

CINETIQUE ET MECANISME DE LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES



Thèse effectuée en collaboration avec le CEA-Saclay / DEN / DPC
Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement



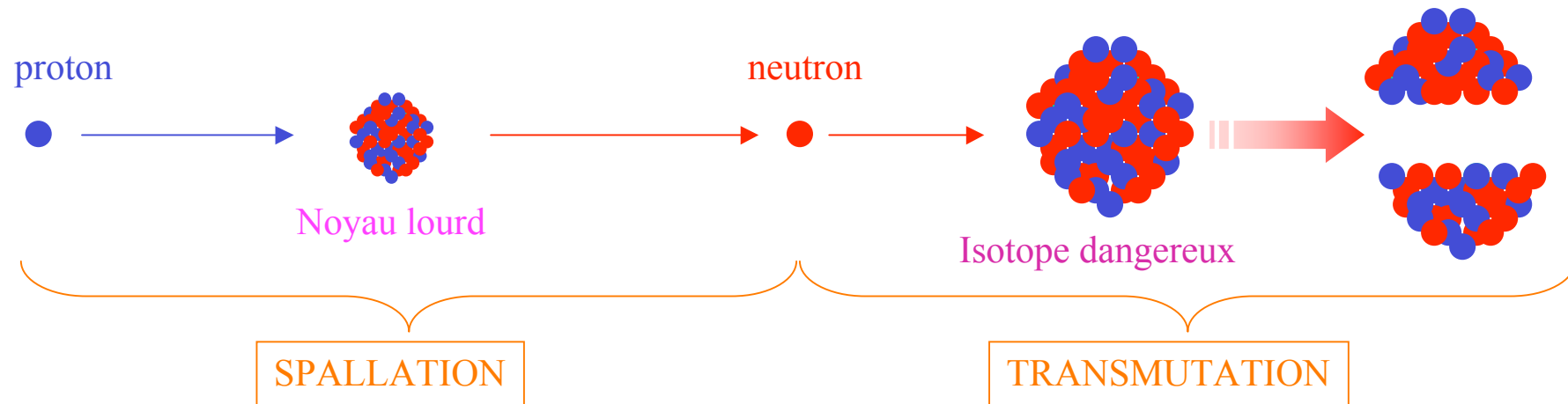
GESTION DES DECHETS ET PRODUCTION D'ENERGIE PAR DES OPTIONS NOUVELLES

Contexte : la transmutation des déchets radioactifs

30 décembre 1991 : loi Bataille (⇒ échéance 2006)

↳ 3 axes de recherche concernant la gestion des déchets radioactifs :

- ① Séparation - **Transmutation (GEDEPEON)**
- ② Stockage en formation géologique profonde (ANDRA)
- ③ Conditionnement et entreposage de longue durée en surface (COGEMA)



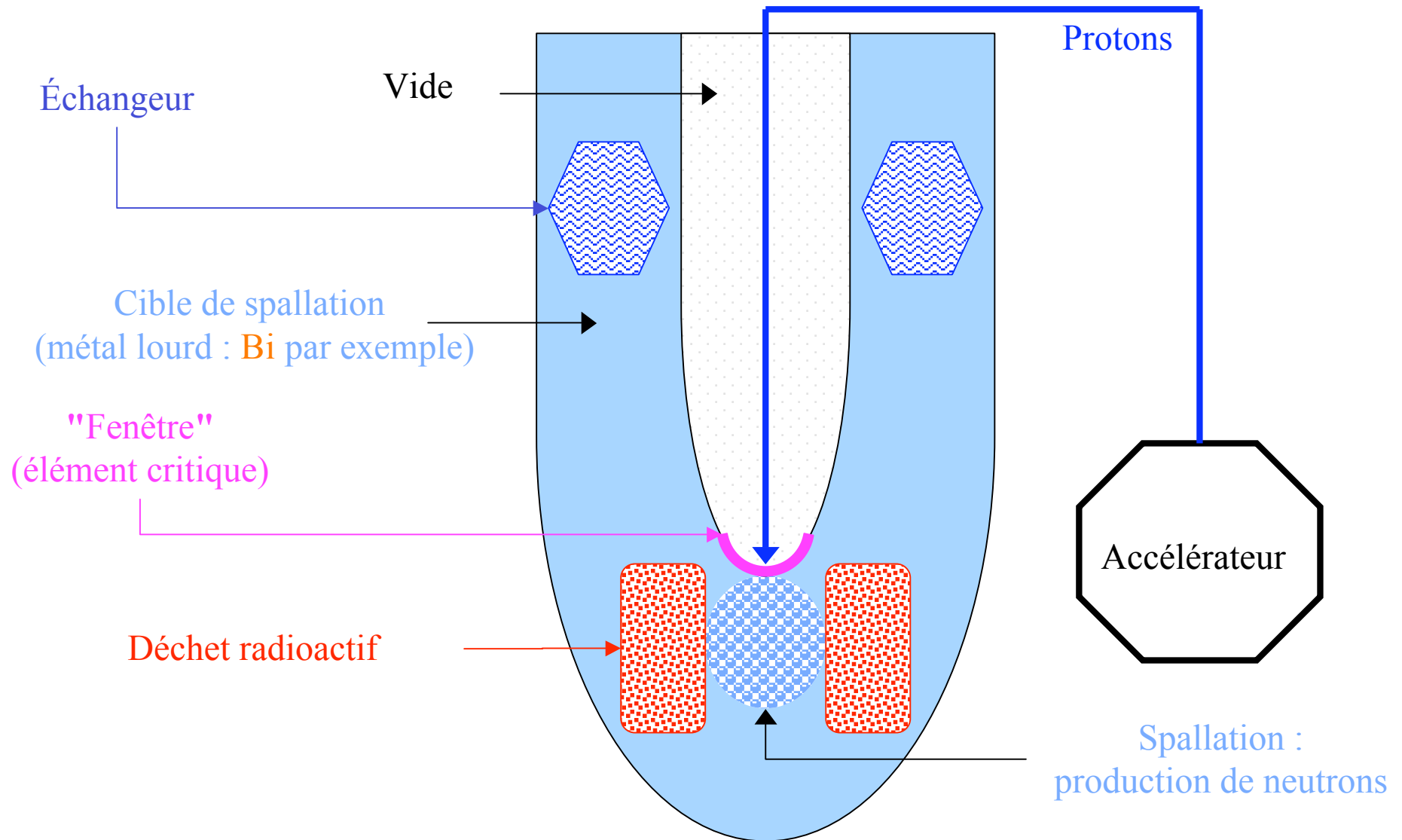
Ces neutrons peuvent être obtenus à l'aide de la **spallation** qui est la production de neutrons à la suite d'un choc entre :

- la cible : un noyau lourd (Pb, Bi...)

et

- le projectile : une particule hautement énergétique (proton de quelques GeV)

Le réacteur hybride : "incinérateur" de déchets



Étude de la **compatibilité** entre le métal liquide et les matériaux de structure

↳ **Fragilisation par les Métaux Liquides**

Le système Cuivre / Bismuth

1. Diagramme de phases :

- $T_{\text{fusion}}(\text{Bi}) \approx 271^\circ\text{C}$
- faibles solubilités mutuelles
- pas de composés intermétalliques

