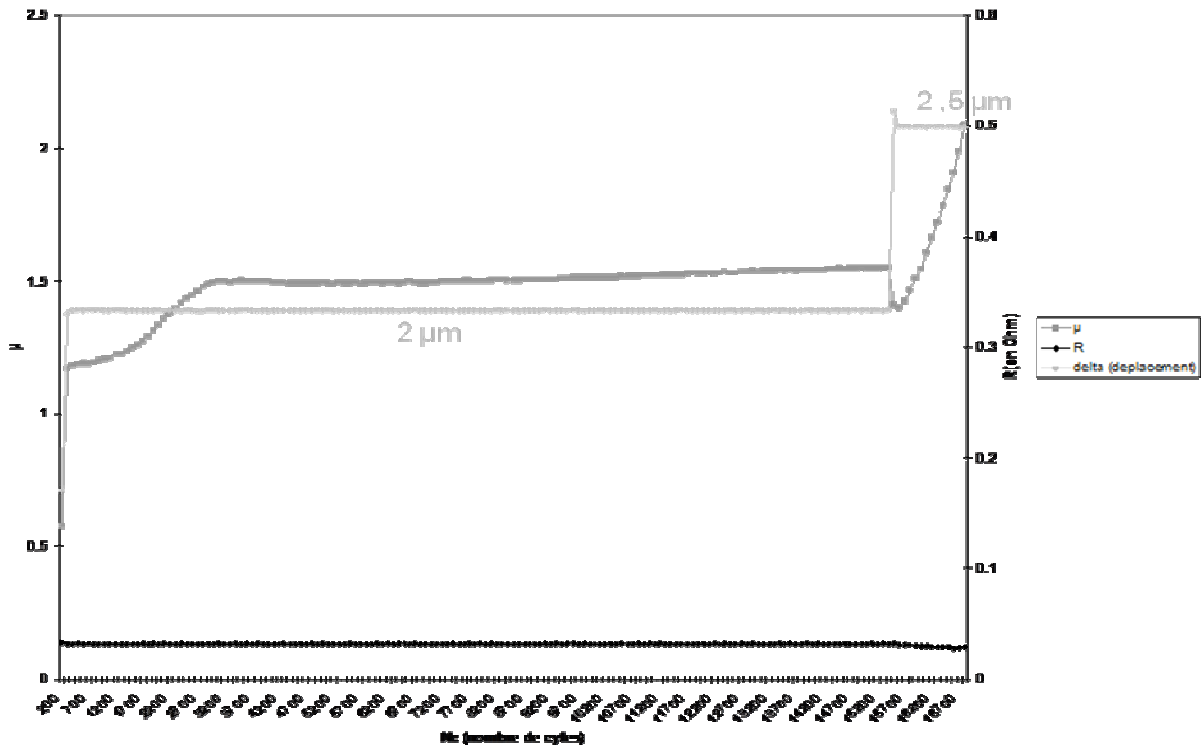


Figure 4.14 : Résultats en débattement variable pour le couple IM/IM à 100°C

Pour le couple IM/IM à 100°C, la transition se fait très rapidement. Dès 2,5 μm de débattement le coefficient de frottement se dégrade. La résistance de contact augmente ensuite brutalement (cette augmentation ne figure pas en Fig. 2.14, le test ayant été interrompu). Le débattement critique étant faible, aucune hypothèse sur le mode de dégradation ne peut être faite pour ce couple, mais le seuil très bas laisse présager une détérioration rapide du revêtement intermétallique.

En résumé, il existe un débattement critique en deçà duquel aucune détérioration des propriétés électriques n'est observée, et au dessus duquel on assiste à une dégradation électrique et des propriétés de frottement des couples testés. Cette valeur de débattement diffère d'un couple à l'autre et d'une température à l'autre. Le débattement de transition est difficile à établir de manière distincte en considérant l'évolution de la résistance de contact et de la force de frottement car ces deux événements ne sont pas toujours concomitants. Il est donc nécessaire de trouver un critère fiable de détermination de cette transition afin de mieux discriminer les différents couples. Pour cela, un autre critère va être utilisé, en prenant en compte le coefficient de frottement en fonction du débattement.

Comportement en énergie dissipée :

Lorsqu'on représente μ en fonction du débattement appliqué (δ), on a accès à une hystérésis (présenté en figure 4.15). Cette représentation est typique de chaque cycle et l'aire de ce cycle représente l'énergie dissipée (E_d) par frottement. Le couple de valeurs

$(\mu_{\max}, \delta_{\max})$ représente l'énergie totale (E_t). Le ratio A est défini comme étant le rapport de l'énergie dissipée et de l'énergie totale selon :

$$A = \frac{E_d}{E_t} \quad (1)$$

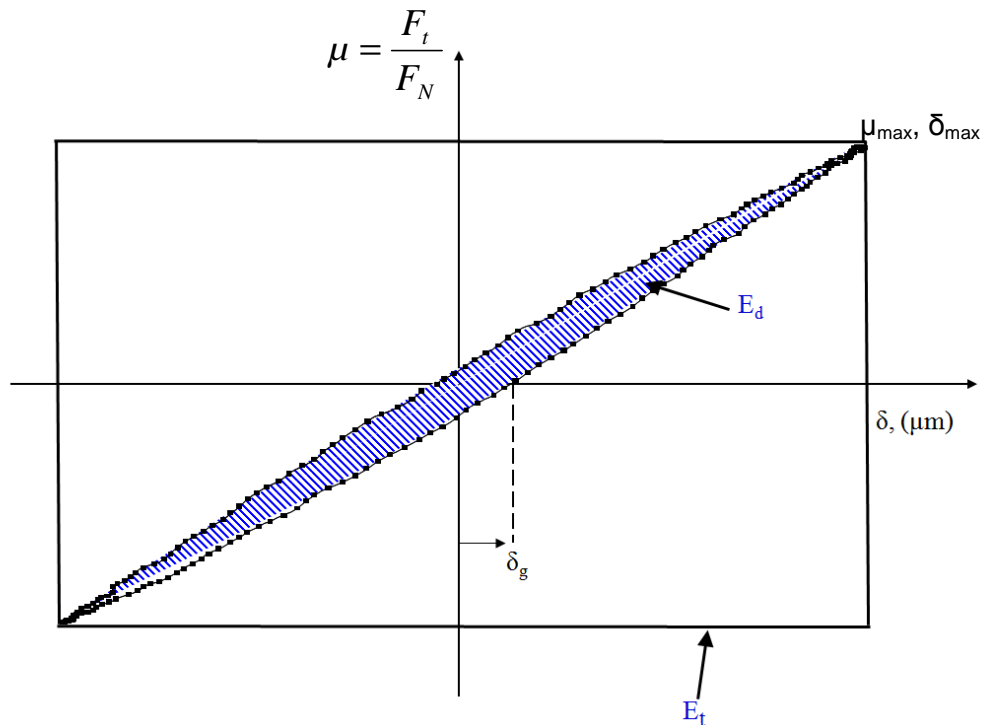


Figure 4.15 : Représentation de l'énergie dissipée par frottement lors d'un cycle de fretting

Cet indicateur, développé par S. Fouvry et col. [4.1] permet une meilleure définition de la transition entre glissement partiel (qui permet un maintien d'une surface non oxydée et donc durée de vie infinie du contact) et glissement total (pour laquelle la durée de vie du contact est limitée). Un exemple d'évolution du paramètre A , défini dans la relation (1), est donné en figure 4.16.

La transition est évaluée sur cette figure à $7 \mu\text{m}$ de débattement. Pour chaque couple et chaque température, trois essais sont menés afin d'évaluer la reproductibilité de cette transition. Les résultats donnés dans le tableau 4.1 sont les moyennes de ces trois essais.

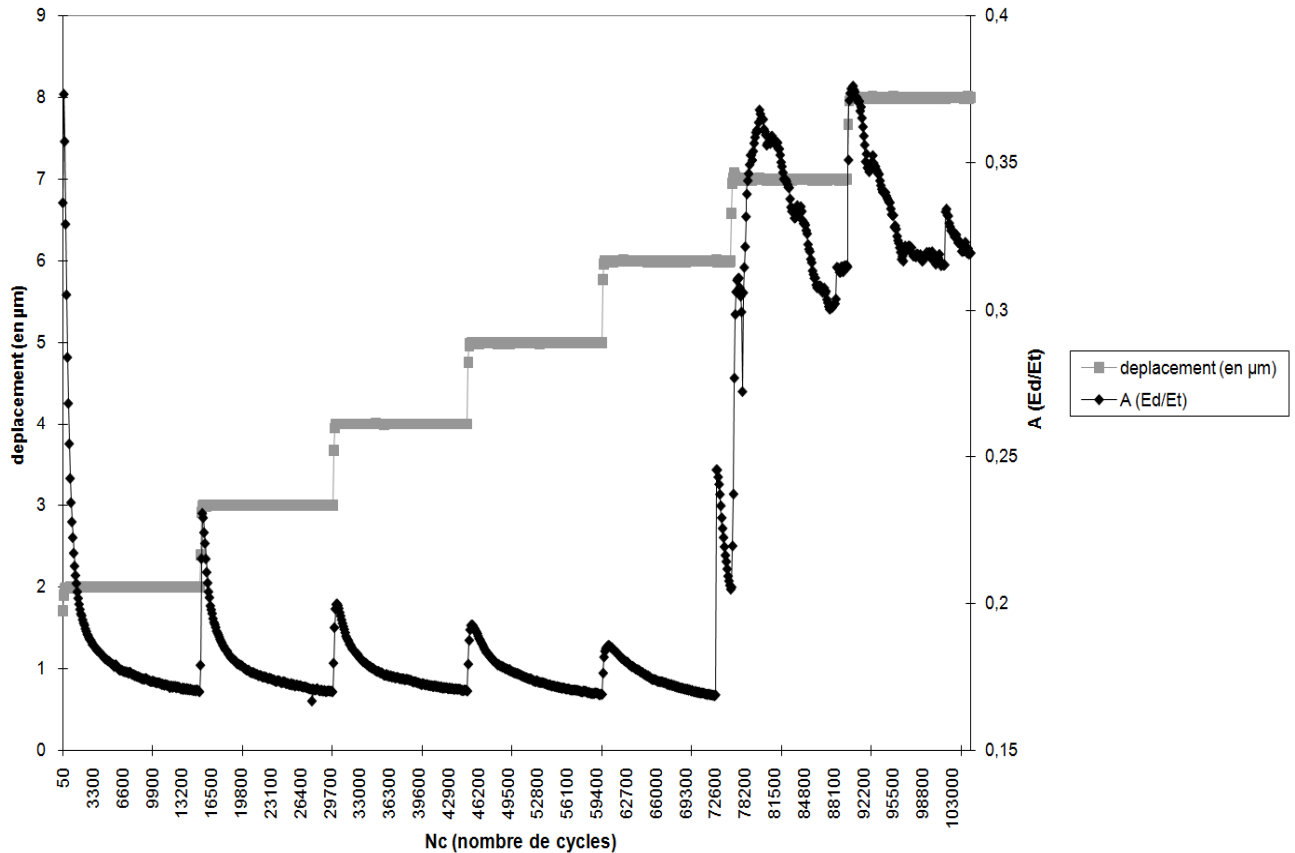


Figure 4.16 : Evolution du paramètre A (rapport de l'énergie dissipée durant un cycle et de l'énergie totale) lors d'un test en débattement variable. Le couple testé est ici Sn/Sn à 100°C.

	Débattement de transition δ_t	Dispersion des résultats	Débattement maximal sans risque
Sn/Sn à 20°C	5	Forte	4
Sn/IM à 20°C	4	Moyenne	3
IM/IM à 20°C	4,5	Faible	3,5
Sn/Sn à 100°C	7	Faible	6,5
Sn/IM à 100°C	4	Faible	3,5
IM/IM à 100°C	3,5	faible	3

Tableau 4.1 : Résultats des tests de fretting-corrosion en débattement variable, avec le critère énergétique A (relation (1)). Le débattement maximal sans risque est donné en tenant compte de la dispersion des résultats.

Le débattement de transition est assez peu différent pour les trois couples à température ambiante. On remarque néanmoins que l'étain possède une amplitude plus élevée, certainement grâce à ses propriétés mécaniques plus adaptées que celles des intermétalliques cuivre/étain. En revanche, la différence est beaucoup plus nette à 100°C. Le couple Sn/Sn se différencie clairement des deux autres couples, avec une transition bien supérieure (égale à 7 μm). Ceci est certainement dû à l'adoucissement de l'étain en température. La dispersion des résultats est correcte, hormis pour le couple Sn/Sn à l'ambiante, pour des raisons inexplicables : pour ces conditions, la transition se fait à des valeurs différentes à chaque essai (forte dispersion). En conséquence, la valeur du débattement maximal pour lequel on est certain de n'observer aucune dégradation du contact est d'1 μm inférieur à la valeur moyenne. Cette valeur est appelée « débattement maximal sans risque » dans le tableau 4.1.

En résumé, les tests de fretting-corrosion réalisés en débattement variable permettent d'avoir une indication sur la sensibilité d'un revêtement donné à la dégradation tribologique et électrique. Les trois couples testés ne présentent pas de différences significatives à température ambiante, mais le couple Sn/Sn se démarque nettement à 100°C : un étain non vieilli utilisé en environnement moteur est donc moins soumis aux dégradations électriques qu'un étain vieilli, à condition que les vibrations induites par le véhicule n'engendrent pas un débattement supérieur à $\pm 6,5 \mu\text{m}$. Par ailleurs le suivi de la résistance de contact et du coefficient de frottement permet de formuler des hypothèses sur les modes de dégradation possibles des différents couples. Une observation des faciès de fretting est indispensable afin de valider ces hypothèses. Pour ce faire il est nécessaire de comparer ces traces à un nombre de cycles donné : ainsi tous les couples pourront être comparés entre eux. Cette observation sera décrite au paragraphe 4.4.2.5.

Avant ces observations, des essais de fretting-corrosion en durée de vie sont effectués afin d'évaluer les longévités relatives des différents couples de matériaux, en fonction de la température.

4.4.2.2- Durée de vie des contacts, influence de la nature du matériau

La durée de vie est tout d'abord évaluée à température constante, en faisant varier la nature des matériaux. Le critère de la fin de l'essai est couramment utilisé pour les tests reproduisant les conditions automobiles : il s'agit d'un critère de variation de la résistance de contact, prenant en compte la résistance de contact minimale (lorsque celle-ci est stabilisée à son niveau bas), incrémentée de 4 m Ω . Un exemple d'évolution comparée pour les trois couples est donné en figure 4.17. L'essai est réalisé à 20°C avec un débattement de $\pm 6 \mu\text{m}$.

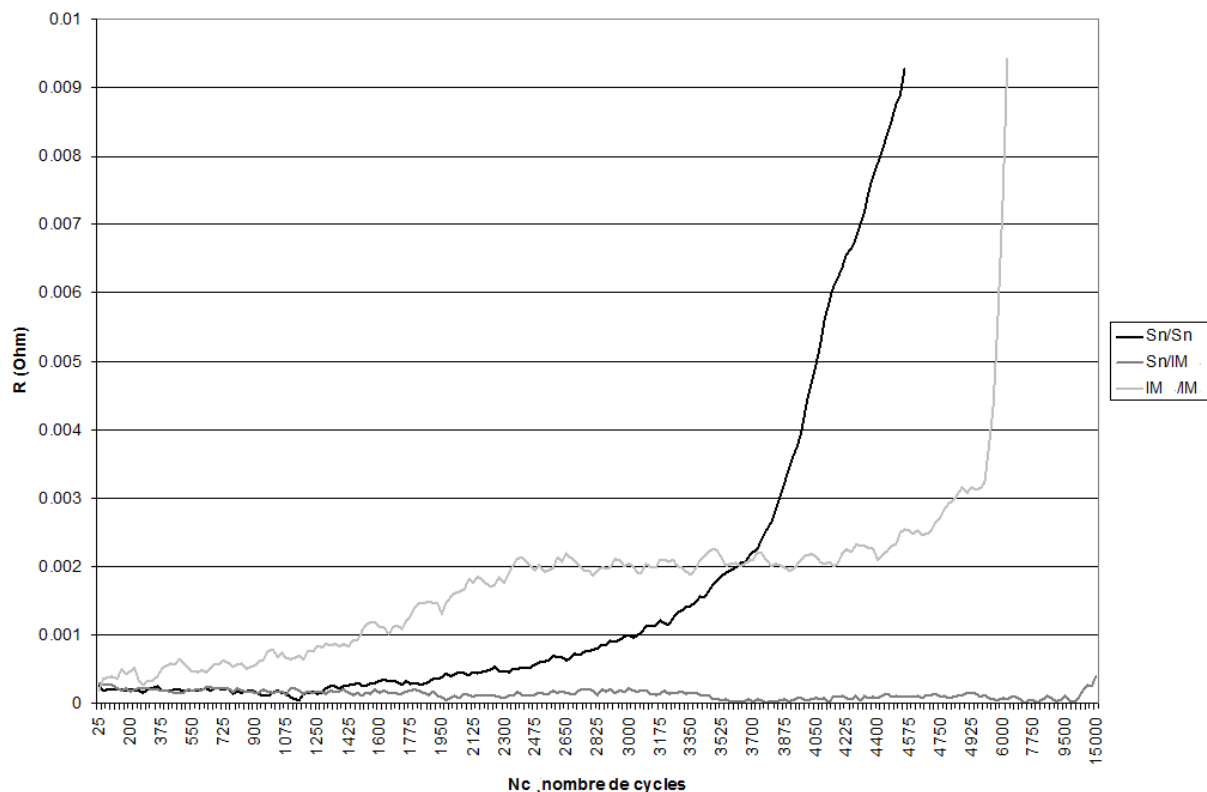


Figure 4.17 : Evolution de la résistance de contact en fonction du nombre de cycles pour les trois couples de matériaux, à 20°C et avec un débattement de 6 µm.

On constate que la durée de vie est donc différente selon le couple testé. Les résultats sont notés pour chaque couple à des débattements de 5, 6, 7, 8, et 9 µm. L'amplitude du débattement est ensuite représentée en fonction du nombre de cycles pour comparer les durées de vie effectives au dessus de l'amplitude de transition. Les figures 4.18 et 4.19 présentent respectivement les résultats à 20 et 100°C.

Sur ces deux figures la différence de performance est plus marquée à 100°C qu'à l'ambiante, à l'image des essais en débattement variable. Le comportement à l'ambiante est assez dispersé et voisin pour les trois couples, alors qu'à 100°C, le couple Sn/Sn se détache nettement en terme de durée de vie : à un débattement donné, le nombre de cycles limite avant d'atteindre le critère d'une élévation de 4 mΩ est plus élevé. Le revêtement d'étain a donc une durée de vie bien plus importante que les intermétalliques à 100°C.

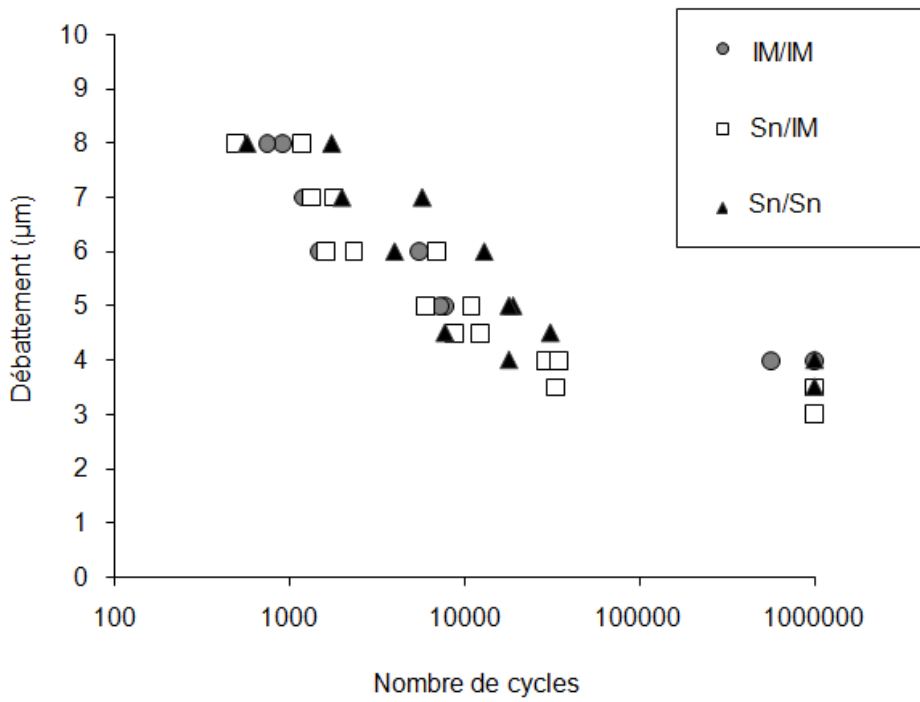


Figure 4.18 : Durée de vie des trois couples à 20°C , pour des débattements variant de 5 à 9 μm

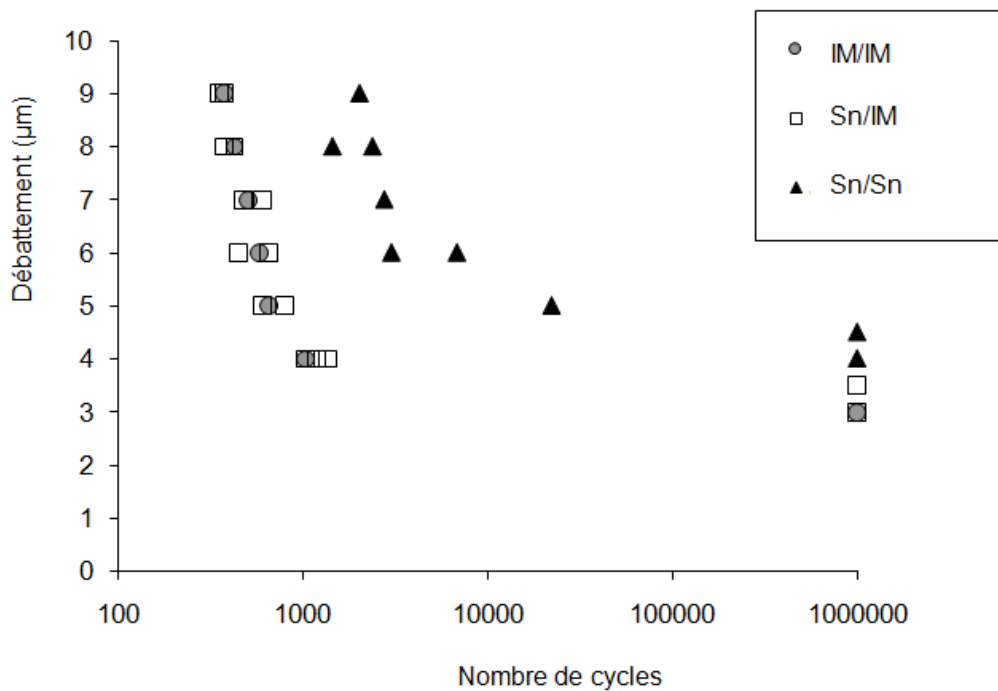


Figure 4.19 : Durée de vie des trois couples à 100°C, pour des débattements variant de 5 à 9 μm

4.4.2.3- Durée de vie des contacts, influence de la température d'essai

L'amplitude du débattement est représentée en fonction du nombre de cycles à couple fixé, en faisant varier la température. Les résultats sont présentés en figures 4.20 à 4.22, respectivement pour les couples Sn/Sn, Sn/IM et IM/IM. L'influence de la température sur le couple Sn/Sn est difficile à interpréter : contrairement aux tests en débattement variable, le test en durée de vie donne des résultats dispersés, mais néanmoins voisins pour les deux températures d'essai. En revanche pour les deux autres types de couples la température est clairement identifiée comme un facteur accélérant la dégradation électrique des contacts. A débattement fixé, la durée de vie diminue nettement à 100°C par rapport à l'ambiante. Dans les résultats précédemment présentés en figure 4.19 on peut donc en conclure que ce ne sont pas les performances de l'étain qui sont améliorées en température mais bel et bien les performances des deux autres couples qui se dégradent lorsque la température de l'essai augmente.

