Chauffage -ultra-rapide par dégagement contrôlé de la chaleur de mélange dans des composites de multicouches fines métal-métal

F. Bordeaux, A.R. Yavari, P. Desré

► To cite this version:

F. Bordeaux, A.R. Yavari, P. Desré. Chauffage -ultra-rapide par dégagement contrôlé de la chaleur de mélange dans des composites de multicouches fines métal-métal. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (8), pp.707-711. 10.1051/rphysap:01987002208070700 . jpa-00245599

HAL Id: jpa-00245599

<https://hal.science/jpa-00245599>

Submitted on 1 Jan 1987

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.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Revue Phys. Appl. 22 (1987) 707-711

AOÛT 1987, PAGE 707

Classification

Physics Abstracts

44.30 — 68.45 — 81.20J — 86.30

Chauffage ultra-rapide par dégagement contrôlé de la chaleur de mélange dans des composites de multicouches fines métal-métal

F. Bordeaux, A. R. Yavari (*) et P. Desré

Equipe Matériaux Amorphes et Microcristallisés, Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (U.A. CNRS n° 29), ENSEEG, Institut National Polytechnique de Grenoble, BP 75, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

(Reçu le 23 septembre 1986, révisé le 13 janvier 1987, accepté le 16 avril 1987)

Résumé. — La fabrication par colaminage de composites à multicouches fines comportant au moins deux couches adjacentes A-B (A et B étant des éléments purs ou des alliages) tels que l'enthalpie de mélange des éléments présents respectivement dans les couches adjacentes ΔH_m soit négative et tels que le temps de réaction soit nettement inférieur au temps de dissipation de chaleur permet un chauffage ultra-rapide *in situ* par amorçage thermique à la température de fusion de l'élément (A ou B) à plus bas point de fusion. De tels composites sont utilisables notamment comme amorces thermiques, fusibles de coupe-circuit et alliages de soudure.

Abstract. — The mixing of multi-layers of two pure metals or alloys A and B with strong negative heat of mixing ΔH_m can result in rapid heat release provided that the mixing time is short compared to the time to dissipate ΔH_m in the environment which is the case for sufficiently thin layers. The mixing reaction sets off the heat release when the composite is heated up to the melting temperature of the metal layer with the lower melting point and can be used in applications such as thermal fuses, circuit breakers and brasing alloys.

1. Introduction.

Lorsque les atomes de deux éléments A et B ont une forte interaction hétéroatomique positive A-B, leur mélange est accompagné par un phénomène exothermique libérant une chaleur (enthalpie de mélange ΔH_m) qui correspond à la différence entre les énergies de cohésion des liaisons A-A et B-B dans les corps purs et celle de liaisons plus stables A-B dans l'état mélangé.

Cette chaleur de mélange est libérée dans les deux cas de mélange des états solides ou des états liquides de A et de B.

Les auteurs [1] ont constaté que les cinétiques de dégagement de ΔH_m sont contrôlées par les cinétiques de mélange et elles-mêmes par la diffusion inter-atomique et la pénétration de A dans B ou B dans A.

Ainsi, lorsque l'on chauffe des pièces de métaux A et B ayant des températures de fusion T_A et

Fig. 1. — Multicouche A-B dans un milieu conducteur M, solide. L'interface M-composite est très grande devant e .
[A-B type composite between two semi-infinite solide M, with thickness $e \ll E$.]

T_B (et $T_A > T_B$), B va fondre à T_B . Si la température de fusion (liquidus) T_B est inférieure à T_A , le métal B fondu va dissoudre le métal A toujours solide avant que la température de l'ensemble dépasse T_A . En cas d'interactions interatomiques attractives A-B, la chaleur de mélange dégagée lors de la dissolution de A dans B vient s'ajouter à la chaleur fournie au couple par l'extérieur et pourra alimenter la fusion de l'ensemble des composites. Pour des temps de mélange courts, la chaleur dégagée $\Delta H_m - \Delta H_f$ (ΔH_f étant la chaleur consommée par la fusion de l'alliage) n'a plus le temps de se dissiper dans l'environnement et dans des couples bien choisis, peut servir à surchauffer l'alliage fondu très rapidement à des températures élevées.