2. Ségrégation intergranulaire^[1] :

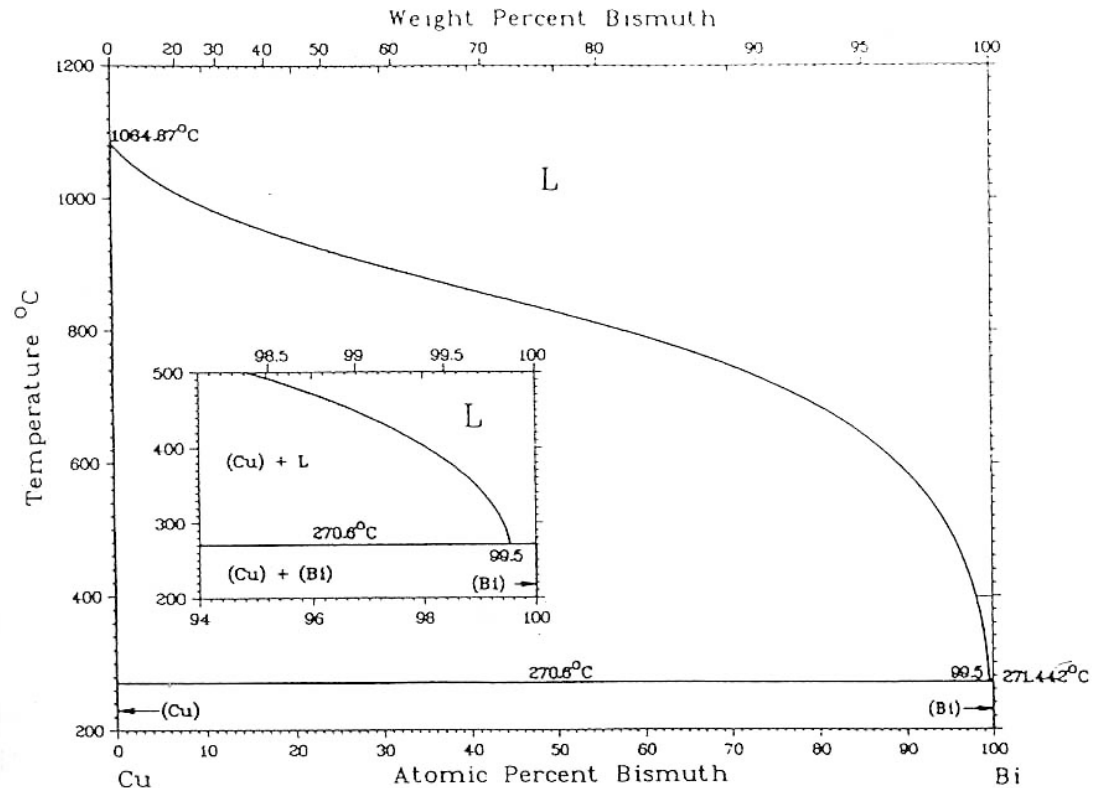
- très importante ($s \approx 10^5$ à 10^6)
- fragilisante

3. Sensible à la Fragilisation par les Métaux Liquides^[2] (FML)

≡ Synergie : contrainte / contact avec un métal liquide

4. Fragilité obtenue également après contact et sans contrainte appliquée^[3]

↳ étude de ce phénomène ≡ pré-requis à l'étude de la FML



[1] Chang et al., *Acta Mat.*, 47 (15), 1999

[2] Joseph et al, *Scripta Mat.*, 40 (8), 1999

[3] Joseph et al, *Mat. Sc. Forum*, 294-296, 1999

Excellent système modèle

Plan de l'exposé

1. Contact Métal solide / Métal liquide en l'absence de contrainte : $\sigma = 0$

- Définitions
- Procédures
- Cinétique
- Épaisseur intergranulaire
- Profils de concentration
- Modélisation
- Conclusions

Étude effectuée à **500°C**

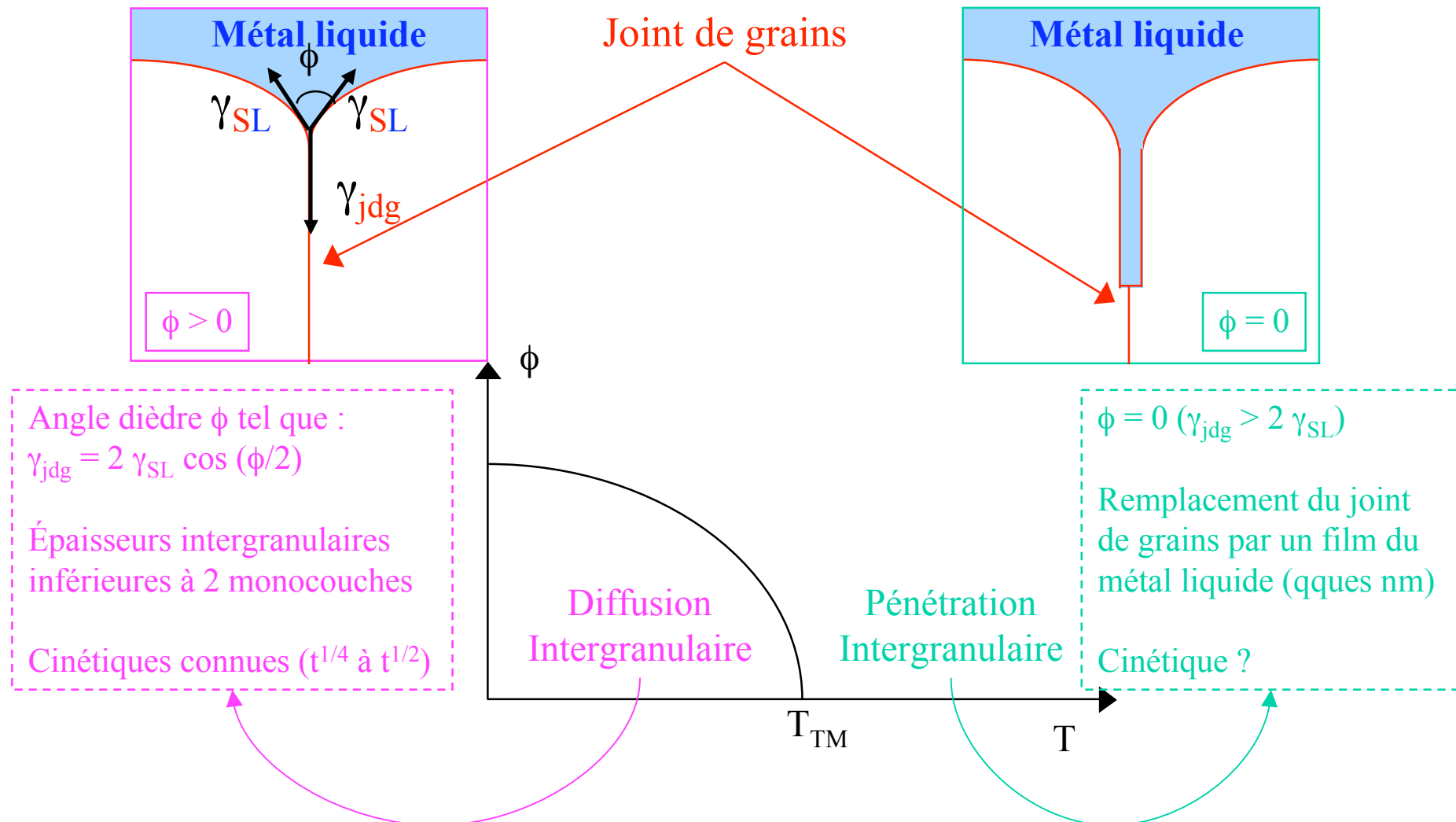
2. Contact Métal solide / Métal liquide en présence de contrainte : $\sigma > 0$