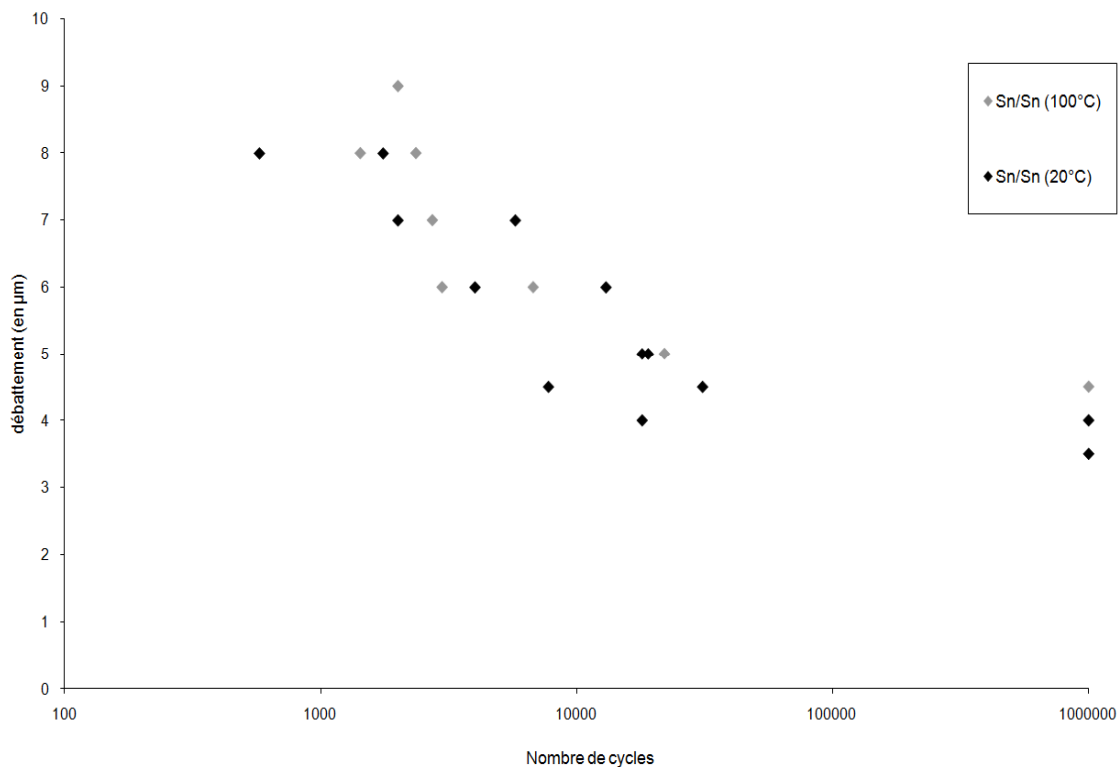


Figure 4.20 : Durée de vie du couple Sn/Sn à 20 et 100°C
Les résultats sont très proches pour les deux températures mais la dispersion est grande

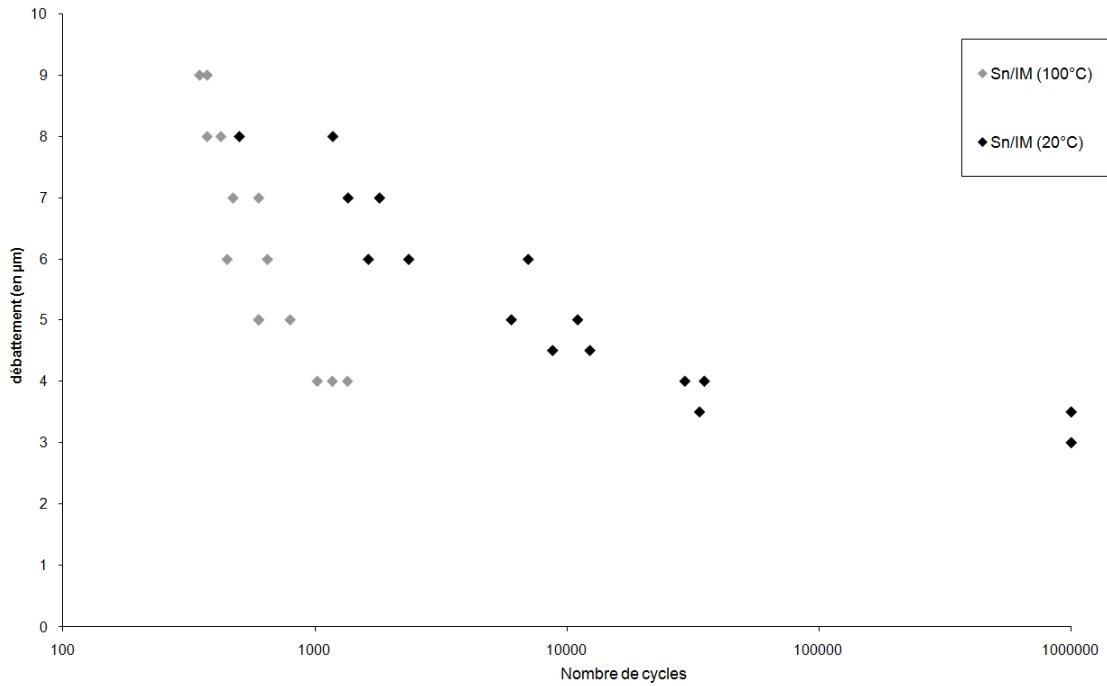


Figure 4.21 : Durée de vie du couple Sn/IM à 20 et 100°C. La durée de vie à 100°C est fortement dégradée par l'élévation de température

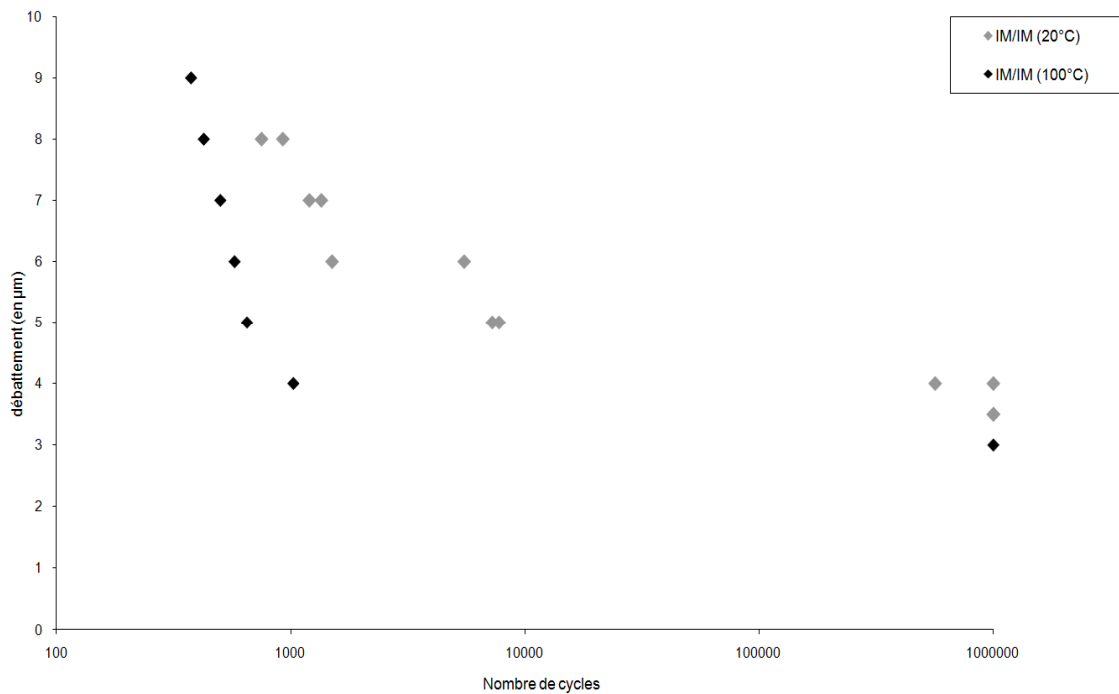


Figure 4.22 : Durée de vie du couple IM/IM à 20 et 100°C. La durée de vie à 100°C est également dégradée

4.4.2.4- Modélisation de la durée de vie des contacts

On a vu dans le paragraphe précédent que la durée de vie présentée en fonction du débattement avait l'allure d'une exponentielle. D'où l'idée d'adapter un modèle de durée de vie sur ces résultats de fretting-corrosion. La représentation d'une contrainte en fonction d'un nombre de cycles est couramment appelée *courbe de Wöhler* [4.9]. Cette définition est applicable ici dans le sens où les courbes tracées définissent une tenue des contacts dans un domaine vibratoire donné. Une analogie avec le phénomène de fatigue est également possible : le nombre de cycle en durée de vie est assimilable à un nombre de cycles à la rupture, exactement comme dans le domaine de la mécanique des matériaux (amorçage d'une fissure par exemple). Dans cette thèse, le critère de rupture peut être défini comme étant la rupture du contact électrique, et on peut donc considérer le fretting-corrosion comme une fatigue vibratoire : cette approche a été développée par le LTDS (S. Fouvry).

En terme de fatigue, le modèle de Stromeyer [4.10] décrit le comportement d'un matériau sous charge cyclique selon :

$$\log N = a - b \log(\sigma - \sigma_D) \quad (2)$$

Avec :

N, nombre de cycles à une contrainte σ
 a et b, facteurs dépendants du matériau
 σ , contrainte
 σ_D , contrainte à la rupture

Dans ce cas de cette étude, la relation devient :

$$\log N_C = a - b \log(\delta - \delta_{msr}) \quad (3)$$

Avec :

N_C , nombre de cycles en durée de vie
 δ , amplitude du débattement
 δ_{msr} , amplitude du débattement maximal sans risque pour le contact testé

Un exemple de détermination de ce modèle est donné pour le couple IM/IM à 20°C en figure 4.23. On remarque que le modèle s'applique assez bien à notre cas de fretting-corrosion. Ceci permet une détermination des paramètres a et b qui sont typiques des conditions du test (nature du matériau, température, fréquence, force de contact, humidité etc...). Ce travail est effectué pour chaque couple et chaque température de l'étude, et les résultats sont présentés en tableau 4.2.

Ainsi la dégradation des contacts en fretting peut être modélisée par la loi de Stromeyer. Celle-ci permet de définir pour les matériaux une durée de vie prévisible. Une extrapolation est possible pour tous les débattements supérieurs à l'amplitude maximale sans risque, définie dans le tableau 4.1 pour tous les couples.

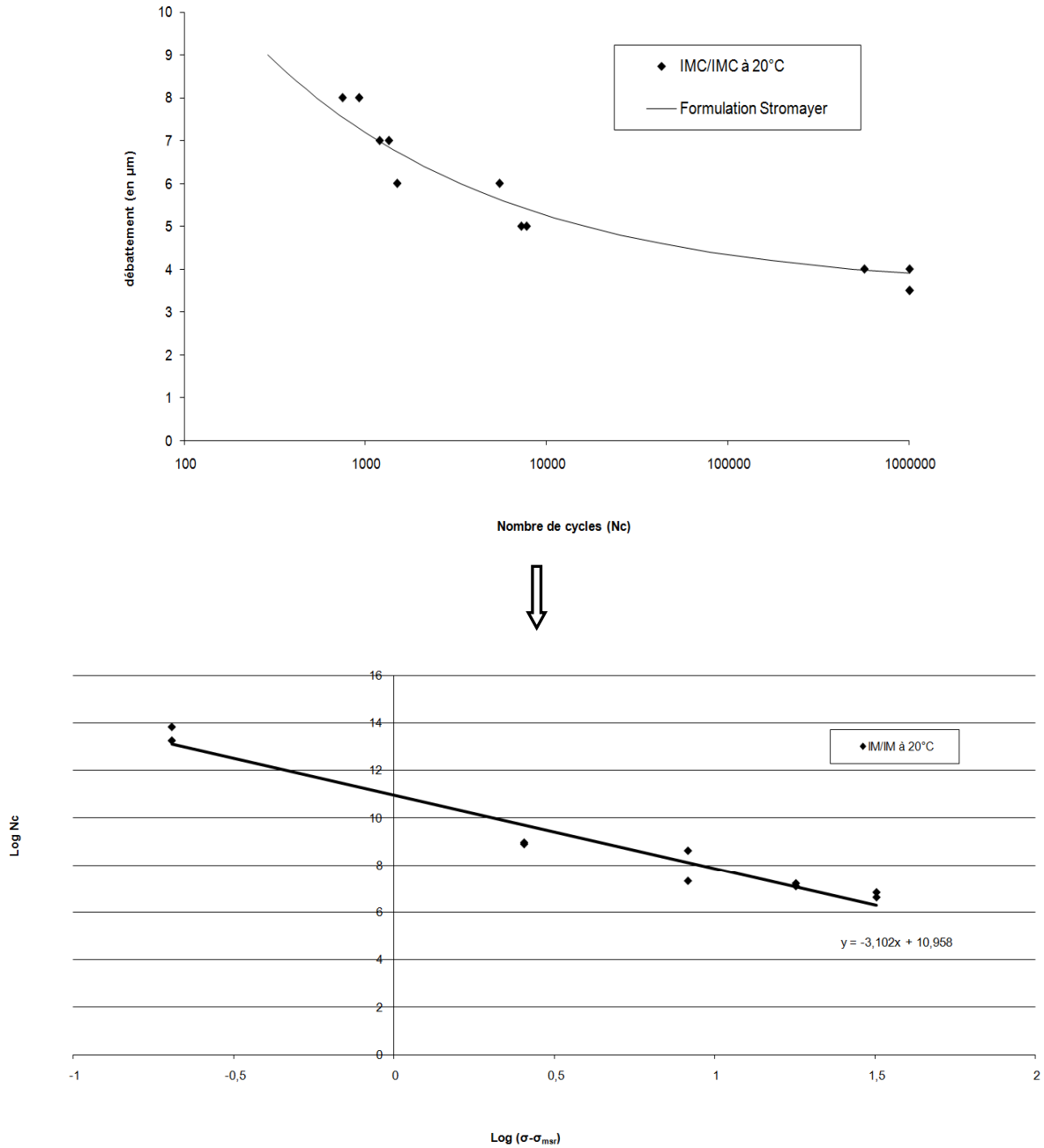


Figure 4.23 : Modélisation du comportement en fretting-corrosion d'un couple IM/IM à 20°C, selon le modèle de Stromeyer. En haut, modélisation selon la loi de comportement en log (relation (2)), en bas, détermination des paramètres a et b

	Sn/Sn (20°C)	Sn/IM (20°C)	IM/IM (20°C)	Sn/Sn (100°C)	Sn/IM (100°C)	IM/IM (100°C)
a	10,30	9,37	10,96	9,02	6,73	6,91
b	1,95	1,63	3,1	1,15	0,47	0,54

Tableau 4.2 : Valeurs des coefficients a et b du modèle de Stromeyer (relation (3)) pour les couples testés, à 20 et 100°C

La possible modélisation du comportement en fretting-corrosion est un avantage car elle permet une évaluation des performances de chaque contact en fretting, en définissant un nombre de cycles à la « rupture ». Néanmoins le mode de dégradation menant à cette « rupture » reste inconnu, malgré les hypothèses formulées d'après les résultats obtenus en débattement variable en § 4.4.2.1. Une observation des traces de fretting est donc pratiquée.

4.4.2.5- Compréhension des mécanismes de défaillance

La compréhension des mécanismes de défaillance passe par l'observation surfacique des contacts électriques, en utilisant la microscopie électronique à balayage et la microsonde de Castaing (permettant de réaliser des cartographies élémentaires).

Une première série d'observations est réalisée sur les échantillons ayant permis la réalisation des tests de fretting-corrosion en durée de vie. Ceci implique que les interfaces observées le sont après la dégradation des propriétés électriques. Cette observation donne donc des indications sur le mode de défaillance, mais aucunement sur l'enchaînement des mécanismes qui permettent d'arriver à cette dégradation.

Observation des traces de fretting pour les essais à température ambiante :

Le couple Sn/Sn est observé à 20°C après défaillance électrique pour diverses amplitudes de débattement. L'observation est réalisée en électrons rétrodiffusés : le contraste clair est attribué à l'étain, le contraste intermédiaire correspond à l'étain oxydé et le contraste sombre indique que le substrat de cuivre est atteint. Pour ce couple, la transition entre glissement partiel et glissement total se situe aux alentours de 5 µm. En figure 4.24, les traces selon quatre débattements différents sont représentées : 4, 5, 7 et 8 µm. Les durées de vie en nombre de cycles ainsi que le sens du débattement sont indiqués sur les observations MEB. On remarque que pour un débattement de 4 µm la zone centrale n'est pas exposée à l'atmosphère et de ce fait, reste très peu oxydée : cette zone adhésive possède le même contraste que l'étain environnant. Le bord de la trace de fretting est d'aspect oxydé, mais le centre assure le maintien du contact électrique, et ceci ne pose pas problème de défaillance du contact. Cet échantillon est observé après 1 000 000 de cycles sans élévation notable de la résistance de contact. A ce débattement la durée de vie est donc considérée comme infinie du fait de cette zone centrale qui est maintenue à l'abri de l'environnement et donc de l'oxydation.

Pour 5 µm de débattement on se situe à la limite entre glissement partiel et glissement total : la zone la plus sombre est riche en cuivre (39% selon un pointé EDX), l'usure est telle que le cuivre est presque atteint. On n'observe plus de zone centrale épargnée par l'oxydation et on constate également qu'une partie de l'étain est déplacé en périphérie à droite de la trace de fretting : ainsi des phénomènes d'adhésion interviennent dans le mécanisme d'usure pour ce débattement. Le mode de défaillance ici est une oxydation extrême de l'étain doublée d'une usure du revêtement engendrant la mise à nu du substrat.

Pour 7 µm de débattement, c'est le même mécanisme qui est mis en jeu, mais il intervient plus rapidement, et de manière sévère. Pour 8 µm de débattement, c'est également le cas, et une zone centrale riche oxyde d'étain est également observée, il s'agit certainement une re-déposition suite à un phénomène d'adhésion, car on a vu que pour des débattements moins importants il n'existait déjà plus de zone centrale d'adhésion.

En résumé, le mécanisme de défaillance d'un couple Sn/Sn à l'ambiante consiste en une oxydation du revêtement d'étain provoquant la formation de débris oxydés. La production de débris agit à la manière d'un abrasif et entraîne une usure prématurée du revêtement et une exposition directe du substrat au niveau du point de contact. Le cuivre s'oxyde également, et étant plus dur que l'étain, la force de contact appliquée sur les deux parties ne suffit pas à « percoler » électriquement l'oxyde formé. On assiste alors à une augmentation significative de la résistance de contact.

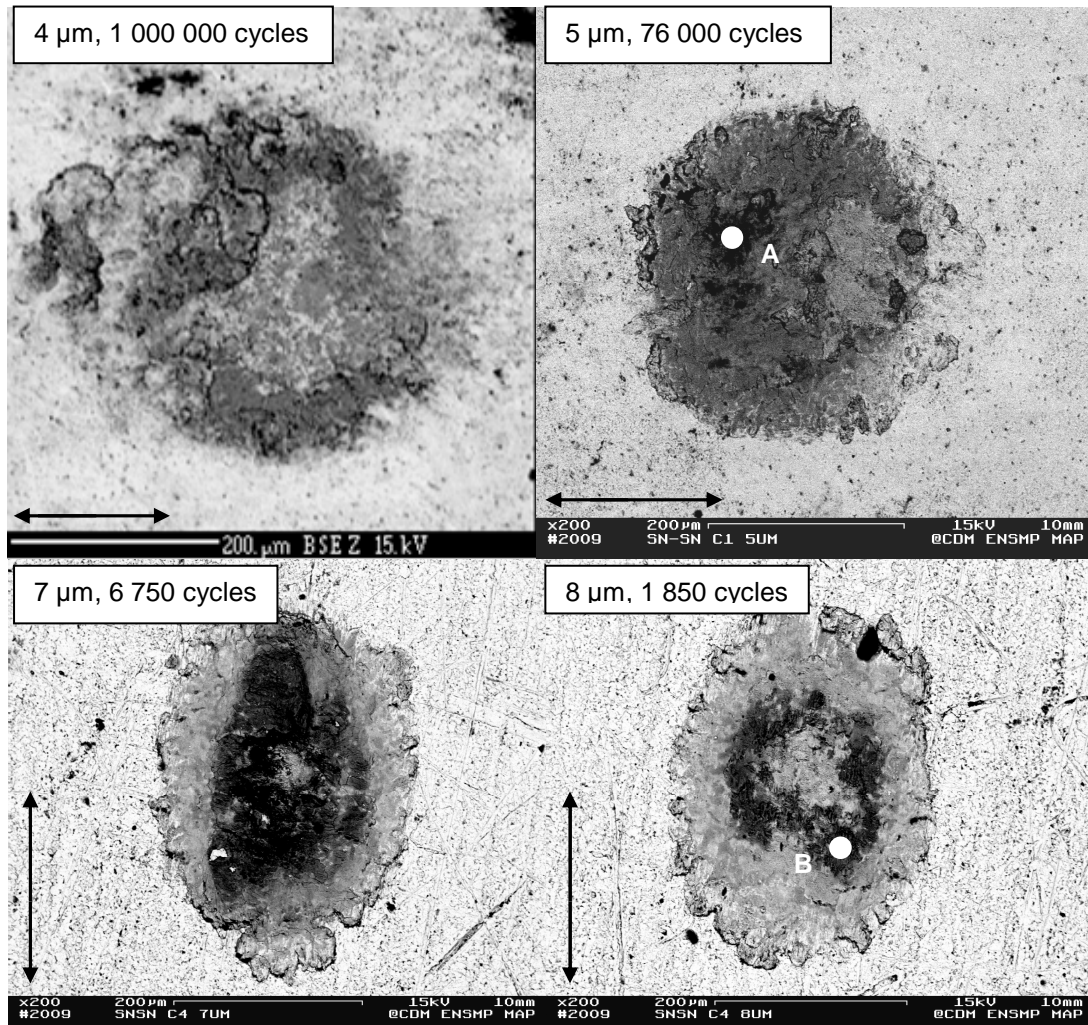


Figure 4.24 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/Sn à 20°C pour divers débattements. Analyse élémentaire en pourcentage massique : A (Sn : 59%, O : 3%, Cu 38%) B (Sn : 25%, O : 2%, Cu 73%)

Le couple mixte, de type Sn/IM est également observé à l'ambiante. Notons que pour ce couple, la transition entre glissement partiel et glissement total se situe autour de 4 μm de débattement. L'observation des deux parties est nécessaire car elles ne sont pas de même nature. Les traces de fretting pour la partie constituée d'étain sont présentées en figure 4.25. Pour un débattement de 4 μm on observe une trace homogène avec une oxydation globale de l'étain et une usure faible mais localisée au centre de la trace pour laquelle on atteint le substrat (point B). Une analyse élémentaire en ce point indique la présence d'un cuivre oxydé. Le mode de défaillance supposé est donc une augmentation de la résistance de

contact suite à la production d'oxyde cuivreux sous le point de contact. Pour un débattement de 5 μm , le même phénomène est observé.

Pour un débattement de 6 μm , on observe une trace pour laquelle une partie de l'étain a été déplacée (contraste clair). En revanche, au centre de la trace, l'étain est conservé, on peut donc penser que la défaillance ne provient pas d'une oxydation du côté de l'étain, mais peut être plutôt d'une défaillance du côté de l'intermétallique, dont le mécanisme sera étudié par observation du barreau constitué d'intermétallique en surface. Pour un débattement de 8 μm , on observe une large usure du revêtement d'étain allant jusqu'à l'établissement d'une large surface de contact directement sur le cuivre. Il semblerait donc qu'une forte amplitude de déplacement favorise une grande usure de l'étain par le côté du contact constitué d'intermétalliques, ce qui semble logique étant donné les différences de dureté des deux types de revêtement qui ont été précédemment exposées au paragraphe 4.3.1.2.

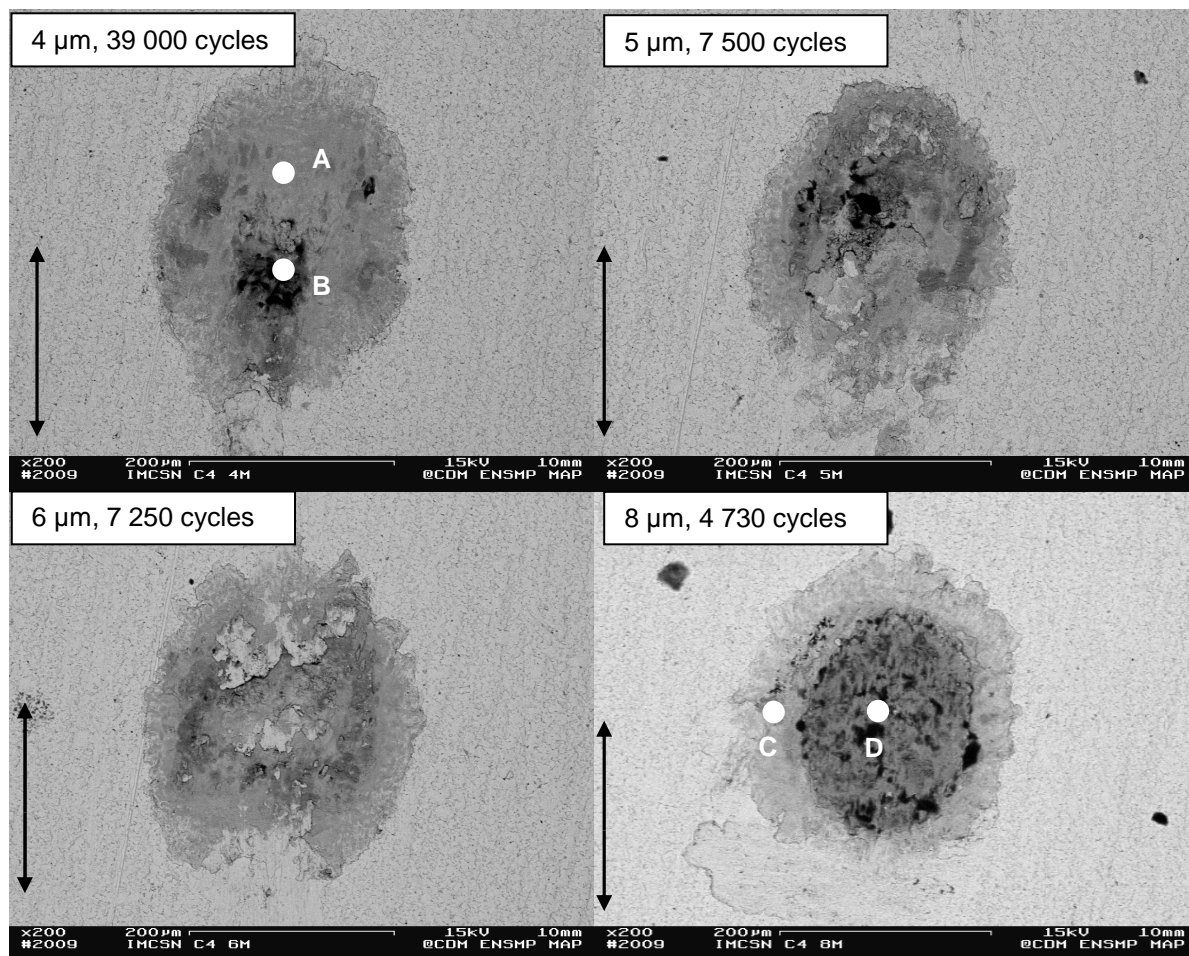


Figure 4.25 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/IM à 20°C pour divers débattements, côté étain. Analyses élémentaires en pourcentage massique : A (Sn : 93%, O : 3%, Cu 4%) B (Sn : 3%, O : 5%, Cu 92%) C (Sn : 86%, O : 2%, Cu : 11%) D (Sn : 2%, O : 1%, Cu : 97%)

Les résultats du côté de l'intermétallique sont présentés en figure 4.26, pour des débattements identiques à ceux de la figure 4.25. Ceci permet une comparaison directe des deux types de revêtements mis en contact. Pour 4 μm de débattement on observe une très

faible oxydation de l'intermétallique et une usure se limitant à de la fissuration en partie centrale. Pour 5 μm , on constate qu'une adhésion notable a eu lieu entre les deux barreaux croisés car un contraste plus clair que l'intermétallique est présent sur la trace de fretting : il s'agit en partie d'étain provenant de l'autre barreau. On remarque également la présence de débris oxydés. Le mécanisme de dégradation pour cette amplitude de débattement est ici mal compris, mais on peut penser que la dégradation de la conduction électrique est provoquée par la production de nombreux débris de type oxydes, étain ou intermétallique, impliquant une multiplication du nombre de zones de constriction à franchir pour le courant, ce qui provoque une élévation de la résistance de contact. Pour 6 μm de débattement on constate que l'usure du côté de l'intermétallique est plus importante que du côté de l'étain. On peut donc penser qu'en présence d'intermétallique, la mise à nu du substrat ne provient pas d'une usure progressive comme dans le cas de l'étain mais plutôt par un mécanisme d'éjection de parties de l'intermétallique du fait de son aspect fragile. Cette hypothèse est vérifiée pour un débattement de 8 μm pour lequel le phénomène est plus prononcé : ici on peut voir une rupture nette tout autour de la trace de fretting, à l'interface entre l'intermétallique et le substrat de cuivre. Les raisons de cette fragilisation peuvent être attribuées soit à la différence de dureté entre les deux matériaux, soit à une mauvaise adhésion entre le substrat et l'intermétallique qui pourrait être due à l'effet Kirkendall.

