

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2010-2011 (ENONCE) :

MATERIAUX POUR CONNECTIQUE AUTOMOBILE

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Durée : 2h30.

Tous documents en format papier, la calculatrice et le double décimètre sont autorisés.

Il est demandé de justifier chaque réponse, selon les cas, par un argument qualitatif ou par un calcul simple. Les valeurs numériques seront considérées avec grande attention, en particulier les ordres de grandeur. Les différents exercices sont largement, mais non totalement indépendants.

Cet énoncé s'appuie sur la thèse de doctorat de Mélanie Bordignon, soutenue à l'Ecole des Mines de Paris en 2009 en partenariat avec Renault. Les questions sont en *italiques*.

EXERCICE 1 : CHOIX D'UN DEPOT D'ETAIN POUR CONNECTIQUE AUTOMOBILE

Avec l'entrée en masse de l'électronique et des commandes électriques dans les véhicules automobiles, la fiabilité des composants et en particulier des connecteurs est devenue un point crucial. Un véhicule récent contient en effet couramment plusieurs kilomètres de câbles électriques et près de 15% des pannes concernent un défaut de contact électrique. L'exercice est consacré à la fiabilité et l'estimation de la durée de vie de tels connecteurs électriques. Les contacts électriques se font à la fois au niveau de la fixation des câbles sur les parties mâle et femelle du connecteur et dans le connecteur lui-même (insertion de la languette dans le clip). On se focalisera sur le contact clip-languette, les deux pièces étant schématisées sur la Figure 1. Le serrage entre les deux pièces est assuré par la géométrie : par conception, le montage induit une déformation élastique des deux pièces, qui restent ainsi serrées l'une sur l'autre au cours de l'utilisation.

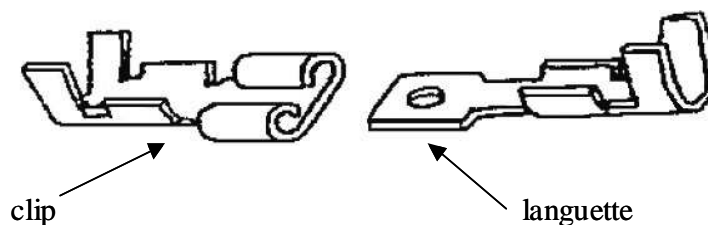


Figure 1 : Schéma simplifié d'un connecteur : clip et languette, avant assemblage.

Les connecteurs eux-mêmes sont réalisés en cuivre ou en alliage de cuivre car le cuivre est, après l'argent, un des meilleurs conducteurs électriques et les déperditions par effet Joule sont donc réduites. Dans les conditions d'utilisation le cuivre métallique peut cependant s'oxyder et l'oxyde de cuivre, résistant à la fois mécaniquement et électriquement, rendrait le contact inutilisable. On dépose donc un revêtement à base d'étain sur les connecteurs pour en limiter l'oxydation et ses conséquences.

La composition chimique de l'alliage est donnée sous la forme de tolérances (teneurs minimale et maximale en chaque élément) dans le Tableau 1.

TABLEAU 1 : COMPOSITION DU SUBSTRAT EN ALLIAGE DE CUIVRE CUFE2P (% EN MASSE) (NORME EN)

Elément	Cu	Fe	Zn	P
% minimum	(base)	2,1	0,05	-
% maximum	(base)	2,6	0,2	0,15

1.1 Sollicitations imposées à la pièce

Dans cette partie on s'intéresse à l'ensemble des sollicitations que peut subir le connecteur, qui peut éventuellement se trouver près du moteur.

- 1.1.a. *Quelles sont a priori les sollicitations (thermiques, mécaniques, chimiques...) que peut subir un connecteur automobile ?*
- 1.1.b. *Préciser ces mêmes sollicitations au niveau du contact entre clip et languette après montage (une fois que la languette est insérée dans le clip).*

1.2 Propriétés attendues du matériau de revêtement

Pour répondre aux sollicitations imposées à la pièce, le matériau avec lequel on revêt le clip et la languette doit répondre à un cahier des charges. Cette question a pour but de constituer ce cahier.

- 1.2.a. *Quelles propriétés attend-on du matériau ?*
- 1.2.b. *Quels sont les modes de défaillance possible au niveau du contact ? On considèrera qu'une défaillance provient du fait que la résistance électrique du contact dépasse une valeur critique.*

Dans la suite de cet exercice on considèrera deux revêtements en étain : le premier est dit « mat » et le second est dit « brillant ».

1.3 Etude de la cristallographie de l'étain pur

L'étain pur présente plusieurs variétés allotropiques. Sa température de fusion est de 232°C. A la pression atmosphérique, entre 13 et 162°C, il est stable sous forme de phase β , également appelée « étain blanc ». Une maille cristalline de cette phase est représentée sur la Figure 2.

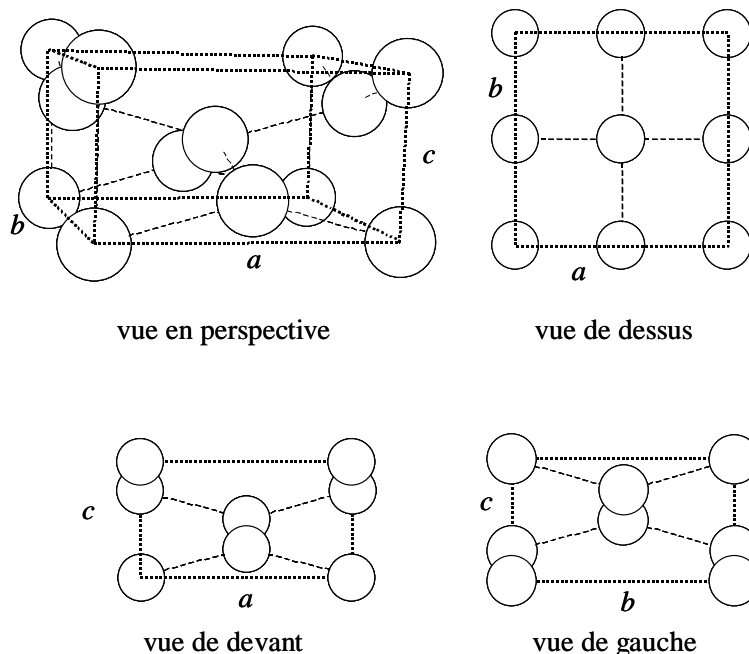


Figure 2 : Maille cristalline de l'étain sous forme β , d'après <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/a5.s.png>. La maille est représentée en pointillés épais, certaines liaisons sont représentées par commodité par les pointillés fins. Paramètres de maille : $a = b = 0,58197 \text{ nm}$, $c = 0,31750 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Chaque sphère blanche représente un atome d'étain.

- 1.3.a. Dans quel système cristallin l'étain β cristallise-t-il ? Trouver l'axe de symétrie caractéristique correspondant, sachant que l'opération de symétrie qui lui est associée est la combinaison d'une rotation et d'une symétrie centrale. Donner un centre de symétrie possible pour cette opération, dans cette maille.
- 1.3.b. Le mode du réseau de Bravais correspondant est-il primitif ? Centré ?
- 1.3.c. Combien la maille possède-t-elle d'atomes en propre ?
- 1.3.d. Calculer la densité de la phase β à la température ambiante, sachant que la masse molaire de l'étain est de 118,7 g/mol.

Au-dessous de 13°C, la phase stable est la phase α (« étain gris »), de structure cubique diamant, qui possède peu de caractéristiques métalliques car les liaisons deviennent essentiellement covalentes. Elle est donc isolante, dure et fragile. Sa densité est de 5750 kg.m⁻³.

- 1.3.e. On cherche pourquoi il faut à tout prix éviter la transformation de l'étain β en étain α , et même un tout début de cette transformation. En prenant un module de compressibilité de l'ordre de 40 GPa, estimer la contrainte associée au changement de volume si l'accommodation est totalement élastique. Que peut-il se passer en réalité ?

Le phénomène associé est appelé « peste de l'étain ». Il est heureusement peu courant car certains éléments d'alliage comme l'antimoine et le bismuth repoussent la transformation à des températures beaucoup plus basses (<-50°C), voire la suppriment complètement. On supposera dans la suite que l'étain des revêtements considérés ne se transforme pas en phase α .

1.4 Réalisation des revêtements d'étain β par dépôt électrolytique

Les deux revêtements d'étain (mat ou brillant) sont réalisés par un procédé électrolytique en milieu acide, à densité de courant imposée. Les paramètres du procédé sont donnés dans le Tableau 2. On ajoute au bain un agent « antioxydant » pour éviter la formation des ions Sn⁴⁺. L'étain n'est donc présent dans la solution que sous la forme d'ions Sn²⁺.