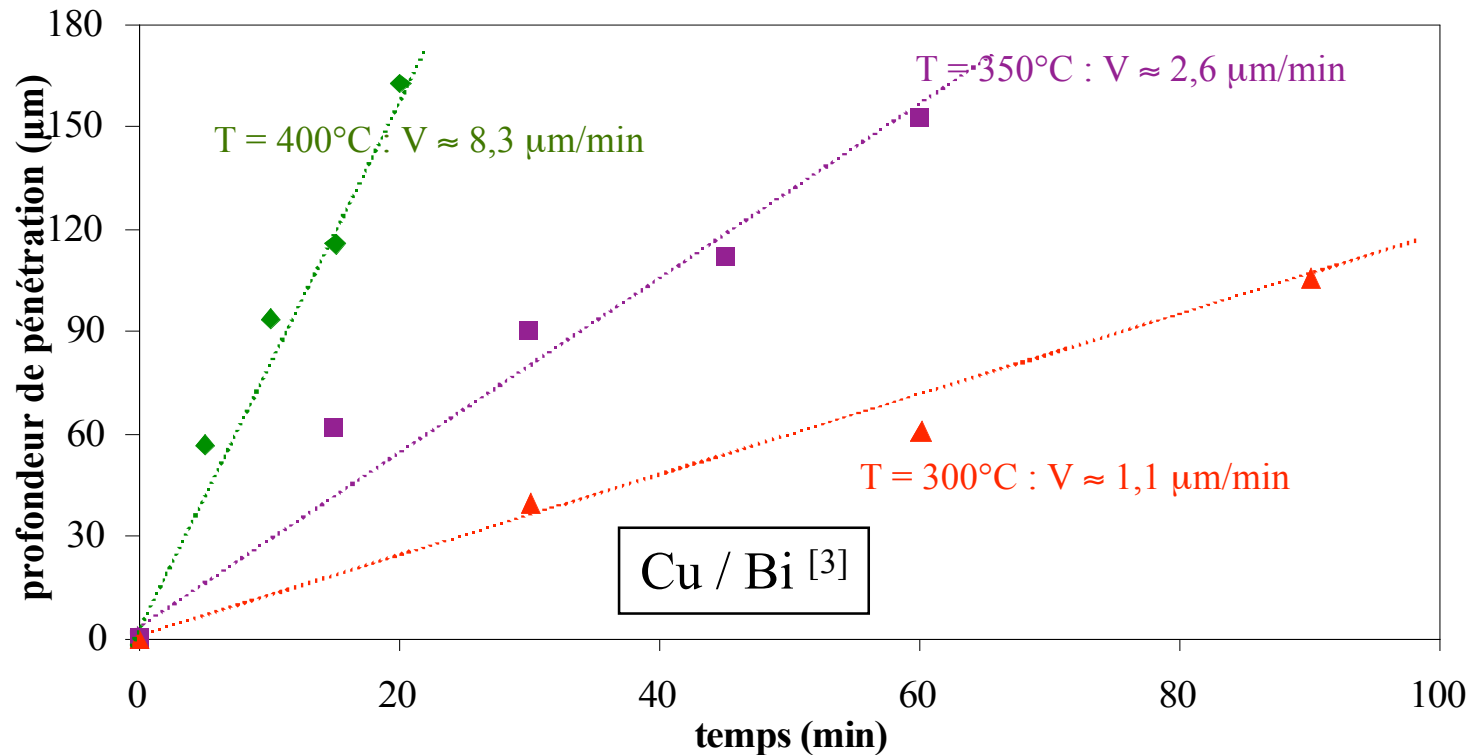
- Essais mécaniques à 300°C
- Modélisation envisagée

Conclusions

Contact avec un métal liquide sans contrainte appliquée

↪ **Pénétration Intergranulaire (PIG)**





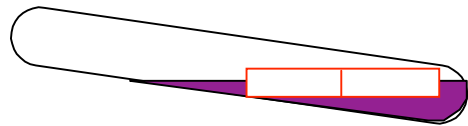
Évaluation de la **cinétique** d'endommagement intergranulaire obtenue après contact entre un métal solide et un métal liquide :

↳ parabolique ou linéaire ?

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

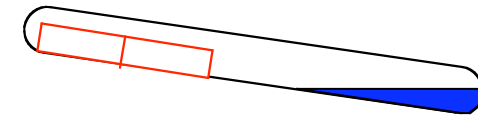
↳ 1 à 2 monocouches ou film ?

Utilisation d'un **bicristal** (joint de flexion symétrique 50° autour de $\langle 100 \rangle$)



Contact Direct

alliage Bi-Cu sursaturé en cuivre



Contact Vapeur

bismuth pur

3h30 - 500°C

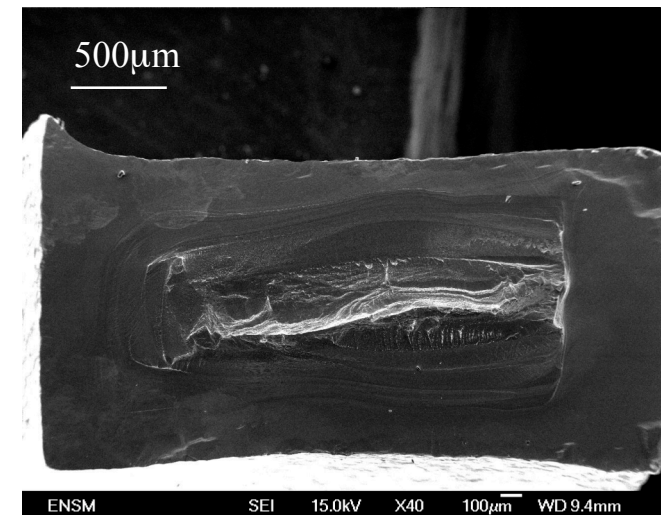
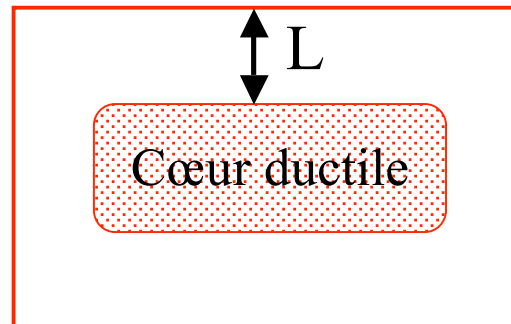
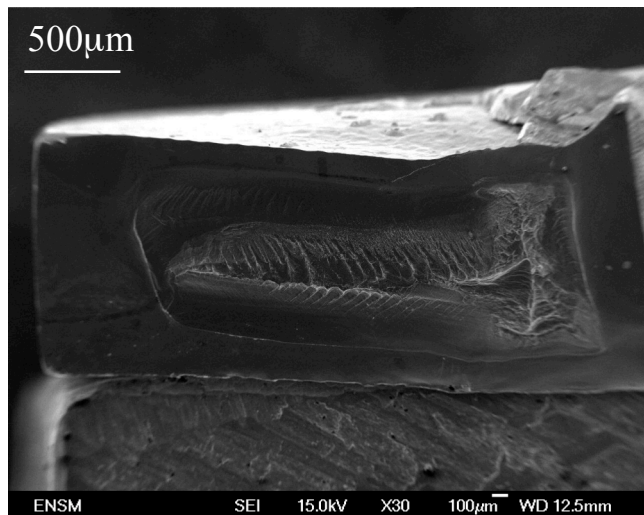
Distance fragile (constatée après rupture par traction à la température ambiante)

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

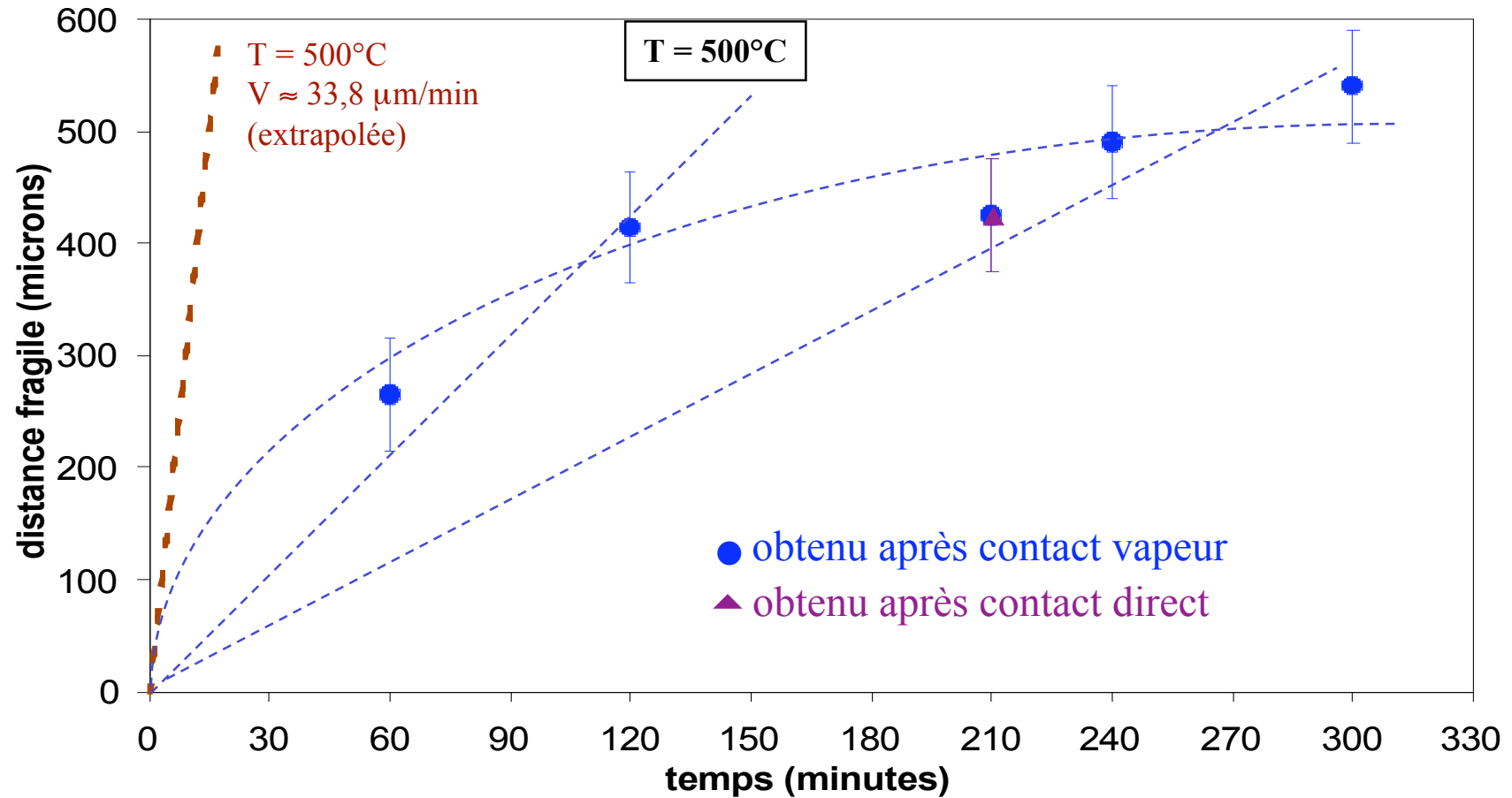
(écart-type : $45 \mu\text{m}$)