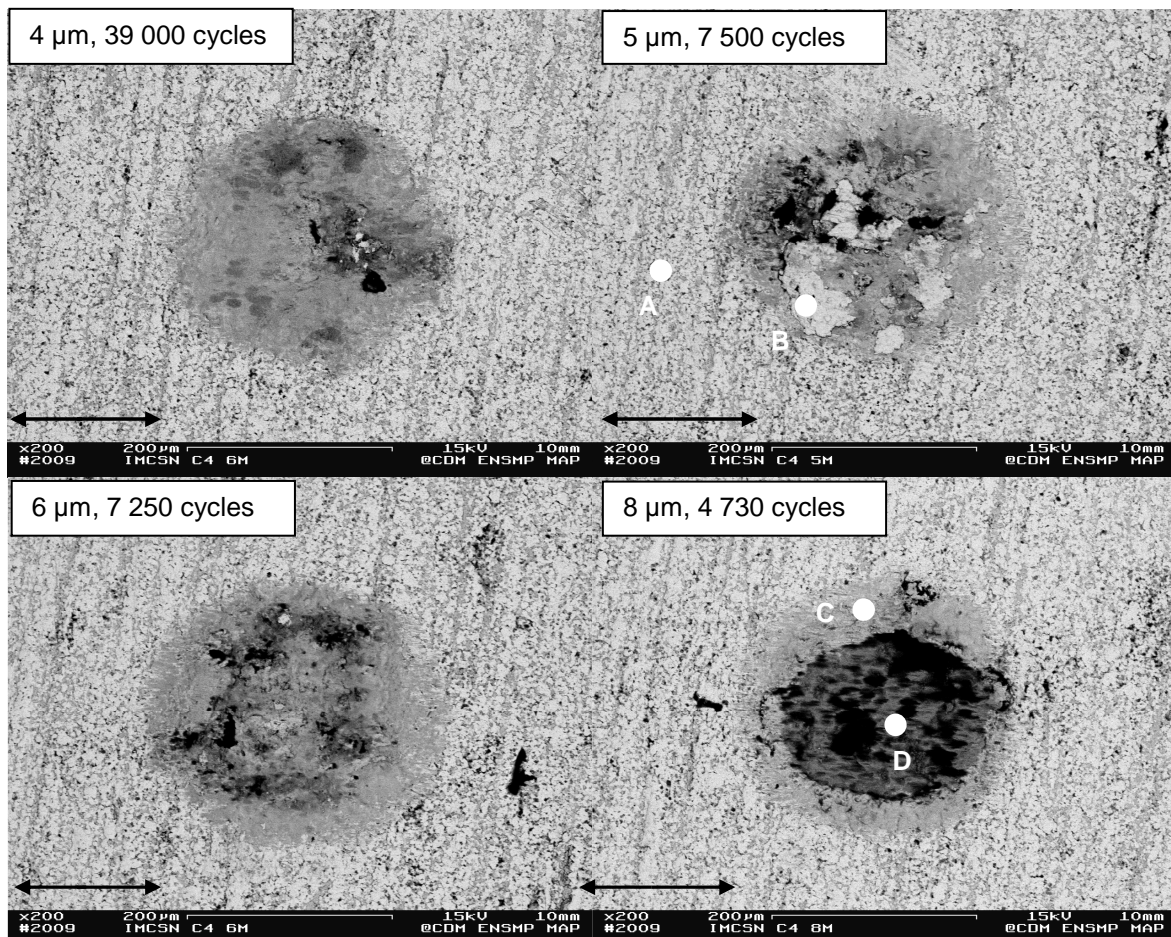


Figure 4.26 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/IM à 20°C pour divers débattements, côté intermétallique. Analyses élémentaires en pourcentage massique : A (Sn : 75%, O : 1%, Cu : 24%) B (Sn : 97%, O : 1%, Cu : 2%) C (Sn : 95%, O : 2%, Cu 3%) D (Sn : 5%, O : 3%, Cu 93%)

Ainsi, le bon comportement observé en régime statique (§ 4.3.2.2) pour ce couple mixte n'est pas conservé en régime dynamique : les duretés de surface relatives différentes pour chaque barreau pour ce couple provoque une usure prématurée de l'étain, mais également de l'intermétallique par décohésion à l'interface substrat/intermétallique.

Le mécanisme de dégradation de l'intermétallique vient d'être mis en évidence pour le couple Sn/IM. Pour le couple IM/IM, le phénomène est présenté en figure 4.27.

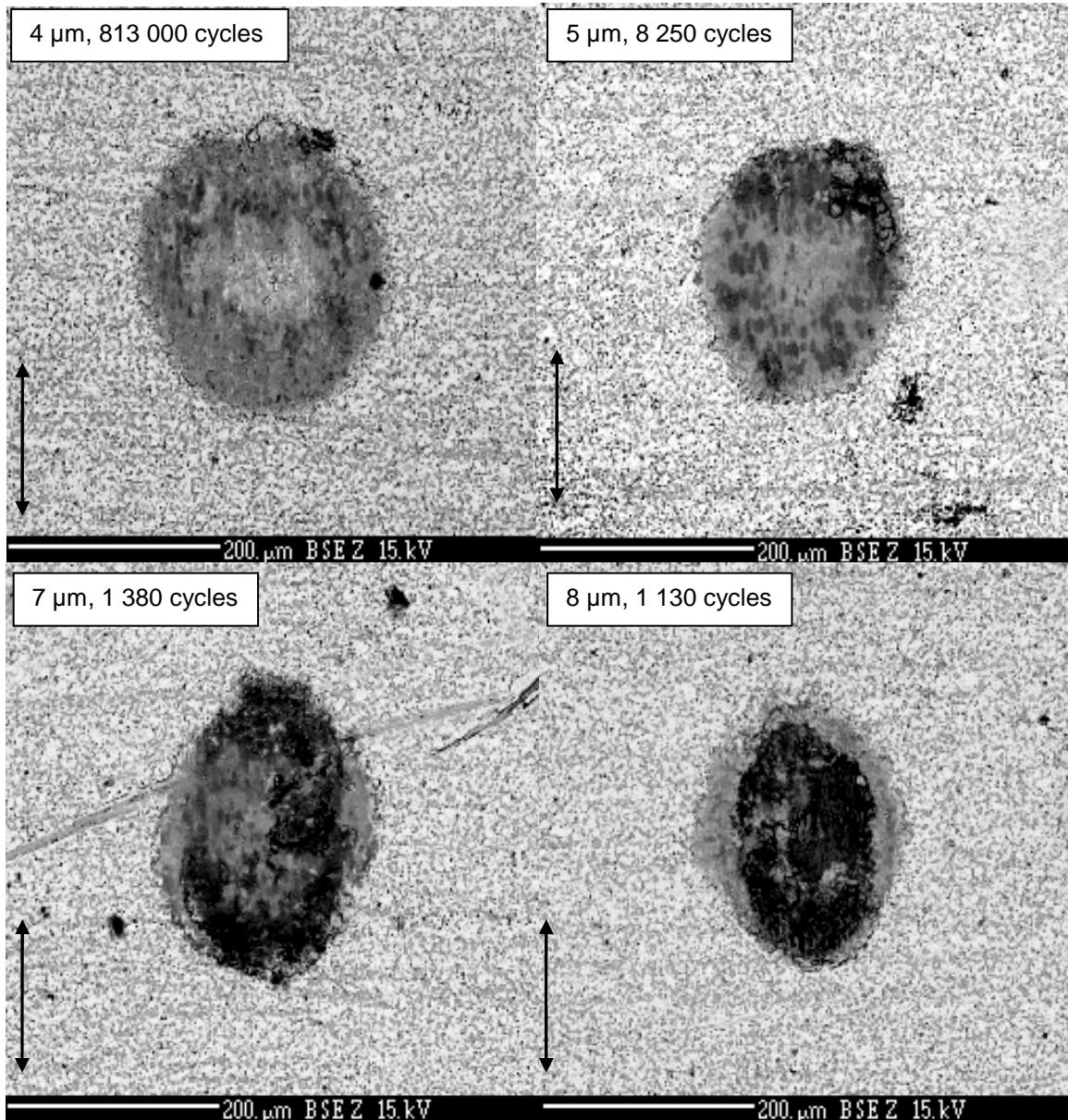


Figure 4.27 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple IM/IM à 20°C pour divers débattements.

Pour 4 μm de débattement, on se situe en dessous de la limite entre glissement partiel et glissement total et la durée de vie est donc infinie. Ceci est visible en figure 4.25 car pour ce débattement on observe une zone centrale non oxydée : cette zone n'est pas exposée à l'atmosphère et assure donc un contact électrique permanent. Pour 5 μm, la

durée de vie du contact est considérablement réduite et on observe notamment sur le pourtour de la trace de fretting (bord supérieur droit) une fragilisation du revêtement intermétallique. On comprend alors que la défaillance électrique provient en partie de l'oxydation de l'intermétallique (moins oxydable que l'étain) mais aussi et surtout de la décohésion entre l'intermétallique et le substrat. Ainsi, le phénomène limitant le passage du courant ne se situe plus à l'interface des deux barreaux (point de contact) mais plutôt à l'interface substrat/revêtement.

Ce mode de défaillance est encore plus visible pour 7 et 8 μm de débattement, amplitudes pour lesquelles le revêtement se détache, mettant rapidement à nu le substrat.

Observation des traces de fretting pour les essais à 100°C :

L'observation des traces pour le couple Sn/Sn à 100°C est présentée en figure 4.28. Pour ce couple, le débattement de transition se situe aux alentours de 7 μm . La transition est plus élevée qu'à l'ambiante (5 μm), preuve que l'étain présente de meilleures propriétés de contact à 100°C. Ceci est visible car les traces observées à 100°C sont de dimensions nettement supérieures que les traces de fretting à 20°C : elles s'étendent de 250 μm de largeur environ à l'ambiante à plus de 300 μm à 100°C. On peut donc en conclure que l'étain s'adoucit en température. Cet adoucissement a pour conséquence une aire de contact plus étendue et le passage du courant est ainsi facilité. L'observation des traces indique une très large oxydation, qui semble être néanmoins peu limitante pour le courant car la résistance de contact n'augmente pas de manière significative avant 7 μm de débattement en moyenne. Ceci signifie que les débris oxydés produits sont comme « incrustés » dans le revêtement d'étain adouci, ce qui permet de conserver des chemins conducteurs de part et d'autre des débris pour établir le contact. Au-delà du débattement de transition (c'est-à-dire pour 8 μm), l'usure est plus importante et le substrat est mis à nu. C'est à ce moment que la durée de vie du contact devient limitée, preuve que le mécanisme de défaillance provient davantage de la production d'oxyde de cuivre que de celle d'oxyde d'étain.

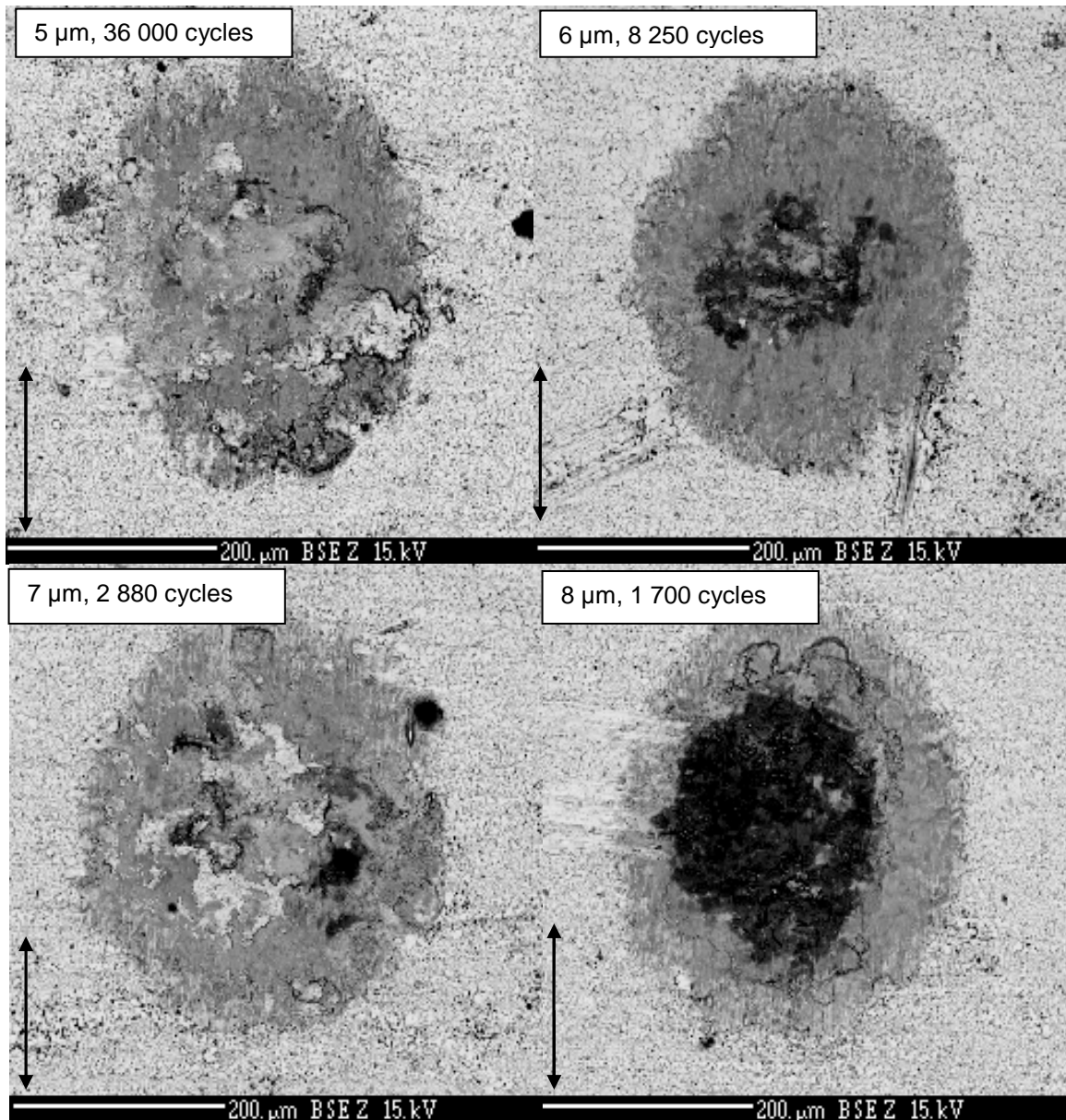


Figure 4.28 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/Sn à 100°C pour divers débattements. On observe qu'à cette température, les dimensions des traces de fretting sont globalement plus larges qu'à 100°C

Les traces de fretting-corrosion du couple mixte Sn/IM à 100°C sont présentées en figure 4.29. Pour ce couple la transition se situe pour un débattement de 4 μm. A ce débattement, on observe une forte oxydation du côté de l'étain, et une très faible usure du côté de l'intermétallique (figures de gauche en 4.29). On remarque également que la trace est beaucoup plus étendue du côté de l'étain et de dimension réduite du côté de l'intermétallique : ceci est en accord avec les duretés relatives pour les deux types de revêtements évalués en §4.3.1.2. Lorsque ce débattement critique est passé, le mécanisme n'est plus le même : les résultats présentés en colonne de droite de la figure 4.29 indiquent qu'à 5 μm de débattement, l'amplitude est suffisante pour provoquer la fragilisation de l'intermétallique. Pour des amplitudes élevées, on a ainsi un mode de défaillance basé

encore une fois sur un décollement du revêtement intermétallique, provoquant la mise à nu du substrat, et ce, même en présence d'un revêtement d'étain pur sur l'autre partie du contact dont la dureté est faible.

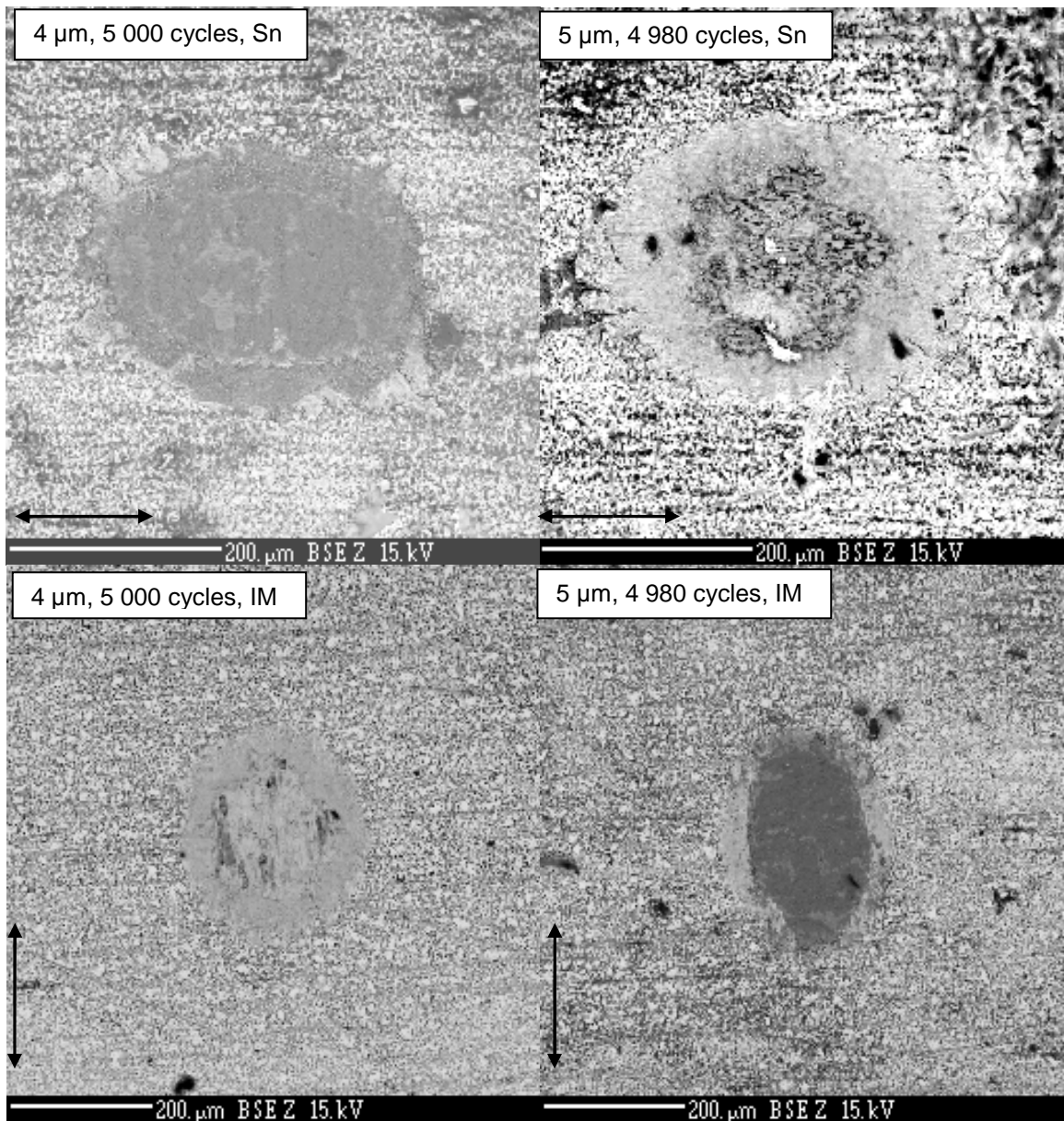


Figure 4.29 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/IM à 100°C pour 4 et 5 μm de débattement, avec observation côté Sn (en haut) et côté IM (en bas)

Les observations MEB des traces de fretting du couple IM/IM à 100°C sont présentées en figure 4.30. Dans ces conditions le débattement de transition se situe à 3,5 μm. Un débattement minime suffit donc à atteindre les conditions de glissement total et donc une dégradation des propriétés électriques. Une observation à 3 μm indique la présence d'une zone centrale adhésive : le débattement est donc insuffisant pour provoquer la mise en mouvement réciproque de la partie centrale de l'aire de contact : le contact électrique est ainsi maintenu, et la durée de vie est considérée comme infinie. Pour une amplitude de 6

μm , on remarque la présence de nombreux débris issus de la fragilisation et du décollement de l'intermétallique. La résistance de contact augmente très rapidement même si le substrat cuivreux n'est pas mis à nu. On assiste donc à une défaillance par multiplication du nombre de points de contact, le courant devant passer par diverses interfaces, d'un débris à l'autre, au niveau de l'aire de contact. Pour les deux débattements plus élevés, le frottement est sévère et le nombre de cycles en durée de vie est très limité. On assiste notamment à une redéposition de débris intermétalliques au niveau du point de contact (pour l'image MEB en débattement $8\ \mu\text{m}$). Ce phénomène n'avait pas été relevé à l'ambiante. On peut donc faire l'hypothèse d'une force adhésive plus importante en température pour le contact IM/IM.

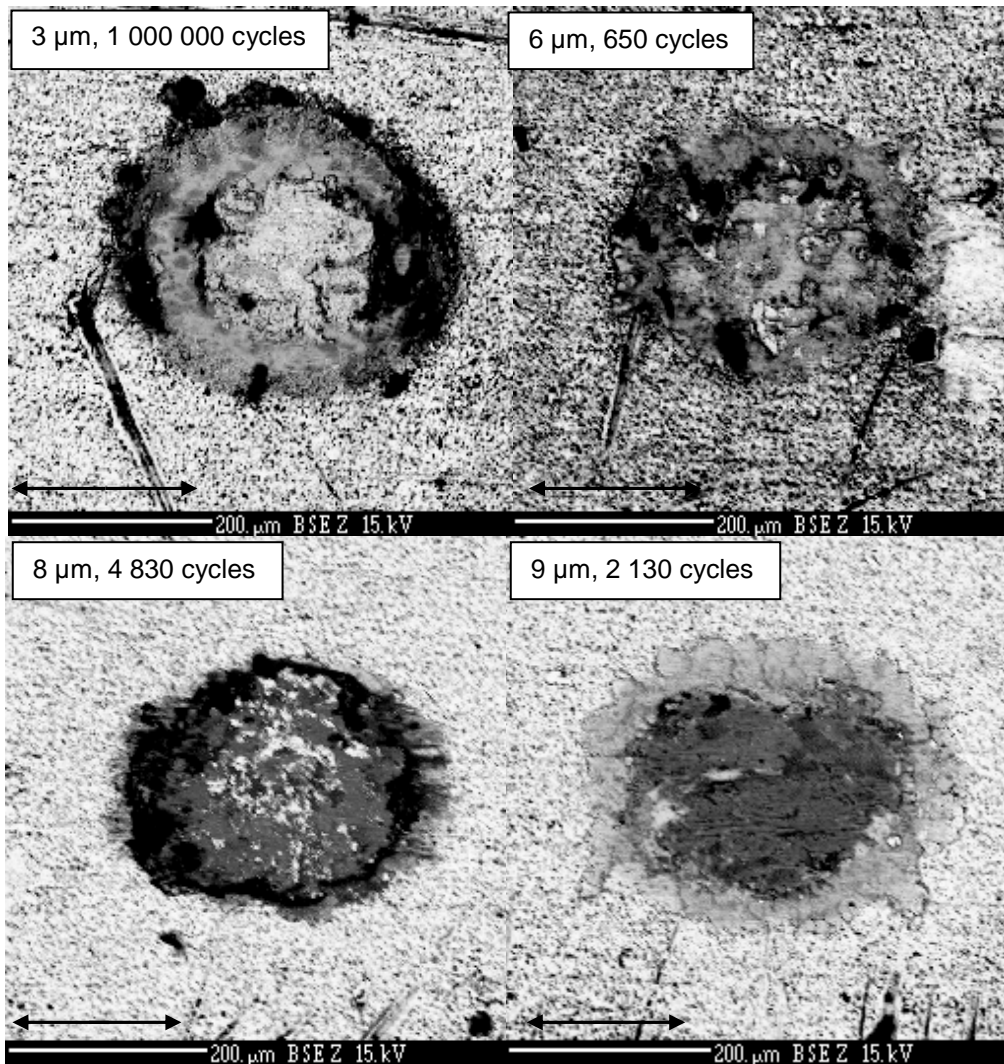


Figure 4.30 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple IM/IM à 100°C pour divers débattements

Cette hypothèse d'une adhésion importante est vérifiée en utilisant un profilomètre 3D (Voir figure 4.31) : sur de nombreux échantillons contenant de l'intermétallique, l'observation après l'essai indique la présence de matière provenant du barreau opposé. Le profilomètre enregistre une « altitude » au dessus du zéro pour la zone centrale observée, qui est donc la conséquence d'une force adhésive lors du frottement.

