

# CINETIQUES ET MECANISMES DE LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES

V. Laporte, K. Wolski, M. Biscondi

Département Mécanique Physique et Interfaces (UMR CNRS PECM)

Centre SMS, Ecole des Mines de Saint-Etienne

A. Terlain, G. Santarini

Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement

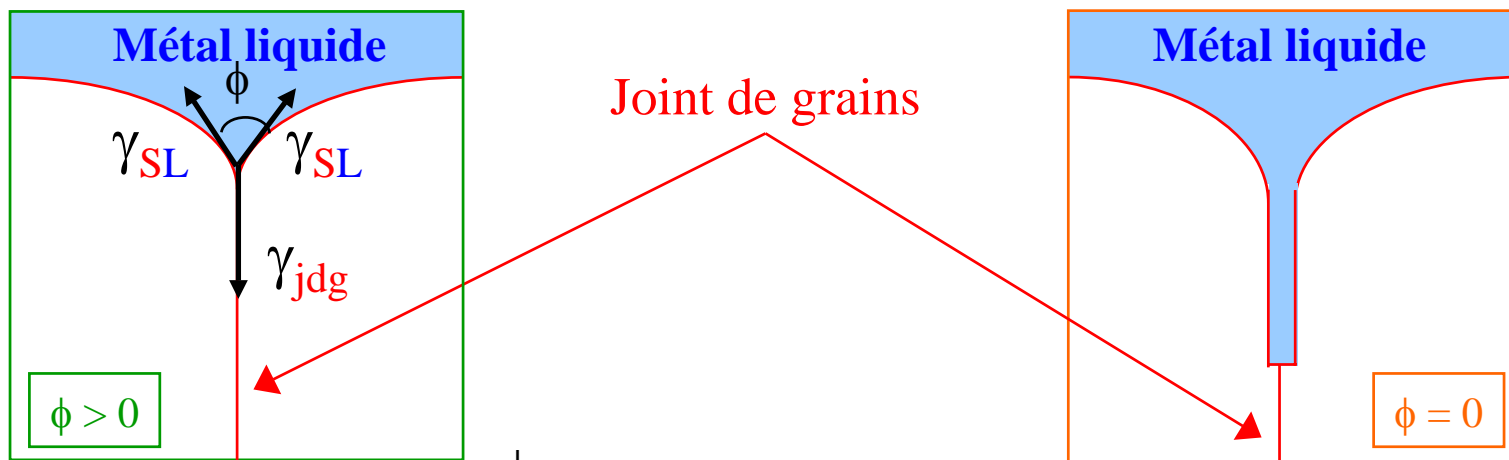
CEA-Saclay / DEN / DPC

Mots clés : système modèle, analyses de surface, diffusion intergranulaire, PIG, FML

## Introduction

**Fragilisation par les Métaux Liquides (FML) ≡ Synergie** : contrainte / contact avec un métal liquide

**Pénétration InterGranulaire (PIG) ≡ Contact avec un métal liquide sans contrainte appliquée**

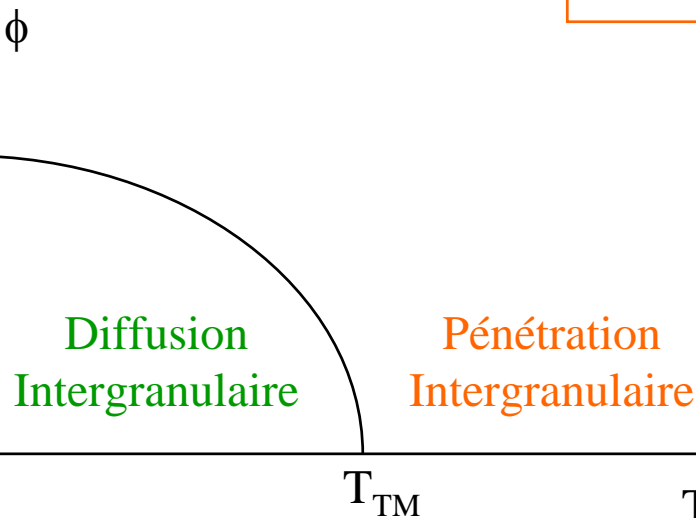


Angle dièdre  $\phi$  tel que :

$$\gamma_{jdg} = 2 \gamma_{SL} \cos(\phi/2)$$

Épaisseurs intergranulaires inférieures à 2 monocouches

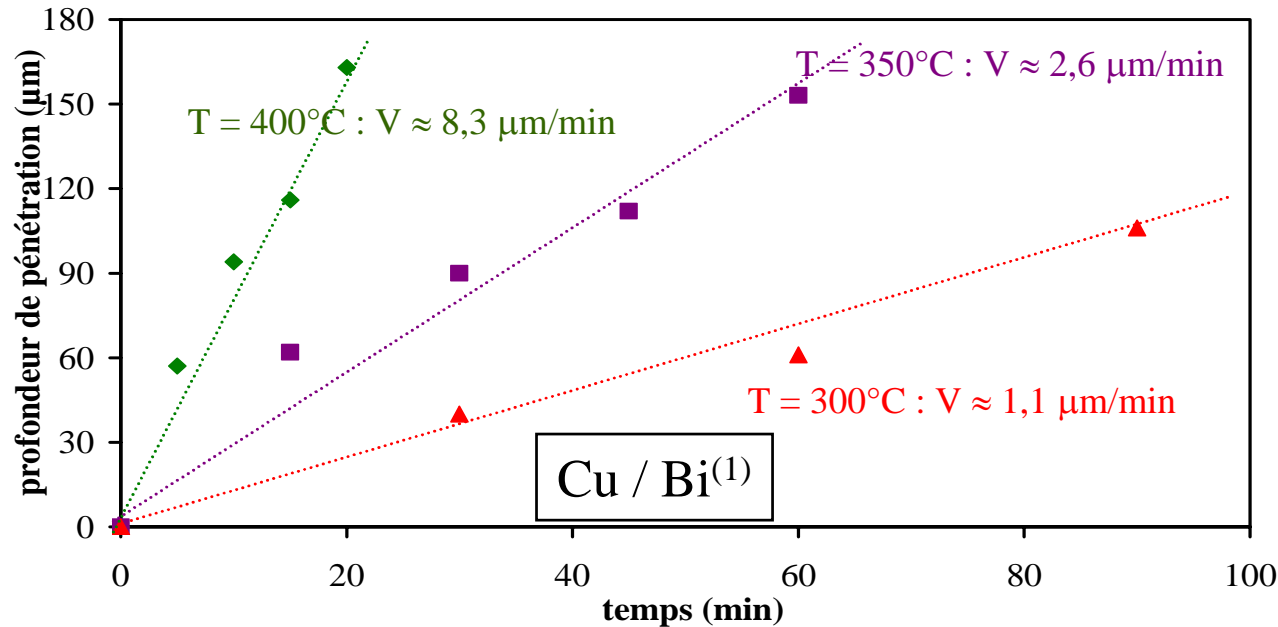
Cinétiques connues ( $t^{1/4}$  à  $t^{1/2}$ )



$$\phi = 0 \quad (\gamma_{jdg} > 2 \gamma_{SL})$$

Remplacement du joint de grains par un film du métal liquide (qqes nm)

Cinétique ?



## Objectifs de l'étude

Évaluation de la **cinétique** d'endommagement intergranulaire obtenue après contact entre un métal solide et un métal liquide :

↳ parabolique ou linéaire ?

Évaluation des **épaisseurs intergranulaires** obtenues après contact entre un métal solide et un métal liquide :

↳ 1 à 2 monocouches ou film ?