La température du composite au cours du temps et la durée de la réaction sont accessibles en théorie sans grandes difficultés (voir le système effectivement simulé en Fig. 1).

La surface S du composite de multicouches minces étant très grande devant son épaisseur h (Fig. 1), nous pouvons considérer que les pertes thermiques latérales sont négligeables. Le bilan de transfert de chaleur dans le composite s'écrit alors [2] :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{2}{\partial x} (KT) + h \cdot \frac{\partial}{\partial t} (CT) \quad (1)$$

où

T : est la température et x l'abscisse de position,
 K : la conductivité thermique du milieu. (Dans le cas de l'équation (1), le milieu est supposé solide et le contact idéal avec le composite),
 C : la capacité thermique du composite,
 h : l'épaisseur du composite.

$\partial H / \partial t$ représente la quantité de chaleur produite par la réaction exothermique et dépend donc de la quantité d'atomes A et B ayant réagi. La quantité de matière diffusant en fonction du temps s'écrit [3] :

$$M = \frac{C_0 h^2}{l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 C_0 l}{n^2 \pi^2} \sin^2 \left(\frac{n \pi h}{l} \right) \times \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2 D_{AB} t}{l^2} \right)$$

h, l et C_0 sont définis sur la figure 2.

Le terme de conductivité thermique dans le composite n'apparaît pas dans l'équation (1) car la réaction s'effectuant simultanément à l'interface de toutes les couches, nous pouvons considérer que la température à un instant donné dans la multicouche est constante, et donc que le gradient thermique y est nul.

Le gradient de température $(\partial / \partial x)(KT)$ dans M est donné par l'équation de conduction thermique dans un milieu homogène :

$$\frac{\partial}{\partial t} (C \cdot T) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial (KT)}{\partial x} \right) \quad (2)$$

(C, T, K, x étant définis comme précédemment).

Fig. 2. — Diffusion d'une substance disposée en couche mince, d'épaisseur h , à la surface d'une autre couche d'épaisseur $(1 - h)$. Conditions initiales :

$$t = 0 \begin{cases} 0 < x < h & C = C_0 \\ h < x < 1 & C = 0 \end{cases}$$

et

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=1} = 0.$$

[Schematic drawing of diffusion couple consisting of one diffusing layer of thickness h deposited on a second layer with thickness $1 - h$.

La discrétisation des équations (1) et (2) conduit à un système tridiagonal qui est résolu par la méthode d'élimination de Gauss (descente et remontée).

Nous avons alors effectué des calculs en faisant varier les différents paramètres (Figs. 3a, 3b) avec $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ($D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $Q = 26,5 \text{ kJ/mole}$) ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales pour le coefficient de diffusion des impuretés métalliques dans l'aluminium liquide [6] et $K = 9 \text{ W/mK}$ pour la conductivité thermique du milieu qui correspond par exemple à celle d'un alliage de métaux de transition. Il apparaît que deux paramètres sont alors particulièrement importants pour déterminer l'exothermicité éventuelle de la réaction de mélange d'un composite AB :

- le choix du couple possédant une enthalpie de mélange suffisamment négative ;
- le mode de fabrication qui va déterminer l'épaisseur des couches d'éléments purs ou non et donc le temps de mélange.

2. Choix des couples à réaction exothermique.

La valeur de l'enthalpie de mélange d'un couple donné peut être déterminée par des méthodes connues telles que la méthode semi-empirique de Miedema [4, 5].