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

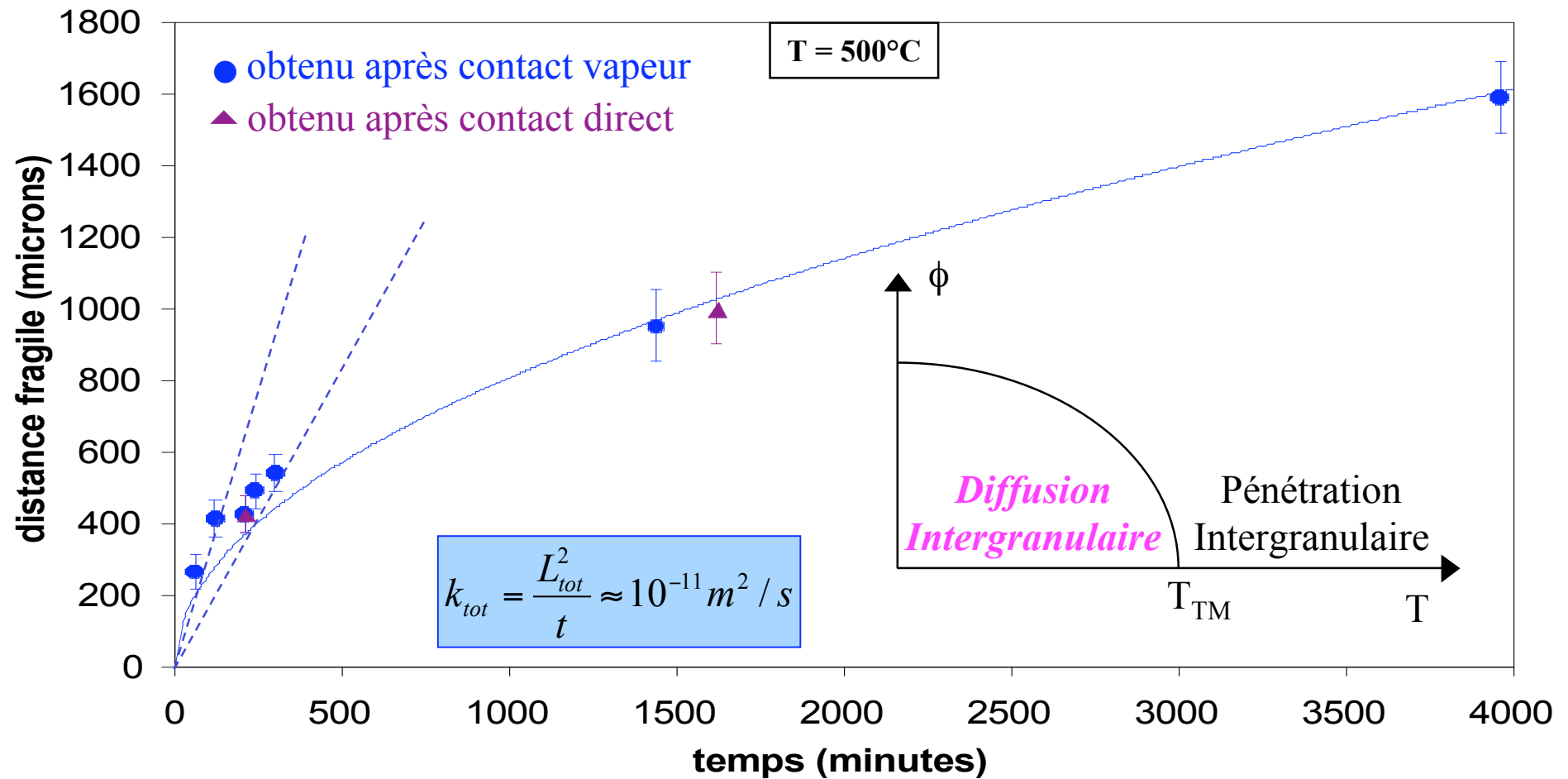
(écart-type : $20 \mu\text{m}$)



Équivalence entre les deux procédures

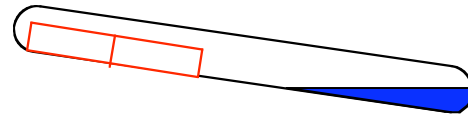


La cinétique obtenue sur le bicristal est plus lente (et moins linéaire ?) que celle extrapolée à partir des résultats obtenus sur des polycristaux



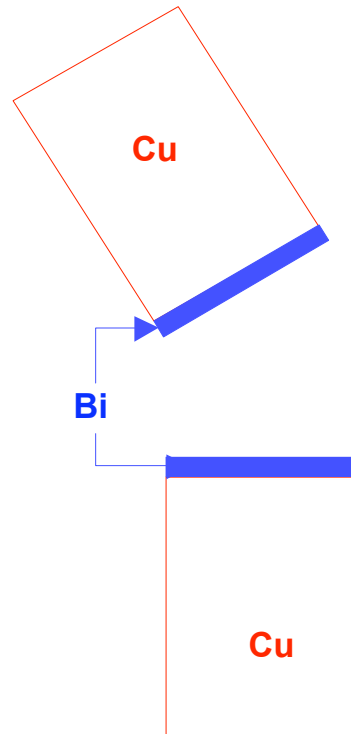
La cinétique est clairement parabolique (meilleur accord obtenu pour $L \propto t^{0,52}$)
 ↳ diffusion intergranulaire ?

1. Pénétration complète obtenue après un contact avec la vapeur de Bi pendant 48 h



2. Trempe à l'eau

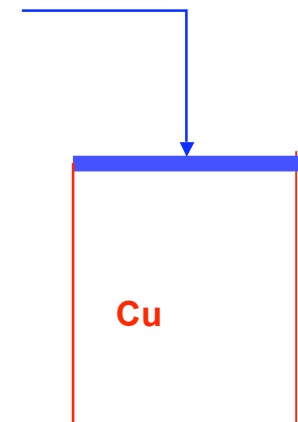
3. Rupture in situ à température ambiante sous ultra vide dans la chambre d'analyse du spectromètre Auger / XPS