## Moyens

Utilisation d'un système modèle : cuivre / bismuth

- pas d'intermétalliques
- très faibles solubilités mutuelles
- ségrégation intergranulaire fragilisante
- sensible à la PIG et à la FML

Utilisation d'un bicristal  
(joint de flexion symétrique  $50^{\circ}$  autour de  $\langle 100 \rangle$ )

Étude de la PIG avant de passer à l'étude de la FML

(1) Joseph et al., Mat. Sc. Forum, 294-296, 1999

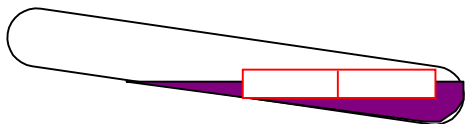
## Plan de l'exposé

1. Étude de la PIG à 500°C ( $\approx 0,6 T_f$ ) à l'aide d'un **bicristal** de cuivre
  - Procédures
    - Contact direct avec l'alliage liquide sursaturé Bi-Cu
    - Contact avec la vapeur de bismuth
  - Cinétique
  - Profils de concentration intergranulaire
    - Analyses par spectroscopie d'électrons Auger
    - Analyses par rétrodiffusion élastique d'ions légers (RBS)
  - Conclusions
  
2. Étude de la FML
  - Essais de traction
  - Essais de maintien sous charge

Conclusions - Perspectives

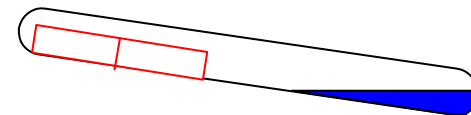
## Cinétique de PIG :

Équivalence entre : contact avec le métal liquide / contact avec sa vapeur



**Contact Direct**

alliage Bi-Cu sursaturé en cuivre



**Contact Vapeur**

bismuth pur

3h30 - 500°C

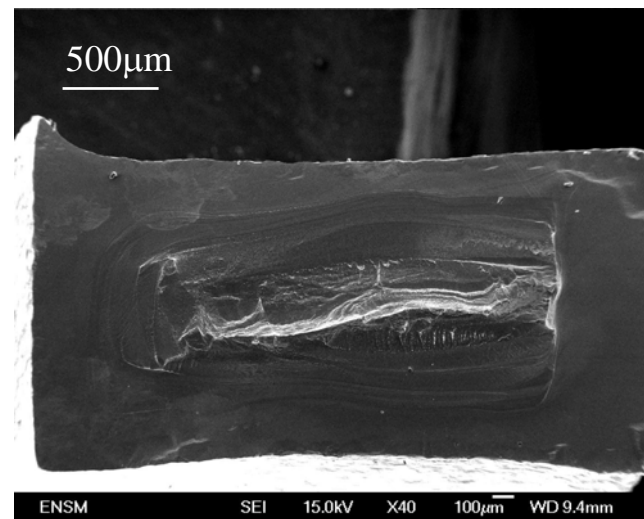
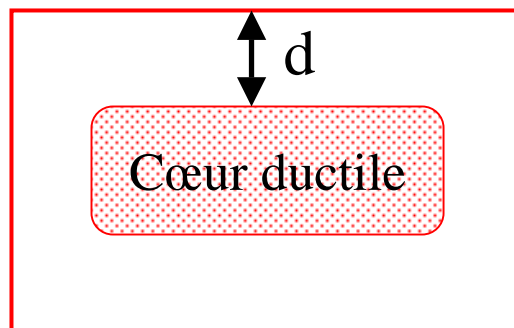
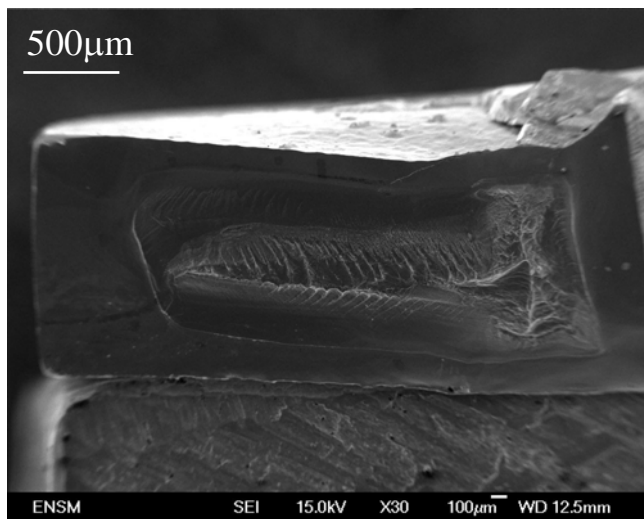
Distance fragile (constatée après rupture par traction à la température ambiante)

$d \approx 425 \mu\text{m}$

(écart-type : 45  $\mu\text{m}$ )

$d \approx 423 \mu\text{m}$

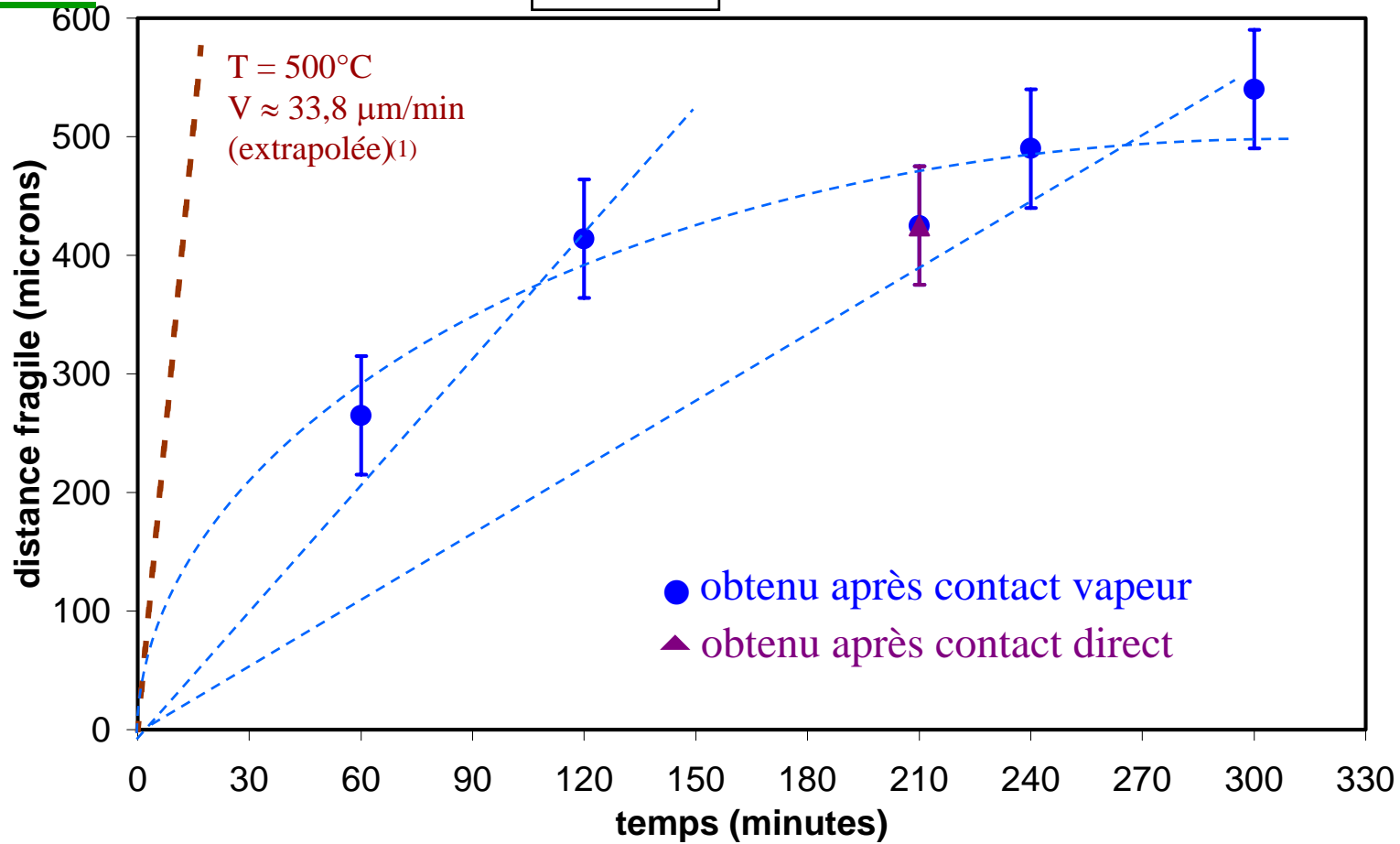
(écart-type : 20  $\mu\text{m}$ )