TABLEAU 2 : PARAMETRES DU PROCEDE D'ETAMAGE (REVETEMENT PAR UN DEPOT D'ETAIN MAT)

Paramètre	Densité Sn	Masse molaire Sn	Densité de courant	Température du bain
Notation	ρ_{Sn}	M_{Sn}	i	T
Unité	kg.m ⁻³	g/mol	A. m ⁻²	°C
Valeur	7310	118,7	≤ 1000	30

On souhaite obtenir une épaisseur de dépôt de 3 μ m d'étain mat sur le substrat CuFe2P. Le rendement de la réaction d'oxydoréduction est égal à 1 pour l'étamage en étain mat.

- 1.4.a. Exprimer l'épaisseur e_{Sn} du dépôt en fonction de la densité de courant choisie, i , et du temps (on se placera dans des conditions stationnaires).
- 1.4.b. Quel est le temps minimum de maintien dans la solution d'étamage pour obtenir l'épaisseur choisie de 3 μ m ?

1.5 Microstructure des dépôts d'étain

La Figure 3 montre la microstructure des dépôts réalisés en laboratoire sur plaques de CuFe2P, avec une épaisseur visée de 3 μ m. Les plaques revêtues sont vues de dessus.

- 1.5.a. Les deux images ont été obtenues par la même technique. En vous appuyant en particulier sur l'image de gauche, déterminer de quelle technique il s'agit.
- 1.5.b. Que voit-on sur la figure de gauche ? Estimer la taille de ces entités. Discuter le rapport entre cette taille et l'épaisseur du revêtement.
- 1.5.c. La figure de droite présente des entités semblables mais de dimensions différentes de celles de la figure de gauche. Donner un ordre de grandeur de cette dimension.

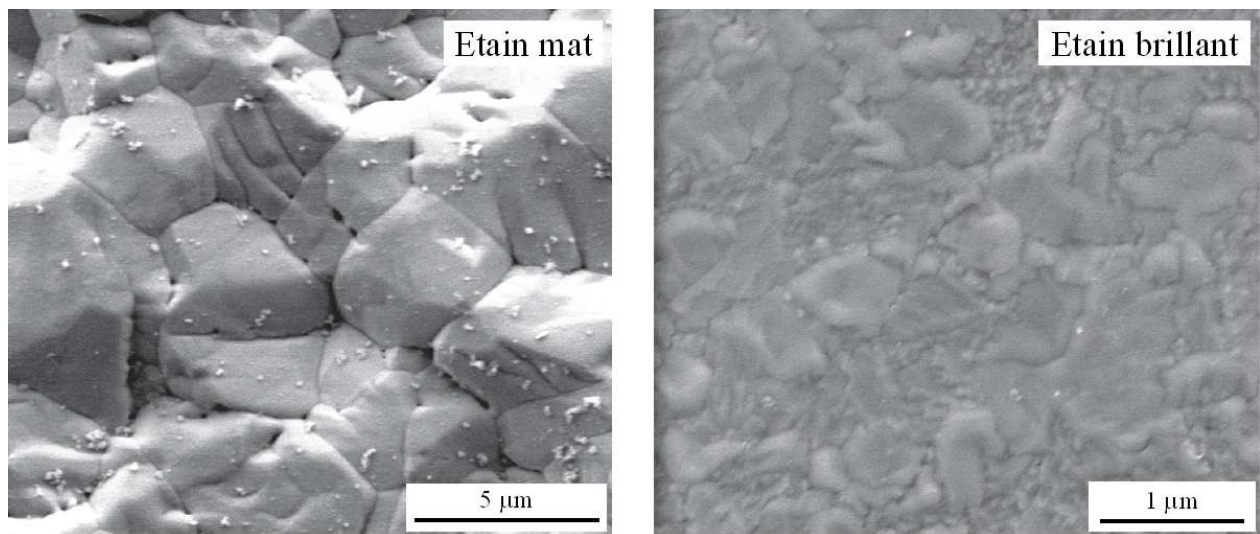


Figure 3 : Vue de dessus de la microstructure des deux dépôts après étamage.

1.6 Microstructure des dépôts dans l'épaisseur

Afin d'observer la microstructure des dépôts dans l'épaisseur, on réalise des essais de pliage sur des plaques revêtues. Afin de se placer dans les conditions les plus sévères possible pour casser le dépôt et faciliter son observation par fractographie, on réalise ce pliage après avoir refroidi les plaques (revêtues) dans de l'azote liquide (-196°C). Les revêtements sont ensuite observés après pliage, sur la tranche. (Figure 4). La technique d'observation est la même que celle utilisée pour la vue de dessus.

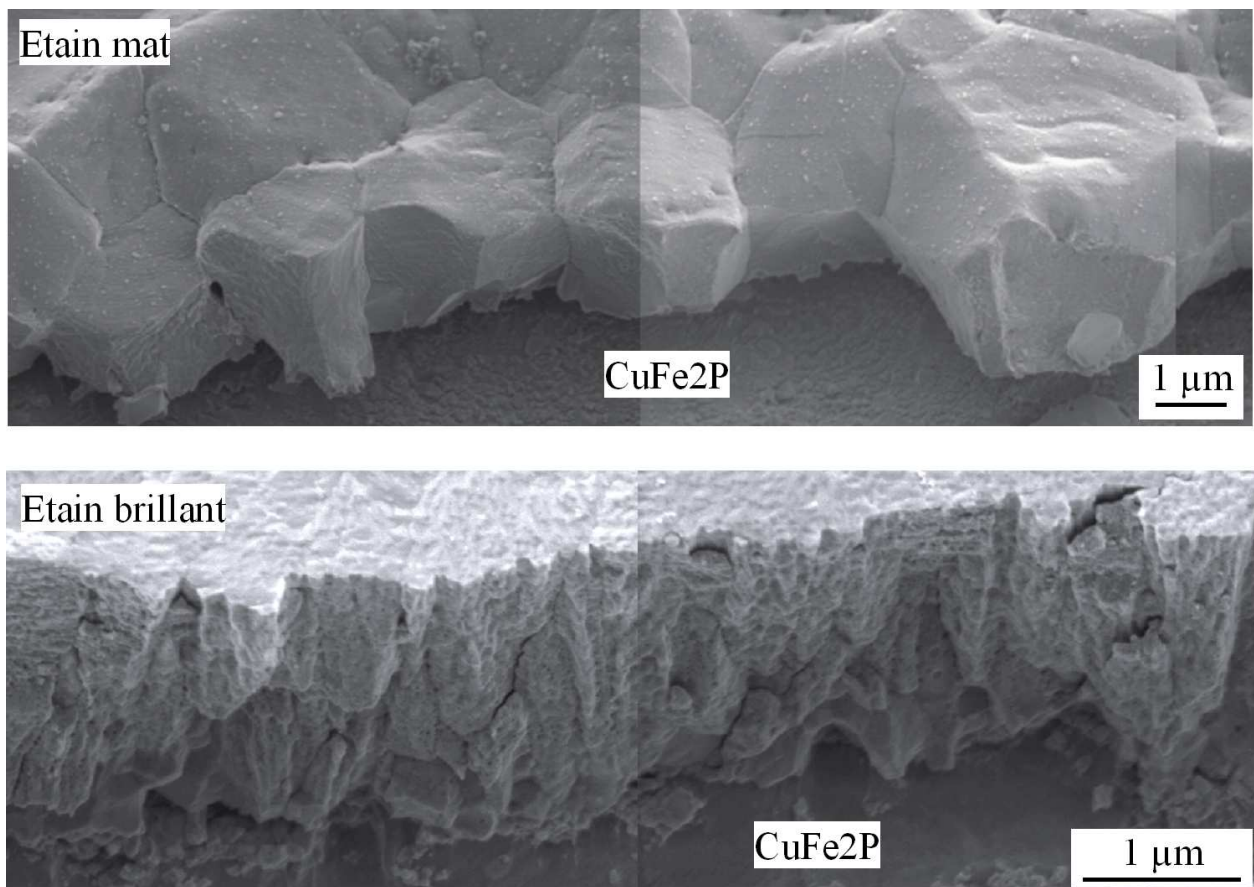


Figure 4 : Vue sur la tranche de dépôts d'étain après rupture par pliage à froid.

- 1.6.a. Pourquoi un pliage à froid est-il plus sévère qu'un pliage à la température ambiante ?
- 1.6.b. Donner un ordre de grandeur de l'épaisseur des dépôts. Est-ce la valeur attendue ?
- 1.6.c. Comment la rupture s'est-elle produite pour l'étain mat ? Quel est le point faible de ce matériau, à froid ? On considèrera que le mécanisme de rupture de l'étain brillant est identique à celui de l'étain mat à cette température. Quelles entités cette technique permet-elle de voir facilement, sur la tranche ?
- 1.6.d. Commenter la forme de ces entités, pour l'étain brillant, à l'aide des questions précédentes.