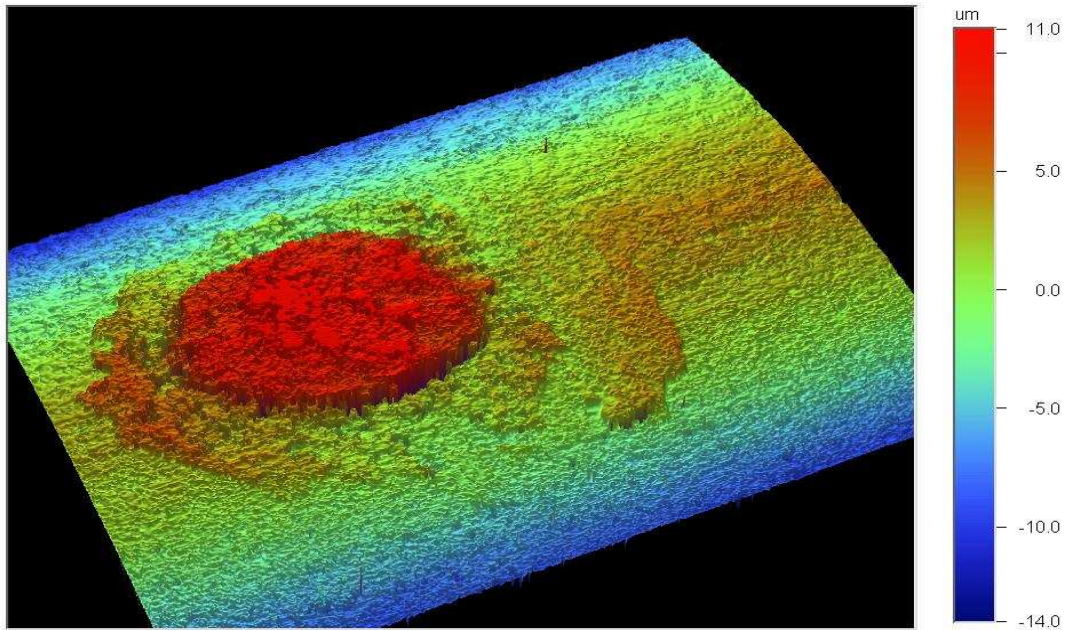


Figure 4.31 : Exemple de profilométrie 3D sur une trace de fretting d'un couple IM/IM, suite à un phénomène d'adhésion.

En résumé, les phénomènes mis en jeu à l'ambiante et à 100°C sont identiques, mais les propriétés des matériaux se modifient néanmoins à ces deux températures et changent la durée de vie en fretting-corrosion des barreaux testés. Pour l'étain, le phénomène d'usure est accéléré par la production de débris d'oxydes d'étain et la défaillance survient lorsque le substrat de cuivre est atteint. La température est un facteur limitant cette usure car l'étain, à cette température est adouci et l'aire de contact est augmentée. Pour le couple mixte intermétallique/étain, la défaillance survient par usure prématurée de l'étain par la partie intermétallique. Ce phénomène est concomitant à une fragilisation de l'intermétallique au niveau de son interface avec le substrat. Pour le couple IM/IM, c'est le même phénomène de fragilisation de l'intermétallique qui est observé. La température est un facteur aggravant dans ce cas car il semblerait que des phénomènes d'adhésion accélèrent le décollement du revêtement intermétallique.

On vient de voir que la température joue un rôle dans la durée de vie des contacts. Néanmoins, les résultats obtenus ici ne permettent pas une comparaison rigoureuse des couples dans la mesure où l'observation se fait à des nombres de cycles différents. Une série de tests interrompus est donc pratiquée afin de comparer les traces de fretting à nombre de cycles équivalents.

Comparaison des traces de fretting à nombre de cycles équivalents :

Des essais dits « interrompus » sont réalisés sur les couples Sn/Sn et IM/IM afin de mettre en regard les traces de fretting observées à iso-nombre de cycles et de comparer ainsi l'apparition des premiers signes de défaillance. Les conditions des tests sont les suivantes :

- Fréquence : 10Hz
- Humidité relative : 10%
- Température : l'ambiante et 100°C
- Amplitude de débattement : 3,5 et 6 μm

La comparaison des deux couples à l'ambiante pour 2000 cycles est présentée en figure 4.32 : à ce débattement, on se situe en régime de glissement partiel, que ce soit pour Sn/Sn ou pour IM/IM. On remarque la répartition de l'oxygène en cartographie : un enrichissement en oxygène est constaté sur la partie périphérique pour les deux échantillons. Celui-ci est plus marqué pour le couple Sn/Sn, et cette tendance est confirmée sur le profil correspondant : cette observation est en accord avec J. Wiley [4.11] qui cite la bonne résistance à la corrosion de l'intermétalliques Cu_6Sn_5 . L'oxydabilité plus importante de l'étain est donc confirmée. A nombre de cycles égal l'aire de contact plus importante de l'étain par rapport à celle de l'intermétallique est également confirmée.

En figure 4.33 sont représentées les mêmes conditions au bout de 15 000 cycles. On constate que l'étain conserve une oxydation périphérique, tandis que l'intermétallique s'oxyde sur toute l'aire de contact : ceci indique que l'on est proche de la transition entre glissement partiel et glissement total pour le couple constitué d'intermétalliques.

En figure 4.34, les résultats sont présentés pour 6 μm de débattement. Dès 2000 cycles on constate une usure telle qu'on atteint le substrat par endroits. On se situe dans des conditions où le débattement est supérieur au débattement de transition et où une dégradation des propriétés électriques est constatée pour les deux couples. On pourrait également penser que l'étain, présentant une dureté moins importante s'use plus vite : ce n'est pas le cas ici puisque l'usure est plus importante pour le couple IM/IM. Ceci atteste du décollement par fragilisation de la couche d'intermétalliques.

Cette tendance est confirmée après 15 000 cycles (Fig. 4.35) : On constate une usure progressive de l'étain oxydé pour le couple Sn/Sn, alors que pour le couple IM/IM, l'image en électrons rétrodiffusés montre la présence de nombreux débris oxydés éjectés hors de la trace de fretting. De ce fait, il n'y a plus de débris au niveau du point de contact et le mouvement réciproque s'établit directement sur une aire de contact pour laquelle le cuivre est mis à nu et s'oxyde librement. Au final, malgré sa grande dureté, l'intermétallique est usé beaucoup plus rapidement que l'étain pur.

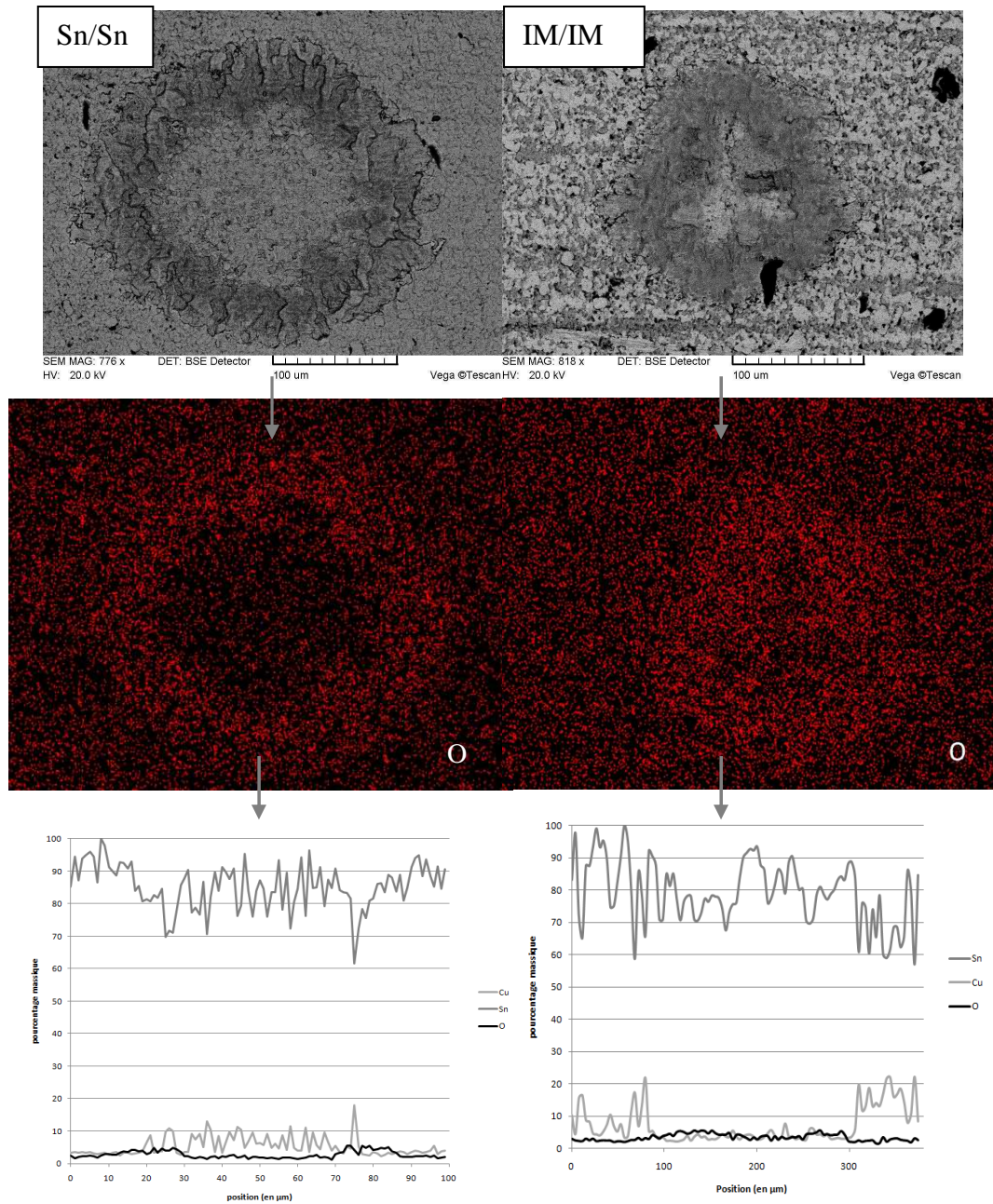


Figure 4.32 : Comparaison des traces pour le test interrompu : $T = \text{ambiante}$, $HR = 10\%$, $F = 10\text{Hz}$, $\delta = 3,5 \mu\text{m}$, 2000 cycles. A gauche, résultats pour le couple Sn/Sn et à droite le couple IM/IM. Les résultats sont donnés en image MEB en électrons secondaires, puis en cartographie d'oxygène, puis en analyse élémentaire le long de la trace de fretting

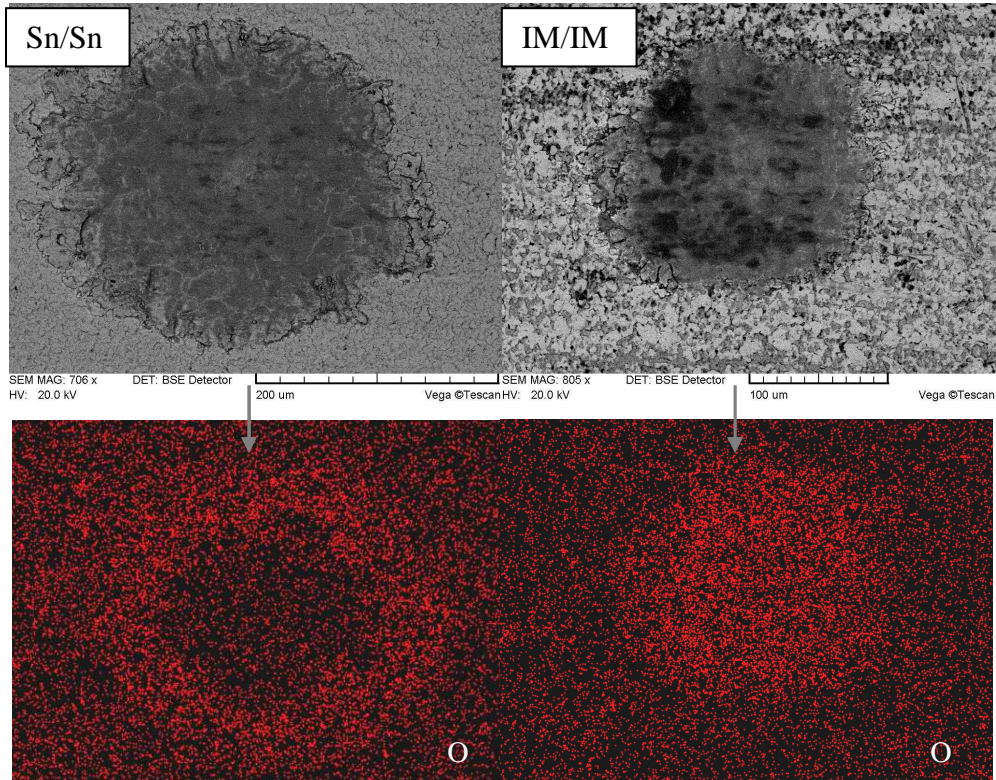


Figure 4.33 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= ambiante, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=3,5 \mu\text{m}$, 15 000 cycles. A gauche, image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM

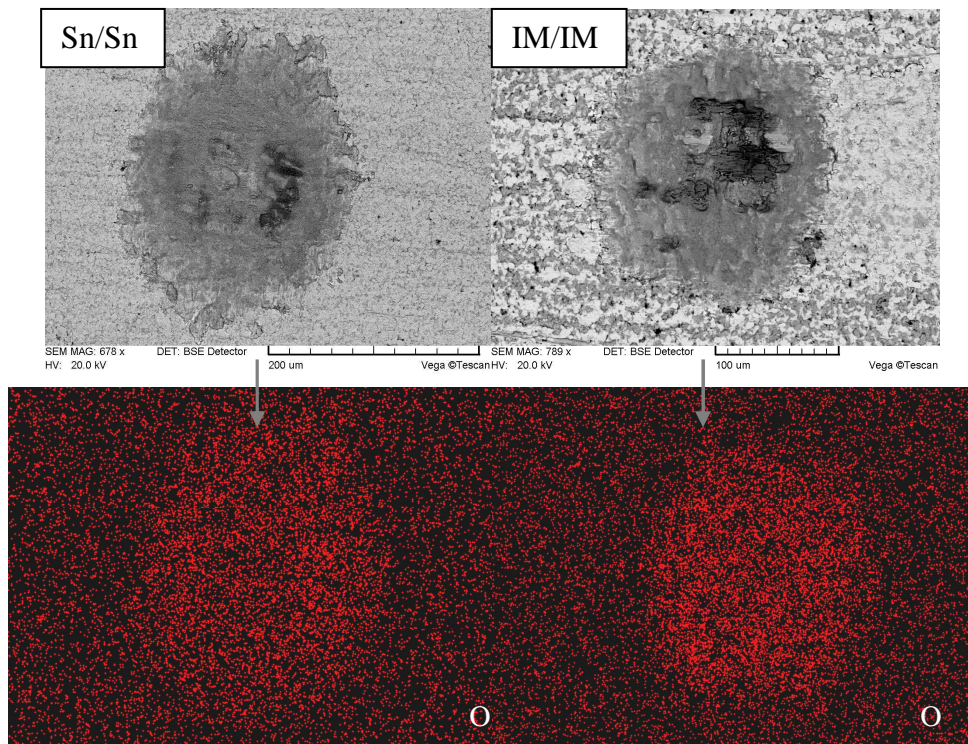


Figure 4.34 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= ambiante, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=6 \mu\text{m}$, 2 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM

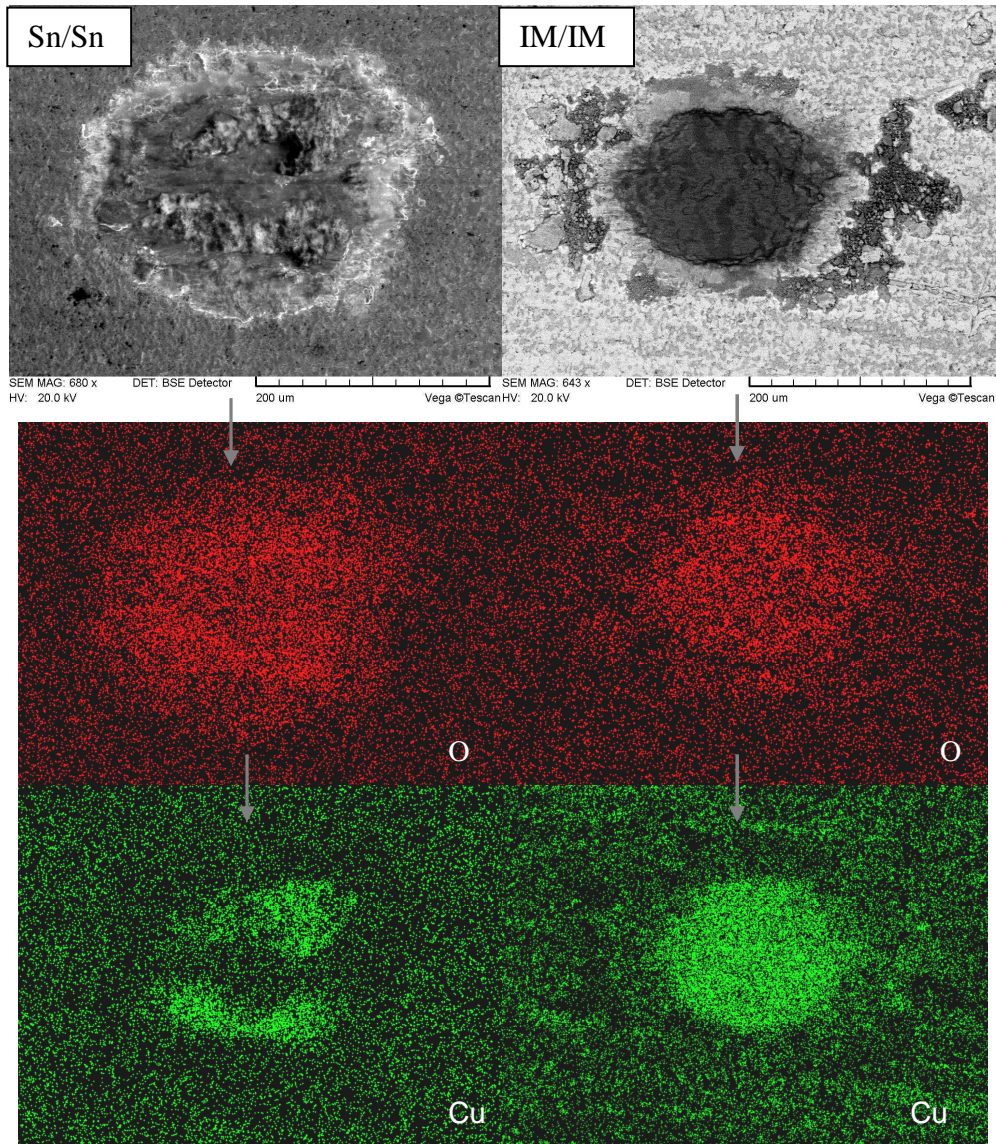


Figure 4.35 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= ambiante, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=6 \mu\text{m}$, 15 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène et du cuivre pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM. Le substrat de cuivre est atteint pour les deux couples dans ces conditions

Les résultats sont ensuite présentés pour les essais réalisés à 100°C. Pour un débattement de $6 \mu\text{m}$ et un nombre de cycles limité (2 000 cycles), on constate en figure 4.36 que le débattement est suffisamment sévère pour générer de l'oxydation sur toute la surface de contact dans les deux cas : pourtant le débattement de transition a été établi à $7 \mu\text{m}$ pour l'étain. Ceci signifie que malgré un glissement total entre les deux barreaux, les conditions sont peu sévères et l'adoucissement de l'étain permet néanmoins un maintien de la résistance de contact à un niveau stable lorsque le nombre de cycles est limité (2000 dans ce cas). En revanche, concernant le couple IM/IM, l'usure est déjà sévère et le cuivre est atteint.

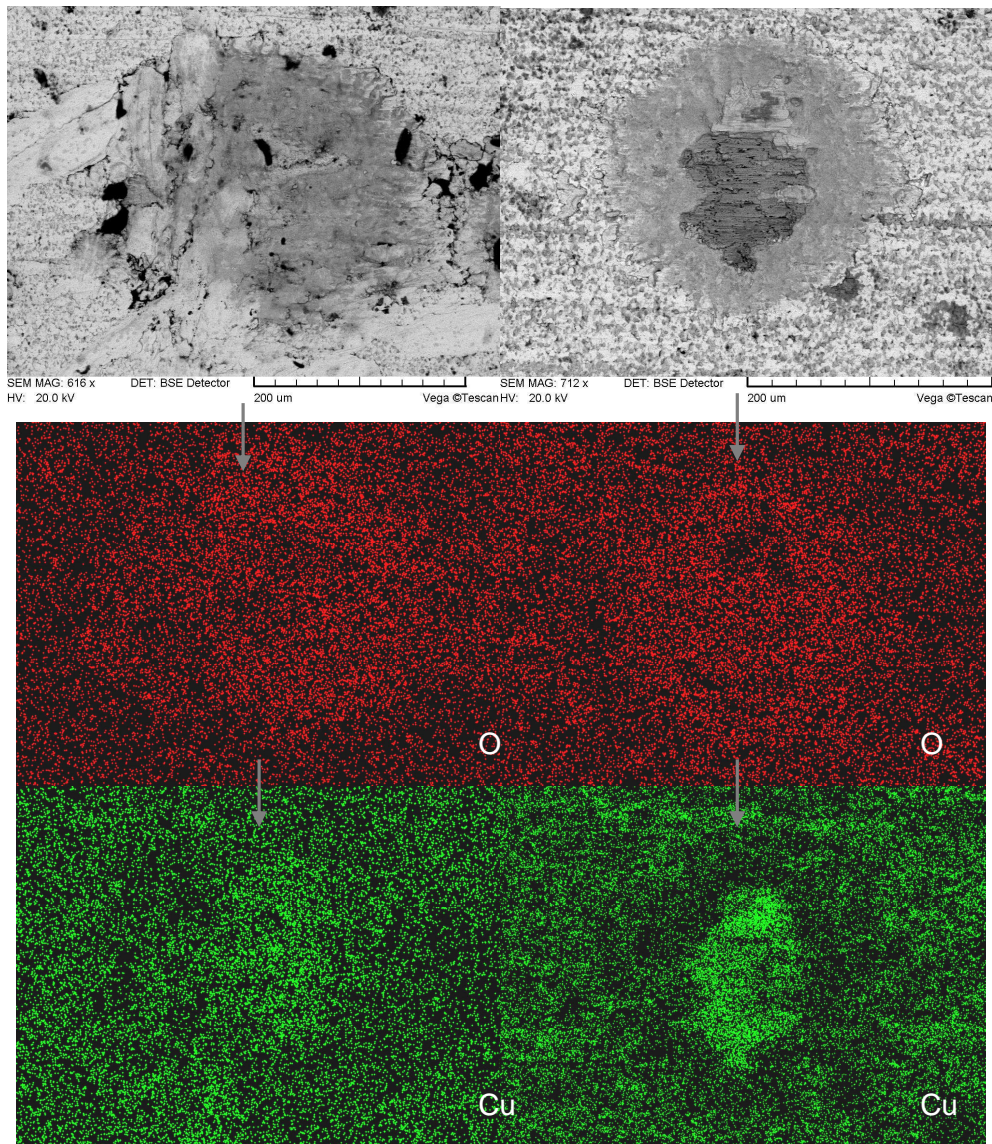


Figure 4.36 : Comparaison des traces pour le test interrompu : $T= 100^{\circ}\text{C}$, $HR = 10\%$, $F=10\text{Hz}$, $\delta=6\ \mu\text{m}$, 2 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène et du cuivre pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM

Lorsque le nombre de cycles est plus important (15 000, figure 4.37), le substrat de cuivre est atteint dans les deux cas, sur une surface très importante. On remarque néanmoins que dans le cas de l'étain, la trace de fretting est provoquée par une usure progressive du revêtement du fait des débris oxydés d'étain agissant à la manière d'une poudre abrasive alors que dans le cas de l'intermétallique, cette usure n'a rien de progressive : les bords de la trace de fretting sont très nets et témoignent d'une rupture fragile entre l'intermétallique et le substrat cuivreux. Ainsi la défaillance est finalement due à l'usure complète du revêtement, mais les étapes de la dégradation sont différentes selon la nature du revêtement.