## Cinétique de PIG :

Premiers résultats

T = 500°C



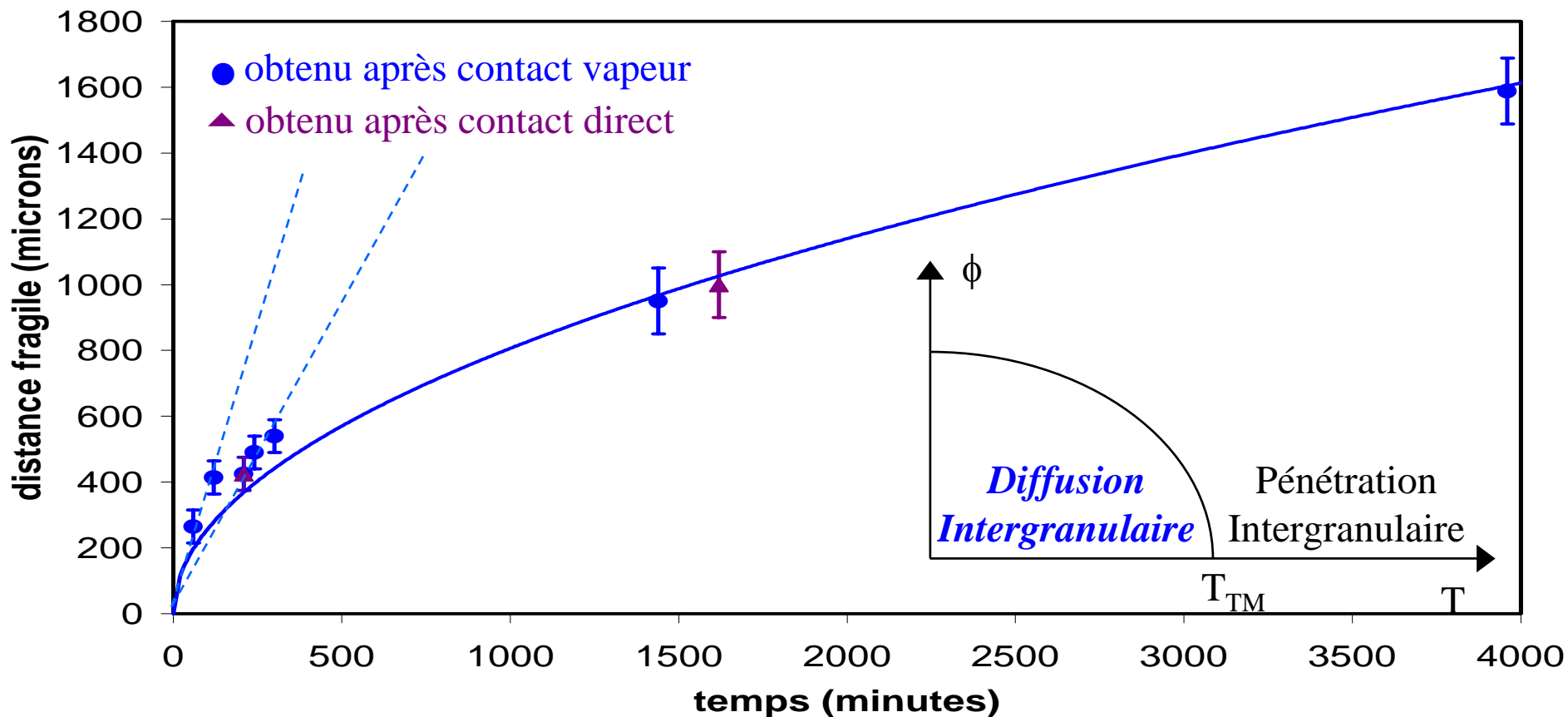
La cinétique obtenue sur le bicristal est plus lente (et moins linéaire ?) que celle extrapolée à partir des résultats obtenus sur des polycristaux

(1) Joseph et al., Mat. Sc. Forum, 294-296, 1999

## Cinétique de PIG :

Cinétique complète

T = 500°C

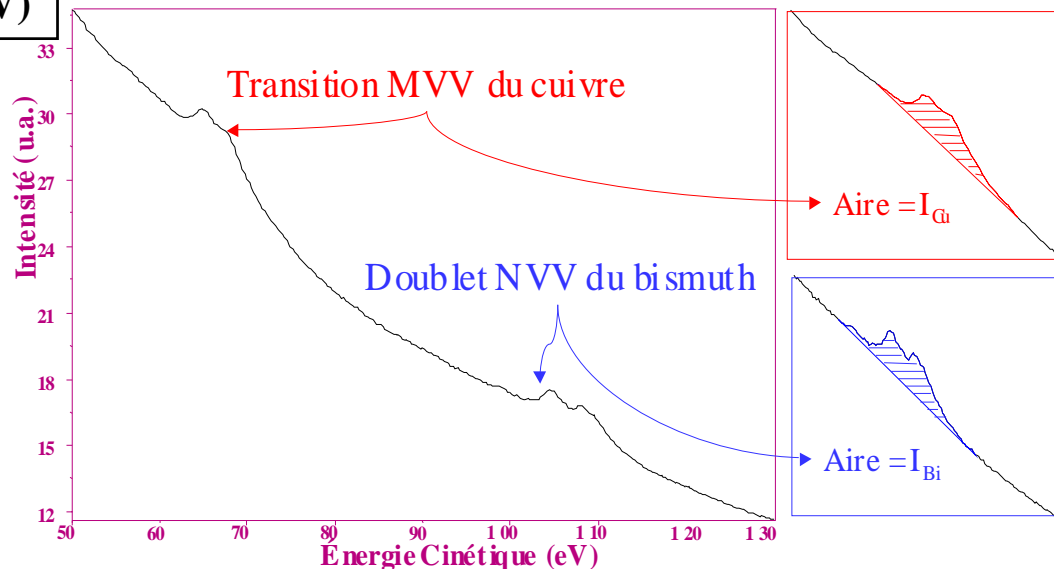
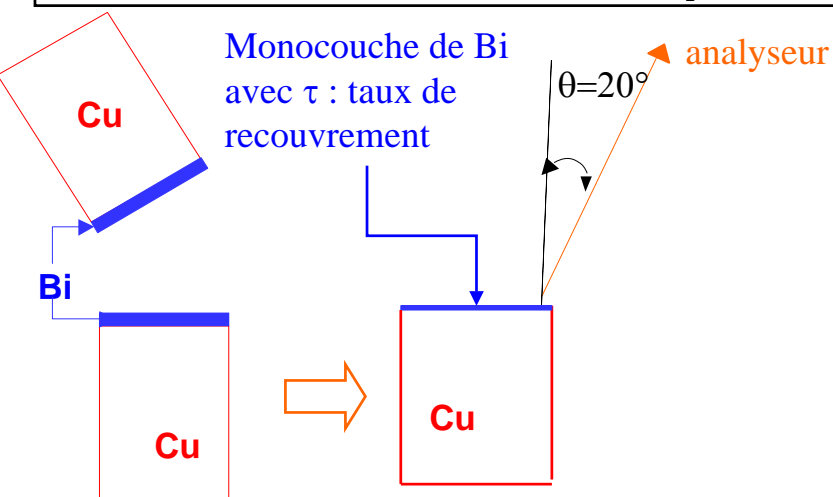


La cinétique est clairement parabolique (meilleur accord obtenu pour  $d \propto t^{0,52}$ )  
 ↳ diffusion intergranulaire ?