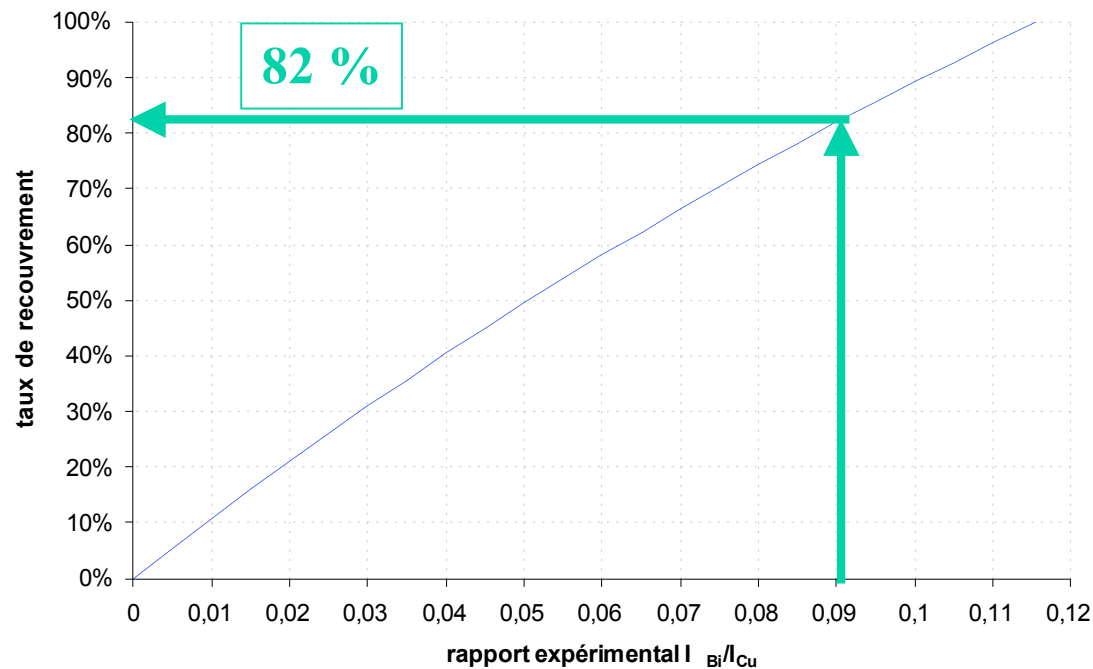
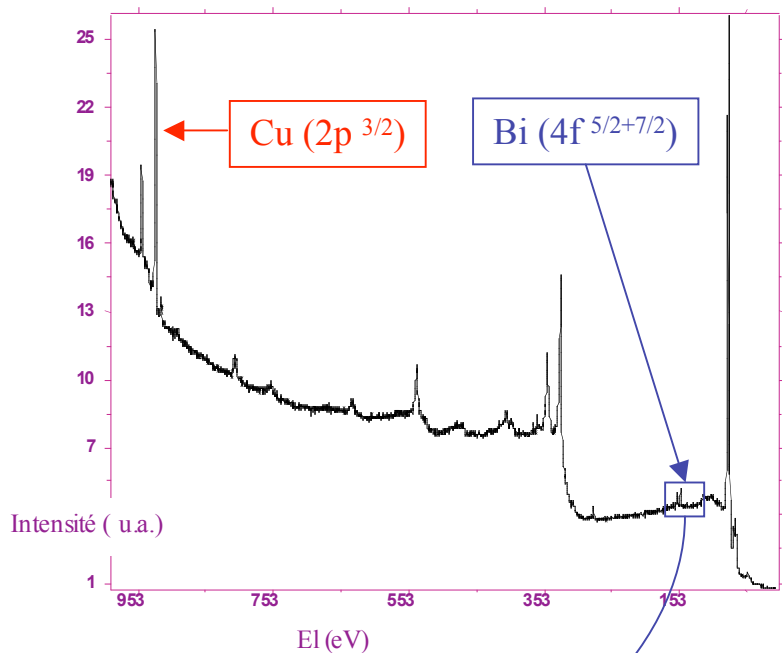
4. Analyse XPS et Auger d'une seule moitié

5. Analyse RBS ex situ

Monocouche de Bi avec τ : taux de recouvrement

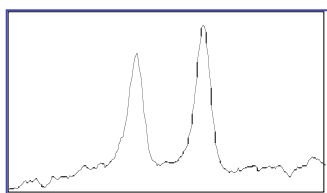


$$\tau_{XPS} = \frac{\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}}}{\frac{N_{Bi}^{Bi} \lambda_{Bi}^{Bi} \sigma_{Bi} T(Bi)}{N_{Cu}^{Cu} \lambda_{Cu}^{Cu} \sigma_{Cu} T(Cu)} \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta}\right) \right] + \frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Cu}^{Bi} \cos \theta}\right) \right]}$$



$80 \% < \tau_{XPS} < 90 \%$

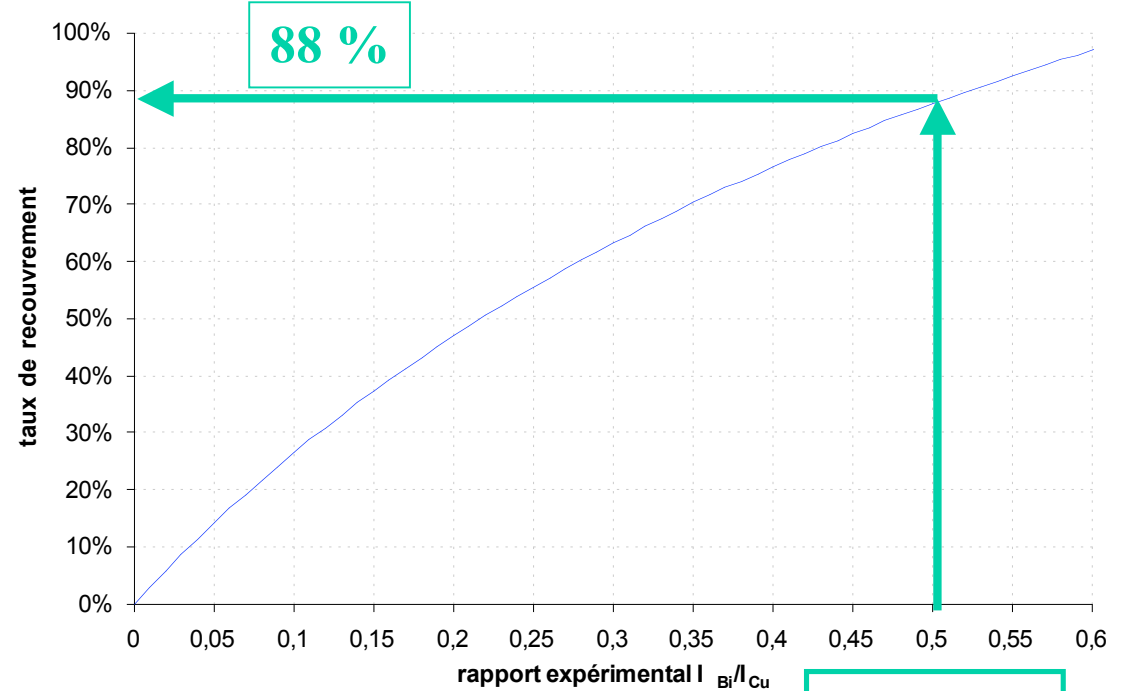
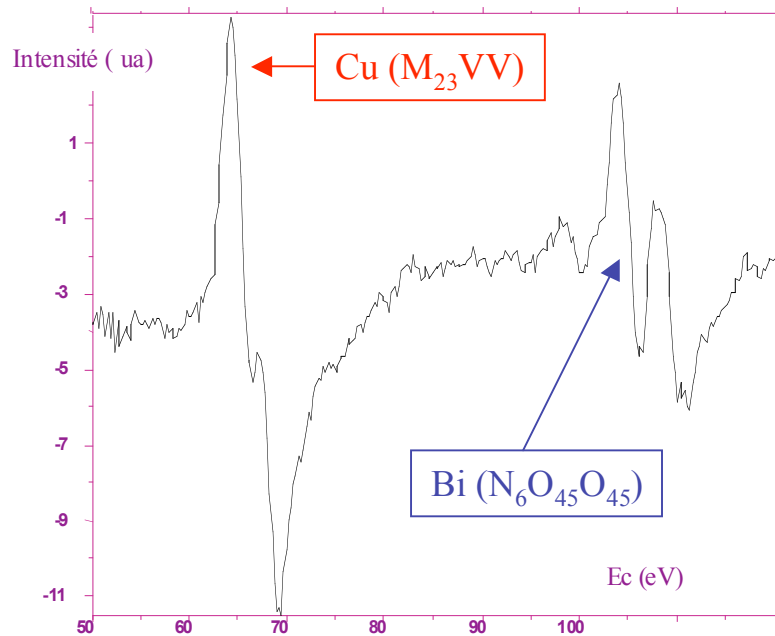
$$\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} \approx 0,09$$