1.7 Choix du dépôt à étudier en priorité

Afin d'éviter des effets de pointe lors du dépôt, on évite (lorsque c'est possible) de déposer l'étain sur des formes aussi complexes que celles de la Figure 1 et on réalise le dépôt sur les plaques planes avant de mettre en forme ces plaques pour en faire des connecteurs.

Afin d'évaluer le risque de détérioration des dépôts lors de la mise en forme, on réalise des essais d'emboutissage, en forçant la plaque à adopter un rayon de courbure de 2 mm, cette fois à la température ambiante. On observe ensuite les échantillons pliés, en vue de dessus. Les observations sont reportées sur la Figure 5.

- 1.7.a. On assimilera la mise en forme à une flexion circulaire : la plaque, initialement plane, est localement fléchie jusqu'à un rayon de courbure de 2 mm. On supposera que le cuivre « dicte » sa déformation au revêtement, étant donnée la très faible épaisseur de celui-ci, donc que le matériau est homogène. *En faisant l'hypothèse que la matière située à mi-épaisseur ne se déforme pas (fibre neutre) et qu'une section initialement perpendiculaire à la fibre neutre reste perpendiculaire après déformation, estimer la déformation locale au sommet du pli, pour un connecteur d'épaisseur 0,35 mm.*

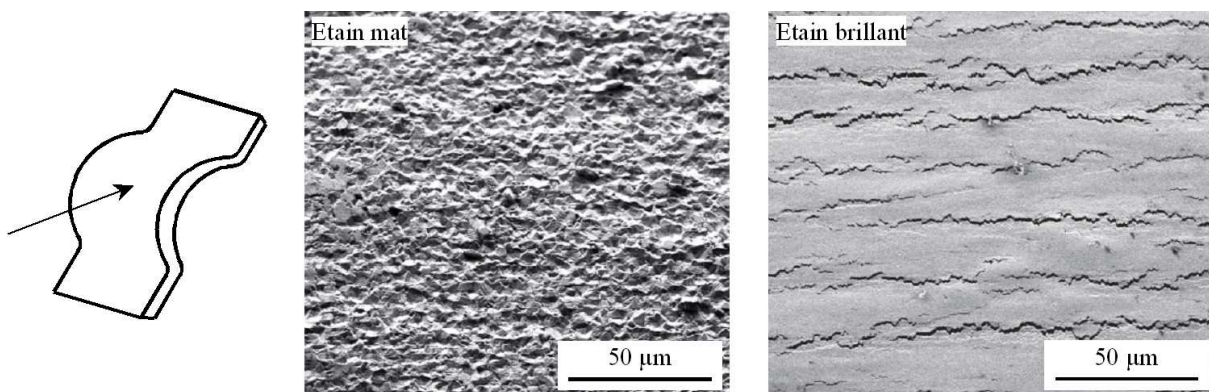


Figure 5 : Vue de dessus des dépôts après un essai de mise en forme, à la température ambiante, sur des plaques revêtues. La flèche indique la direction d'observation et la localisation de la zone observée sur le sommet de la zone arrondie (bosselage).

- 1.7.b. Comparer le comportement des deux dépôts lors du pliage, vis-à-vis de la rupture.
- 1.7.c. Quel est le phénomène qui a provoqué la défaillance du dépôt le moins performant ? Que peut-on dire de la capacité de déformation de ce dépôt ? Peut-on l'utiliser pour l'application visée ?
- 1.7.d. Sachant que la déformation à rupture de l'étain obtenu par métallurgie conventionnelle (coulée puis mise en forme à chaud) est de l'ordre de 40%, commenter la ductilité des dépôts d'étain obtenus par cette méthode électrolytique. Quel est l'élément de la microstructure qu'il faudrait améliorer en priorité dans ces dépôts ?

EXERCICE 2 : TENUE EN SERVICE D'UN DEPOT D'ETAIN POUR CONNECTIQUE AUTOMOBILE

On considère ici le dépôt qui s'est le mieux comporté lors du test de mise en forme. Une fois ce dépôt sélectionné pour la suite de l'étude, on s'intéresse au vieillissement thermique dans l'environnement plus ou moins proche du moteur. Lors de l'utilisation, l'essentiel de l'élévation de température (de l'ordre de 80°C) est dû à la proximité du moteur (thermique) tandis que l'effet Joule aux points de contact n'induit qu'une élévation de l'ordre de 15°C.

2.1 Réactivité chimique entre le cuivre et l'étain

Le diagramme d'équilibre Sn-Cu est rappelé sur la Figure 6. Le cuivre et l'étain peuvent former des composés intermétalliques. Quelques-uns d'entre eux jouent un rôle capital dans la durée de vie des connecteurs.

- 2.1.a. Quelles sont les températures de fusion respectives du cuivre et de l'étain ? Situer la température ambiante par rapport à ces deux valeurs. Une température d'utilisation de 100°C vous paraît-elle élevée pour le système Cu-Sn ?
- 2.1.b. Expliquer pourquoi la force de serrage du clip sur la languette doit être élevée au début de la vie du véhicule. Quel est le phénomène physique qui fait redouter une éventuelle diminution de la pression de contact entre les deux pièces et donc une augmentation de la résistance de contact ?
- 2.1.c. Quels sont les composés intermétalliques stables à basse température ? Pour la suite de l'exercice, on nommera ces composés η et ε , par teneur croissante en Cu. Donner la composition (stoechiométrie) de chacun de ces deux composés.
- 2.1.d. Sachant que les composés intermétalliques ont une composition bien définie (leur domaine d'existence est une verticale, de largeur quasiment nulle dans le diagramme) et qu'à basse température l'étain ne dissout quasiment pas de cuivre à l'équilibre, donner les phases en présence à 150°C en fonction de la composition chimique moyenne d'un alliage Cu-Sn variant entre 0 et 100% de Cu.

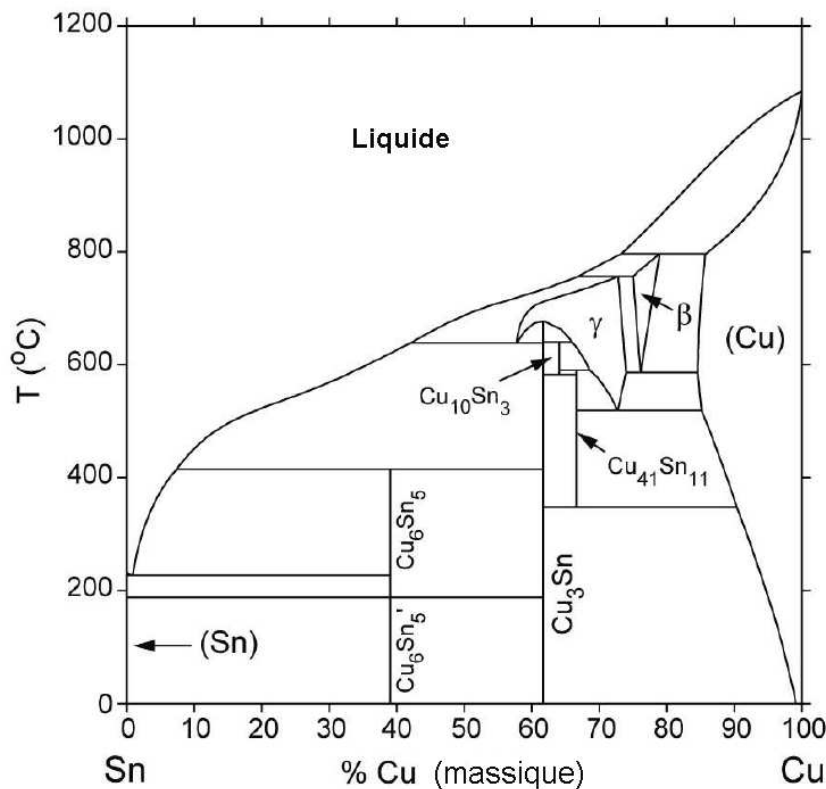


Figure 6 : Diagramme d'équilibre étain - cuivre.