## Profils de concentration intergranulaire :

Analyses des surfaces de rupture bicristallines par spectroscopie Auger

Particules incidentes : électrons ( $E_p = 5 \text{ keV}$ )



$$\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}}$$

Rapport obtenu sur les spectres purs

$$\tau = \frac{\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}}}{\left[ 1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \times \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Cu}^{Bi} \cos \theta}\right) \right] \cdot \frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} + \left[ 1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \times \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta}\right) \right] \cdot \frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0} \cdot \frac{R_{Bi}^{Cu}}{R_{Bi}^{Bi}}}$$

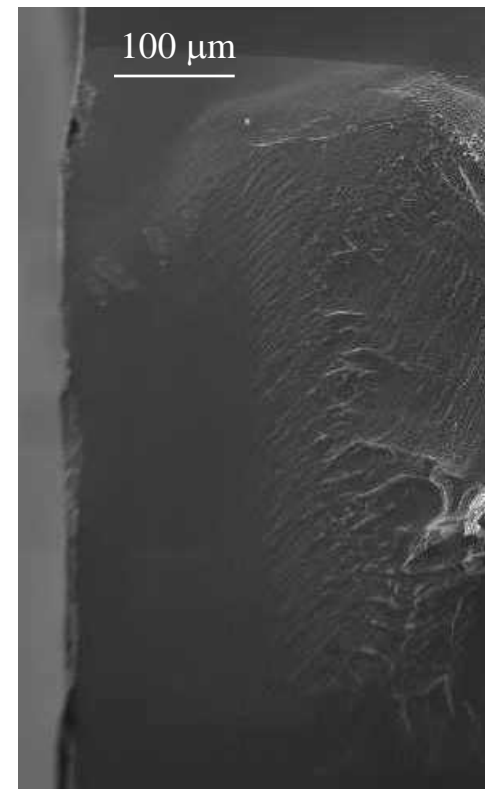
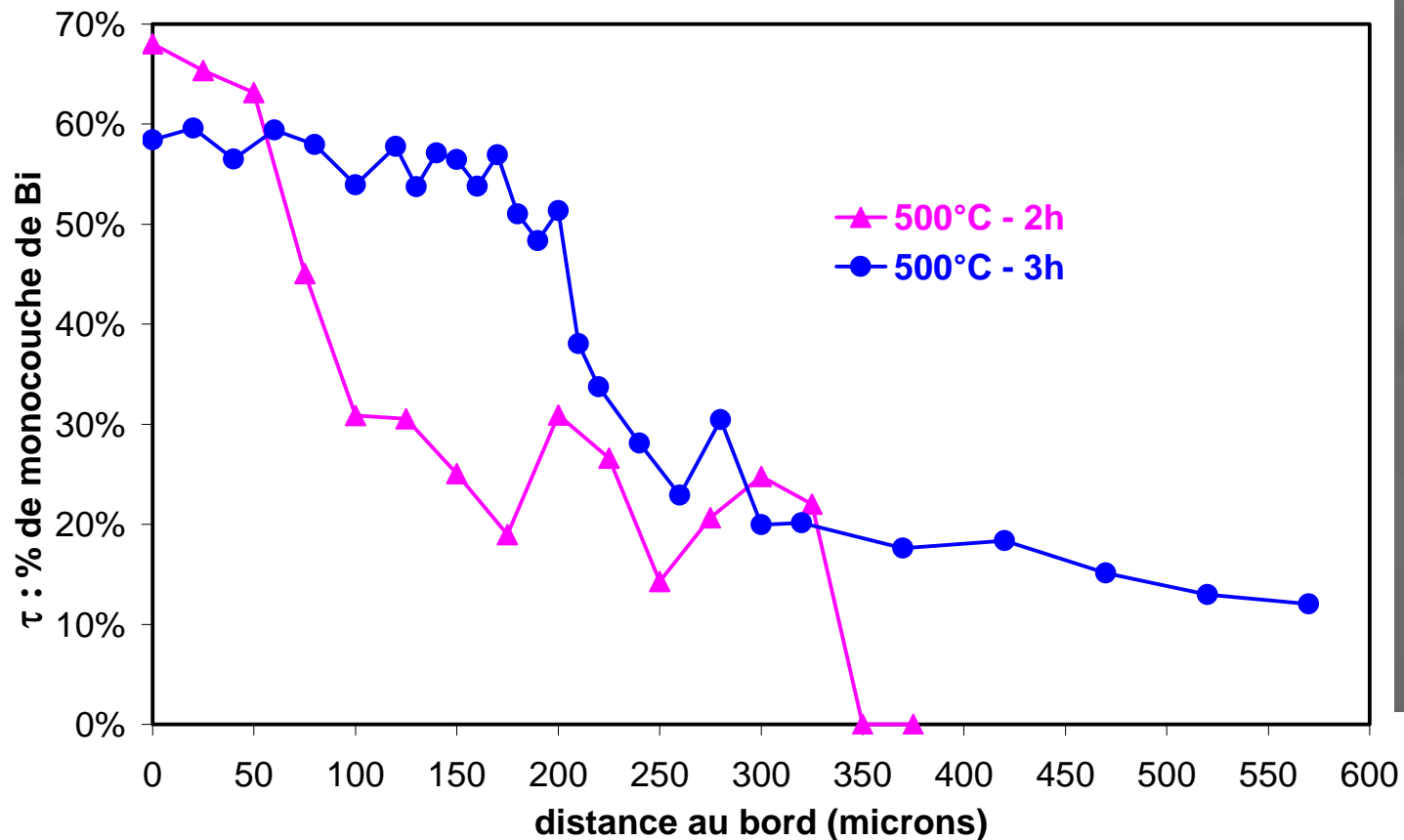
Atténuation du faisceau primaire par la couche de bismuth

Facteurs de rétrodiffusion



## Profils de concentration intergranulaire :

PIG partielle : résultats obtenus par analyses Auger



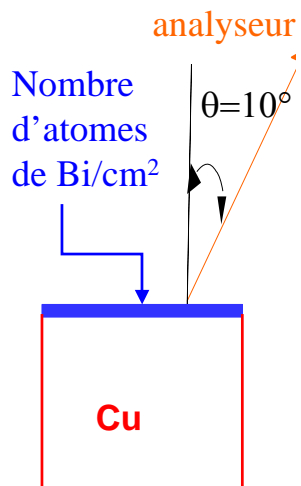
Échantillon 500°C - 2h

Concentration intergranulaire maximale  $\approx 1,4$  monocouches de Bi, suivie d'une décroissance progressive de la concentration sur quelques centaines de microns