Dans ce modèle, l'enthalpie de mélange de tout alliage binaire métallique est alors calculé à l'aide de paramètres caractéristiques des métaux constitutifs. Elle s'écrit :

$$\Delta H = 2 f(c) \frac{(C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3})}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}} \times P \{ -(\Delta \phi^*)^2 + Q/P (\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R/P \} \quad (3)$$

Fig. 3. — Simulation numérique de la réaction d'un composite A-B pour différentes enthalpies de mélange (H_m) et épaisseurs de couches (e). a) 1 : $H_m = -40$ kJ/mole, $e = 10$ microns ; 2 : $H_m = -40$ kJ/mole, $e = 1$ micron. b) 1 : $H_m = -80$ kJ/mole, $e = 1$ micron ; 2 : $H_m = -40$ kJ/mole, $e = 1$ micron.

[Numerical simulations of the reaction of an A-B composite, calculated for different values of enthalpy of mixing (ΔH_m) and layer thickness (e).]

où V_i désigne le volume de l'atome i dans l'alliage, c_i la composition en atome i et $f(c)$ une fonction de la composition.

La différence d'électronégativité ($\Delta\phi^*$) implique un transfert électronique du métal le plus électropositif vers l'autre, ce transfert constituant une contribution négative à l'énergie de formation de l'alliage.

La différence de densité électronique (Δn_{ws}) correspond, quant à elle, à une contribution positive à cette énergie.

Les valeurs des constantes P et Q varient selon les séries d'alliage et le paramètre R rend compte d'une large contribution négative à l'enthalpie de formation dans le cas d'alliages de métaux de transition ou de terres rares avec les métaux p . A partir de l'équation (3), nous sommes en mesure de tracer des diagrammes d'enthalpie de mélange, référée aux solides purs, pour n'importe quel binaire métallique. Nous présentons en figure 4, les résultats pour le couple Pd-Sn.

La chaleur dégagée par le passage des éléments purs au composé Pd-Sn est alors de $-68,7$ kJ/mole (sans fusion des éléments) et environ -46 kJ/mole avec fusion des éléments. Dans ce cas, la température maximale atteinte sera de l'ordre de $1\,000^\circ\text{C}$, si la réaction est amorcée par chauffage à 230°C .

Ce type de résultats, bien que déduits de calculs simplistes, donne une idée de l'exothermicité de la réaction qui doit être contrôlée par l'expérience. A titre indicatif, nous fournissons dans le tableau I quelques combinaisons de métaux ou semi-métaux à réaction exothermique.

Fig. 4. — Diagramme d'enthalpie de mélange pour le couple Pd-Sn. La valeur des enthalpies de mélange pour chaque composé défini est donnée entre parenthèses () en kJ/moles : 1 : PdSn₄ ($-31, 1$) ; 2 : PdSn₃ ($-39, 0$) ; 3 : PdSn₂ ($-51, 6$) ; 4 : PdSn ($-68, 7$) ; 5 : Pd₃Sn₂ ($-68, 9$) ; 6 : Pd₂Sn ($-63, 7$) ; 7 : Pd₃Sn ($-51, 7$).

[Diagram of the enthalpy of mixing for Pd-Sn. The value of this enthalpy of each intermetallic compound is given in parenthesis.]

Tableau I. — *Couples à réaction exothermique.*

[Pairs of metals for exothermic reactions.]

Pd-Sn	Cu-Zr	Au-Mg
Pd-Pb	Ni-Zr	Au-La
Pd-Al	Au-Zr	Cu-Ce
Pd-Mg	Ag-Zr	Ni-Ce
Pd-In	Al-Au	Pt-Sn
Ni-Ti	Ni-Al	Pd-Zn
	Zn-Zr	Pt-Sn

3. Fabrication des composites.

Les couches, pour avoir une réaction exothermique, ont de préférence une épaisseur comprise entre $0,1\ \mu\text{m}$ et $150\ \mu\text{m}$, quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée.

Cette faible épaisseur e de la couche ne pose pas de limite ni pour l'épaisseur totale ni pour la largeur ou la longueur des produits qui peuvent être de l'ordre du millimètre, du centimètre ou plus.