1. Sans contrainte : $\sigma = 0$

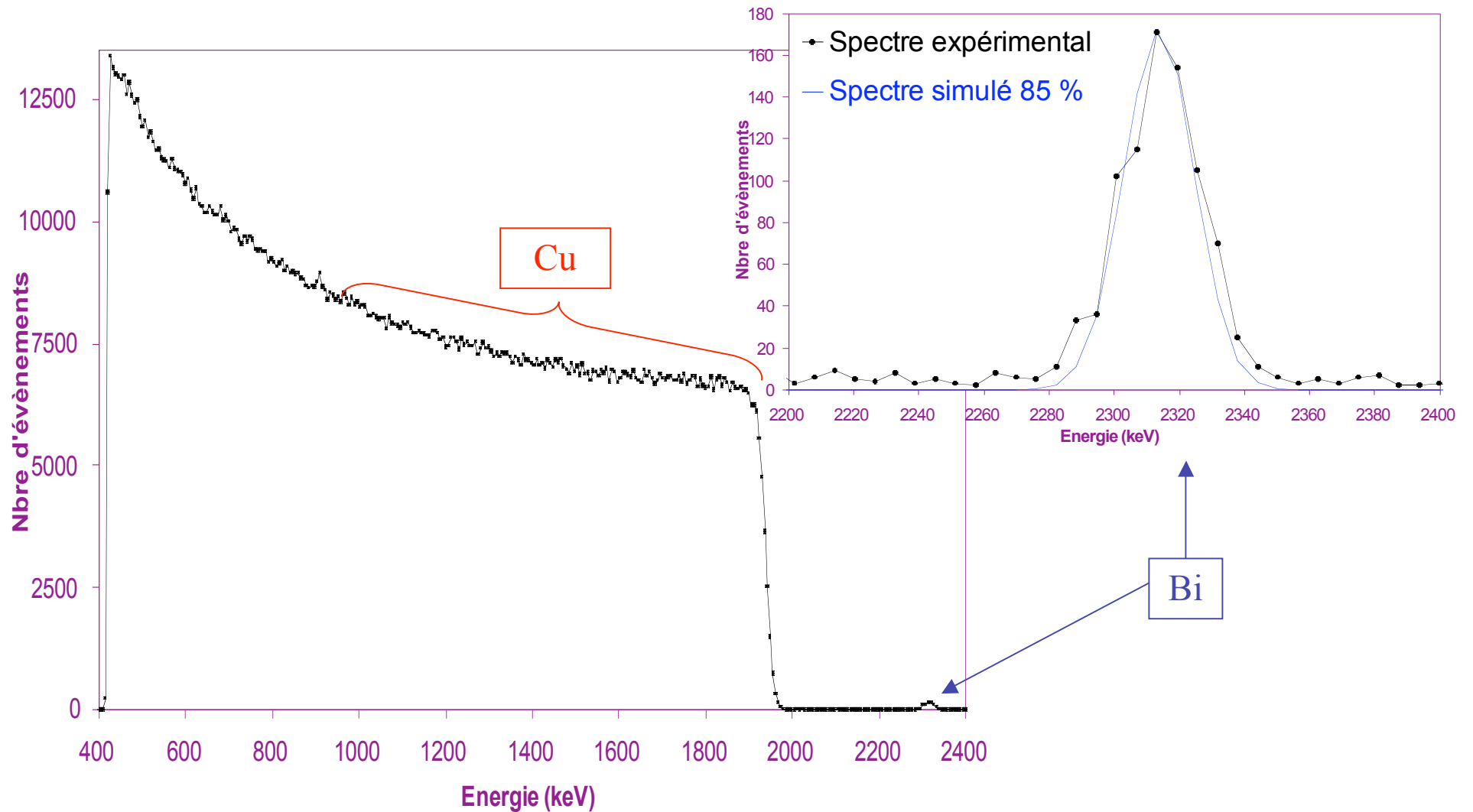
Épaisseur : Auger

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



$80 \% < \tau_{Auger} < 100 \%$

$$\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} \approx 0,5$$



$80 \% < \tau_{RBS} < 90 \%$

1. Très bon accord entre les 3 techniques : Auger, XPS et RBS
2. Au total, les concentrations intergranulaires maximales en bismuth ne dépassent pas 2 monocouches équivalentes
3. Cinétique parabolique + épaisseurs inférieures à 2 monocouches

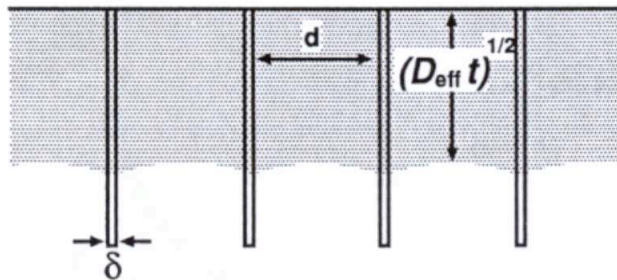


Cu / Bi à 500°C :

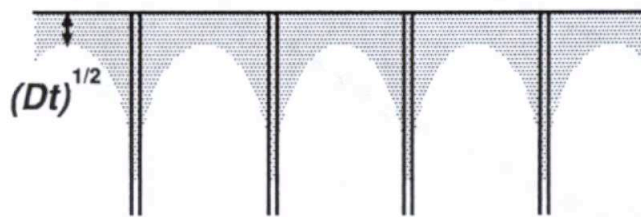
DIFFUSION INTERGRANULAIRE (DIG)

($T_{TM} > 500^\circ\text{C}$)