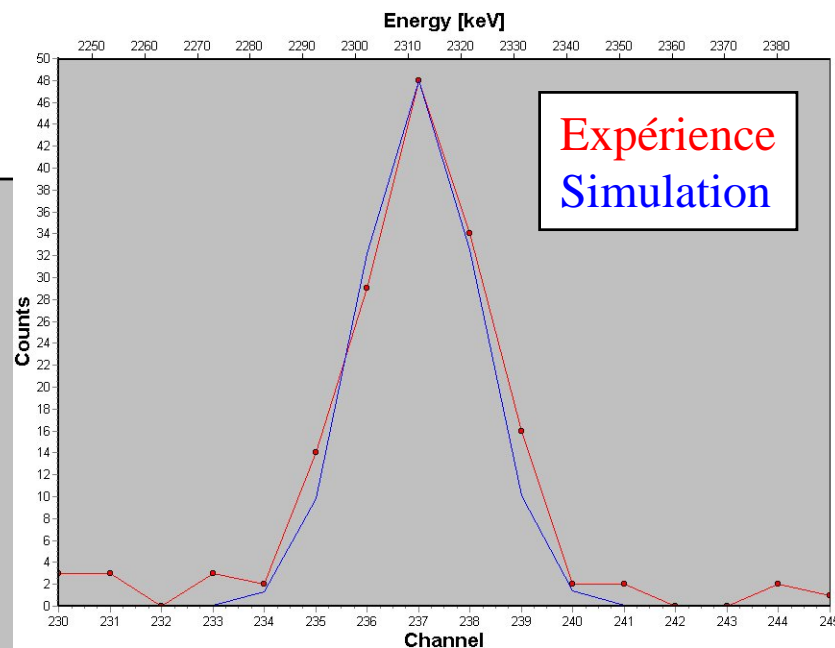
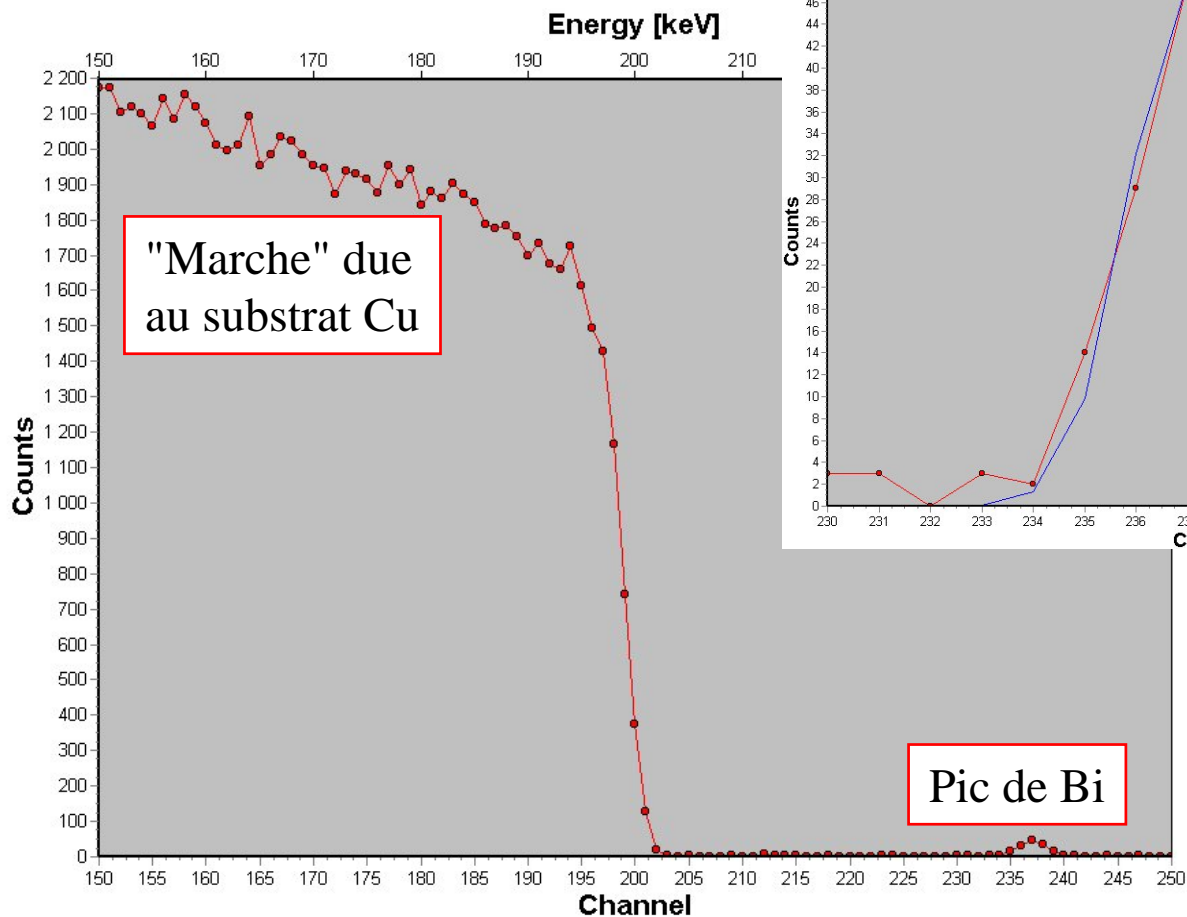
## Profils de concentration intergranulaire :

Analyses par RBS (effectuées sous la direction scientifique de P. Berger CEA-Saclay / LPS)

Particules incidentes : ions  $^4\text{He}^+$  ( $E_p = 2,5 \text{ MeV}$ )