2.2 Conséquences possibles d'un vieillissement thermique des connecteurs entre 100 et 150°C

- 2.2.a. *Que peut-il se passer à l'interface entre le connecteur et le dépôt d'étain lors d'un maintien à 100°C ? Quelles sont les conséquences possibles pour la durée de vie du connecteur ?*
- 2.2.b. *Sachant que l'épaisseur du substrat CuFe2P est de l'ordre de 0,35 mm, quelles phases attend-on si la pièce est parvenue à son état d'équilibre ? On assimilera la densité de l'alliage CuFe2P à celle du cuivre pur, soit $\rho_{Cu} \approx 8960 \text{ kg.m}^{-3}$.*
- 2.2.c. *On réalise des observations en coupe après une préparation simple des échantillons par polissage manuel (Figure 6.) On a choisi un échantillon étamé, vieilli 100h à 150°C. Commenter la succession des différentes phases dans l'épaisseur par rapport au diagramme d'équilibre. Le matériau est-il parvenu à son état d'équilibre au bout de ce vieillissement ?*
- 2.2.d. *On décide de mesurer l'épaisseur des couches successives en fonction de la température, à l'aide de cette technique. Estimer l'épaisseur des couches d'intermétalliques d'après la Figure 7. Quelles sont les difficultés liées à cette technique et la précision attendue pour ces mesures ?*

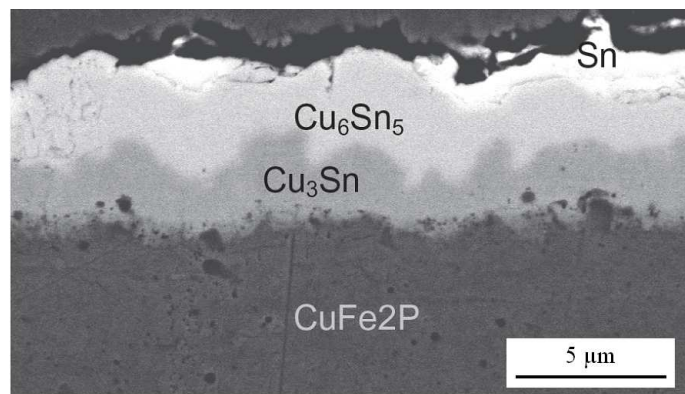


Figure 7 : Vue en coupe d'un échantillon vieilli 100h à 150°C puis préparé suivant un polissage manuel conventionnel. Microscopie électronique à balayage, contraste lié au numéro atomique moyen (mode électrons rétrodiffusés)

2.3 Cinétique du vieillissement thermique

Le résultat de la mesure de l'épaisseur totale d'intermétalliques, effectuée en coupe, est donné dans le tableau 3 pour deux températures de vieillissement « accéléré », 125 et 150°C.

- 2.3.a. *Quel mécanisme doit, a priori, gouverner la cinétique de la croissance de la couche intermétallique ? Quelle forme prévoit-on alors pour la variation d'épaisseur de cette couche en fonction du temps ?*
- 2.3.b. *Tracer l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps dans un diagramme approprié (l'échelle de temps n'étant pas nécessairement linéaire). La forme de l'équation ci-dessus est-elle vérifiée ?*
- 2.3.c. *Quelle peut être l'origine de ce désaccord ?*

TABLEAU 3 : EVOLUTION DE L'ÉPAISSEUR TOTALE D'INTERMÉTALLIQUES EN FONCTION DU TEMPS, POUR DEUX TEMPÉRATURES DE VIEILLISSEMENT.

Température de vieillissement / Durée	100 h	200 h	500 h	10000 h
125°C	2,01	3,42	3,97	4,87
150°C	4,81	5,98	6,03	6,13

Note : épaisseurs moyennes, exprimées en μm

Dans la suite, on s'intéresse à deux mécanismes physiques liés au vieillissement thermique ainsi qu'aux modes de défaillance qui peuvent être associés à de tels mécanismes.

2.4 Hétérogénéité spatiale du vieillissement

Une technique de préparation d'échantillon plus sophistiquée (polissage ionique) conduit à l'image de la Figure 8.

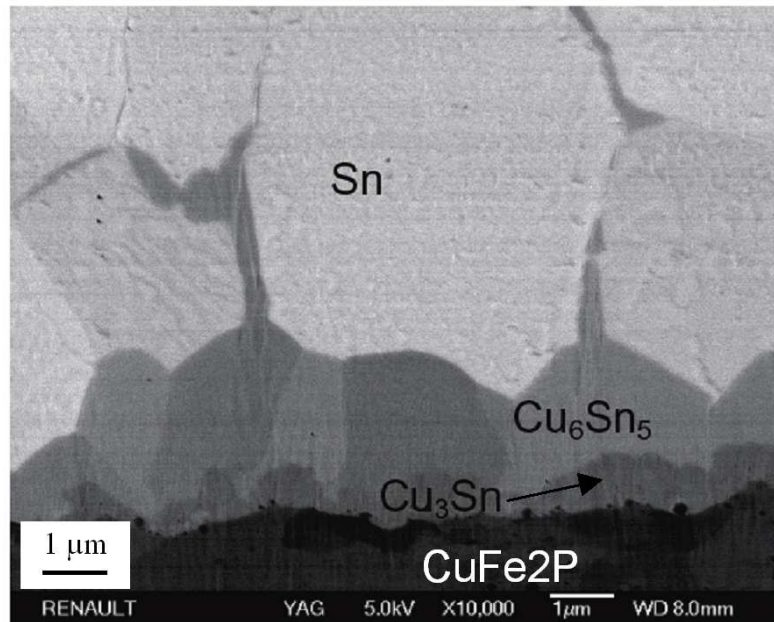


Figure 8 : Vue en coupe d'un échantillon vieilli 100h à 150°C puis préparé par polissage ionique. Microscopie électronique à balayage, contraste lié au numéro atomique moyen (mode électrons rétrodiffusés)

2.4.a. Un contraste supplémentaire est observé dans certaines couches. Que révèle-t-il, dans la microstructure de ce matériau complexe ?

2.4.b. La géométrie de la phase η semble particulièrement complexe. Que s'est-il passé ?

2.4.c. Quelle est la conséquence prévisible de ce phénomène sur la tenue en service du contact électrique ?

2.5 Mouvement de l'interface entre l'étain et le substrat

La même technique que précédemment montre, pour d'autres conditions de vieillissement, les résultats suivants qui témoignent d'un effet dit « Kirkendall » (Figure 9) :

- les nodules riches en fer et en phosphore, initialement présents dans l'alliage CuFe2P, sont retrouvés (pour certains) à l'intérieur des couches intermétalliques ;
- on constate la présence de porosités près de l'interface entre les intermétalliques et le substrat, pour des conditions de vieillissement particulièrement sévères (Figure 9).