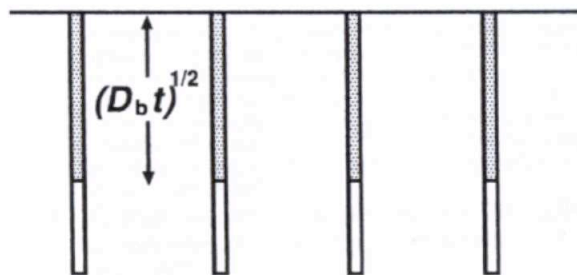
Type A



Type B



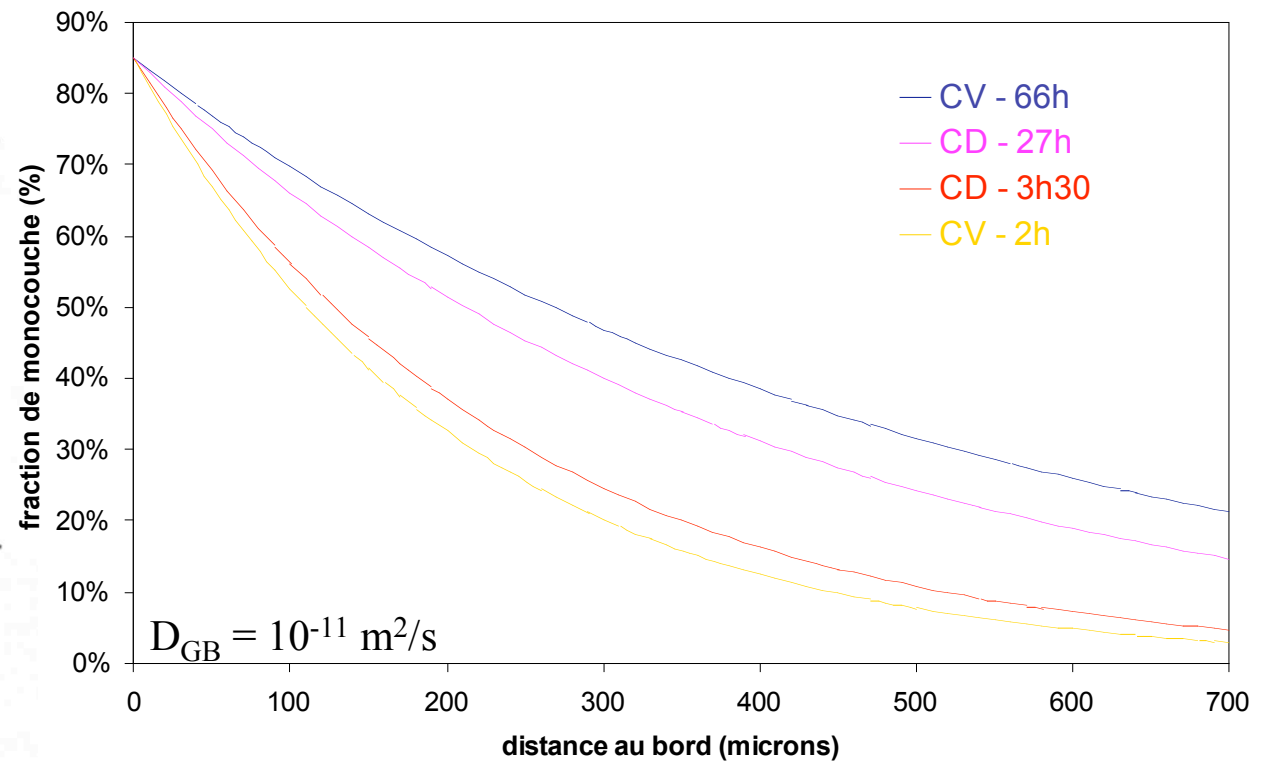
Type C



Cinétique de diffusion intergranulaire en $t^{1/2}$

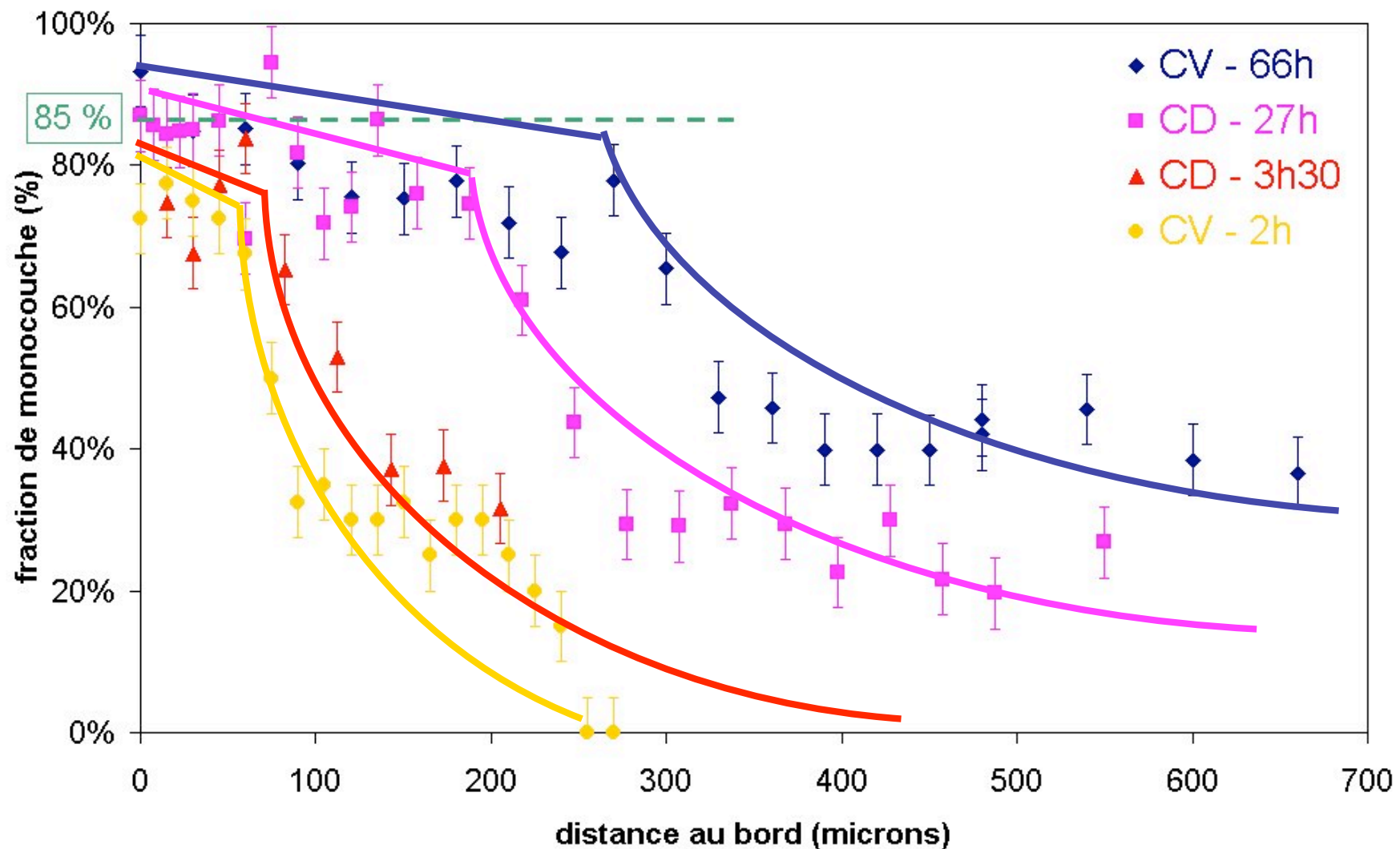
↪ Cinétique de type C

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \cdot \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} \quad \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{L}{\sqrt{4D_{GB}t}}\right)$$

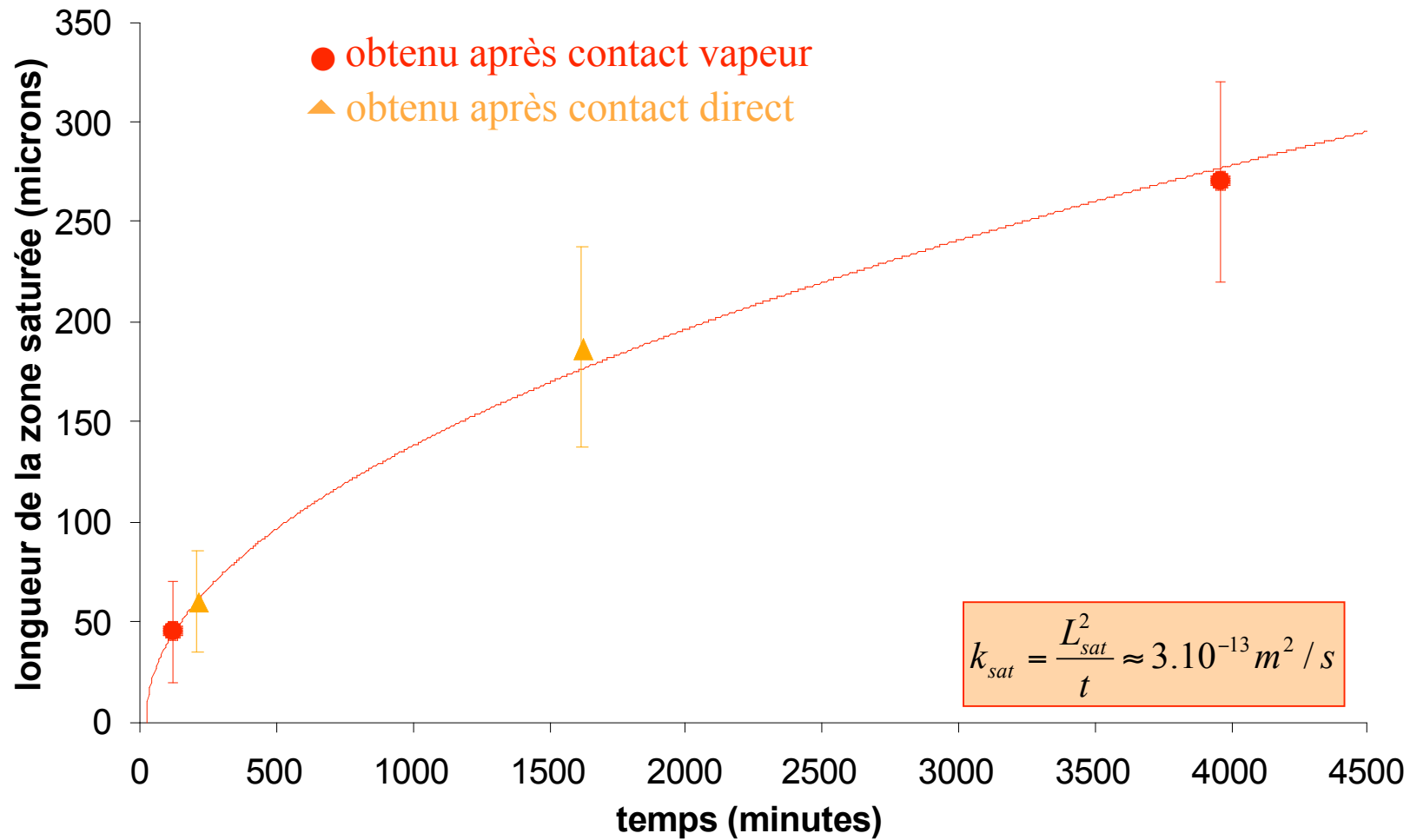


$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$$

[4] Harrison, *Trans. Far. Soc.*, 57, 1961



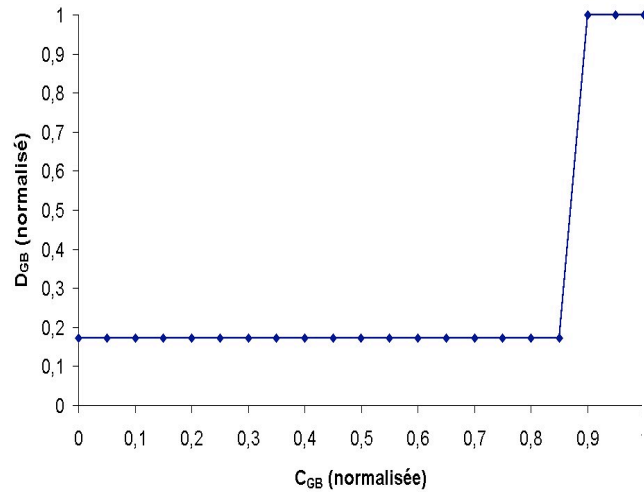
Existence d'une zone de saturation du joint à proximité du bord, suivie de la décroissance de la concentration jusqu'à la zone centrale ductile