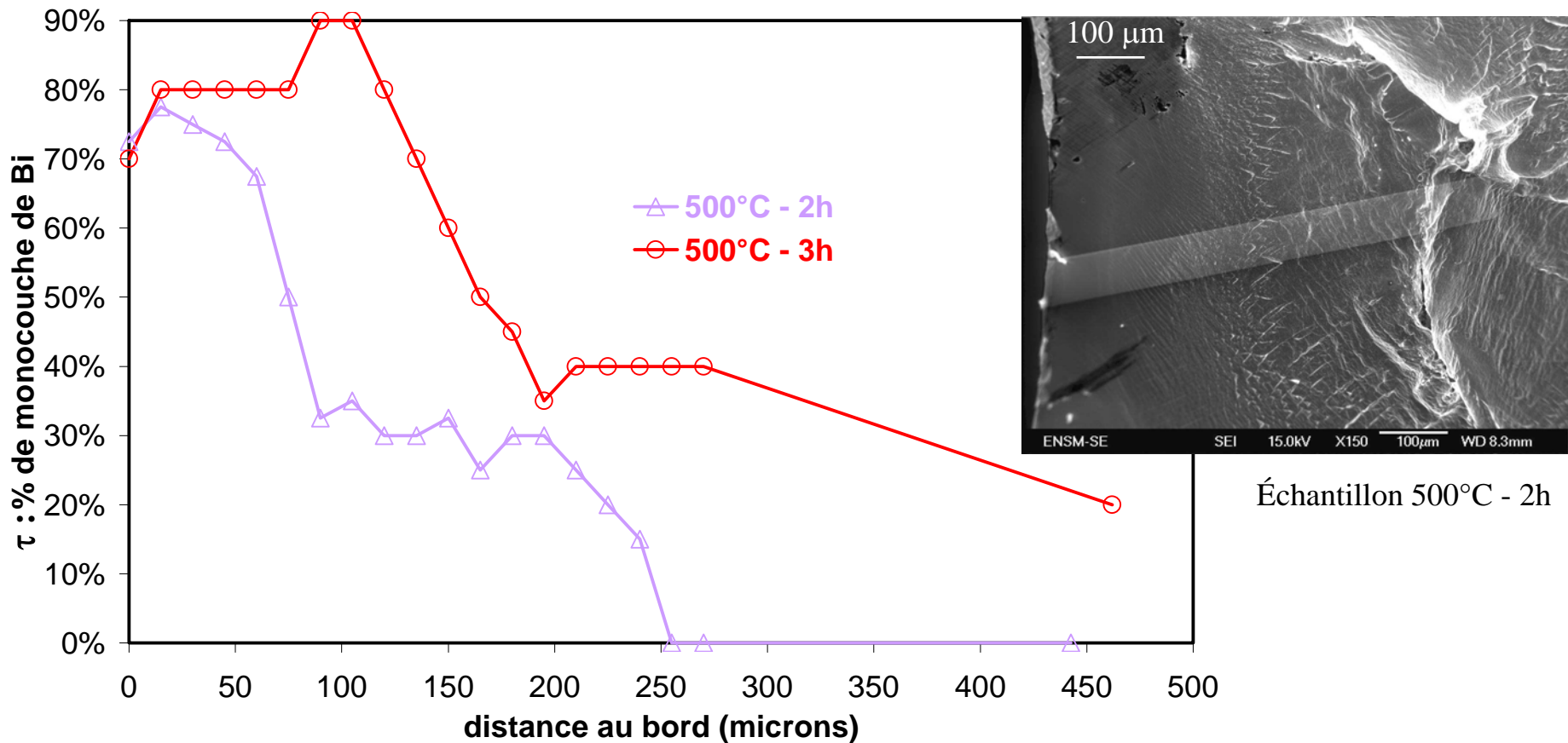


Conversion :  
1 monocouche de I  
↓  
 $9,3 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$



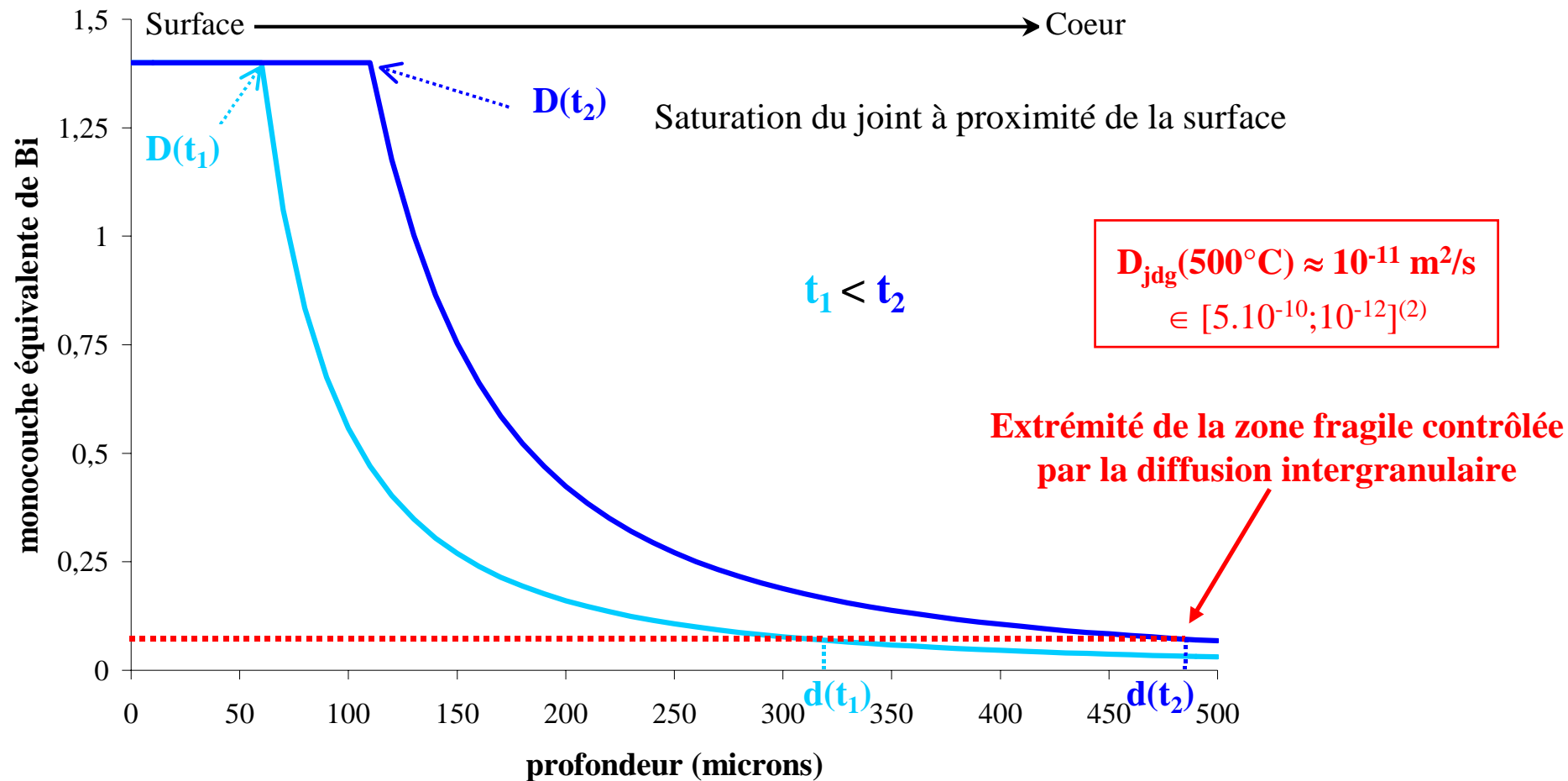
## Profils de concentration intergranulaire :

PIG partielle : résultats obtenus par analyses RBS



Confirmation des résultats obtenus par spectroscopie Auger et en particulier de la valeur maximale de concentration intergranulaire : 1,4 monocouches