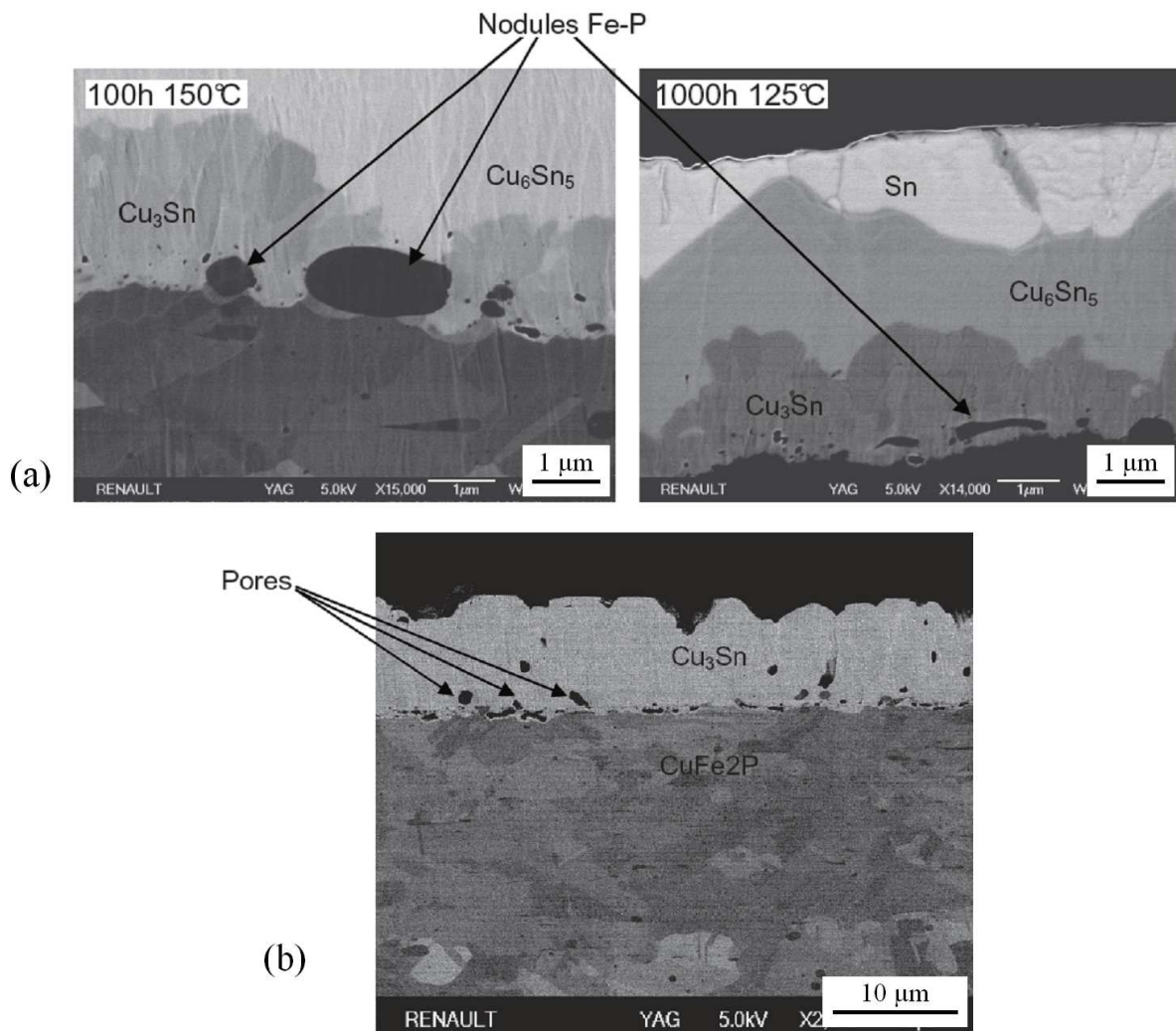


Figure 9 : Vue en coupe d'échantillons vieillis à 150°C puis préparés par polissage ionique. Microscopie électronique à balayage, contraste lié au numéro atomique moyen (mode électrons rétrodiffusés). (a) Position des nodules Fe-P initialement présents dans le substrat CuFe2P ; (b) présence de pores près de l'interface entre intermétalliques et CuFe2P.

- 2.5.a. Dessiner schématiquement l'assemblage de départ : le substrat avec des nodules Fe-P et le revêtement d'étain.
- 2.5.b. En supposant que les nodules sont immobiles dans l'espace (ce qui est une bonne approximation de la réalité), dans quelle direction l'interface entre substrat et revêtement a-t-elle bougé ? Comparer ce résultat aux mesures de l'épaisseur totale des intermétalliques.
- 2.5.c. Faire un bilan de matière sous forme de flux des différentes espèces chimiques, sans oublier les lacunes.
- 2.5.d. Quel est l'élément qui diffuse plus vite que l'autre : Cu dans (Cu,Sn) ou Sn dans (Cu,Sn) ?
- 2.5.e. Quel mode de défaillance la présence de porosités suggère-t-elle lors de l'utilisation du connecteur en environnement automobile ?

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

M. Bordignon, *Limites d'utilisation des revêtements d'étain en connectique automobile*, Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2009. En partenariat avec Renault. Document disponible à l'adresse suivante : http://pastel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=2c0kcvpsajkgffc7qk4nbokfm0&view_this_doc=tel-00460544&version=1/

<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/a5.s.png> (structure cristalline de l'étain β)

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2010-2011 (CORRIGE) :

MATERIAUX POUR CONNECTIQUE AUTOMOBILE

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Les réponses aux questions sont en caractères droits. Les commentaires en *italiques* n'étaient pas demandés mais peuvent éclairer le lecteur sur des points particuliers.

EXERCICE 1 : CHOIX D'UN DEPOT D'ETAIN POUR CONNECTIQUE AUTOMOBILE

1.1 Sollicitations imposées à la pièce

1.1.a. Le connecteur automobile subit a priori plusieurs types de sollicitation :

- mécaniques : contraintes de contact (il faut maintenir le contact donc le clip doit continûment serrer la languette), vibrations (qui vont générer du frottement sur le contact)
- thermiques : le connecteur peut subir des températures allant d'environ -30°C (véhicule garé dans un lieu très froid, l'hiver) à $+100^{\circ}\text{C}$ au moins (près du moteur). *La valeur de 100°C est donnée ici par rapport aux valeurs numériques relevées dans la suite de l'énoncé.*
- chimiques : corrosion atmosphérique (air plus ou moins humide)

1.1.b. Au niveau du contact, les vibrations vont générer du frottement, dans des conditions cycliques, d'où de la fatigue « de contact ». Le connecteur est sous contrainte (il ne doit pas se desserrer). Afin de maintenir un bon contact, le clip doit continûment serrer la languette. Le matériau ne doit donc pas facilement relaxer les contraintes. *Ceci interdit l'usage du laiton, pourtant beaucoup plus économique que le cuivre.*

1.2 Propriétés attendues du matériau de revêtement

1.2.a. Parmi les propriétés attendues du matériau on relève principalement les propriétés suivantes :

- Le matériau doit être le moins cher possible. *Il en est de même pour le procédé de dépôt de ce matériau sur le connecteur.*
- La première fonction du connecteur est de maintenir un bon contact électrique en minimisant la résistance à la fois dans le composant lui-même et dans le contact clip-languette. Le matériau doit donc être un excellent conducteur électrique.
- Le matériau doit résister au frottement et à l'oxydation dans les conditions thermiques et chimiques citées précédemment.
- Le matériau doit parfaitement adhérer au substrat pendant toute la durée de vie du connecteur.

1.2.b. Les modes de défaillance auxquels il faut penser, au niveau du contact, sont les suivants :

- Oxydation excessive (les oxydes sont de mauvais conducteurs électriques à basse température)
- Ruptures locales (ou fissurations locales) liées au frottement et/ou à l'usure (vibrations)
- Vieillessement du matériau qui dégraderait sa bonne conductivité thermique (*ceci se devine aisément d'après les questions suivantes*).

1.3 Etude de la cristallographie de l'étain pur

1.3.a. La maille conventionnelle a une symétrie quadratique. Ceci ne prouve pas que l'étain blanc cristallise dans le système quadratique (tétraogonal). Il faut, pour en faire la preuve, trouver un axe de symétrie quaternaire dans cette maille. Il s'agit de l'axe de symétrie de la maille elle-même, qui est représenté avec un trait épais sur la Figure 2 de l'énoncé. Pour trouver l'élément de symétrie inverse, on s'intéresse par exemple à l'atome représenté en noir sur cette même figure. Une rotation de 90° autour de l'axe amène cet atome sur la position hachurée. *Cette position n'est pas celle d'un atome du cristal*. La symétrie autour du centre de la maille l'amène ensuite sur la position grisée, qui est bien la position d'un atome

d'étain dans la maille. On peut aisément vérifier que la combinaison de la rotation et de la symétrie centrale, ainsi définies, laisse le cristal globalement invariant.

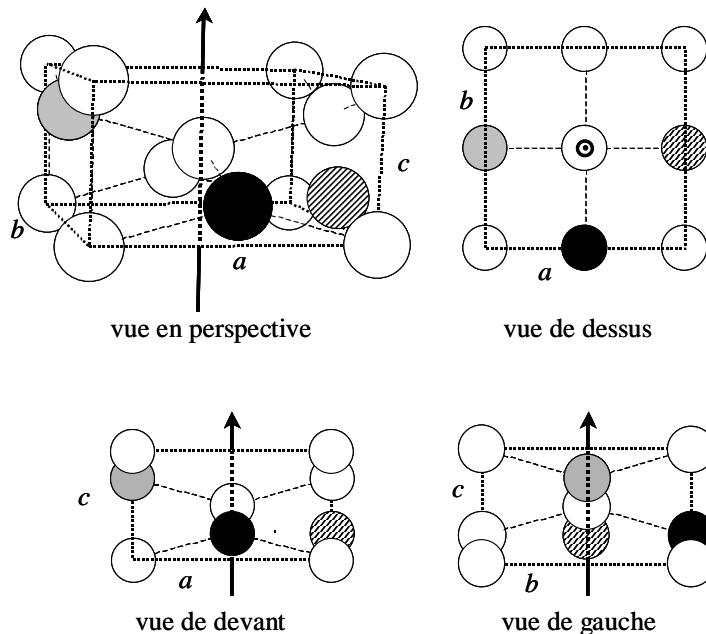


Figure 2 de l'énoncé (annotée): Maille cristalline de l'étain sous forme β , d'après <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/a5.s.png>. L'axe de rotation est représenté en traits épais. Les sphères noires et grises représentent la position d'un atome d'étain respectivement avant et après la combinaison de la rotation de 90° autour de l'axe et de la symétrie par rapport au centre de la maille. Les sphères hachurées représentent la position virtuelle qu'aurait l'atome schématisé en noir après une rotation de 90° autour de l'axe.