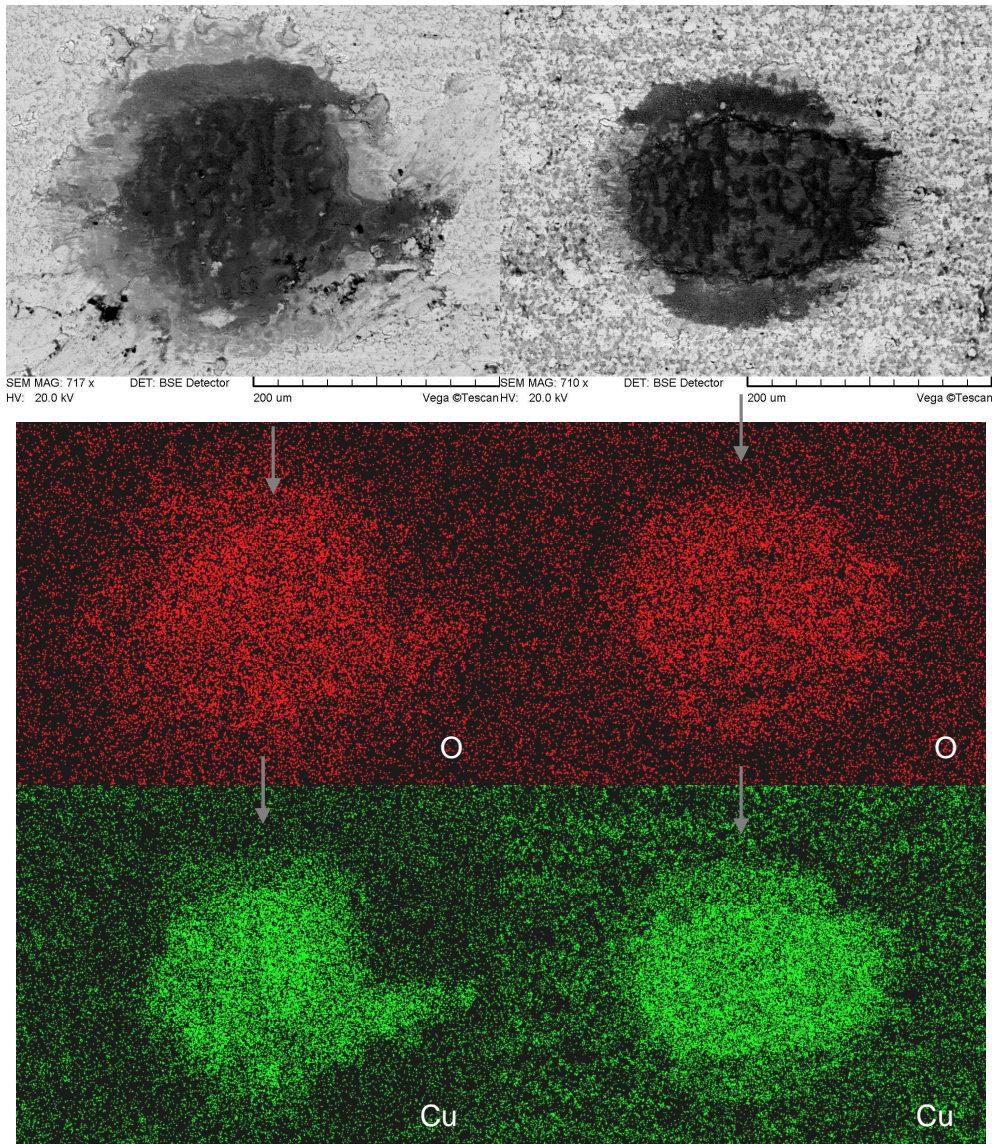


Figure 4.37 : Comparaison des traces pour le test interrompu : $T= 100^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 10\%$, $F=10\text{Hz}$, $\delta=6\ \mu\text{m}$, 15 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène et du cuivre pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM

4.2.2.6- Représentation des mécanismes de défaillance

Dans le paragraphe précédent, l'enchaînement des mécanismes conduisant à la défaillance des contacts électriques en régime dynamique a été mis en évidence. Une représentation schématique de la dégradation progressive des contacts de type Sn/Sn est proposée en figure 4.38 : sur cette figure, l'usure progressive de l'étain, couplée à la production de débris oxydés, fait augmenter progressivement la résistance de contact jusqu'à usure complète. Le substrat de cuivre est ensuite atteint et son oxydation forme une barrière isolante provoquant l'augmentation définitive de la résistance. A 100°C , le mécanisme est le même mais la surface de contact est plus importante du fait de

l'adoucissement de l'étain à cette température. Cet adoucissement contrebalance l'oxydation excessive et au final, la durée de vie est augmentée par rapport à l'ambiante, de même que le débattement de transition.

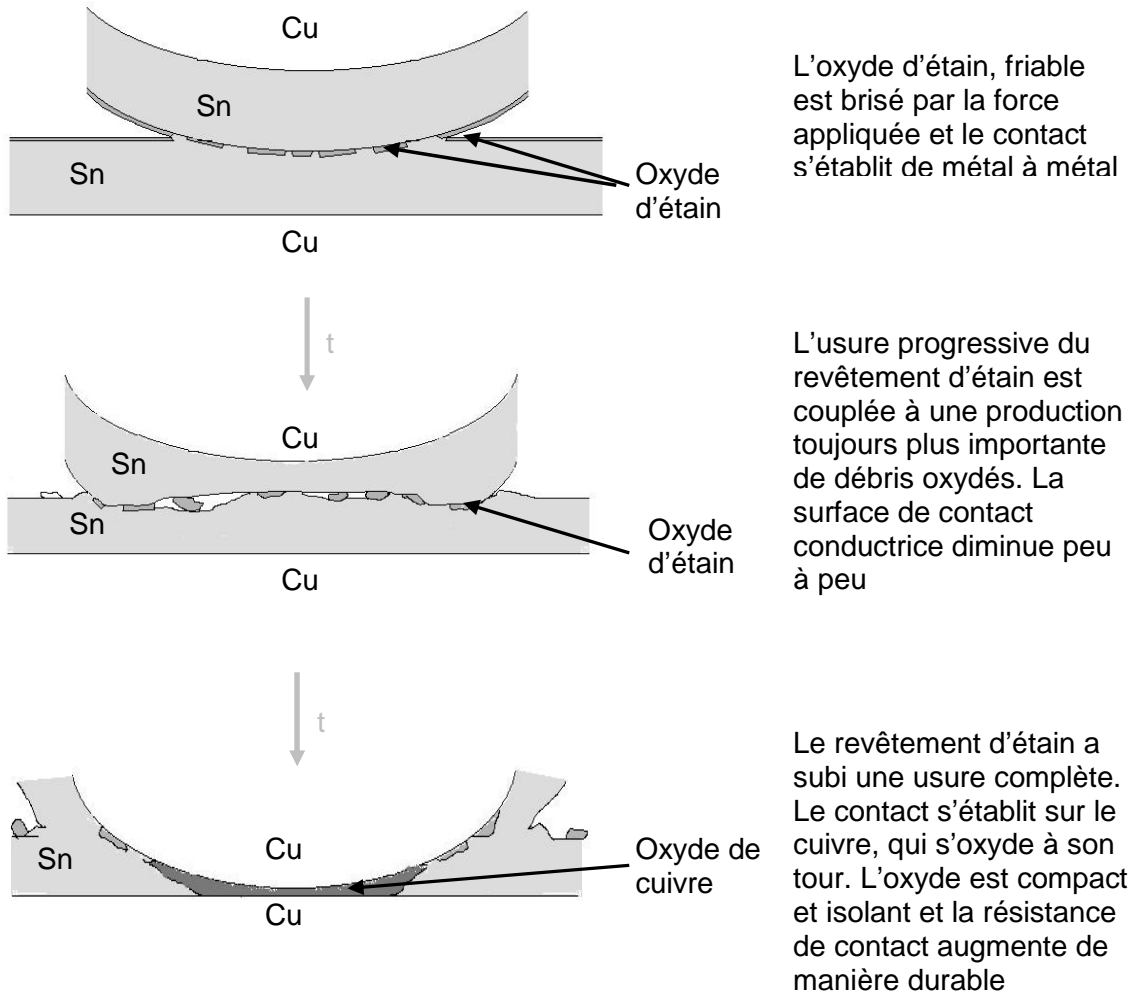


Figure 4.38 : Mécanisme de dégradation des contacts Sn/Sn au fil des cycles de fretting-corrosion.

Le mécanisme de dégradation du couple Sn/IM est présenté en figure 4.39. Pour ce couple, la résistance de contact initiale est très faible en raison de l'excellente pénétration de l'intermétallique dans l'étain. En revanche, dès les premiers cycles en régime de fretting-corrosion, l'intermétallique use très vite l'étain. Ce mécanisme est logique compte tenu des différences de dureté des deux revêtements. On pourrait penser que dès lors on atteint très

vite le substrat sous le revêtement d'étain. En réalité, dans le même temps, on assiste à une fragilisation de l'intermétallique à l'interface avec le cuivre, entraînant une production de débris et la mise à nu du substrat plus rapidement que du côté de l'étain. Au final, le substrat de cuivre est atteint en premier du côté de l'intermétallique.

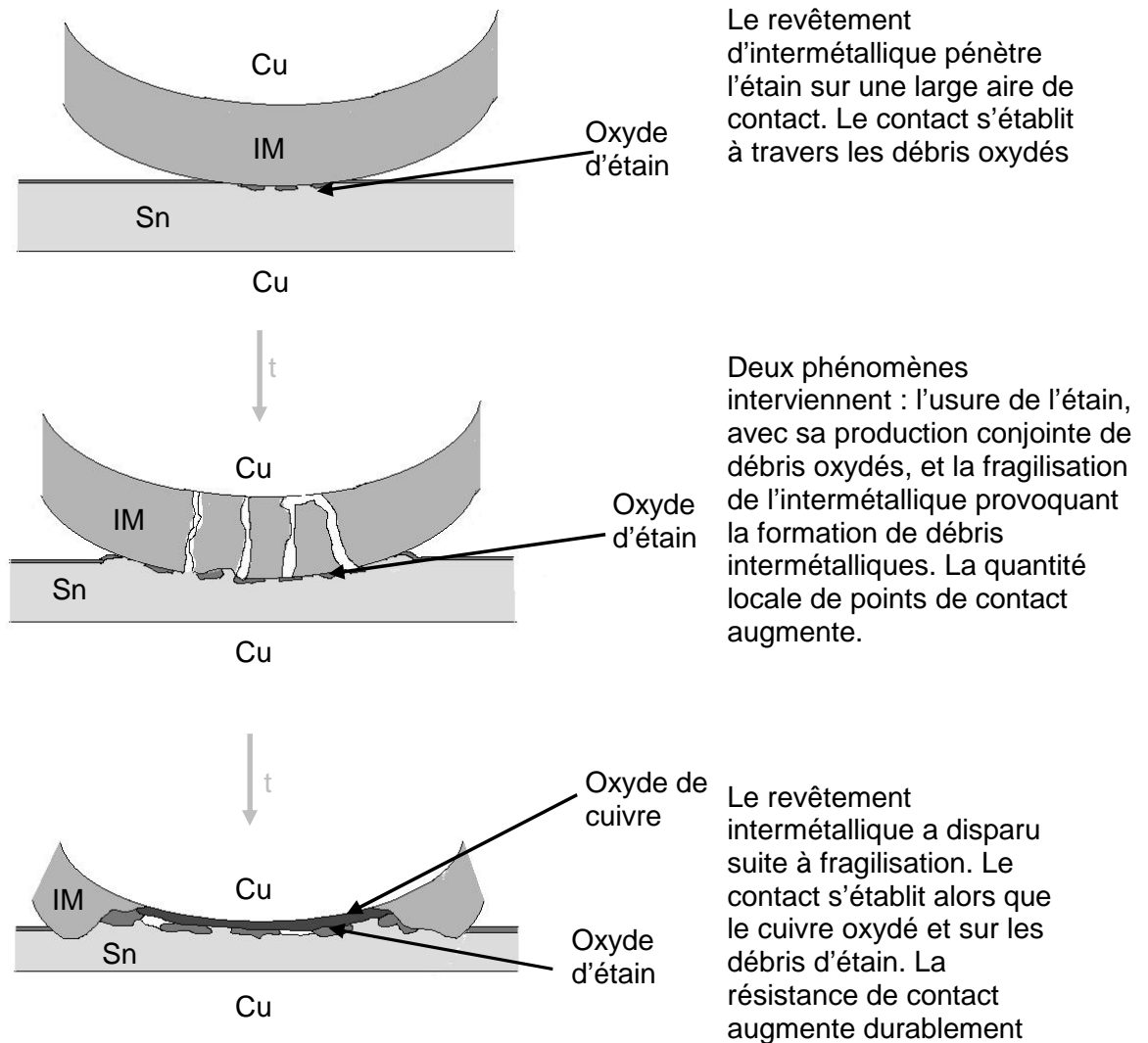


Figure 4.39 : Mécanisme de dégradation des contacts Sn/IM au fil des cycles de fretting-corrosion.

Le mécanisme de dégradation du couple IM/IM est présenté en figure 4.40. Pour ce couple, la dégradation intervient du fait de la fragilisation de l'intermétallique à son interface avec le substrat cuivreux. La fragilisation s'effectue pour les deux barreaux, engendrant la production de morceaux d'intermétalliques, qui restent dans un premier temps sous le point de contact. Le coefficient de frottement chute, et la résistance de contact augmente progressivement. Les débris sont ensuite progressivement éjectés hors de la trace de fretting. Le contact s'établit alors directement sur le substrat de cuivre, qui s'oxyde facilement

et qui finit par former une barrière isolante, impliquant une augmentation durable et définitive de la résistance de contact.

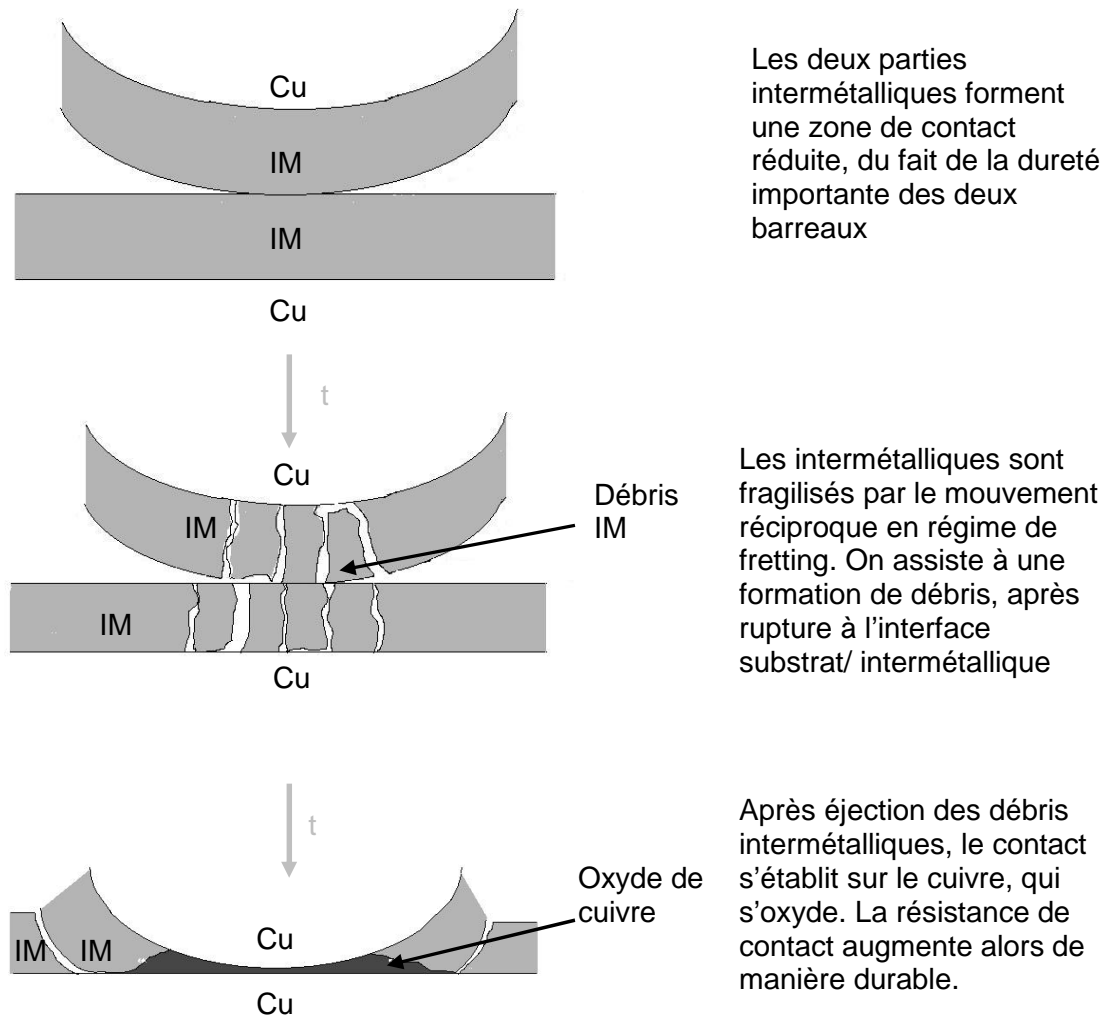


Figure 4.40 : Mécanisme de dégradation des contacts IM/IM au fil des cycles de fretting-corrosion.

4.2.3 – Comparaison des résultats avec la littérature existante

Littérature sur l'effet Joule

Les études concernant l'effet Joule sur les contacts électriques sont assez peu nombreuses. On trouve néanmoins quelques travaux, mais qui ne dissocient pas le comportement à l'effet Joule du comportement en fretting-corrosion. En d'autres termes, ces auteurs mesurent l'élévation de température au point de contact au fil des cycles de fretting.

L'explication de l'élévation de température réside en une constriction chaque fois plus grande des lignes de courant : en effet, l'oxydation de l'étain a pour effet une réduction notable de l'aire de contact conductrice. La conséquence est une élévation importante de la résistance de contact. Les pertes ohmiques se traduisent par une augmentation de la température, par effet Joule. J. Swingler [4.12] développe dans son étude l'influence du courant sur le comportement au fretting : le matériau testé est un étain plomb avec une sous-couche nickel. Le courant varie de 0,05 à 2A. Swingler constate que deux mécanismes sont en compétition :

- Le courant augmente la température et donc la cinétique d'oxydation du revêtement
- Le courant augmente la facilité à percoler électriquement à travers la couche d'oxyde.

Au final, la performance est améliorée pour le contact utilisé avec un courant plus élevé : le mécanisme prédominant est donc l'amélioration de la percolation électrique lorsque le courant (et donc la température) est élevé. Cette observation va de pair avec l'observation de meilleures performances lorsque l'étain se situe à 100°C par rapport à l'ambiante.

Dans une autre étude, E. Carvou et col. [4.13] réalisent un suivi de l'effet Joule au cours des cycles de fretting. La comparaison de l'échauffement avec et sans vibration est présentée en figure 4.41.

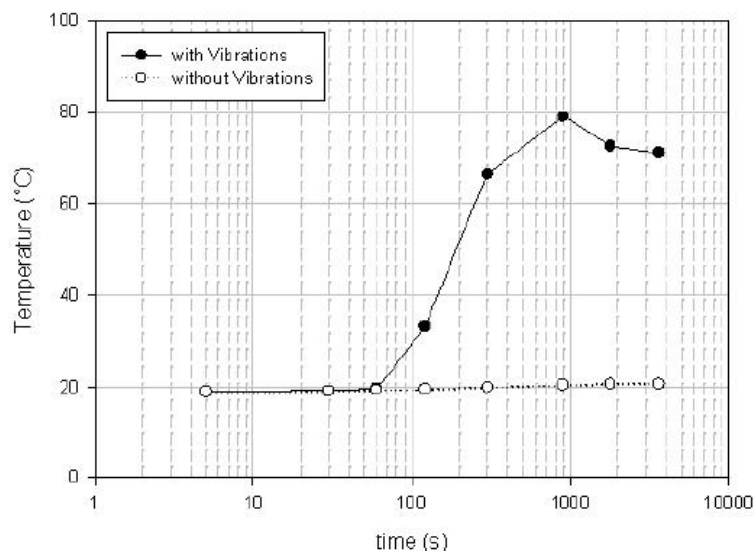


Figure 4.41 : Influence des cycles de fretting sur l'élévation de la température au point de contact, selon Carvou et col. [4.13]

On remarque que la température augmente très peu en régime statique (trait pointillé) : cette observation est en accord avec les tests d'échauffement par effet Joule réalisés dans cette thèse, pour lesquels on a pu voir que l'échauffement arrivait à un régime stationnaire au bout de 5 mn de maintien d'un courant continu. L'augmentation est présentée en trait plein : l'augmentation est significative après seulement une centaine de secondes, pour un essai à 100 Hz, 10A et un débattement de 50 μm . L'élévation de température par rapport à la température de début d'essai est de 60°C, bien au dessus des valeurs obtenues en régime statique dans cette thèse. En effet, sous 10A, l'élévation de température se situe aux alentours de 4 °C pour nos trois couples testés. Il ne faut donc pas sous estimer la contribution de l'effet Joule non pas liée à la nature du revêtement mais

plutôt liée à l'oxydation de celui-ci. Néanmoins, il faut aussi remarquer qu'une température de 80°C au point de contact permet un fonctionnement avec un étain adouci, ce qui améliore le contact électrique. L'adoucissement de l'étain a été démontré par Park et col. [4.14] à partir de 85°C et par Maul et col. [4.15] aux alentours de 100°C. On peut donc penser qu'à 80°C, l'étain se trouve déjà dans un état adouci, ce qui est plausible car il semble qu'après avoir atteint cette température, l'échauffement diminue à nouveau : il semblerait que cet adoucissement favoriserait un meilleur contact électrique et permettrait par la suite un effet Joule moins prononcé (voir Fig. 4.41).

Cette hypothèse va de pair avec l'étude de A. Lee et col. [4.16] dans laquelle est mis en évidence un meilleur comportement en fretting de barreaux étamés lorsque le courant appliqué est plus élevé.

Littérature sur les propriétés mécaniques des intermétalliques

Dans tous les cas, l'effet Joule est le fait de la dégradation des contacts par oxydation, et une température élevée est obtenue lorsque le contact présente déjà des défauts électriques. L'effet Joule généré par la constriction des lignes de courant lors de l'oxydation ne permet donc pas une conversion rapide du revêtement en intermétalliques. Dans cette thèse, le traitement thermique ayant généré 100% d'intermétallique a permis d'obtenir en épaisseurs égales Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn . Des tests de microdureté sous 5g ont permis d'obtenir une valeur de dureté surfacique de 240HV pour le revêtement converti, contre 38 HV pour l'étain seul. T. Ito et col. [4.17] ont utilisé la nanoindentation pour mesurer eux aussi la dureté des différentes phases intermétalliques : ils obtiennent une dureté de 591 HV pour Cu_6Sn_5 , contre 52 HV pour l'étain libre (Fig. 4.42). Leurs valeurs sont donc plus élevées que dans cette thèse, mais leur méthode permet une définition plus précise de la dureté, car elle se situe à l'échelle nanométrique. On peut penser que dans les présents travaux, l'indenteur pénètre à la fois les deux couches intermétalliques, mais également une partie du substrat.

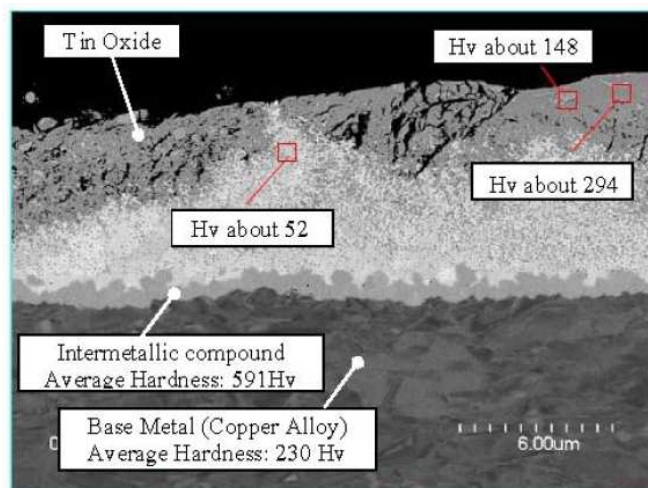


Figure 4.42 : Duretés obtenues par nanoindentation dans les différentes couches d'un système Sn/intermétallique/Cu, selon T. Ito et col. [4.17]

La dureté des intermétalliques se situe donc dans un rapport 10 fois par rapport à la dureté de l'étain seul, ce qui explique donc des propriétés tribologiques très différentes obtenues dans ces travaux de thèse suivant l'état (Sn ou IM).

De même, R.D. Malucci [4.18] indique que le cuivre est environ 10 fois plus dur que l'étain. On comprend donc aisément qu'il est plus difficile de percoler à travers l'oxyde cuivreux (c'est-à-dire trouver un chemin électriquement conducteur parmi les débris) pour assurer un contact électrique et que dès qu'on atteint physiquement le cuivre au cours des cycles de fretting, la résistance de contact augmente définitivement.

Littérature sur les mécanismes de défaillance

D'un point de vue des mécanismes de dégradation des contacts, R. D. Malucci [4.18] avance une explication à l'augmentation de la résistance : pour lui, la résistance est maintenue stable tant que le contact métal/métal s'établit au travers des débris oxydés. L'augmentation de la résistance de contact serait due à une rupture de cette liaison métal/métal, assimilée à une soudure froide. Dans cette thèse, on a pu voir que l'augmentation définitive de la résistance de contact correspondait davantage au moment où l'usure du revêtement est totale et où le cuivre est atteint. Tant qu'il subsiste de l'étain, la résistance de contact se comporte de manière chaotique, mais peut revenir à un niveau très bas, suivant la réussite plus ou moins aléatoire de la propagation électrique.

Le comportement en fretting d'un revêtement constitué à 100% d'intermétallique a rarement été abordé dans les publications. En revanche, on trouve des travaux dans lesquels une couche native d'intermétallique est présente sous l'étain (cas des travaux de C.B. Shao [4.19], de M. Braunovic [4.20], de A. Nakamura et col. [4.21], T. Ito [4.17] ou encore de R.D. Malucci [4.18]). On trouve également des travaux dans lesquels sont comparés l'étain électrolytique et l'étain déposé au trempé (cas de Y.W. Park [4.22]). L'étain déposé au trempé présente une forte épaisseur d'intermétallique natif du fait de sa température de dépôt. Tous ces travaux permettent donc de mettre en évidence le rôle des intermétalliques dans le comportement des contacts au fretting-corrosion.

Selon Shao et col. [4.19], l'augmentation de la résistance de contact en présence d'intermétalliques n'est pas due à la grande résistivité des intermétalliques. En revanche, il semblerait que les propriétés tribologiques et la fragilité des intermétalliques soient la cause de la dégradation progressive des propriétés électriques (car l'utilisation d'un lubrifiant donne de très bons résultats). S. Hannel et col. [4.2] ont également mis en évidence cette fragilité. Ces conclusions se rapprochent de celles de cette thèse pour laquelle il a été démontré une fragilisation des intermétalliques, entraînant la mise à nu prématurée du substrat. T. Ito et col. [4.17] indiquent l'effet positif de la présence des intermétalliques sur la stabilisation de la résistance de contact une fois l'étain complètement usé : du fait de leur dureté, les intermétalliques permettraient l'éjection des débris oxydés hors de la trace de fretting. Selon R.D. Malucci [4.18], l'effet serait plutôt inverse, les débris oxydés ne pourraient pas pénétrer l'intermétallique, trop dur, ce qui entraînerait une perte du contact mécanique, et donc électrique. Ce phénomène n'a pu être mis en évidence dans la présente thèse car seuls des revêtements 100% intermétalliques ont été utilisés pour les tests de fretting-corrosion. L'aspect fragile a déjà été montré par M. Braunovic [4.20], qui a pu montrer la présence de fissures dans les intermétalliques et à leur interface avec le substrat de cuivre. De même, A. Nakamura et col. [4.21] insistent sur le mauvais comportement à l'usure des intermétalliques cuivre/étain, mais sans en préciser la cause réelle : néanmoins, on peut

également penser que ces conclusions se font suite à une fragilisation et un décollement des intermétalliques par rapport au substrat cuivreux. Ce mauvais comportement tribologique est souligné par M. Antler et col. [4.23], qui indiquent qu'un transfert de matière peut se faire du matériau mou vers le plus dur. C'est précisément ce qui a été mis en évidence dans cette thèse pour le couple Sn/IM. En revanche, nul autre n'a pu mettre en évidence l'aggravation de ce phénomène en température, alors que cette aggravation a été formellement identifiée dans cette thèse.