Le mot couche est défini comme l'épaisseur dans la direction de pénétration, c'est-à-dire perpendiculaire à l'interface du contact A-B et ne limite pas les dimensions de l'interface qui sont souvent plus importantes que e . On peut ainsi avoir des tôles minces de A et B superposées ou des petites particules de forme quelconque (sphère, disque, etc...) de A dans une matrice de B ou l'inverse. De tels composites peuvent être préparés :

- par pulvérisation ou dépôts successifs et répétés de vapeur des éléments ou alliages constituants ;
- par dépôts chimiques ou électrodéposition successifs et répétés des couches fines d'éléments choisis ;
- par compaction des poudres fines des éléments ou alliages choisis, les poudres pouvant être préparées, par exemple, par des procédés d'atomisation ou de pulvérisation de jets liquides ;
- par compression de sandwich ou stratifié ;
- par colaminage ou cofilage des lingots, des fils ou des rubans des éléments ou alliages.

Nous avons choisi pour des raisons économiques et de facilité de mise en œuvre les deux dernières techniques, qui présentent cependant le désavantage de produire des couches d'épaisseur non constante.

Les résultats expérimentaux (temps de réaction, vitesse de propagation...) sont par conséquent difficilement comparables à la théorie mais présentent néanmoins des intérêts pratiques pour l'application.

Nous avons enregistré par cinématographie la propagation de la réaction de mélange le long de quelques-uns de nos sandwiches dont les morphologies de couches et les résultats obtenus pour le binaire $\text{Pd}_{46}\text{Sn}_{54}$ (en at.%) sont présentés sur les figures 5 et 6. La vitesse de propagation de la réaction est alors : $V \approx 7\ \text{cm/s}$.

Fig. 5. — Photographies MEB sur la section du composite PdSn.

[SEM micrograph of the cross-section of a layered PdSn composite.]

Fig. 6. — Résumé de la progression de la réaction pour l'échantillon $\text{Pd}_{46}\text{Sn}_{54}$ (en at. %) en trait fort. Les traits fins représentent la position du front de fusion tous les $1/54^{\text{es}}$ de seconde. La flèche indique le sens de la propagation.[Advancement of the reaction front in a $\text{Pd}_{46}\text{Sn}_{54}$ (at. %) composite (heavy lines trace sample contour). Thin lines trace the position of the reaction front every $1/54$ second, which advances in the direction indicated by arrow.]

On peut s'attendre à ce que la vitesse de réaction et de propagation décroisse avec la taille des couches en présence. Mais la compréhension détaillée des vitesses de propagation du front de réaction et sa variation avec l'épaisseur des couches dépendent de nombreux phénomènes complexes tels que les conditions de la diffusion atomique et thermique, l'échange avec l'environnement et bien sûr de l'importance de la chaleur de mélange.

4. Application.

Les composites conformes à ceux décrits auparavant, peuvent être utilisés comme amorce thermique, fusible de coupe-circuit ou alliage de brasure.

Dans l'utilisation comme amorce thermique, les éléments doivent être choisis de telle sorte que

l'enthalpie de mélange ΔH_m soit supérieure à la chaleur de fusion globale ΔH_f des multicouches. De plus ΔH_m dégagé doit être suffisamment plus grande que ΔH_f pour surchauffer le produit et compenser la chaleur perdue dans l'environnement pendant la réaction de mélange. Par ailleurs, l'épaisseur des couches doit être suffisamment faible pour obtenir un temps de mélange t nettement inférieur au temps t_r du refroidissement par perte de chaleur dans l'environnement. L'épaisseur des couches du produit composite peut être plus fine si l'amorce est prévue pour une opération en contact thermique avec des substrats conducteurs par rapport à l'utilisation dans un milieu gazeux ou sous vide. Ils peuvent également servir à amorcer d'autres réactions telles que des réactions chimiques en milieu divisé.