## PIG : Conclusions



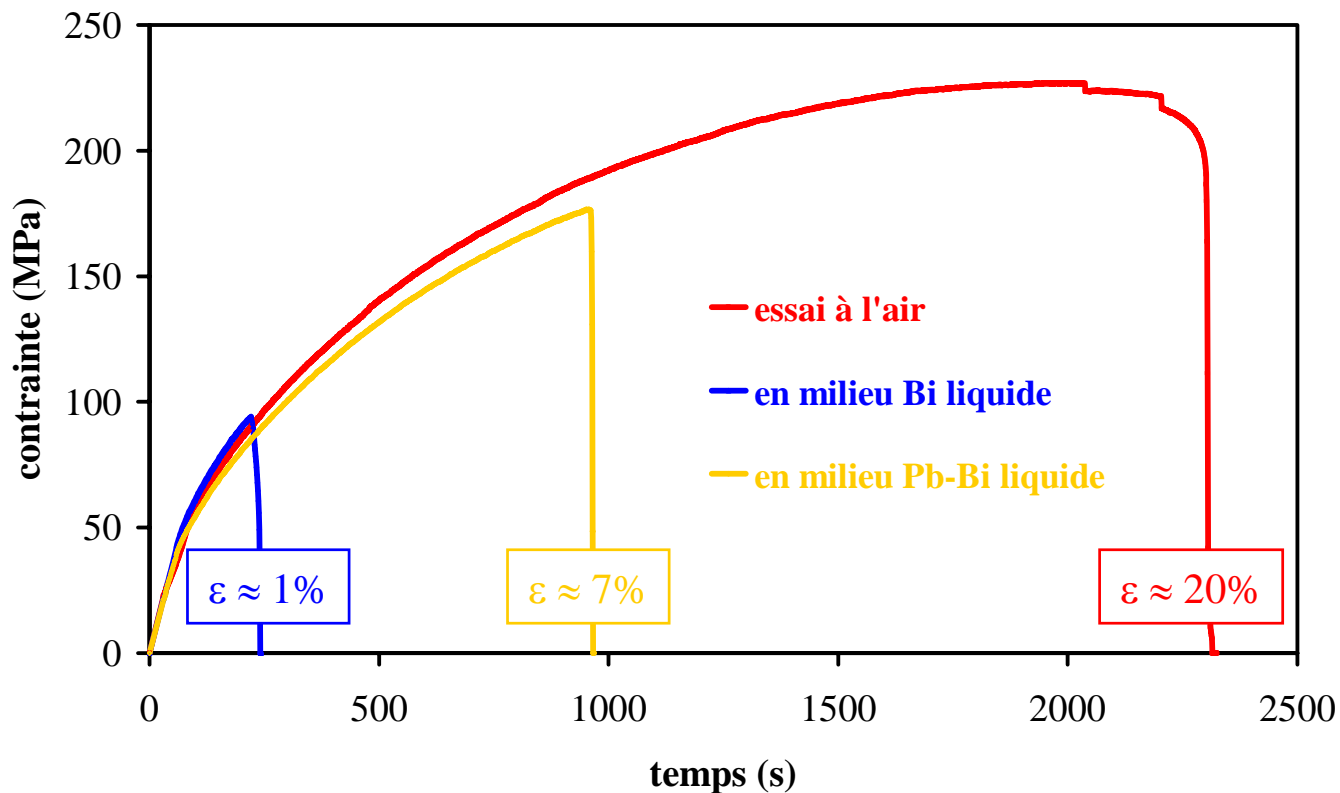
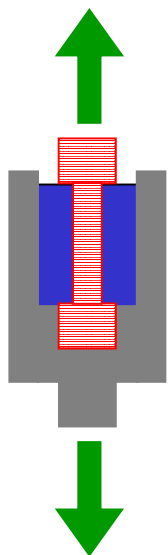
Pour le système Cu / Bi, à 500°C, le processus conduisant à la fragilité est la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth

(2) Butrymowicz et al., Diffusion rate... for copper systems, 1977

## FML : Essais de traction

$T = 300^{\circ}\text{C} - d\varepsilon/dt = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Cu polycristallin

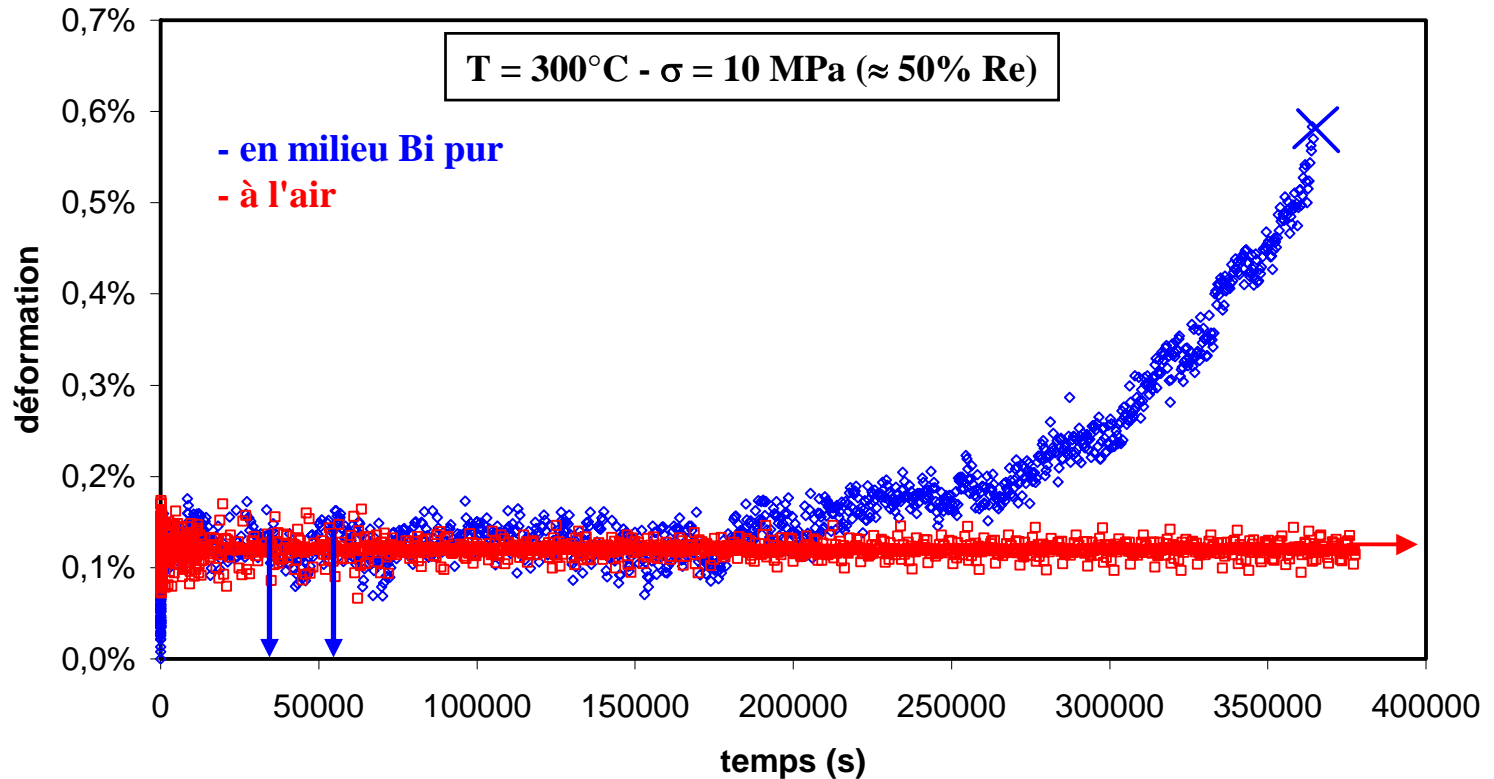
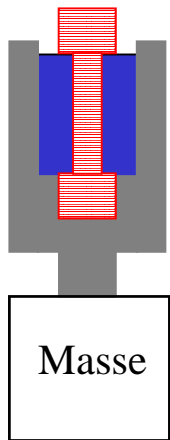


On constate une diminution spectaculaire des propriétés mécaniques du cuivre en présence de métal liquide, mais il est difficile de quantifier l'effet de la contrainte

## FML : Essais de maintien sous charge

Essais menés jusqu'à la rupture

Cu polycristallin



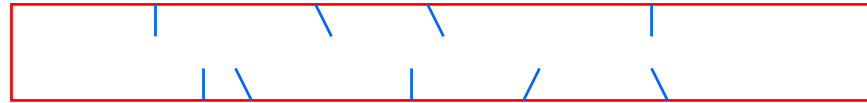
La durée de vie obtenue en milieu Bi pur liquide est compatible avec une description des phénomènes basée sur un formalisme de type diffusionnel

## FML : Essais de maintien sous charge

### Essais interrompus - Procédure

1. Maintien sous charge (10 MPa) d'éprouvettes polycristallines de cuivre en présence de métal liquide à 300°C pendant la durée  $t$