Y.W. Park et col. [4.22] ont comparé le comportement d'un étain au trempé et d'un étain électrolytique en fretting-corrosion. Leurs conclusions sont que le substrat est atteint moins rapidement dans le cas d'un étain électrolytique. L'étain au trempé, qui comprend une épaisseur non négligeable d'intermétalliques se dégrade donc plus vite que l'électrolytique. Ceci va dans le sens de l'aspect fragile mis en évidence dans cette thèse. D'ailleurs Park et col. précisent que la défaillance de l'étain au trempé est une défaillance de type « mécanique ».

Résumé du chapitre 4 :

Le comportement des contacts en régime dynamique a été étudié dans ce chapitre. Trois couples de barreaux croisés ont été testés : un couple de cuivre étamé, un couple d'étain vieilli (intermétalliques) et un couple mixte. Sous sollicitation électrique, l'effet joule augmente lorsque la force de contact diminue, entre 100 et 800g. La nature du matériau joue également un rôle. Le couple mixte présente une meilleure surface de contact, du fait de la bonne pénétration de l'intermétallique dans l'étain libre. Des tests de fretting-corrosion ont été pratiqués afin de différencier les trois couples de matériau. La transition entre glissement partiel (pour laquelle la durée de vie du contact est infinie) et glissement total (pour laquelle la durée de vie est limitée) est différente pour chaque couple de matériaux, et la dispersion des résultats est grande pour le couple Sn/Sn. Les résultats en température (à 100°C) permettent une transition plus élevée pour le couple Sn/Sn par rapport à l'ambiante car l'étain s'adoucit en température. Le comportement est inverse pour les deux autres couples : le débattement de transition est moins élevé à 100°C. Des tests en durée de vie sont ensuite pratiqués. La durée de vie est estimée sur la base d'une élévation de 4 mΩ de la résistance de contact. Une représentation de la durée de vie en fonction du débattement (variant entre 5 et 9 μm) permet de classer les différents couples, à l'ambiante et à 100°C. On constate que le couple Sn/Sn possède une durée de vie similaire à 20 et 100°C, car l'oxydation excessive de l'étain à 100°C est compensée par l'adoucissement de l'étain. Pour les deux autres couples, la durée de vie est réduite en température. L'observation des traces de fretting permet une détermination du mécanisme de défaillance pour chaque couple. Le couple Sn/Sn se dégrade par un phénomène d'usure et d'oxydation conjointe provoquant un comportement chaotique de la résistance de contact. L'augmentation de la résistance est ensuite définitive lorsque le cuivre est atteint et s'oxyde. Le couple IM/IM se dégrade par une fragilisation de l'intermétallique à son interface avec le substrat. Des débris intermétalliques sont produits puis éjectés hors de la trace de fretting. En fin de vie, le contact s'établit sur le substrat. Pour le couple mixte, on assiste à une fragilisation du revêtement pour l'intermétallique et à un phénomène d'usure pour l'étain, mais le substrat de cuivre est atteint plus rapidement du côté de l'intermétallique, ce qui cause la défaillance de ce contact.

Summary of the 4th chapter:

The behavior of electrical contacts in a dynamic state was studied in this chapter. Three pairs of cross cylinders materials were tested: a pair of tinned copper, a pair where tin is aged (100% intermetallic compound), and a duplex couple. By powering, Joule effect increases when the contact force decreases, between 100 and 800g. The nature of the material also plays a role. The duplex couple has a better contact area, due to a good penetration of the intermetallic cylinder in the tin cylinder. Fretting-corrosion tests were carried out to differentiate the three material pairs. The transition between partial slip (for which the material has an infinite lifetime) and gross slip (for which the lifetime is limited) is different for each material, and results for the tin/tin couple show a large dispersion. Results at 100°C compared to ambient temperature show a transition amplitude much more higher because of softening of tin at this temperature. The behaviour is different for the two other couples: the transition amplitude is lower at 100°C. Lifetime tests are also done: lifetime is considered for an elevation of 4 mΩ of the contact resistance. A data representation of lifetime in function of the amplitude is done for each couple at 20 and 100°C. The tin/tin contact has a similar lifetime at 20 and 100°C, because excessive oxidation at 100°C is offset by the softening of tin. For the two other couples, lifetime is reduced in temperature.

The observation of the fretting scars allows a determination of the failure mechanism for each couple. The tin/tin pair failure is due to a duplex mechanism of oxidation and wear of the tin coating, causing a chaotic behavior of the contact resistance. The increase on the contact resistance becomes irreversible when the copper substrate is reached and oxidized. The IM/IM couple's failure is due to an embrittlement of the intermetallic compound at the interface with the copper substrate. Intermetallic debris are produced and then ejected out of the fretting scar. At the end of the lifetime, contact is made on the substrate. For the duplex pair, an embrittlement is shown for the intermetallic and a wear is shown for the tin, but the substrate is reached earlier for the intermetallic cylinder, causing the contact failure.

Bibliographie du chapitre 4 :

- [4.1] R.W. Blackler, M.E. Warwick, J.B. Long, *Preliminary studies of tin and tin rich coatings as electrical contact materials*, IEEE transactions on components, hybrids, and manufacturing technology vol CHMT 4 (1981)
- [4.2] S. Hannel, J.C. Abry, S. Fouvry, Ph. Kapsa, *Experimental relationship between the electrical performance and the fretting regime*, Proceedings of the 20th international conference on electrical contacts, ICEC 2000 (2000), p. 451-456
- [4.3] A. Kassman, T. Imrell, S. Hogmark, S. Jacobson, *Deteriorating mechanism of silver and tinplated copper connectors subjected to an oscillating movement*, proceedings of the 36th HOLM conference on electrical contacts, pp. 395-401 (1990)
- [4.4] C.H. Leung, A. Lee, *Thermal cycling induced wiping wear of connector contacts at 150°C*, IEEE transactions on components and packaging technology, vol. 22, n°1 (1999)
- [4.5] S. Fouvry, V. Fridrici, T. Liskiewicz, *Prediction of the coating durability under oscillating sliding contact : Introduction of a local energy density parameter*, World Tribology Congress III, (2005, Washington)
- [4.6] P. Jedrzejczyk, S. Fouvry, P. Chalandon, Quantitative description of the electrical contact endurance under fretting condition: comparison between tin and silver coatings, Proceedings of the 24th international conference on electrical contacts, pp. 272-277 (2008)
- [4.7] P. Jedrzejczyk, S Fouvry, P. Chalandon, A fast methodology to quantify electrical-contact behaviour under fretting loading conditions, Wear, n°267, pp 1731-1740 (2009)
- [4.8] Y.W. Park, T.S.N. Sankara Narayanan, K.Y. Lee, *Fretting-corrosion of tin-plated contacts*, Tribology international, Vol 41, (2007), p. 616-628
- [4.9] N. E. Dowlings, *Mechanical behavior of materials*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1993)
- [4.10] C. E. Stromeyer, *The Determination of Fatigue Limits under Alternating Stress Conditions*, Proceedings of the Royal Society London A90, pp. 411-425 (1914)
- [4.11] *Intermetallic compounds, principles and practice*, J. H. Westbrook, J. Wiley, (1995)
- [4.12] J. Swingler, *the automotive connector: the influence of powering and lubricating a fretting contact interface*, Proceedings of the institution of mechanical engineers, vol. 214, part D (2000)
- [4.13] E. Carvou, N. Ben Jemaa, *Time and level analysis of contact voltage intermittencies induced by fretting in power connector*, Proceedings of the 53th Holm Conference on electrical contacts, pp. 211-215 (2007)
- [4.14] Y. W. Park, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Y. Lee, *Effect of temperature on the fretting-corrosion of tin plated copper alloys contacts*, Wear, Vol 262, pp. 320-330 (2007)

- [4.15] C. Maul, J. W. McBride, J. Swingler, *Intermittency phenomena in electrical connectors*, IEEE transactions on components and packaging technologies, vol. 24, n°3, 370-377 (2001)
- [4.16] A. Lee, M. S. Mamrick, *Fretting-corrosion of tin-plated copper alloy*, IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology, vol. CHMT-10, n°1 pp. 63-67 (1987)
- [4.17] T. Ito, K. Takata, Y. Hattori, K. Iida, Y. Saitoh, *Microscopy study of fretting-corrosion of tin plated contacts*, Proceedings of the 53th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 216-221 (2007)
- [4.18] R. D. Malucci, *Possible mechanism for observed dynamic resistance*, IEEE transactions on components and packaging technologies, pp. 408-415 (2001)
- [4.19] C. B. Shao, J. G. Zhang, *Electric contact behavior of Cu-Sn intermetallic compound formed in tin platings*, Proceedings of the 44th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 26-33 (1998)
- [4.20] M. Braunovic, *Effect of intermetallic phases on the performance of tin-plated copper connections and conductors*, Proceedings of the 49th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 124-131 (2003)
- [4.21] A. Nakamura, H. Nishiwaki, N. Itoh, M. Takahashi, *Contact characteristics of tin-plated copper alloys in high temperature environments*
- [4.22] Y.W. Park, G. N. K. Ramesh Babu, K. Y. Lee, *Fretting-corrosion characteristics of electrodeposited and hot dipped tin coating contacts*, Surface and coating technology, vol. 202 n°14, PP. 3164-3174 (2008)
- [4.23] M. Antler, N. R. Aukland, H. Hardee, A. Wher-Aukland, *Recovery of severely degraded tin-lead plated connector contacts due to fretting-corrosion*, IEEE transactions on components and packaging technology, vol. 22, n°1 pp.61-71 (1999)

CHAPITRE 5 : Discussion

Dans ce chapitre, une discussion autour des résultats est abordée pour chaque partie développée dans cette thèse : le vieillissement thermique est comparé au vieillissement en fonctionnement automobile, l'effet Joule est abordé d'un point de vue des contacts en régime vibratoire, et les résultats de fretting-corrosion sont comparés à des durées de vie réelles en fonctionnement. Des perspectives sont également données, d'une part pour permettre une comparaison directe des tests en laboratoire avec la dégradation des contacts automobile, et d'autre part pour tester d'autres types de matériaux, et proposer de nouvelles solutions innovantes en remplacement de l'étain.

5.1 – Résultats de vieillissement thermique

Les résultats de vieillissement thermique des couples substrat/revêtement utilisés en connectique automobile ont été détaillés au chapitre 3. Ces résultats indiquent la formation de deux phases intermétalliques, Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn à l'interface entre l'alliage cuivreux et l'étain. Dans le cas de l'utilisation d'une sous-couche de nickel, celle-ci ne constitue pas une barrière de diffusion idéale, mais elle la ralentit et modifie les produits de réaction, car on assiste à une formation d'intermétallique nickel/étain sous forme de Ni_3Sn_4 . La cinétique de croissance de Ni_3Sn_4 est moins rapide que celle des intermétalliques cuivre/étain, et c'est pour cette raison que par abus de langage, la sous-couche de nickel est souvent appelée « barrière de diffusion ».

Pour un couple cuivre/étain, la cinétique de diffusion peut différer selon le procédé d'électrodéposition de l'étain. L'étain mat comporte très peu d'impuretés et son taux de carbone ne dépasse pas les 0,01% en masse. Dans le cas de l'étain brillant, la teneur en carbone se situe aux alentours de 0,1%, soit dix fois plus, du fait du piégeage des impuretés organiques présentes dans le bain d'étamage. Ce produit organique a pour effet de générer des grains très fins et une faible rugosité de surface, d'où un aspect brillant. En terme de diffusion, on a pu montrer au chapitre 3 que le mécanisme diffusionnel entre 125 et 150°C était une diffusion « mixte », lente dans tout le volume, et rapide par les joints de grains. On a donc une morphologie très différente des grains intermétalliques formés selon qu'on soit en présence d'étain mat ou d'étain brillant. F. Ossart et col. [5.1] ont comparé le comportement en fretting-corrosion d'un étain mat et d'un étain brillant. Le coefficient de friction est plus élevé sur l'étain mat que sur l'étain brillant, comme indiqué en figure 5.1, que ce soit en présence ou non d'une sous-couche de nickel. En revanche, les bonnes propriétés tribologiques de l'étain brillant ne permettent pas un comportement électrique meilleur en fretting-corrosion, car la résistance de contact augmente plus rapidement avec ce type d'étain, comme indiqué en figure 5.2. La différence de comportement pourrait être attribuée à la présence de charges carbonées dans l'étain brillant qui pourraient agir à la manière d'un lubrifiant solide. En effet, compte tenu de la faible dureté de l'étain, il paraît peu probable que ces différences soient attribuables aux rugosités de surface relatives des deux types d'étain.

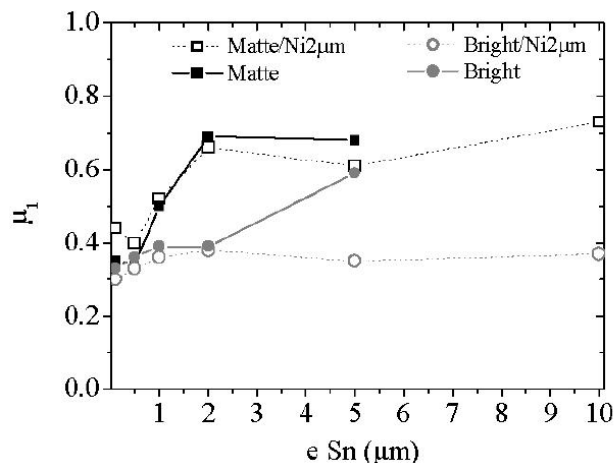


Figure 5.1 : Coefficient de frottement en fretting-corrosion en fonction de l'épaisseur de revêtement déposée, selon F. Ossart et col. [5.1] L'amplitude de déplacement est de 2 mm, la force normale 2,5N et les résultats sont donnés pour 50 cycles

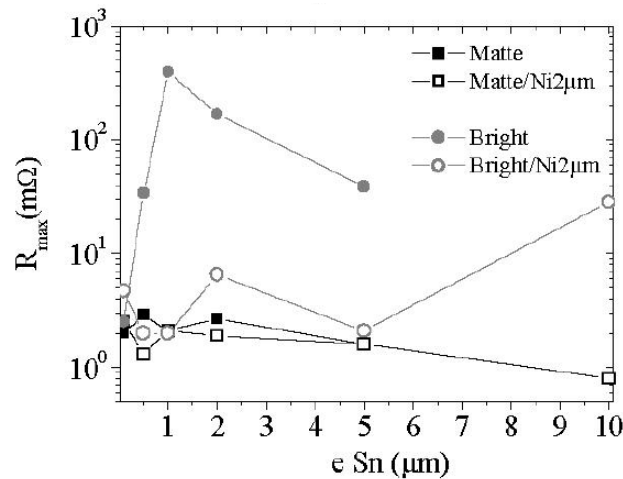


Figure 5.2 : Résistance de contact en fretting-corrosion en fonction de l'épaisseur de revêtement déposée, selon F. Ossart et col. L'amplitude de déplacement est de 2 mm, la force normale 2,5N et les résultats sont donnés pour 50 cycles [5.1].

Après traitement thermique, en présence d'étain brillant, une couche d'intermétallique d'épaisseur très homogène est formée. Lorsqu'un étain mat est utilisé, le nombre réduit de joints de grains concentre le flux de cuivre le long des joints de grain du revêtement et provoque une croissance démesurée à ces mêmes joints : l'intermétallique peut accéder à la surface externe après un traitement thermique très réduit, ou même uniquement par un stockage prolongé à température ambiante. Ce phénomène pourrait expliquer les résultats disparates (et donc la dispersion des résultats obtenus en débattement variable et en durée de vie pour ce couple) lors des essais de fretting-corrosion avec le couple Sn/Sn car les tests de fretting ont été réalisés plusieurs mois après la réalisation des revêtements sur les plaques de CuFe2P. En effet, un stockage à température ambiante peut provoquer la formation d'intermétalliques dont l'épaisseur peut considérablement varier.

Les cinétiques de croissance des intermétalliques et leur épaisseur, mesurée par traitement de l'image à 125 et 150°C, pour des durées allant de 0 à 1000h, ont été exposées en §3.6. Ces épaisseurs témoignent d'une conversion totale en intermétallique pour une durée d'environ 200h à 125°C, et pour une durée de l'ordre de 100h à 150°C. Or le cahier des charges Renault [5.2] préconise une endurance climatique de 240h pour ces deux classes de température. Au terme de cette endurance thermique, les connecteurs étamés se trouvent donc à l'état d'intermétallique. Ce cahier des charges prévoit donc un fonctionnement des connecteurs sans étain libre à l'extrême surface, donc dans la configuration dans laquelle certains de nos essais de fretting ont pu être effectués. La réalisation de tests de fretting-corrosion dans cette configuration paraît donc pertinente. Il faut en revanche noter que ces essais reflètent difficilement la réalité de la vie d'un contact électrique dans la mesure où dans le cas réel, le vieillissement thermique et le vieillissement vibratoire interviennent simultanément. Les tests de fretting-corrosion en laboratoire représentent le comportement vibratoire accéléré d'un contact électrique et si un vieillissement thermique simultané devait être effectué, il passerait par un vieillissement à une température beaucoup plus élevée (il existe en effet une équivalence temps/température pour le vieillissement thermique). Or ceci modifierait le comportement à l'oxydation et au frottement, ce qui rendrait inexploitable le comportement en fretting-corrosion. Le vieillissement accéléré par diffusion dans le système cuivre/étain a été étudié par J. Haimovich [5.3]. Dans son étude, cet auteur indique qu'un vieillissement à 155°C durant 16h

provoque la croissance d'une épaisseur identique à un stockage de 530 jours à l'ambiante, soit un an et demi environ. Un vieillissement à 93 °C durant 8h serait équivalent à 20 jours à température ambiante. Or on a pu voir que le comportement en fretting à l'ambiante était différent du comportement à 100°C dans cette thèse (adoucissement de l'étain en température). Il faut de plus être prudent avec ces équivalences dans la mesure où, selon la gamme de température d'essai, la nature des phases intermétalliques formées est différente (Cu_3Sn ne croît de manière significative qu'au dessus de 60°C). D'ailleurs, P.J. Kay et col. [5.4] indiquent qu'il est difficile d'obtenir des correspondances temps/température de traitement, car la loi d'Arrhenius n'est pas linéaire entre 20 et 70°C. En effet, à basse température, seul Cu_6Sn_5 croît de manière significative.

Les essais réalisés avec un revêtement 100% intermétallique ne sont pas pour autant dénués de sens car les constructeurs automobile sont confrontés à diverses offres de leurs fournisseurs et notamment des connecteurs dont les revêtements sont constitués entièrement d'intermétalliques. Ce type de connecteur est vendu comme étant résistant thermiquement, car la température de fusion des intermétalliques cuivre/étain est plus élevée que celle de l'étain seul, et c'est cet argument qui est mis en avant pour proposer ce produit. Mais il a été démontré dans cette thèse que la dégradation des revêtements de type intermétallique était rapide du fait de leur grande fragilité. La présence résiduelle d'étain en extrême surface semble donc être la condition nécessaire à une bonne longévité du contact.

En plus de l'interdiffusion cuivre/étain, le système nickel/étain a été étudié dans cette thèse, grâce à l'utilisation d'une sous-couche de 1 μm d'épaisseur sous le revêtement étamé. Il a été démontré que la croissance de l'intermétallique Ni_3Sn_4 était moins rapide que celle des intermétalliques cuivre/étain. Le comportement en fretting-corrosion des revêtements avec sous-couche nickel a été étudié par P. Jedrzejczyk et col. [5.5]. L'auteur indique que la sous-couche de nickel ne permet pas d'avoir une durée de vie plus élevée, mais son amplitude de transition entre glissement partiel et glissement total est plus élevée. Le comportement après vieillissement n'a pas été testé. Le vieillissement avec une sous-couche de type cobalt a été étudié par S. Correia et col. [5.6]. Selon cet auteur, un intermétallique contenant à la fois de l'étain, du cobalt et du cuivre est formé par interdiffusion à 155°C durant 16h. Les tests de fretting sur ce matériau vieilli indiquent un comportement amélioré en terme de durée de vie, du fait de la présence de cet intermétallique. Une sous-couche d'intermétallique à base de cobalt serait donc bénéfique en fretting.

Plusieurs auteurs ont donc mis en évidence l'influence positive d'une sous-couche permettant de séparer physiquement le cuivre de l'étain. Il faut néanmoins souligner que malgré leur bon comportement, ces sous-couches ne pourront pas nécessairement être utilisées dans l'industrie, car nombreux sont les traitements de surface déjà interdits ou sur le point de l'être par la directive REACH (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des produits CHimiques) [5.7]. La question du devenir des bains électrolytiques usagés est au centre des préoccupations car certains sont considérés comme dangereux pour l'environnement.

5.2 – Résultats d'échauffement par effet Joule

Il a été montré au chapitre 4.3 que la constriction des lignes de courant provoquait des pertes ohmiques responsables d'un échauffement par effet Joule. Cet effet Joule a été évalué hors régime vibratoire pour les trois couples de matériaux d'étude (Sn/Sn, Sn/IM et IM/IM). Il a été mis en évidence que la nature des matériaux de contact influe faiblement certes mais de manière indiscutable sur l'élévation de température au point de contact. On peut donc en conclure que la faible conductibilité intrinsèque de l'intermétallique par rapport

à l'étain n'est pas le phénomène limitant le passage du courant, et que c'est davantage la dureté, l'élasticité et l'oxydabilité des deux corps mis en contact qui jouent un rôle : selon la nature des matériaux, l'aire conductrice de contact varie et provoque une constriction plus ou moins prononcée des lignes de courant. L'échauffement par effet Joule est donc davantage dû à des propriétés mécaniques et d'oxydabilité des matériaux qu'à la conductibilité intrinsèque du revêtement utilisé. Comme indiqué au chapitre 4 (§ 4.2.3), plusieurs auteurs ont montré que l'effet Joule augmentait de manière notable au cours de cycles de fretting, en régime vibratoire : ceci est le fait de l'oxydation, qui réduit l'aire de contact conductrice. La constriction est un paramètre important puisque l'élévation peut atteindre environ 60°C, comme indiqué par E. Carvou et col. [5.8]. Mais cette élévation intervient à un moment où la dégradation électrique est déjà conséquente. Dans le cahier des charges connectique Renault [5.2], l'élévation de température par effet Joule est évaluée à environ 40°C, elle est donc moins élevée que dans l'étude de E. Carvou [5.8], mais le connecteur est dans ce cas en état de fonctionnement [5.2]. Cette estimation de 40°C semble plausible car ensuite la constriction est telle que le problème n'est plus thermique, mais électrique. Parallèlement, la majorité des fournisseurs préconisent une utilisation de l'étain jusqu'à 125°C, ce qui signifie que les connecteurs étamés peuvent être utilisés dans le véhicule à des endroits correspondants à une classe 1 (-40°C à +85°C), car on atteint alors 125°C en tenant compte de la contribution de l'effet Joule. Sans tenir compte de l'élévation par effet Joule, l'étain peut être utilisé en classe 3 (-40°C à + 125°C). Le cahier des charges n'est pas clair sur ce point, aucune indication n'est donnée sur le fait que l'effet Joule est pris en compte ou non dans la définition des classes de température.

5.3- Résultats de fretting-corrosion

Les résultats des tests de fretting-corrosion de cette thèse ont permis de mettre en évidence la nature fragile des intermétalliques par rapport à l'étain. Cette fragilisation a été observée lors de la préparation pour observation en coupe des échantillons vieillis, et se traduit par une modification du comportement en fretting-corrosion. Le phénomène de fragilisation peut être dû à une fragilité intrinsèque des phases Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn , ou bien à une fragilité de l'interface intermétallique/substrat, notamment à cause de l'effet Kirkendall. Les produits proposés par certains fournisseurs, constitués d'un alliage revêtu à 100% d'intermétallique, ne sont donc pas appropriés pour une utilisation en régime vibratoire dès lors que le débattement généré par les vibrations est supérieur à 3 μm (qui est le débattement de transition pour les couples IM/IM).

Il est nécessaire de confronter les résultats des tests de fretting-corrosion de cette thèse à la durée de vie des connecteurs utilisés en automobile. En réalité, il est très difficile d'établir une comparaison. En effet, en conditions réelles, le connecteur subit dans le même temps un vieillissement physique et une dégradation du fait de vibrations induites par le véhicule. De plus, le connecteur subit en général une baisse de la force de contact, à cause de la relaxation des matériaux utilisés sur la partie femelle (qui a subi en général une mise en forme préalable). Cette relaxation est, avec le fretting-corrosion, le mode de défaillance principal des connecteurs automobile. En toute rigueur, il faudrait donc réaliser les tests de fretting-corrosion en faisant évoluer la force de contact appliquée. Mais cette diminution est également difficile à simuler. Dans quelle mesure la diminuer, à quel moment ? Notons également que cette baisse de force de contact peut provoquer un effet Joule important et donc accélérer l'oxydation surfacique du contact. On assisterait alors à un phénomène d'emballement : plus la température d'utilisation est élevée, plus la relaxation est importante, et génère de l'effet Joule. Cet effet Joule provoquerait à son tour une augmentation de la

température au point de contact, ce qui accentuerait l'oxydation des surfaces, et réduirait l'aire de contact conductrice, d'où un effet Joule encore plus important.