1.3.b. Pour déterminer le mode du réseau de Bravais, on choisit l'origine du réseau au centre de l'un des atomes placés aux sommets de la maille et on considère le centre de l'atome situé au centre de la maille. Si son environnement orienté est le même que celui de chacun des nœuds situés aux sommets de la maille, cela signifie qu'il s'agit également d'un nœud du réseau. On vérifie aisément que c'est bien le cas. Le centre de l'atome situé sur la position indiquée en noir dans la Figure 2 ci-dessus, en revanche, n'a pas le même environnement orienté que les nœuds déjà identifiés (les sommets et le centre de la maille). Il ne s'agit donc pas d'un nœud du réseau. En résumé, les nœuds du réseau sont situés (1) aux sommets de la maille et (2) au centre de la maille. L'étain β cristallise donc dans le système quadratique (tétragonal), selon un réseau de mode centré. Note : ces éléments ne suffisent pas à décrire la structure.

1.3.c. Pour compter le nombre d'atomes en propre, on note que les 4 atomes tels que celui représenté en noir appartiennent chacun à 2 mailles, ceux situés aux sommets appartiennent à 8 mailles et celui situé au centre appartient à cette seule maille. La maille compte donc en tout : $1 \times 1 + 8 \times (1/8) + 4 \times (1/2) = 1 + 1 + 2$ soit 4 atomes d'étain.

1.3.d. La maille est un prisme droit (à base carrée). Son volume est donc égal au produit abc soit $1,0753 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$. La masse de cette maille est égale à la masse de 4 atomes d'étain, soit 4 fois la masse molaire divisée par le nombre d'Avogadro. On trouve une masse de $7,884 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$. La densité de l'étain β , en l'absence de toute contrainte, vaut donc le rapport de sa masse à son volume, soit $7332 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.3.e. La différence de densité entre l'étain blanc et l'étain gris est très importante. La transformation de l'étain blanc en étain gris s'accompagne d'un changement (augmentation) de volume de l'ordre de 27%. En multipliant ce changement de volume par le module de compressibilité on trouve une contrainte gigantesque de l'ordre de 11 GPa soit 11000 MPa. Une telle contrainte, nécessairement répartie de manière hétérogène (la transformation n'affectant que progressivement le volume) peut créer un fort endommagement du matériau qui peut gonfler, se déformer de manière irréversible et surtout se fissurer.

1.4 Réalisation des revêtements d'étain β par dépôt électrolytique

1.4.a. *Le raisonnement suivi ici est symétrique à celui utilisé dans le chapitre sur la corrosion, pour le calcul de l'épaisseur dissoute par réaction anodique au cours du temps.* Pendant un intervalle de temps δt , le nombre d'électrons apportés à la cathode (la pièce en train d'être revêtue) est égal au produit de la densité de courant, i , par la surface de la zone revêtue, S , divisé par la charge de l'électron, e soit, numériquement :

$$N_{\text{électrons}} = \frac{iS \delta t}{e} \text{ électrons apportés à la cathode.} \quad [1]$$

D'après l'énoncé, on réduit des ions Sn^{2+} . Il faut donc 2 électrons par ion réduit (donc par atome déposé sur la pièce). On dépose donc $N_{\text{Sn}} = 0,5 N_{\text{électrons}}$ atomes d'étain par seconde.

Le volume V et la masse M de métal déposé, pendant une durée δt vérifient la relation :

$$V = e_{\text{Sn}} S = \frac{M_{\text{Sn}}}{\rho_{\text{Sn}}} \quad [2]$$

La masse de métal déposé pendant une durée δt est donc :

$$M = \rho_{\text{Sn}} e_{\text{Sn}} S = \frac{N_{\text{Sn}}}{N_A} M_{\text{Sn}} = \frac{0,5iS \delta t}{eN_A} M_{\text{Sn}}, N_A \text{ étant le nombre d'Avogadro.} \quad [3]$$

On en déduit l'épaisseur déposée en fonction de la densité de courant et du temps, δt :

$$e_{\text{Sn}} = \frac{i \delta t M_{\text{Sn}}}{2e\rho_{\text{Sn}}N_A} \text{ qui varie linéairement avec l'intensité et le temps.} \quad [4]$$

1.4.b. Inversement, la durée de séjour dans le bain d'électrolyse est calculée de la manière suivante :

$$\delta t = \frac{2e e_{\text{Sn}} \rho_{\text{Sn}} N_A}{i M_{\text{Sn}}} \quad [5]$$

Application numérique (intensité maximale pour avoir le temps minimum d'étamage) :

$$\delta t = \frac{2(1,6 \cdot 10^{-19})(3 \cdot 10^{-6})7310(6,022 \cdot 10^{23})}{1000(118,7 \cdot 10^{-3})} = 35,6 \text{ secondes.} \quad [6]$$

Note : on a pris la valeur de densité donnée dans le Tableau 2, qui est celle de la phase β (stable à 30°C). Cette valeur est très légèrement différente de celle calculée dans la question précédente (issue de données d'une source différente). La valeur minimale trouvée est faible (immersion très brève) mais n'est valable que pour une intensité égale à la valeur maximale admissible.

1.5 Microstructure des dépôts d'étain

1.5.a. L'image de gauche montre un relief important et une bonne profondeur de champ. Au vu de la résolution spatiale et de la grande profondeur de champ, et en utilisant le tableau sur les techniques d'imagerie dans le chapitre « Microstructure des matériaux non organiques » on en déduit que les images ont été obtenues par microscopie électronique à balayage.

1.5.b. La figure de gauche montre des polyèdres jointifs qui sont certainement des grains. Leur taille est de l'ordre de quelques micromètres. Elle est donc du même ordre de grandeur que l'épaisseur du revêtement. Le revêtement d'étain mat ne présente donc en moyenne qu'un seul grain dans l'épaisseur. Ceci est courant sur les revêtements et ne représente pas nécessairement un inconvénient pour les propriétés de ce revêtement particulier. *Comme on le verra plus tard, c'est la tenue des joints de grains (et donc indirectement la composition chimique locale) qui dimensionne la tenue mécanique des films, et non uniquement la taille des grains.*

1.5.c. Les grains de la figure de droite sont beaucoup plus fins, certains font une taille de l'ordre de 1 μm (zones « lisses » sur la photo), les zones « rugueuses » pourraient être constituées d'amas de grains encore nettement plus fins (quelques centaines de nm).

1.6 Microstructure des dépôts dans l'épaisseur

1.6.a. Afin d'estimer la déformabilité de l'étain à la température ambiante, on utilise la donnée de la température de fusion (232°C). Le rapport de la température de pliage, T_{pliage} , à la température de fusion, T_f , est de 0,59 à la température ambiante et de 0,15 à -196°C. On comprend facilement que l'étain soit plus malléable à la température ambiante.

1.6.b. L'épaisseur des dépôts est de l'ordre de quelques μm , proche de la valeur attendue. On remarque cependant que la rugosité du dépôt d'étain mat semble importante. L'épaisseur de l'étain brillant semble beaucoup plus homogène que celle de l'étain mat.

1.6.c. La surface de rupture de l'étain mat est constituée de facettes, sans rivière visible, qui dessinent le contour des grains. On peut donc supposer que la rupture s'est produite de manière intergranulaire et que les joints de grains sont les points faibles de ce matériau. *Note : ce n'est pas le cas pour l'étain issu de la filière conventionnelle : fusion puis déformation à chaud. Dans le cas des connecteurs, seul un traitement thermique permettrait de prévenir la fragilité des joints de grains en changeant la composition chimique locale mais comme on le verra par la suite, il faut éviter l'exposition de la pièce revêtue à des températures trop élevées.*

1.6.d. La surface de rupture de l'étain brillant montre des grains allongés dans l'épaisseur du revêtement. Cette technique est la manière la plus simple de révéler les grains dans ces revêtements. Elle est plus simple à mettre en oeuvre que les observations sur coupes polies. *Il est en effet difficile de préparer une coupe d'un matériau aussi mou, en particulier près d'une surface libre.* L'étain brillant, contrairement à l'étain mat, possède des grains de morphologie allongée dans la direction de l'épaisseur du revêtement.

1.7 Choix du dépôt à étudier en priorité

1.7.a. On schématise la flexion circulaire comme sur la Figure 10 ci-dessous. Une section normale à la fibre neutre reste en effet normale à celle-ci après déformation, comme précisé dans l'énoncé.