Ces composites peuvent être de même utilisés comme fusibles de coupe-circuit soit avec l'élément conducteur principal de courant tel que par exemple le cuivre ou l'argent qui peuvent constituer un des deux types de couches A ou B dans le composite multicouche et donc participer au déclenchement du mélange exothermique soit avec l'élément conducteur principal placé en sandwich dans les couches A-B telles que les couches C dans une structure du type A-B-C-B-A-B-C-B-A de telle sorte que le mélange exothermique de A et de B accélère le chauffage par le courant et l'effet Joule dans le conducteur C.

Il est connu que dans les conditions opérationnelles normales, le chauffage d'un matériau conducteur de courant électrique par l'effet Joule du courant de passage I_0 est compensé par son refroidissement par perte de chaleur dans son environnement de telle sorte qu'il atteigne une température quasi constante dans l'état stationnaire des conditions d'utilisation. A cette température, le fusible doit être stable pour assurer une longue durée de service.

Quand le courant I dépasse le courant normal I_0 , la chaleur dégagée augmente avec le carré de I , en supposant que la résistivité reste constante. Pour que le fusible protège le circuit, il faut alors qu'il fonctionne en tant que coupe-circuit lorsque I/I_0 augmente.

Par exemple à $I/I_0 = 50$, le fusible doit fondre et éventuellement se vaporiser dans un temps d'une dizaine de millisecondes. La chaleur dégagée pour une résistivité constante sera alors 2 500 fois plus

grande que celle dégagée à $I/I_0 = 1$ qui est de l'ordre de 400 cal/mol.s (conducteur tel que l'argent), elle sera de l'ordre de 10^6 cal/mol.s. En intégrant cette puissance sur un temps de coupure de 10 millisecondes, on obtient une chaleur totale H_j dégagée par l'effet Joule de l'ordre de 10 kcal/mole qui est de l'ordre de la chaleur de mélange ΔH_m par mole des matériaux composites polymétalliques à multicouches fines.

Il est entendu que la combinaison convenable de matériaux et d'épaisseur de couche peut être choisie en fonction des exigences du circuit, de la température du déclenchement désiré, etc...

L'utilisation dans la soudure est une autre application possible. En effet, les composites précités permettent le dégagement d'une chaleur de mélange ΔH_m , fortement exothermique, suffisamment rapidement pour propager un front d'autofusion à travers le produit une fois que la réaction de mélange a été déclenchée. Dans la technique antérieure classique, la chaleur de fusion devait être fournie par l'environnement. Dans notre cas, la fusion du composite peut être déclenchée par chauffage jusqu'à une température T_f^B qui est la température de fusion des couches composantes qui ont le point de fusion le plus bas dans les multicouches et la température de fusion de l'alliage après le mélange pourra être beaucoup plus élevée que la température initiale. Bien évidemment, les composites polymétalliques destinés à l'usage comme métal de soudure doivent être choisis parmi les éléments compatibles avec les pièces à souder.

Une telle technique exige des moyens de chauffage moins puissants que par la technique classique et permet le chauffage très local au niveau de la soudure avec de faibles contaminations thermiques.

5. Conclusion.

Les premiers résultats obtenus accréditent l'utilisation des composites à multicouches fines dans les domaines d'application cités.

Nous poursuivons des expériences au laboratoire dans le but de préciser et quantifier les différents paramètres intervenant dans ce type de réaction et dans l'espoir de relier l'ensemble aux résultats théoriques.

Bibliographie

- [1] Brevet Français n° 8417566, A. R. Yavari, P. Desré.
- [2] SACADURA, J. F., *Initiation aux transferts thermiques* (Edité par Technique et Documentation), 1980.
- [3] ADDA, Y. et PHILIBERT, J., *La Diffusion dans les Solides* (Presses Universitaires de France), 1966, p. 157.
- [4] MIEDEMA, A. R., DE CHATEL, P. F., DE BOER, F. R., *Physica*, **100B** (1980) 1-28.
- [5] MIEDEMA, A. R., DE BOER, F. R. and BOOM, R., *Physica* **103B** (1981) 67-81.
- [6] EJMA, T., YAMAMURA, T., UCHIDA, N., MATSUZAKI, Y. and NIKAI, M., *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **44** (1980), 316-323.