D'autres paramètres des tests de fretting-corrosion peuvent être difficilement corrélés au cas réel. Au niveau de l'amplitude de débattement, les tests réalisés en débattement variable permettent d'obtenir une amplitude de transition glissement partiel/glissement total pour un couple donné, et donc d'établir une « sensibilité » plus ou moins grande à la vibration d'un couple de matériau. Mais dans la réalité le débattement n'est jamais le même car la vibration est aléatoire, et le débattement dépend également de la géométrie des clips et de leur jeu. Il est certain que plus le débattement de transition est élevé, plus le niveau vibratoire devra être important dans le véhicule pour conduire à la dégradation du connecteur, mais en revanche, passé ce seuil, la dégradation peut être plus ou moins rapide selon les propriétés tribologiques du revêtement, sa fragilité ou encore son oxydabilité. Le débattement de transition n'est donc pas un indicateur suffisant pour évaluer l'aptitude d'un revêtement à être utilisé en connectique. Les tests en durée de vie réalisés au dessus du débattement de transition donnent une meilleure idée de la performance des revêtements.

Un autre paramètre influent est la température. On a pu voir qu'elle changeait la durée de vie des couples de matériaux testés, en améliorant les propriétés mécaniques (cas de l'étain) ou en accélérant la dégradation du revêtement par adhésion (cas de l'intermétallique). Dans tous les cas, ces indications permettent de définir un comportement en régime permanent, lorsque la température du véhicule est stabilisée (cas des longs trajets), mais en réalisant des tests à température constante, on néglige le cyclage thermique qui survient par exemple à chaque démarrage, ou encore dans des conditions de fonctionnement hivernales pour le véhicule.

En résumé, la modélisation en laboratoire du comportement en fretting-corrosion d'un connecteur automobile est difficilement réalisable, car le nombre de paramètres en jeu est important et la variation de ceux-ci dépend des conditions d'utilisation. Ces conditions peuvent énormément varier d'un automobiliste à l'autre et d'un pays à l'autre (conditions environnementales très différentes en termes d'humidité, et de température).

Il est néanmoins possible d'obtenir une équivalence en durée de vie, en passant d'une configuration de barreaux croisés à un connecteur possédant les mêmes caractéristiques (même substrat, même revêtement, même force de contact). On peut ainsi tester sur le même banc de fretting un connecteur complet, et imposer un déplacement non pas au point de contact, mais au boîtier (il est en effet difficile de brider mécaniquement un connecteur possédant un boîtier plastique). Des tests de fretting-corrosion peuvent ainsi être pratiqués, et une fonction de transfert peut être obtenue entre la configuration en barreaux croisés et le connecteur réel, comme indiqué sur le schéma de principe en figure 5.3. Il devrait ainsi être possible de corrélérer le déplacement imposé au connecteur (D) au déplacement imposé aux barreaux croisés (δ), par le biais d'une fonction (f).

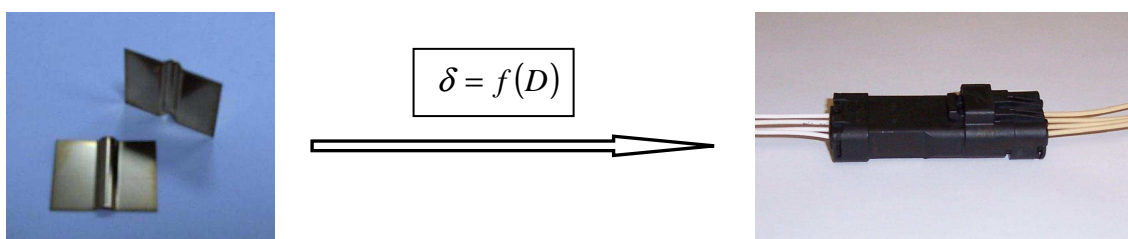


Figure 5.3 : Principe permettant de comparer les performances d'un couple de barreaux croisés à un connecteur réel

Ce dispositif permettrait de prendre en compte dans la fonction de passage la géométrie des parties mâle et femelle, qui peuvent différer d'un connecteur à l'autre mais également :

- le jeu éventuel dans le boîtier
 - ⇒ Qui fait que le déplacement imposé au boîtier n'est pas nécessairement le déplacement au point de contact
- l'évolution de la force de contact durant l'essai
 - ⇒ Qui dépend de la géométrie du contact et qui peut varier plus facilement que dans le cas de barreaux croisés pour lesquels la force est maintenue constante par une masse imposée

En revanche, ce principe d'essai ne permet toujours pas de prendre en compte l'aspect aléatoire de la vibration ou encore le cyclage thermique.

A partir des résultats des tests de fretting-corrosion réalisés sur connecteur réel, il est également possible de suivre le comportement de connecteurs sur des véhicules ayant roulé, et de calculer une durée de vie moyenne pour ce même connecteur. Par exemple, A. Nakamura et col. [5.9] ont évalué la durée de vie des connecteurs à environ 200 000 km, soit 12 ans de fonctionnement du véhicule. De ce fait, la corrélation entre un test de type « laboratoire » et une durée de vie effective d'un connecteur réel pourrait exister. Cette corrélation permettrait de préconiser un connecteur plutôt qu'un autre pour une application donnée (habitacle ou sous capot moteur). La conservation des tests sur barreaux croisés reste néanmoins très importante car cette configuration permet une observation plus facile des traces de fretting, et donc une meilleure compréhension des mécanismes de défaillance.

5.4- Perspectives

5.4.1- Proposition de tests supplémentaires

Les tests de fretting-corrosion réalisés dans cette thèse ont porté sur l'étain mat à l'état initial et à l'état vieilli. Les résultats après vieillissement ont montré une fragilité de l'intermétallique, mais la nature de cette fragilisation (intrinsèque, ou du fait de l'effet Kirkendall) n'a pas pu être démontrée. Or on a pu voir au § 3.6.2.2 que l'utilisation de zinc dans le substrat provoquait la formation d'une phase riche en zinc à l'interface intermétallique/revêtement, qui agirait comme une barrière à la diffusion cuivre/étain, et qui améliorerait l'accrochage du revêtement (le zinc comblant l'appauvrissement en cuivre, du à l'effet Kirkendall). Il semble donc intéressant de poursuivre les tests en utilisant un étain mat sur un substrat cuivreux contenant du zinc (laiton ou chrysocale), afin de mettre en évidence ou non le rôle de la formation de porosités dans le décollement du revêtement constitué d'intermétalliques en fretting-corrosion. Ceci permettrait de préconiser l'utilisation d'un alliage cuivreux enrichi en zinc, mais uniquement sur la partie languette, car les laitons sont trop sujets à la relaxation pour être utilisés sur les clips. De même, il a été montré que l'utilisation d'une sous-couche de nickel permettait une croissance plus lente d'un intermétallique dont la nature est différente (Ni_3Sn_4). Le comportement de cet intermétallique, en comparaison des intermétalliques cuivre/étain peut être intéressant : le mode de défaillance n'est peut être pas le même, car la nature de l'intermétallique, et donc ses propriétés, sont différentes. Par conséquent, la présence de la sous-couche, si elle n'est pas entièrement consommée lors du vieillissement, pourrait impacter la durée de vie. Ceci permettrait éventuellement de

valider l'étain avec sous-couche comme étant une solution valide pour reculer les limites d'utilisation de l'étain seul dans l'attente d'avoir une solution plus performante.

5.4.2- Proposition d'alternatives à l'étain et à la dorure

Il a été démontré dans cette thèse qu'un revêtement d'étain, même s'il est oxydable, est préférable à un intermétallique. Dans l'idéal, l'or est la meilleure solution du fait de son inoxydabilité, mais pour des raisons de coût, ce métal ne peut être utilisé partout. L'argent peut être une bonne alternative, plus performante que l'étain et moins coûteuse que l'or, mais ces performances en fonctionnement méritent d'être approfondies que l'argent est particulièrement sensible à la sulfuration.

Les diverses solutions actuelles en terme de revêtement sont principalement obtenues par deux procédés, au trempé, ou par voie électrolytique. La dépose au trempé est coûteuse en énergie parce qu'elle nécessite d'avoir un bain au dessus de la température de fusion du métal à déposer, soit 220°C pour l'étain. Quant aux revêtements électrolytiques, ils nécessitent un retraitement des bains usagés, qui peuvent parfois comporter des substances dangereuses pour l'environnement (cf. directive REACH [5.7]). A terme, ce sont donc surtout les procédés qui risquent d'évoluer, pour satisfaire aux exigences environnementales. Parmi les procédés alternatifs, il serait intéressant de recenser et réaliser des essais sur des éprouvettes ayant subi des traitements par voie sèche. Parmi ces procédés, on peut citer l'implantation ionique [5.10] : cette technique nécessite une source d'ions et un accélérateur de particules, permettant un bombardement de la surface du métal à traiter. L'ion peut s'implanter dans les premières couches atomiques du métal et ainsi modifier les propriétés mécaniques, tribologiques, et de résistance à la corrosion. La société Quertech, par exemple, commercialise un traitement nommé Hardion+, supposé inhiber l'oxydation du cuivre, et améliorer ses propriétés en frottement pour des applications en connectique. Un autre procédé peut également être pressenti pour réaliser du traitement de surface en connectique. Il s'agit du PVD (Physical Vapor Deposition) [5.11], qui consiste à chauffer sous vide la matière à déposer, générer la vaporisation de ce matériau qui vient ensuite se déposer par condensation sur le substrat à recouvrir. Ainsi, la société Impact Coatings commercialise le traitement MaxPhase, qui consiste en un dépôt multicouche nanostructuré de titane, de silicium et de carbone. Selon cette société, ce traitement donnerait des performances pour le matériau proches de celles de l'or. L'étude des propriétés de ce dépôt a récemment fait l'objet d'une thèse [5.12].

Dans l'état actuel des connaissances sur les revêtements utilisés en connectique automobile, le protocole de validation d'un revêtement pourrait être le suivant :

- Réaliser des essais de vieillissement thermique sur revêtement étamé
- S'assurer qu'il reste toujours une part d'étain non converti en surface
- S'assurer que la porosité n'est pas trop élevée aux interfaces
- Réaliser des essais de fretting-corrosion après vieillissement et évaluer la durée de vie
- Si la longévité est insuffisante, préconiser l'utilisation d'un revêtement d'argent
- Utiliser l'or en dernier recours, avec une sous couche nickel, d'épaisseur optimisée pour éviter les problèmes dus à l'usure prématurée des revêtements dorés.

Résumé du chapitre 5 :

Il a été montré au chapitre 3 que l'interdiffusion cuivre/étain variait avec la nature de l'étain, les éléments d'alliage du substrat, la présence d'une sous-couche. Mais seul l'étain mat a été étudié en fretting-corrosion à l'état vieilli ou non vieilli. D'autres auteurs ont étudié de l'étain brillant ou encore de l'étain avec sous-couche nickel en fretting. La transition entre glissement partiel et glissement total varie selon la présence ou non d'une sous-couche nickel, mais son influence en durée de vie n'a pas été démontrée. De même, l'étain brillant possède de meilleures propriétés tribologiques que l'étain mat mais pourtant sa durée de vie est inférieure. Au final il est très difficile de sélectionner un revêtement pour l'appliquer en connectique automobile sans prendre en compte tous les paramètres de fonctionnement. Il est également difficile de tenir compte des conditions de fonctionnement réel dans les essais de fretting (cyclage thermique, vibrations aléatoires, relaxation). On peut néanmoins réaliser des essais comparatifs entre des barreaux croisés et un connecteur complet, afin de corréliser, à l'aide d'une loi, le comportement du revêtement au comportement du système complet. On peut ensuite rapprocher les performances du connecteur en fretting-corrosion des performances des connecteurs sur véhicule, en établissant une durée de vie effective moyenne. Le maintien des essais sur barreaux croisés est essentiel, car il facilite la compréhension des mécanismes de dégradation des revêtements. Afin de compléter ce travail de thèse, des essais de fretting-corrosion sur un laiton étamé vieilli peuvent être pratiqués afin de savoir si le décollement de l'intermétallique intervient également dans le cas où l'adhésion de l'intermétallique sur le substrat est renforcée par la présence de zinc. De même, un étain vieilli sur une sous-couche nickel peut être étudié en fretting pour savoir si un intermétallique de nature différente pourrait se comporter autrement qu'un intermétallique cuivre/étain.

Summary of the 5th chapter:

It was shown in the 3rd chapter that copper/tin interdiffusion varied according to the tin type, the alloying elements of the substrate, and the use of a nickel underlayer. But only the matte tin was tested in fretting-corrosion, at the initial state and at the aged state. Other authors have tested bright tin and tin with an underlayer in fretting-corrosion. Transition between partial slip and gross slip is higher when using a nickel underlayer, but the nickel influence on the lifetime of a contact was not clearly evidenced. The same is true for bright tin, it has a better behaviour from a tribological point of view but nevertheless, its lifetime is shorter. Eventually, it is difficult to choose a coating to use it in an automotive connector without taking into account all the parameters. It is also difficult to simulate all the real functioning parameters in the fretting tests (thermal cycling, random vibrations, relaxation). Nonetheless, one can make comparative fretting tests between cross cylinders and a real automotive connector, in order to make a comparison between the two cases, using a behavior law. After that, one can compare the fretting lifetime of the connector tested to a real connector in a car with a determined mileage. Going on testing cross cylinders is important because it helps understanding failure mechanisms of the coatings (microscopic observation of the fretting scars is easier). To complete the work done in this thesis, fretting-corrosion tests can be done on a brass substrate with a tin coating after ageing, in order to know if delamination of the coating is due to the Kirkendall effect or to an intrinsic brittleness of the intermetallic phase. Another possibility is to test a tin with a nickel underlayer after ageing to know if a different type of intermetallic behaves the same way as a copper/tin intermetallic.

Bibliographie du chapitre 5

- [5.1] F. Ossart, S. Noël, D. Amalarguy, *Electro-mechanical modelling of multilayer contacts in electrical connectors*, Proceedings of the 53th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 1-8 (2007)
- [5.2] Cahier des charges Renault, *Connexions électriques et connecteurs*, (2006)
- [5.3] J. Haimovich, *Cu-Sn Intermetallic Compound Growth in Hot-Air-Leveled Tin at and below 100°C*, AMP Journal of technology, Vol. 3 (1993), p. 46-54
- [5.4] P.J. Kay, C.A. Mackay, *The growth of intermetallic compounds on common basis materials coated with tin and tin-lead alloys*, Transactions of the institute of metal finishing, vol 54, (1976) p. 68-74
- [5.5] P. Jedrzejczyk, S. Chad, S. Fouvry, P. Chalandon, *Impact of the nickel interlayer on the electrical resistance of tin-tin interface submitted to fretting loading*, Surface and coating technology 203, pp. 1624-1628 (2009)
- [5.6] S. Correia, P. Gendre, S. Noël, D. Amalarguy, *Microscopic study of tin intermetallic layers : influence of the performances on electrical contacts*, Proceedings of the 24th international conference on electrical contacts, pp. 210-215 (2008)
- [5.7] Directive européenne REACH, *Registration, evaluation and authorization of chemicals* (2006)
- [5.8] E. Carvou, N. Ben Jemaa, *Time and level analysis of contact voltage intermittences induced by fretting in power connector*, Proceedings of the 53th Holm Conference on electrical contacts, pp. 211-215 (2007)
- [5.9] A. Nakamura, M. Takahashi, *The reliability of tin plated terminals in automotive application*, technical information society pp.99-101 (1990)
- [5.10] C. Chabrol, *Implantation ionique*, Techniques de l'ingénieur M1219 (1989)
- [5.11] A. Billard, F. Perry, *Pulvérisation cathodique magnétron*, Techniques de l'ingénieur M1654 (2005)
- [5.12] V. Dolique, *Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN* , thèse de doctorat de l'université de Poitiers (2007)

Conclusion générale

Dans le chapitre 1, le contexte de cette thèse a été décrit. Cette étude s'inscrit dans une problématique de fiabilisation et de limite de fonctionnement des connecteurs étamés en environnement automobile. Actuellement, il n'existe pas de consensus en termes de température limite d'utilisation des revêtements d'étain. Les températures maximales d'utilisation varient entre 125 et 135°C, selon les préconisations des fournisseurs. Et dans ce contexte, les sollicitations sont de toutes sortes : l'exposition à divers gaz, l'humidité, ou encore les sollicitations vibratoires engendrées par le véhicule. Dans cette thèse, deux paramètres ont été étudiés : le vieillissement en température et le comportement en régime dynamique, c'est-à-dire sous sollicitation vibratoire et les effets du passage d'un courant de moyenne intensité.

L'état de l'art des études du vieillissement thermique des matériaux de contact électrique ainsi que du fretting-corrosion a été présenté au chapitre 2. Il a été montré que le vieillissement thermique des substrats de cuivre étamés menait à la formation de deux phases intermétalliques, Cu_6Sn_5 dès l'ambiante et Cu_3Sn à partir de 60°C. Ces deux phases possèdent une conductivité électrique sensiblement plus faible que celle de l'étain pur, et une dureté plus importante. Les propriétés de ces phases pour une utilisation en contact électrique sont donc très différentes de l'étain pur et laissent présager un comportement différent en régime dynamique. Parfois, une sous-couche de nickel est utilisée sous l'étain pour prévenir la formation d'intermétalliques. On parle alors de barrière de diffusion. Le vieillissement en température environnementale mène également à l'oxydation du revêtement. L'utilisation de l'or en lieu et place de l'étain permet de s'affranchir de ce problème. Dans le cas de revêtements non nobles (et c'est le cas pour l'étain) l'augmentation de la température provoque une accélération de la cinétique d'oxydation. Or l'oxyde d'étain est un isolant électrique. En régime vibratoire, cet oxyde est fractionné en débris du fait de sa grande fragilité. Un mouvement relatif des deux parties (mâle et femelle) du connecteur expose la surface de contact à l'environnement extérieur à chaque cycle : ceci a pour conséquence une oxydation accrue au niveau du point de contact et une accumulation des débris oxydés. Au final, ce troisième corps provoque une isolation du point de contact dont la conséquence est l'apparition de défauts électriques sous forme de microcoupures. Il existe un autre mode de défaillance majeur en connectique : il s'agit de la relaxation des matériaux de contact. Souvent la partie femelle est mise en forme pour assurer une force de contact suffisante à l'établissement d'une surface de contact électrique. Or, sous l'effet de la température, le matériau peut relaxer. La force de contact diminue progressivement et la constriction des lignes de courant s'intensifie. La microcoupure intervient alors lorsque la force de contact ne suffit plus. Dans cette thèse, seuls les vieillissements thermique et vibratoire sont abordés, mais il ne faut pas oublier que la relaxation est également à l'origine de bon nombre de défauts électriques. Les conditions de vieillissement thermique de cette thèse sont choisies par rapport aux limites d'utilisation des revêtements étamés. Souvent, une température maximale de 125°C est préconisée. Mais parfois, près du moteur, la température peut atteindre 150°C. Ce sont donc ces deux températures qui seront utilisées lors des essais.

Concernant le fretting-corrosion, le chapitre 2 a permis de comparer les résultats obtenus par divers auteurs. Les paramètres d'essai sont nombreux en fretting et sont très déterminants pour les résultats. La géométrie de contact a son importance car elle conditionne le comportement à l'usure, et peut favoriser ou non l'éjection des particules oxydées hors de la trace de fretting. Concernant l'amplitude de déplacement, il existe une amplitude de transition en deçà de laquelle la durée de vie du contact est infinie et au dessus de laquelle la durée de vie du contact est limitée : ce comportement est directement lié aux

domaines élastique et plastique du revêtement. En ce qui concerne la fréquence, l'état de l'art actuel ne permet pas de tirer des conclusions sur son rôle, car il semble que l'influence sur la durée de vie du contact est différente à basse fréquence et à haute fréquence. L'épaisseur du revêtement est un critère important car une épaisseur trop faible va générer une usure rapide jusqu'au substrat alors qu'une épaisseur trop forte va augmenter la quantité de débris oxydés : le meilleur compromis se situe entre 1 et 3 μm d'épaisseur. La température est un facteur dont les conséquences sont doubles : d'un côté une température élevée augmente la cinétique d'oxydation du revêtement, d'un autre, elle permet un adoucissement de l'étain et donc une augmentation de la surface de contact. L'humidité aurait également un double rôle : elle augmenterait la cinétique d'oxydation du revêtement mais agirait également à la manière d'un lubrifiant, permettant une évacuation des débris oxydés. La valeur de la force normale est critère d'importance car une force trop importante est à l'origine d'une usure excessive du revêtement, mais une force trop faible ne permet pas de conserver une résistance de contact stable tout au long de la durée de vie du contact et notamment en régime vibratoire.

Les résultats des essais de vieillissement en température environnementale sont présentés en chapitre 3. L'influence de la température sur le vieillissement est testée, en pratiquant des essais à 125 et 150°C. L'influence des éléments d'alliage du substrat est également testée, en comparant le comportement de CuFe₂P, de CuSn₄P, de CuZn₁₅ et de CuZn₉Sn₃. Deux types d'étain sont également soumis à ces essais, un étain mat et un étain brillant. Le couple Sn mat/CuFe₂P est testé avec et sans sous-couche de nickel afin de clarifier le rôle de cette barrière de diffusion. Les cinétiques de croissance des intermétalliques sont comparées par observation des couches au microscope électronique à balayage, puis par traitement des images en niveau de gris et mesure des épaisseurs moyennes d'intermétalliques grâce à une boucle de calcul MatLab. Des coefficients de croissance paraboliques sont calculés afin de comparer les cinétiques de croissance entre elles. Entre 125 et 150°C, une énergie d'activation est calculée pour chaque couple substrat/revêtement. Une observation conjointe des échantillons après polissage ionique permet également de mettre en évidence les mécanismes de diffusion et ainsi interpréter les différences observées.

L'influence des éléments d'alliage a été mise en évidence : l'interdiffusion la plus rapide est rencontrée en présence d'étain dans le substrat (cas du bronze CuSn₄P), elle est plus lente pour l'alliage à durcissement structural (CuFe₂P), et encore plus faible pour les alliages contenant du zinc (cas du laiton CuZn₁₅ et du chrysocale CuZn₉Sn₃). La présence d'une couche riche en zinc à l'interface entre les intermétalliques cuivre/étain et le substrat a été mise en évidence sur les substrats contenant du zinc. Cette couche agirait à la manière d'une barrière de diffusion, ralentissant la diffusion du cuivre dans le revêtement étamé. Elle faciliterait également l'accroche de l'intermétallique sur le substrat car aucune présence de porosité n'a été détectée dans ce cas. Pour les autres substrats (CuSn₄P et CuFe₂P), l'interdiffusion excessive provoque l'appauvrissement en cuivre à l'interface avec les intermétalliques formés: il s'agit d'effet Kirkendall et la formation de pores à cette interface laisse présager une certaine fragilité en fonctionnement vibratoire.

La comparaison de l'étain mat et de l'étain brillant n'a pas permis de mettre en évidence une différence de cinétique sur l'ensemble des intermétalliques formés. Un mécanisme de type « mixte » (joints de grains/volume) a été mis en évidence pour les deux types d'étain. Pour l'étain mat, les joints de grains sont peu nombreux et la diffusion par les joints de grain est très rapide : des intermétalliques peuvent affleurer à la surface pour un traitement thermique réduit. Pour l'étain brillant, la croissance est plus homogène car les joints de grain sont nombreux.

L'utilisation d'une sous-couche de nickel n'empêche pas complètement la croissance des intermétalliques. La diffusion nickel/étain conduit à la formation de Ni_3Sn_4 , dont la croissance est bien plus lente que dans le cas d'un couple cuivre/étain. C'est pour cette raison qu'on parle de « barrière de diffusion ». Pour des durées de traitement longues (1000h), la sous-couche de 1 μm de nickel est entièrement consommée par endroits, laissant libre cours à la diffusion cuivre/étain.

D'une manière générale entre 125 et 150°C, 100 à 200h d'exposition sont nécessaires pour convertir la totalité du revêtement en intermétalliques.

Le comportement des matériaux vieilliss en régime dynamique a été détaillé en chapitre 4. Trois couples ont été testés, avec un revêtement non vieilli (noté Sn) et un revêtement vieilli par un traitement de 100h à 150°C (noté IM). Les trois couples sont Sn/Sn, Sn/IM et IM/IM. Ces couples ont été testés sous forme de barreaux croisés, en échauffement par un courant (effet Joule) et en régime vibratoire (fretting-corrosion). Les essais d'échauffement par effet Joule ont été pratiqués à l'aide d'un générateur de courant délivrant 5 à 17,5A par pas de 2,5A. Suite à 5 min de stabilisation, l'échauffement est relevé grâce à un thermocouple situé au plus près du point de contact. L'élévation de température diminue lorsque la force de contact augmente, ce qui semble logique puisque la constriction des lignes de courant est alors moins importante. Les trois couples sont ensuite comparés à force de contact constante à 100, 300, 500 et 800g. Pour chaque force de contact, l'élévation de température est voisine, mais le couple mixte Sn/IM s'échauffe moins. Il semblerait que l'intermétallique (dur) établisse une surface de contact importante en pénétrant dans l'étain dont la dureté est moindre, pour ce couple.

Les essais de fretting-corrosion sont réalisés pour les trois couples à l'ambiante et à 100°C. Deux types d'expérience sont menés. Une première consiste à réaliser des essais vibratoires à amplitude variable, c'est-à-dire en incrémentant l'amplitude de débattement, afin de mettre en évidence la transition entre un glissement partiel (pour lequel la durée de vie du contact est considérée comme infinie) et un glissement total (pour lequel la durée de vie est réduite). Les résultats obtenus sont équivalents à l'ambiante. A 100°C le couple Sn/Sn a un comportement amélioré par rapport aux deux autres couples, du fait de l'adoucissement de l'étain en température. La deuxième expérience consiste à évaluer les matériaux en durée de vie, avec pour critère une élévation de la résistance de contact de 4 m Ω par rapport à la valeur stabilisée. Ces essais en durée de vie sont réalisés pour des débattements de 5 à 9 μm . Des courbes en durée de vie sont ensuite tracées en représentant le débattement en fonction du nombre de cycles en durée de vie. Les résultats sont en accord avec les essais en débattement variable puisque seul le couple Sn/Sn se différencie des deux autres couples à 100°C. En température, il est donc préférable que le contact s'établisse sur l'étain plutôt que sur l'intermétallique.