La fibre neutre, de longueur initiale L_0 , ne s'est pas déformée. On en déduit la relation entre la longueur de cette zone de matière, le rayon de courbure, r_{flexion} et l'angle de pli, θ :

$$L_0 = r_{\text{flexion}} \theta \quad [7]$$

En procédant de même au sommet du pli, et en supposant que la fibre non déformée est à mi-épaisseur de la plaque, on trouve une longueur, L , dans la configuration déformée, de la valeur suivante :

$$L_0 = (r_{\text{flexion}} + e_{\text{plaque}} / 2) \theta \quad [8]$$

On en déduit l'allongement relatif, dans la direction circonférentielle, au sommet du pli :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{e_{\text{plaque}}}{2 r_{\text{flexion}}} = \frac{0,35}{2 \times 2} \approx 8,75\% \quad [9]$$

Note : du fait que la matière au sommet du pli subit un allongement en traction et que la matière en intrados du pli se raccourcit en compression, la fibre non déformée se trouve en fait plus près de l'extrados que de l'intrados du pli. Ce résultat n'affecte cependant pas l'ordre de grandeur des déformations trouvées et on n'en tiendra donc pas compte pour la suite.

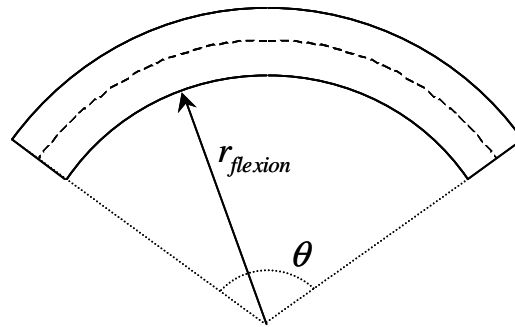


Figure 10 : Schéma de la mise en forme vue localement comme une flexion circulaire. La ligne neutre (non déformée) est représentée en traits pointillés dans l'épaisseur de la plaque.

- 1.7.b. Lors du pliage, l'étain mat ne semble pas avoir fissuré (du moins aucune fissuration n'est observable à l'échelle de cette image). Le comportement de l'étain mat est donc ductile dans ces conditions de sollicitation. On comprend mieux pourquoi il a fallu le plier à plus basse température pour obtenir des images sur la tranche (question précédente).
- 1.7.c. L'étain brillant présente un réseau de fissures, régulièrement espacées, parallèles à l'axe du pli. Il a donc rompu, sans doute de manière fragile. Ceci reste cependant à vérifier. La défaillance a eu lieu par fissuration, ce qui prouve que la capacité de déformation de ce dépôt est inférieure à 9%. Elle est donc nettement insuffisante. Il faudrait cependant connaître la déformation à l'amorçage des fissures pour déterminer si l'étain brillant a un comportement « plastique fragile » ou un comportement « ductile » à la température ambiante.
- 1.7.d. L'étain brillant est loin d'être aussi déformable que l'étain obtenu par métallurgie conventionnelle. Pour améliorer la déformabilité de ces dépôts et en particulier de l'étain brillant, il faudrait tenter d'améliorer la cohésion des joints de grains.

EXERCICE 2 : TENUE EN SERVICE D'UN DEPOT D'ETAIN POUR CONNECTIQUE AUTOMOBILE

2.1 Réactivité chimique entre le cuivre et l'étain

- 2.1.a. L'étain fond à 232°C (cf. table périodique dans le chapitre d'introduction et le diagramme Pb-Sn du chapitre sur les diagrammes d'équilibre). Le cuivre fond à 1083°C (cf. table périodique dans le chapitre d'introduction). Ces deux valeurs peuvent également être déterminées directement à partir du diagramme Sn-Cu de l'énoncé.

La température ambiante est élevée pour l'étain (0,59 fois la température de fusion). Pour le cuivre, la température ambiante est égale à 0,22 fois la température de fusion. Les phases intermédiaires ont des températures de fusion (ou de transformation) intermédiaires et la température ambiante est relativement « élevée » pour les alliages binaires du système Sn-Cu. La température de 100°C est encore plus « élevée ». Note : il faut bien penser à exprimer toutes les températures en Kelvin.

- 2.1.b. Du fait de la température relativement élevée, le matériau est capable de se déformer très lentement par fluage. Il en résulte un risque de relaxation des contraintes de serrage au cours de l'utilisation de la pièce. Il faut donc que par conception, le clip soit suffisamment fermement maintenu sur la languette, au montage, pour qu'en fin de vie du composant l'effort transmis soit encore suffisant pour assurer un bon contact mécanique et une bonne conduction du courant électrique du clip à la languette.
- 2.1.c. A basse température, on trouve, par ordre de teneur croissante en Cu, les deux composés intermétalliques suivants : Cu_6Sn_5 (η) et Cu_3Sn (ϵ). Aucun de ces deux composés n'atteint l'état liquide sans s'être préalablement transformé.

2.1.d. A 150°C, la nature des phases en présence à l'équilibre est la suivante :

- Pour Sn pur ou quasi-pur : la phase β (étain blanc). La limite de solubilité du cuivre dans l'étain est quasiment nulle.
- Pour une teneur en cuivre intermédiaire entre ladite limite de solubilité et celle de Cu_6Sn_5 , on trouve un mélange de deux phases : (Sn) et le composé intermétallique Cu_6Sn_5 .
- Pour une teneur en cuivre intermédiaire entre celles de Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn , on trouve simultanément ces deux composés intermétalliques, η et ε .
- Pour une teneur en cuivre supérieure à celle de Cu_3Sn mais telle que la teneur en étain est supérieure à la limite de solubilité de celui-ci dans le cuivre (environ 96,3% de cuivre en masse d'après le diagramme d'équilibre), on trouve un mélange de (Cu) et Cu_3Sn .
- Pour une teneur en cuivre encore plus élevée, l'étain est en solution solide dans la phase (Cu).

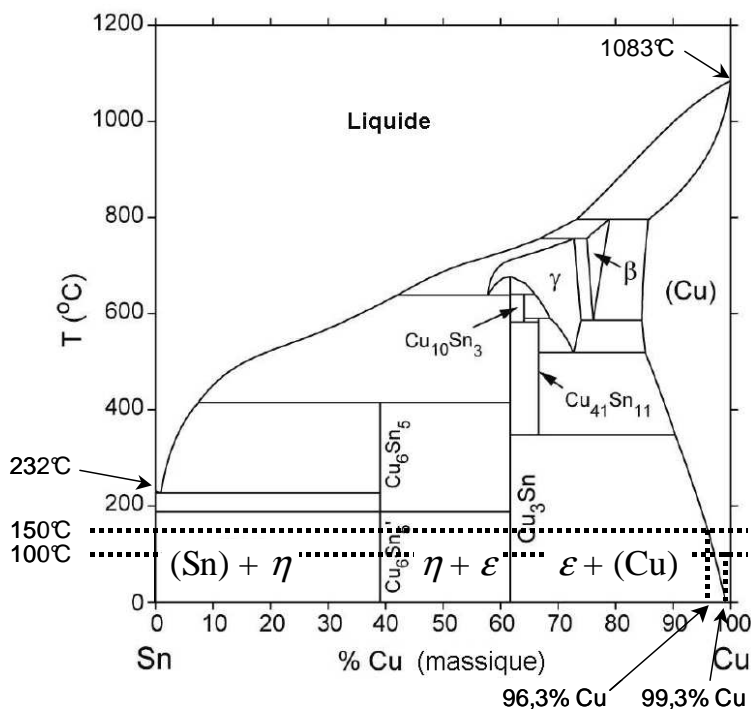


Figure 6 de l'énoncé (annotée) : Diagramme d'équilibre étain - cuivre.

2.2 Conséquences possibles d'un vieillissement thermique des connecteurs entre 100 et 150°C

2.2.a. Lors d'un maintien à 100°C, qui est une température relativement élevée, on peut imaginer que les deux éléments Cu et Sn diffusent. D'après le diagramme, on craint alors la formation de composés intermétalliques, qui sont connus par ailleurs pour être durs et fragiles. Outre une usure du contact, on peut craindre que les intermétalliques n'augmentent intrinsèquement la résistance du matériau, voire celle du contact.

2.2.b. Pour connaître les phases à l'état d'équilibre, on suppose que la diffusion a permis d'homogénéiser totalement la composition de la pièce. On calcule donc la fraction massique de Cu, x_{Cu} , dans la pièce d'épaisseur $e_{\text{Cu}} = 0,35$ mm revêtue de $e_{\text{Sn}} = 3$ μm d'étain. Pour une surface d'aire S on a la relation suivante :

$$x_{\text{Cu}} = \frac{\rho_{\text{Cu}} e_{\text{Cu}} S}{\rho_{\text{Cu}} e_{\text{Cu}} S + \rho_{\text{Sn}} e_{\text{Sn}} S} = \frac{\rho_{\text{Cu}} e_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}} e_{\text{Cu}} + \rho_{\text{Sn}} e_{\text{Sn}}} = \frac{8960 \cdot 0,35}{8960 \cdot 0,35 + 7310 \cdot 0,003} = 99,3\% \text{ (en masse)}. \quad [10]$$

Pour cette teneur en cuivre, à l'équilibre à 100°C, le diagramme de la Figure 6 prévoit que la pièce est une solution solide d'étain dans le cuivre. Elle est évidemment inutilisable : le revêtement s'est dissous dans le substrat et ne peut plus assurer son rôle de protection contre les résistances de contact liées à l'oxydation du cuivre.