↳ pénétration des joints de grains du cuivre par les atomes fragilisants



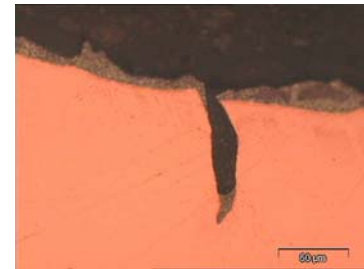
2. Refroidissement rapide des éprouvettes (trempe à l'eau)

3. Traction des éprouvettes à la température ambiante, à l'air et à la vitesse de déformation de  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à environ 20% de déformation

↳ ouverture des joints de grains pénétrés

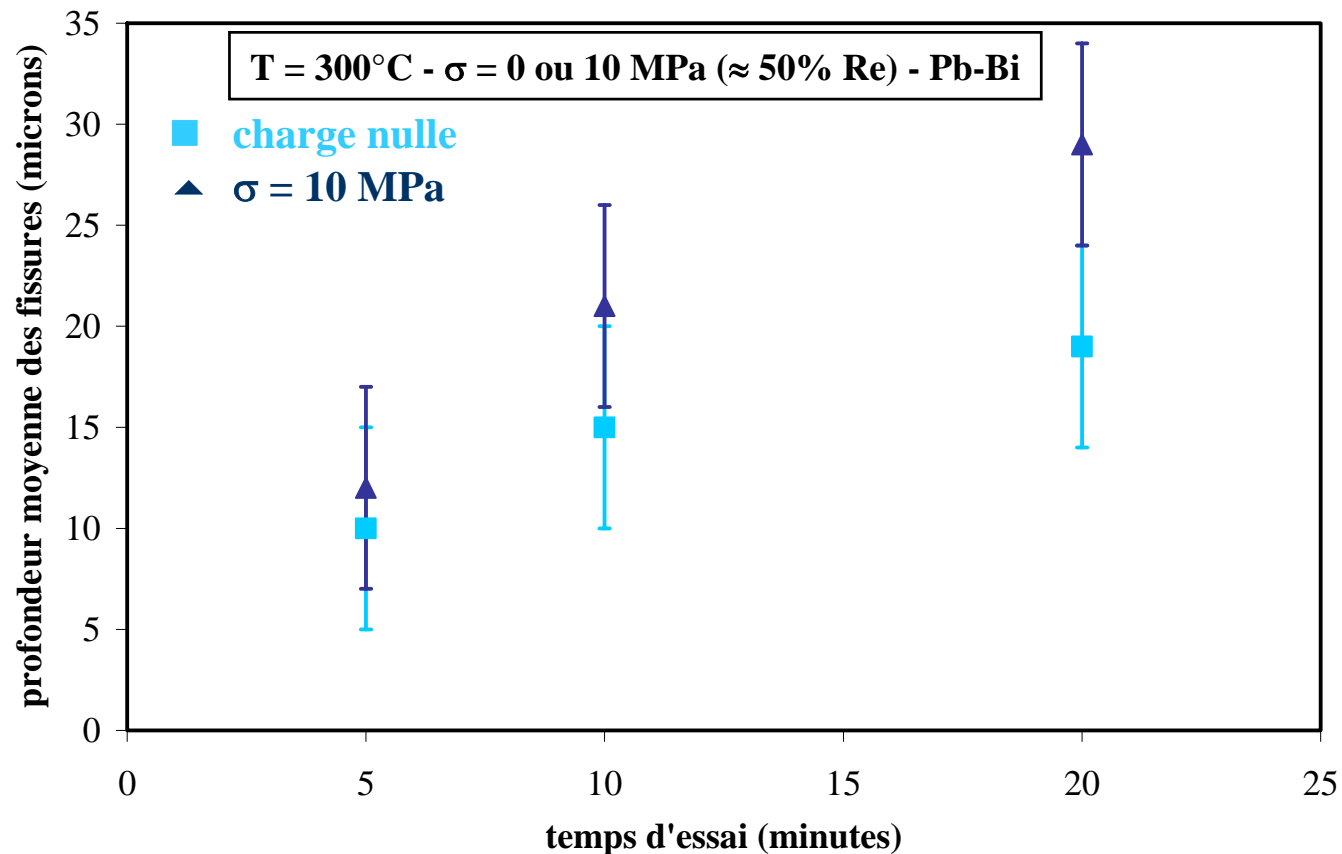
4. Découpe longitudinale des éprouvettes, polissage et observation au microscope optique

↳ détermination des longueurs pénétrées



## FML : Essais de maintien sous charge

### Essais interrompus - Résultats



La faible limite d'élasticité du cuivre nous empêche de développer cette procédure  
 ↪ on atteint les limites de l'utilisation du cuivre OFHC



## FML : Essais de maintien sous charge

### Utilisation du cuivre GLIDCOP<sup>®</sup> Al-25 LOX

Alliage développé dans le cadre des programmes d'étude de réacteurs à fusion thermonucléaire (projet ITER)

Composition : éléments principaux

Cu	Al	B
99,52 %	0,26 %	0,024 %

Alliage renforcé par dispersion d'alumine (désoxygéné à l'aide de B)

Propriétés mécaniques élevées à 300°C :

- limite d'élasticité  $\approx$  150 MPa
- contrainte maximale  $\approx$  250 MPa

Étude de l'influence de la contrainte sur la cinétique de fragilisation

↳ exploration du domaine élastique

## CONCLUSIONS :

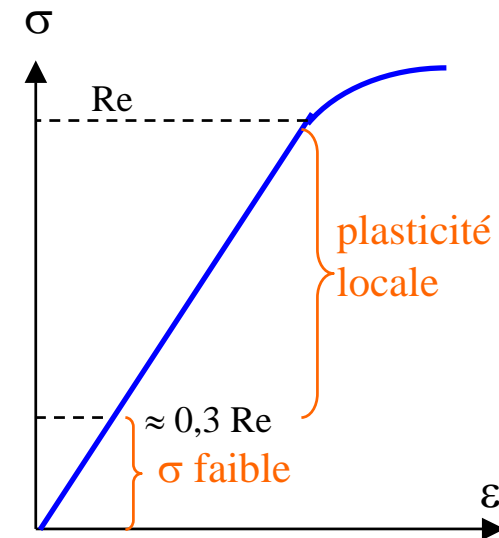
Étude pour  $\sigma = 0$  :

1. Cinétique en  $t^{1/2}$
2. Épaisseur maximale  $\approx 1,4$  monocouches

**Diffusion Intergranulaire**

Étude pour  $\sigma > 0$  :

diffusion intergranulaire +  $\sigma = \text{FML ?}$



$\sigma$  faible : diffusion intergranulaire pure (accélérée ?)  
 $\Rightarrow$  introduction d'un terme dû à la contrainte dans les équations de diffusion

$\sigma$  forte : diffusion intergranulaire + déplacement de l'interface après ouverture des joints pénétrés  
 $\Rightarrow$  introduction d'un critère de rupture

## PERSPECTIVES :

1. Analyses RBS en collaboration avec le LPS (P. Berger)
  - ↳ étude de la cinétique d'avancée de la zone sursaturée
2. Dans le cadre de GEDEPEON 2004 (demande en cours) :
  - ↳ proposition d'un mécanisme rendant compte des profils de concentration intergranulaire observés
  - ↳ étude de l'influence de la contrainte (essais de maintien sous charge d'éprouvettes de cuivre GLIDCOP®)
3. Étude de la FML sur le système T91/Bi (premiers essais en cours)

↳ traction lente ( $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )

**$T = 350^\circ\text{C} - d\varepsilon/dt = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$**   
 **$(\varepsilon = 1\% \equiv t = 10^5 \text{ s} \approx 1 \text{ jour})$**