L'observation des traces de fretting sur des essais interrompus à 2000 et 15 000 cycles permet de mettre en évidence l'enchaînement des phénomènes menant à la défaillance du contact. Dans le cas d'un revêtement d'étain, la défaillance est due à une action conjointe d'oxydation et d'usure progressive du revêtement, alors que dans le cas d'un intermétallique la défaillance survient suite à une fragilisation progressive du revêtement qui se détériore en produisant des débris. Les raisons de cette fragilité peuvent être attribuées soit à la grande dureté des intermétalliques qui se fissureraient en étant soumis à des forces de cisaillement lors des cycles de fretting ou bien à une fragilisation de l'interface intermétallique/substrat du fait de l'effet Kirkendall.

En résumé, il est indispensable de conserver une couche superficielle d'étain car les performances électriques chutent rapidement lorsque le contact s'établit sur un intermétallique. Pour compléter les résultats de cette thèse, des essais de fretting-corrosion pourraient être pratiqués en utilisant un substrat de type laiton, étamé puis vieilli. Ceci

permettrait d'identifier la cause exacte de défaillance (fragilisation intrinsèque ou effet Kirkendall) car aucune porosité n'a été détectée sur ce couple substrat/revêtement. De même, l'essai d'un revêtement étamé vieilli avec une sous-couche de nickel permettrait de comparer le mode de défaillance d'un intermétallique nickel/étain à un intermétallique cuivre/étain.

En toute rigueur, les revêtements d'étain ne devraient pas être utilisés au-delà de 125°C car la conversion en intermétallique serait totale pour une durée inférieure à celle prévue dans le cahier des charges. Ceci correspondrait à une classe de température de niveau 1, soit 85°C de température d'utilisation, incrémentée de 40°C attribué à l'effet Joule.

L'utilisation de l'étain peut donc être déconseillée pour des températures d'utilisation élevées (>125°C). L'or doit donc être utilisé en remplacement de l'étain pour des applications en environnement moteur. Néanmoins ce métal est onéreux et son utilisation mérite d'être utilisée avec parcimonie : contacts exposés aux plus hautes températures et climats humides. Actuellement d'autres procédés sont à l'étude afin de remplacer l'or dans les applications en connectique. Parmi ces procédés, on peut notamment citer l'implantation ionique ou encore le PVD (Physical Vapor Deposition), qui permettent d'obtenir des couches de conversion de taille submicronique. Ces techniques sont considérées d'avenir, mais n'ont guère dépassé pour l'instant le stade de laboratoire (pour l'implantation ionique) ou de ligne pilote (dans le cas du PVD), et ne se prêtent guère à des vitesses industrielles.

Liste des figures et tableaux

Figures du chapitre 1 :

Figure 1.1 : Connecteur automobile.....	7
Figure 1.2 : Les différents points de contact.....	8
Figure 1.3 : Paramètres influant le comportement des contacts électriques [1.6].....	10
Figure 1.4 : Profil de température en extérieur et à l'intérieur du boîtier. Les câbles sont ici gainés, mais les résultats sont similaires sans gaine.....	12
Figure 1.5 : Humidité relative dans et hors du boîtier avec câbles gainés, pour un profil de température non constant.....	13
Figure 1.6 : Pression absolue mesurée lors d'un changement de température à l'intérieur et à l'extérieur du boîtier. A gauche, avec des câbles gainés et à droite avec des câbles non gainés.....	14
Figure 1.7: Contact clip-langouette [1.9].....	14
Figure 1.8 : Principe du sertissage [1.9].....	15
Figure 1.9 : Réalisation d'un déplacement d'isolant [1.9].....	15
Figure 1.10 : Géométries de contact rencontrées [1.10].....	16
Figure 1.11 : Eprouvette barreaux croisés à 90° [1.10].....	16
Figure 1.12 : Surface métallique [1.11].....	16
Figure 1.13 : Aire de contact électrique réelle [1.3].....	17
Figure 1.14 : Représentation de l'aire contact apparente sous forte charge [1.3].....	19
Figure 1.15 : Représentation de la constriction au niveau du point de contact [1.12].....	19
Figure 1.16 : Principe de mesure de résistance à 4 fils sur un contact sphère plan [1.10].....	21
Figure 1.17 : Signal de détection des microcoupures, avant et après traitement [1.9].....	21
Figure 1.18 : Morphologie de surface obtenue avec un courant continu (grains anguleux)...	27
Figure 1.19 : Morphologie de surface obtenue avec un courant pulsé (grains ronds).....	27

Figures du chapitre 2 :

Figure 2.1 : Influence des éléments d'addition (présents en solution solide) sur la conductibilité électrique du cuivre [2.1].....	35
Figure 2.2 : Diagramme de phase Cu/Sn. Les deux phases couramment formées à basse température sont Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn	38
Figure 2.3 : Observation au MEB en coupe transverse, montrant l'arrangement multicouches Cu/ Cu_3Sn / Cu_6Sn_5 /Sn (traitement de 32h à 173°C) [2.11].....	39
Figure 2.4 : Déplacement de l'interface au cours de l'effet Kirkendall [2.14].....	39
Figure 2.5 : Vue en coupe en électron rétro diffusés des couches formées après interdiffusion. Les particules de ThO_2 sont utilisées comme marqueurs [2.15].....	40
Figure 2.6 : Représentation schématique du processus d'interdiffusion [2.15].....	40
Figure 2.7 : Formation de pores à l'interface Cu/ Cu_3Sn suite à un traitement thermique de 480h à 150°C. On remarque que les interfaces ne sont pas rigoureusement planes, ceci étant certainement dû à l'effet de joints de grain et de précipités [2.17].....	41
Figure 2.8 : Relation entre la différence de potentiel de contact et la température maximale au niveau du point de contact [2.27].....	44
Figure 2.9 : Simulation par éléments finis de l'élévation de température au point de contact pour 10 A et un rayon de spot de contact de 1 mm [2.25]. Les dimensions du spot de contact dépendent de la force de contact exercée.....	45
Figure 2.10 : Relation entre la température maximale au point de contact et le rayon du spot de contact par la méthode des éléments finis ainsi que par la relation de Lorentz [2.28] Les résistances de contact correspondantes varient de 0,1 à 100 Ω	46
Figure 2.11 : Mécanisme de fretting-corrosion [2.29].....	46
Figure 2.12 : Différents régimes de fretting [2.30].....	47
Figure 2.13 : Ratio de glissement, selon S. Hannel. L'amplitude de déplacement peut conduire à différents régimes : Glissement partiel, glissement total [2.31].....	48

Figure 2.14 : Caractéristiques de la zone endommagée par fretting après a) 8000 cycles, b) 168000 cycles et c) 48000 cycles. A gauche, morphologie de surface de la zone frettée Au centre, profil de surface selon la ligne tracée sur les clichés MEB A droite, profil de composition selon la ligne tracée sur les clichés MEB [2.32].....	49
Figure 2.15 : Force de frottement et chute du potentiel au cours des cycles de fretting. Les étapes caractéristiques sont séparées sur les figures par des barres verticales [2.22].....	51
Figure 2.16 : Application du modèle sur le stade 1 du fretting, dans le cas d'un étain d'épaisseur 10 μm déposé au trempé [2.10].....	52
Figure 2.17 : Représentation du modèle de Hammam sur le stade 2a du fretting [2.10].....	53
Figure 2.18 : Modèle en durée de vie d'un contact électrique en 3D [2.34] a) basse fréquence et basse température, b) haute fréquence et haute température. b) Notons que les valeurs de $\ln t$ donnent des durées de vie assez faibles (2600s pour $\ln t=8$).....	54
Figure 2.19 : Maillage d'un contact sphère/plan se Ion N. Benjema et col. : a) sans rugosité, b) avec rugosité [2.35].....	55
Figure 2.20 : Comportement en fretting de deux alliages cuivreux et modélisation numérique, selon N. Benjema et col. [2.35].....	55
Figure 2.21 : Durée nécessaire pour atteindre la valeur de 100 mOhm pour la résistance de contact. La température est fixée à l'ambiante, l'humidité relative à 55%, la charge normale à 0,5N et le courant à 0,1A. Deux débattements sont comparés, ± 5 et 25 μm [2.32].....	57
Figure 2.22 : Influence de l'épaisseur d'étain sur le comportement au fretting [2.40].....	58
Figure 2.23 : Résistance de contact en fonction du nombre de cycles pour un cuivre étamé, à différentes températures : a) 25°C, b) 85°C, c) 125°C [2.40].....	59
Figure 2.24 : Nombre de cycles pour atteindre le seuil de 100 mOhm à différentes températures. Les autres paramètres fixés sont : amplitude + ou - 90 μm , fréquence 10 Hz, charge normale 0,5 N, humidité relative 55% et courant imposé 0,5 A. Le nombre de cycles correspondant est indiqué en rouge [2.32].....	59
Figure 2.25 : Influence de l'humidité sur le comportement au fretting [2.42].....	60
Figure 2.26 : Influence de l'humidité relative sur la durée de vie de différents revêtements [2.42] None : sans revêtement, hdt : hot dipped tin, IMP : intermétallique, Au : or, Ag : argent.....	60

Figures du chapitre 3 :

Figure 3.1 : Micrographies de la surface polie des substrats de l'étude, attaquée chimiquement.....	70
Figure 3.2 : Installation de laboratoire pour réaliser les dépôts électrolytiques de cette étude.....	74
Figure 3.3 : Schéma de principe de la fluorescence X [3.4].....	75
Figure 3.4 : Inhomogénéité d'épaisseur sur les plaques revêtues.....	76
Figure 3.5 : Micrographies optiques de surface pour les trois types de revêtement.....	77
Figure 3.6 : Images MEB de surface en électrons secondaires des trois types de revêtement.....	78
Figure 3.7 : Images MEB en surface des fissures dans un étain mat et un étain brillant après fracture à la température de l'azote liquide.....	79
Figure 3.8 : Test d'aptitude au pliage.....	80
Figure 3.9 : Image MEB de surface sur les deux revêtements d'étain pliés.....	81
Figure 3.10 : image MEB de surface sur le nickel et sur l'étain mat + sous-couche nickel pliés.....	81
Figure 3.11 : Four tubulaire utilisé pour le vieillissement thermique des échantillons.....	82
Figure 3.12 : Le polisseur ionique et son principe.....	84
Figure 3.13 : Vue en coupe au MEB d'un échantillon poli ioniquement.....	84
Figure 3.14 : Gemini Zeiss utilisé pour les observations.....	85
Figure 3.15 : Microsonde de Castaing SX100 utilisée pour les observations en coupe (profils et cartographies).....	85
Figure 3.16 : Diffractogrammes comparés pour un couple étain/laiton pour des traitements de 100, 200, 500 et 1000h à 150°C.. ..	86
Figure 3.17 : Principe de la mesure d'épaisseur : a) image avant traitement, b) image après conversion en niveaux de gris, c) image après mesure d'épaisseur (demi-distances représentées en rouge).....	87
Figure 3.18 : Croissance de la couche Cu_3Sn , pour les deux types d'étain à 125 et 150°C.....	90
Figure 3.19 : images MEB en coupe pour les deux types d'étain après un traitement 1000h à 125°C.....	90

Figure 3.20 : Image MEB après polissage ionique d'un étain mat vieilli 100h à 125°C, avec un substrat de type CuFe2P.....	91
Figure 3.21 : Images MEB à fort grandissement après polissage ionique d'un étain mat vieilli 100h à 150°C.....	92
Figure 3.22 : Image MEB en coupe après polissage ionique d'un étain mat vieilli 1000h à 150°C.....	92
Figure 3.23 : Schéma de principe de l'interdiffusion cuivre/étain avec flux de lacunes.....	93
Figure 3.24 : Observation au MEB en électrons secondaires après fractographie d'un étain mat vieilli 200h à 125°C.....	94
Figure 3.25 : image MEB après polissage ionique d'un étain brillant vieilli 100h à 125°C.....	95
Figure 3.26 : image MEB en coupe après polissage ionique d'un étain brillant vieilli 100h à 150°C, sur substrat CuFe2P.....	95
Figure 3.27 : image MEB en électrons secondaires après polissage ionique d'un étain brillant vieilli 100h à 150°C, suivi d'une attaque chimique révélant la microstructure.....	96
Figure 3.28 : image MEB en électrons secondaires d'un étain brillant vieilli 100h à 150°C, après fractographie.....	97
Figure 3.29 : représentation schématique de l'interdiffusion cuivre/étain en fonction du type d'étain. Le flux d'étain est représenté en jaune, celui du cuivre en rouge.....	98
Figure 3.30 : Croissance totale d'intermétalliques à 150°C pour tous les substrats à l'état recuit.....	99
Figure 3.31 : Images MEB en coupe après polissage manuel des 4 substrats en électrons rétrodiffusés, après vieillissement de l'étain mat pendant 100h à 150°C.....	100
Figure 3.32 : épaisseur d'intermétallique Cu ₃ Sn formé à 150°C pour chaque substrat.....	101
Figure 3.33 : image MEB en coupe après polissage ionique d'un étain mat vieilli 100h à 125°C sur un substrat CuFe2P.....	102
Figure 3.34 : images MEB après polissage ionique d'un étain mat ayant subi différents traitements thermiques sur un substrat CuFe2P.....	102
Figure 3.35 : image MEB en électrons rétrodiffusés d'un étain mat sur substrat contenant du zinc vieilli 1000h à 150°C.....	103
Figure 3.36 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 18 µm sur CuZn9Sn3 vieilli 1000h à 150°C.....	104
Figure 3.37 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 18 µm sur CuZn15 vieilli 1000h à 150°C.....	104

Figure 3.38 : Images MEB en électrons rétrodiffusés à fort grossissement après polissage ionique d'un étain mat de 18 μm sur substrat riche en zinc (laiton à gauche et chrysocale à droite) vieilli 1000h à 150°C.....	105
Figure 3.39 : Analyse élémentaire au MEB de la couche à identifier, pour un traitement de 1000h à 150°C avec un substrat contenant du zinc	105
Figure 3.40 : Cartographies élémentaires à la microsonde de Castaing sur les échantillons de 18 μm d'étain mat vieillis 1000h à 150°C : à gauche, image en électrons rétrodiffusés, à droite, cartographie du zinc.....	106
Figure 3.41 : Section isotherme à 500°C dudiagramme ternaire Cu Zn Sn selon l'ouvrage Metals Handbook [3.21].....	107
Figure 3.42 : Représentation schématique de l'interdiffusion cuivre/étain en fonction du type de substrat. Le flux d'étain est représenté en jaune, celui du cuivre en rouge.....	109
Figure 3.43 : Images MEB en coupe en électrons rétrodiffusés après polissage manuel d'un étain mat de 3 μm sur une sous-couche Nickel de 1 μm , vieilli 500h à 125°C (à gauche) et à 150°C (à droite).....	110
Figure 3.44 : Analyse élémentaire sous forme de profil à la traversée des diverses interfaces, dans le système substrat/nickel/étain.....	111
Figure 3.45 : épaisseur totale d'intermétallique formé avec et sans sous-couche nickel.....	111
Figure 3.46 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 3 μm sur une sous-couche Nickel, avant vieillissement.....	112
Figure 3.47 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 3 μm sur une sous-couche Nickel, vieilli 200h à 125°C.....	113
Figure 3.48 : Image MEB en électrons rétrodiffusés après polissage ionique d'un étain mat de 3 μm sur une sous-couche de nickel, vieilli 1000h à 125°C.....	113
Figure 3.49 : Log du coefficient d'interdiffusion Cu/Sn en fonction de l'inverse de la température, selon L. Révay [3.20]. Ses résultats sont présentés par des barres verticales et comparés avec d'autres travaux, indiqués sur la figure.....	115
Figure 3.50 : Log du coefficient d'interdiffusion en fonction de l'inverse de la température pour une étude diffusionnelle des couples Cu/Sn et Ni/Sn entre 100 et 175°C [3.8] Figure 3.51 : Observation à l'AFM de joints de grain d'un étain mat vieilli 120h à l'ambiante dont l'étain résiduel a été retiré chimiquement [3.27].....	115
Figure 3.51 : Observation à l'AFM des joints de grain d'un étain mat vieilli 120h à l'ambiante dont l'étain résiduel a été retiré chimiquement [3.27].....	116

Figures du chapitre 4 :

Figure 4.1 : Mise en forme de feuillard de cuivre revêtu d'étain par emboutissage. On obtient un contact électrique dont l'aire de contact est circulaire en croisant les deux barreaux à 90°.....	128
Figure 4.2 : Montage pour les essais d'échauffement par effet Joule. Une alimentation en courant est apportée par des fils reliés à un générateur, et apporté à l'échantillon par une soudure à l'étain. La prise de différence de potentiel est effectuée sur les bords diamétralement opposés des deux barreaux croisés.....	129
Figure 4.3 : Montage global utilisé pour les essais d'échauffement par effet Joule.....	129
Figure 4.4 : Etat de vieillissement des matériaux testés en échauffement par effet Joule. A gauche, l'état initial (qui comporte une faible épaisseur d'intermétallique natif), à droite l'état vieilli par un traitement de 100h à 150°C, générant les deux types d'intermétalliques en épaisseur équivalente.....	130
Figure 4.5 : Influence de la force de contact sur l'élévation de température par effet Joule, lorsqu'un courant est appliqué entre 5 et 17,5A. Une force de contact faible favorise l'élévation de température au point de contact, pour les trois couples de matériaux.....	131
Figure 4.6 : Comparaison de l'effet Joule pour les trois couples de matériaux, à force de contact fixée. Le couple Sn/IM présente un meilleur comportement.....	133
Figure 4.7 : Appareil utilisé pour les tests de fretting-corrosion (ECL, LTDS).....	135
Figure 4.8 : Principe de la détermination de l'amplitude de transition au-delà de laquelle une dégradation des propriétés électriques du contact est observée.....	136
Figure 4.9 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/Sn à 20°C. La dégradation transition d'un point de vue tribologique se fait à 3,5 µm, et la résistance de contact augmente deux fois : à 3,5 µm puis à 4,5 µm.....	137
Figure 4.10 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/IM à 20°C.....	138
Figure 4.11 : Résultats en débattement variable pour le couple IM/IM à 20°C.....	139
Figure 4.12 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/Sn à 100°C.....	140
Figure 4.13 : Résultats en débattement variable pour le couple Sn/IM à 100°C.....	140
Figure 4.14 : Résultats en débattement variable pour le couple IM/IM à 100°C.....	141
Figure 4.15 : Représentation de l'énergie dissipée par frottement lors d'un cycle de fretting...	142

Figure 4.16 : Evolution du paramètre A (rapport de l'énergie dissipée durant un cycle et de l'énergie totale) lors d'un test en débattement variable. Le couple testé est ici Sn/Sn à 100°C.....	143
Figure 4.17 : Evolution de la résistance de contact en fonction du nombre de cycles pour les trois couples de matériaux, à 20°C et avec un débattement de 6 µm.....	145
Figure 4.18 : Durée de vie des trois couples à 20°C, pour des dé battements variant de 5 à 9 µm.....	146
Figure 4.19 : Durée de vie des trois couples à 100°C, pour des d ébattements variant de 5 à 9 µm.....	146
Figure 4.20 : Durée de vie du couple Sn/Sn à 20 et 100°C. Les ré sultats sont très proches pour les deux températures mais la dispersion est grande.....	147
Figure 4.21 : Durée de vie du couple Sn/IM à 20 et 100°C. La dur ée de vie à 100°C est fortement dégradée par l'élévation de température.....	148
Figure 4.22 : Durée de vie du couple IM/IM à 20 et 100°C. La dur ée de vie à 100°C est également dégradée.....	148
Figure 4.23 : Modélisation du comportement en fretting-corrosion d'un couple IM/IM à 20°C, selon le modèle de Stromeyer. En haut, modé lisation selon la loi de comportement en log (relation (2)), en bas, détermination des paramètres a et b	150
Figure 4.24 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/Sn à 20°C pour divers débattements. Analyse élémentaire en pourcentage massique : A (Sn : 59%, O : 3%, Cu 38%) B (Sn : 25%, O : 2%, Cu 73%)	152
Figure 4.25 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/IM à 20°C pour divers débattements, côté étain. Analyses élémentaires en pourcentage massique : A (Sn : 93%, O : 3%, Cu 4%) B (Sn : 3%, O : 5%, Cu 92%) C (Sn : 86%, O : 2%, Cu : 11%) D (Sn : 2%, O : 1%, Cu : 97%).....	153
Figure 4.26 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/IM à 20°C pour divers débattements, côté intermétallique. Analyses élémentaires en pourcentage massique : A (Sn : 75%, O : 1%, Cu : 24%) B (Sn : 97%, O : 1%, Cu : 2%) C (Sn : 95%, O : 2%, Cu 3%) D (Sn : 5%, O : 3%, Cu 93%).....	154
Figure 4.27 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple IM/IM à 20°C pour divers débattements.....	155
Figure 4.28 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/Sn à 100°C pour divers débattements. On observe qu'à cette température, les dimensions des traces de fretting sont globalement plus larges qu'à 100°C.....	157
Figure 4.29 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple Sn/IM à 100°C pour 4 et 5 µm de débattement, avec observation côté Sn (en haut) et côté IM (en bas).....	158
Figure 4.30 : Traces de fretting observées en fin de vie sur le couple IM/IM à 100°C pour divers débattements.....	159

Figure 4.31 : Exemple de profilométrie 3D sur une trace de fretting d'un couple IM/IM, suite à un phénomène d'adhésion.....	160
Figure 4.32 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= ambiante, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=3,5 \mu\text{m}$, 2000 cycles. A gauche, résultats pour le couple Sn/Sn et à droite le couple IM/IM. Les résultats sont donnés en image MEB en électrons secondaires, puis en cartographie d'oxygène, puis en analyse élémentaire le long de la trace de fretting.....	162
Figure 4.33 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= ambiante, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=3,5 \mu\text{m}$, 15 000 cycles. A gauche, image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM.....	163
Figure 4.34 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= ambiante, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=6 \mu\text{m}$, 2 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM.....	163
Figure 4.35 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= ambiante, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=6 \mu\text{m}$, 15 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène et du cuivre pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM. Le substrat de cuivre est atteint pour les deux couples dans ces conditions.....	164
Figure 4.36 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= 100°C, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=6 \mu\text{m}$, 2 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène et du cuivre pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM.....	165
Figure 4.37 : Comparaison des traces pour le test interrompu : T= 100°C, HR = 10%, F=10Hz, $\delta=6 \mu\text{m}$, 15 000 cycles. A gauche image MEB en électrons rétrodiffusés puis cartographie de l'oxygène et du cuivre pour le couple Sn/Sn, à droite, couple IM/IM.....	166
Figure 4.38 : Mécanisme de dégradation des contacts Sn/Sn au fil des cycles de fretting-corrosion.....	167
Figure 4.39 : Mécanisme de dégradation des contacts Sn/IM au fil des cycles de fretting-corrosion.....	168
Figure 4.40 : Mécanisme de dégradation des contacts IM/IM au fil des cycles de fretting-corrosion.....	169
Figure 4.41 : Influence des cycles de fretting sur l'élévation de la température au point de contact, selon Carvou et col. [4.12].....	170
Figure 4.42 : Duretés obtenues par nanoindentation dans les différentes couches d'un système Sn/intermétallique/Cu, selon T. Ito et col. [4.16].....	171

Figures du chapitre 5 :

Figure 5.1 : Coefficient de frottement en fretting-corrosion en fonction de l'épaisseur de revêtement déposée, selon F. Ossart et col. [5.1] L'amplitude de déplacement est de 2 mm, la force normale 2,5N et les résultats sont donnés pour 50 cycles.....	181
Figure 5.2 : Résistance de contact en fretting-corrosion en fonction de l'épaisseur de revêtement déposée, selon F. Ossart et col. L'amplitude de déplacement est de 2 mm, la force normale 2,5N et les résultats sont donnés pour 50 cycles [5.1].....	182
Figure 5.3 : Principe permettant de comparer les performances d'un couple de barreaux croisés à un connecteur réel.....	185

Liste des tableaux :

Tableau 1.1 : Causes de défaillance des systèmes clip-languette [1.6].....	10
Tableau 1.2 : Classes de température des contacts électrique dans un véhicule [1.7].....	11
Tableau 2.1 : Résistivités électriques comparées de différentes phases selon Fields [2.18]....	42
Tableau 3.1 : Caractéristiques mécaniques des substrats fournis.....	69
Tableau 3.2 : Conditions utilisées pour les dépôts électrolytiques d'étain et de nickel sur les substrats cuivreux.....	71
Tableau 3.3 : Composition des bains électrolytiques pour les deux types de revêtements utilisés ainsi que la sous-couche de nickel.....	72
Tableau 3.4 : Combinaisons substrat/revêtement élaborées pour cette étude, exprimées en nombre de plaques.....	74
Tableau 3.5 : Coefficients de croissance parabolique de la totalité des intermétalliques et énergie d'activation pour chaque type d'étain.....	89
Tableau 3.6 : Coefficients de croissance parabolique pour la couche Cu ₃ Sn seule pour chaque type d'étain.....	89
Tableau 3.7 : comparaison des épaisseurs d'intermétalliques formées sur les deux types d'étain (mat et brillant).....	97
Tableau 3.8 : Coefficients de croissance parabolique de la totalité des intermétalliques et énergie d'activation pour chaque substrat, avec 3 µm d'étain mat.....	101
Tableau 3.9 : coefficients de croissance parabolique pour la couche de Cu ₃ Sn uniquement, pour chaque substrat, avec le même revêtement (3 µm d'étain mat).....	101

Tableau 3.10 : Épaisseur totale en intermétalliques exprimée en μm formés au cours des traitements thermiques pour tous les substrats, avec un revêtement identique de $3 \mu\text{m}$ d'étain mat.....	108
Tableau 3.11 : Coefficients de croissance parabolique de la totalité des intermétalliques et énergie d'activation avec ou sans sous-couche, avec $3 \mu\text{m}$ d'étain mat.....	111
Tableau 3.12 : Comparaison des énergies d'activation de cette étude avec celles de la littérature.....	117
Tableau 4.1 : Résultats des tests de fretting-corrosion en débattement variable, avec le critère énergétique A (relation (1)). Le débattement maximal sans risque est donné en tenant compte de la dispersion des résultats.....	143
Tableau 4.2 : Valeurs des coefficients a et b du modèle de Stromeyer (relation (3)) pour les couples testés, à 20 et 100°C	150