- 2.2.c. On trouve, en allant du substrat vers la surface externe, l'ensemble des phases pouvant exister à 100°C, dans l'ordre des teneurs croissantes en étain. Ceci illustre le profil de diffusion des deux éléments. Le matériau n'est évidemment pas parvenu à l'équilibre, les phases enrichies en étain (par rapport à la solution solide à base de cuivre) sont encore situées exclusivement près de la surface libre sur laquelle était déposé l'étain.
- 2.2.d. L'épaisseur totale des couches intermétalliques est de l'ordre de 5 μm . On trouve une couche externe d'étain (épaisseur environ 1 à 1,5 μm), une sous-couche de Cu_6Sn_5 épaisse d'environ 2,5 μm , une couche interne Cu_3Sn d'épaisseur irrégulière (1,5 à 3 μm) et le substrat CuFe_2P . La rugosité élevée et de possibles effets d'échantillonnage statistique limitent la précision du fait de la dispersion des mesures. On évalue cette précision à environ 0,5 à 1,5 μm , elle est moins bonne pour la couche Cu_3Sn .

2.3 Cinétique du vieillissement thermique

- 2.3.a. La cinétique de la croissance de la couche intermétallique est probablement gouvernée par la diffusion des deux éléments cuivre et étain. On imagine alors une loi « parabolique », l'épaisseur affectée serait alors proportionnelle à la racine carrée du temps. On trace donc l'épaisseur totale en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement et on obtient la courbe de la Figure 11. *Note : un diagramme en coordonnées logarithmiques aurait aussi fait l'affaire, en vérifiant qu'on avait ou non une droite de pente 1/2. La loi de Johnson-Mehl-Avrami ne s'applique pas ici.*
- 2.3.b. Une loi parabolique se traduirait, dans ce diagramme, par une droite. On en déduit que la cinétique de croissance de l'ensemble de la couche intermétallique ne suit pas rigoureusement une loi parabolique.
- 2.3.c. Ceci peut être dû au fait que la cinétique serait également gouvernée par la cinétique de réaction chimique à l'interface entre les phases ou au fait que la mesure, comme indiqué précédemment, n'est pas très précise.

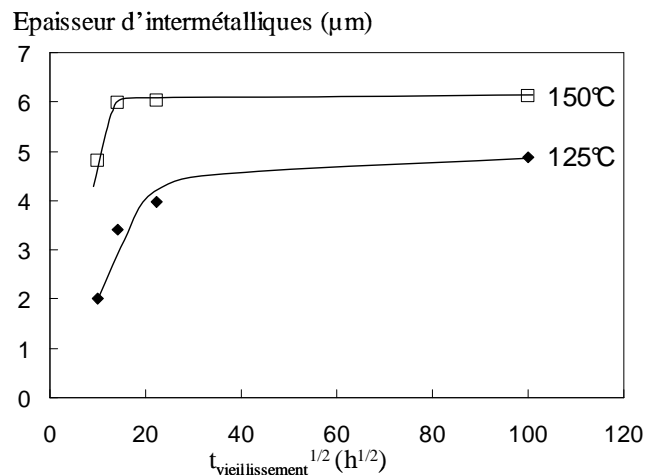


Figure 11 : Evolution de l'épaisseur d'intermétalliques en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement.

2.4 Hétérogénéité spatiale du vieillissement

- 2.4.a. Le polissage ionique a révélé, notamment dans les phases (Sn) et Cu_6Sn_5 , certains grains. *Certaines orientations canalisent (piègent) en effet mieux que d'autres les électrons du faisceau incident, ce qui crée un contraste de niveau de gris lié au rendement de rétrodiffusion.*
- 2.4.b. La phase η semble s'être infiltrée dans les joints de grains du revêtement d'étain mat. On peut supposer que le cuivre diffuserait plus vite, à 150°C, dans les joints de grains de l'étain mat que dans le volume des grains d'étain mat eux-mêmes.
- 2.4.c. Une des conséquences possibles est que les joints de grains de la phase (Sn) permettent au cuivre de gagner rapidement la surface externe, en jouant le rôle de courts-circuits de diffusion. Ceci accélère la cinétique de dégradation du contact. *Les joints de grains sont décidément les éléments critiques de la microstructure de l'étain mat.*

2.5 Mouvement de l'interface entre l'étain et le substrat

2.5.a. L'assemblage de départ et l'assemblage schématisé d'après la Figure 9 sont représentés ci-dessous (Figure 11).

2.5.b. L'interface entre le substrat et le revêtement s'est déplacée vers le substrat, puisque des nodules initialement dans le substrat se retrouvent dans le revêtement. Ceci est cohérent avec le fait que l'ensemble des couches intermétalliques est plus épais que le revêtement initial.

2.5.c. Le bilan de matière est également représenté sur la Figure 11. A ce stade le flux de lacunes peut être positif (dans le sens de la flèche) ou négatif. *La longueur des flèches (arbitraire) exprime le fait que le nombre de sites atomiques reste constant : si une espèce diffuse plus vite que l'autre, elle laisse des lacunes en quittant son propre réseau.*

2.5.d. La présence de porosités à l'interface revêtement/substrat suggère que le flux de lacunes est dirigé depuis le revêtement vers le substrat. Il « comble » donc des sites atomiques laissés vacants par le cuivre, qui diffuse plus vite que l'étain dans au moins certaines des phases en présence.

2.5.e. La présence de porosités le long de l'interface entre revêtement vieilli et substrat suggèrent que l'interface pourrait être plus faible mécaniquement à l'état vieilli qu'à l'état initial. Lors du frottement (en environnement vibrant tel que celui du moteur) on peut imaginer que l'interface est très sollicitée en cisaillement, les intermétalliques étant généralement plus durs que les métaux purs correspondants. Sous la sollicitation de cisaillement, l'interface se détacherait alors du substrat par endroits, donnant naissance à des débris abrasifs et mettant le substrat à nu. Ceci est évidemment catastrophique pour la résistance de contact. *On en déduit que le revêtement d'étain mat ne peut pas être utilisé à 150°C pour les durées illustrées sur la Figure 9 de l'énoncé.*

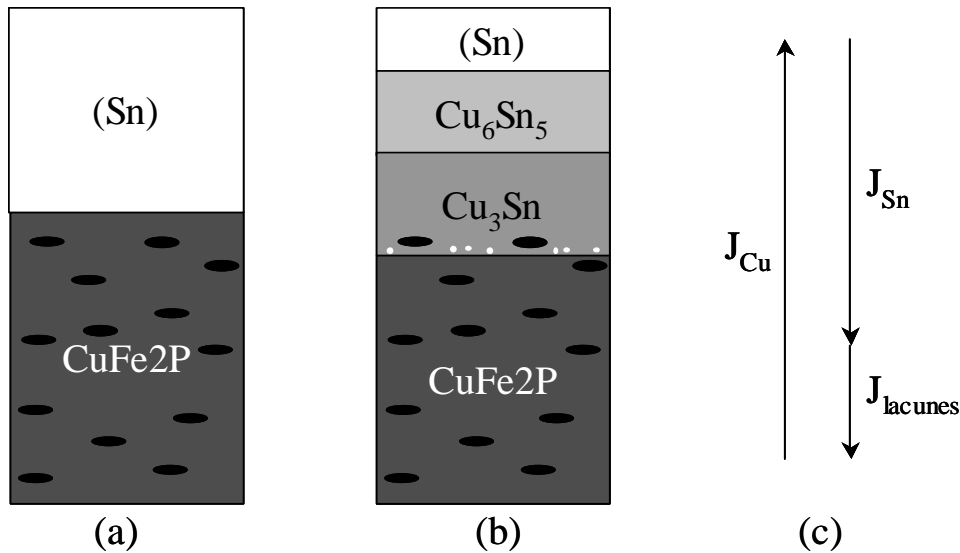


Figure 11 : Mouvement d'interface lors de l'évolution métallurgique du substrat CuFe2P revêtu d'étain mat. (a) vue schématique, en coupe, de l'état initial ; (b) vue schématique, en coupe, d'un état vieilli ; (c) bilan global des flux de matière. Les nodules noirs représentent les phases Fe-P qui restent immobiles. Les petits disques blancs représentent la porosité. Le volume total n'est pas conservé, toutes les phases n'ayant pas la même densité.