Cinétique parabolique d'avancée de la zone saturée (meilleur accord pour $L \propto t^{0,50}$)
 ↳ modélisation ?

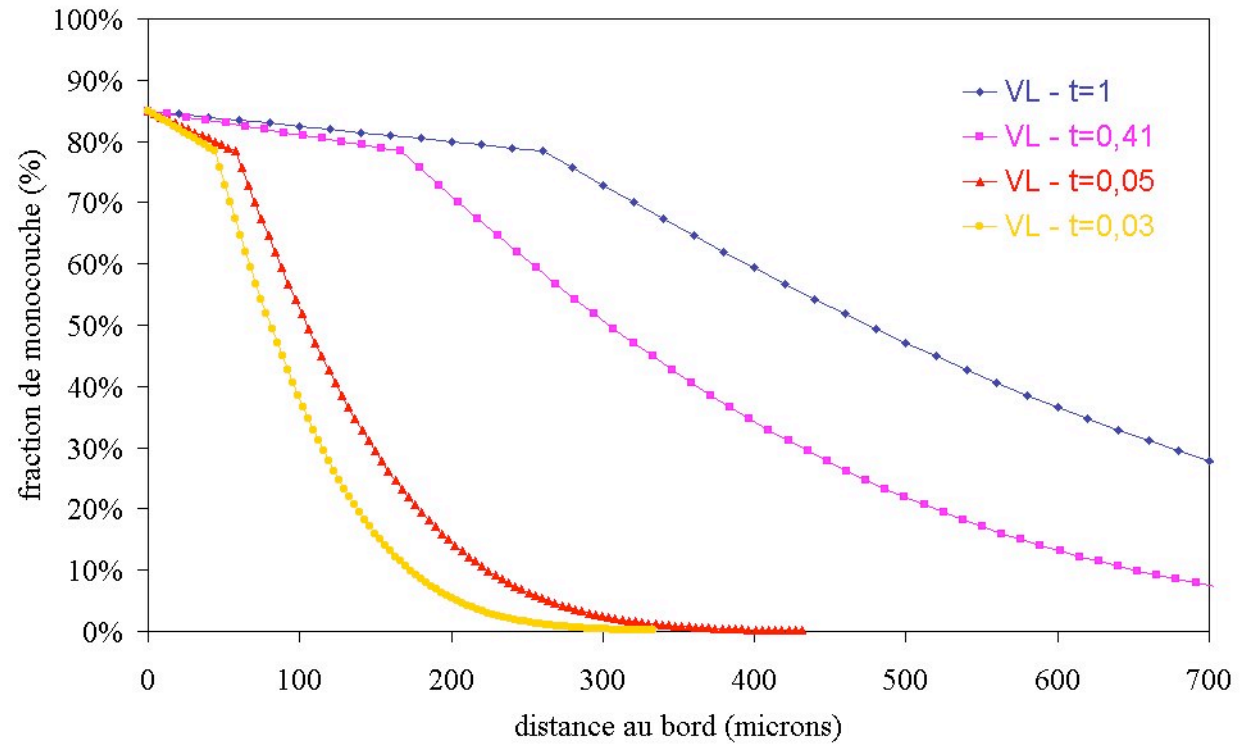
1. Sans contrainte : $\sigma = 0$

$$D_{GB} = f(C_{GB}) \text{ [5]}$$



$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} < 0,85 \Rightarrow \frac{D_{GB}}{D_{GB}^0} \approx \frac{1}{6}$$

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} \geq 0,85 \Rightarrow \frac{D_{GB}}{D_{GB}^0} = 1$$



Profils de concentration correctement décrits

[5] P. Wynblatt (Carnegie Mellon University - Pittsburgh), réunion « Pénétration Intergranulaire », janvier 2004

Forte ségrégation de Bi aux joints de grains de Cu

↳ Prise en compte de la ségrégation non linéaire

+

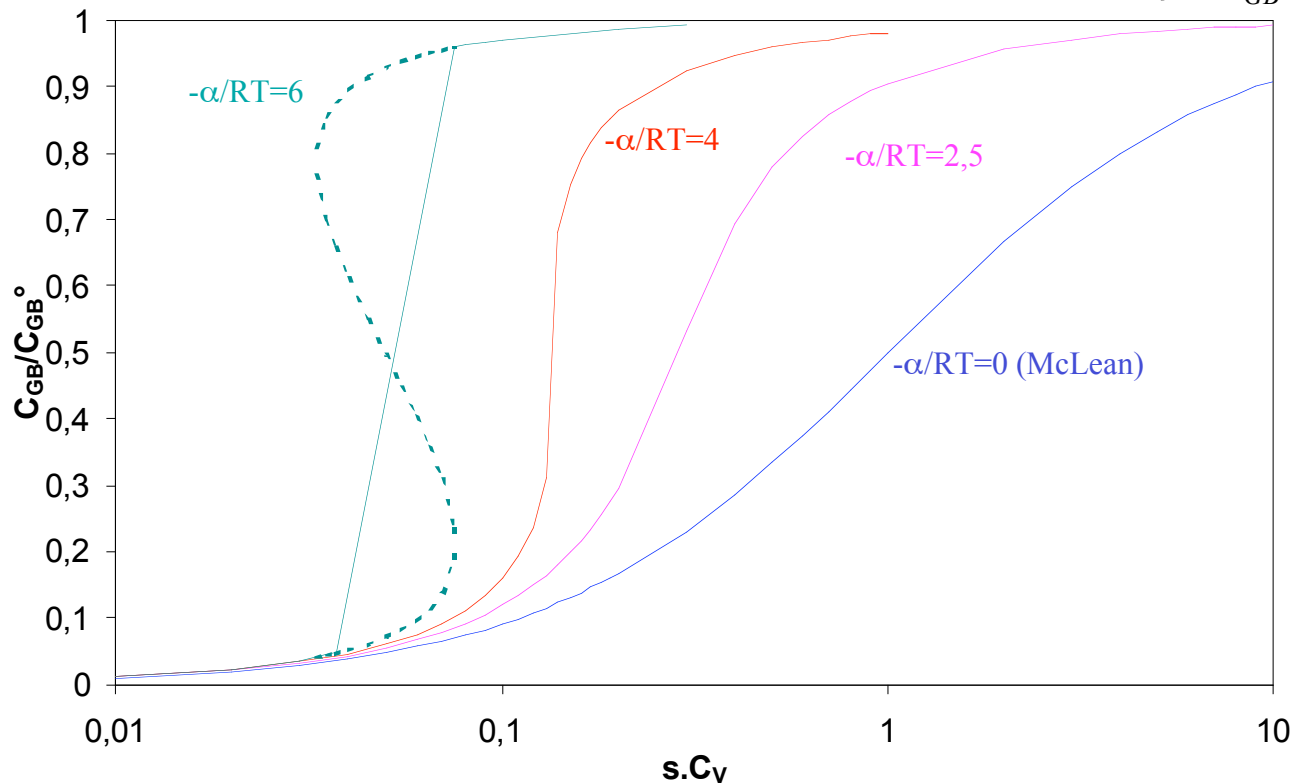
Introduction d'un terme lié aux interactions entre solutés au joint de grains

($\alpha < 0$: attraction)

isotherme de Fowler-Guggenheim^[6]

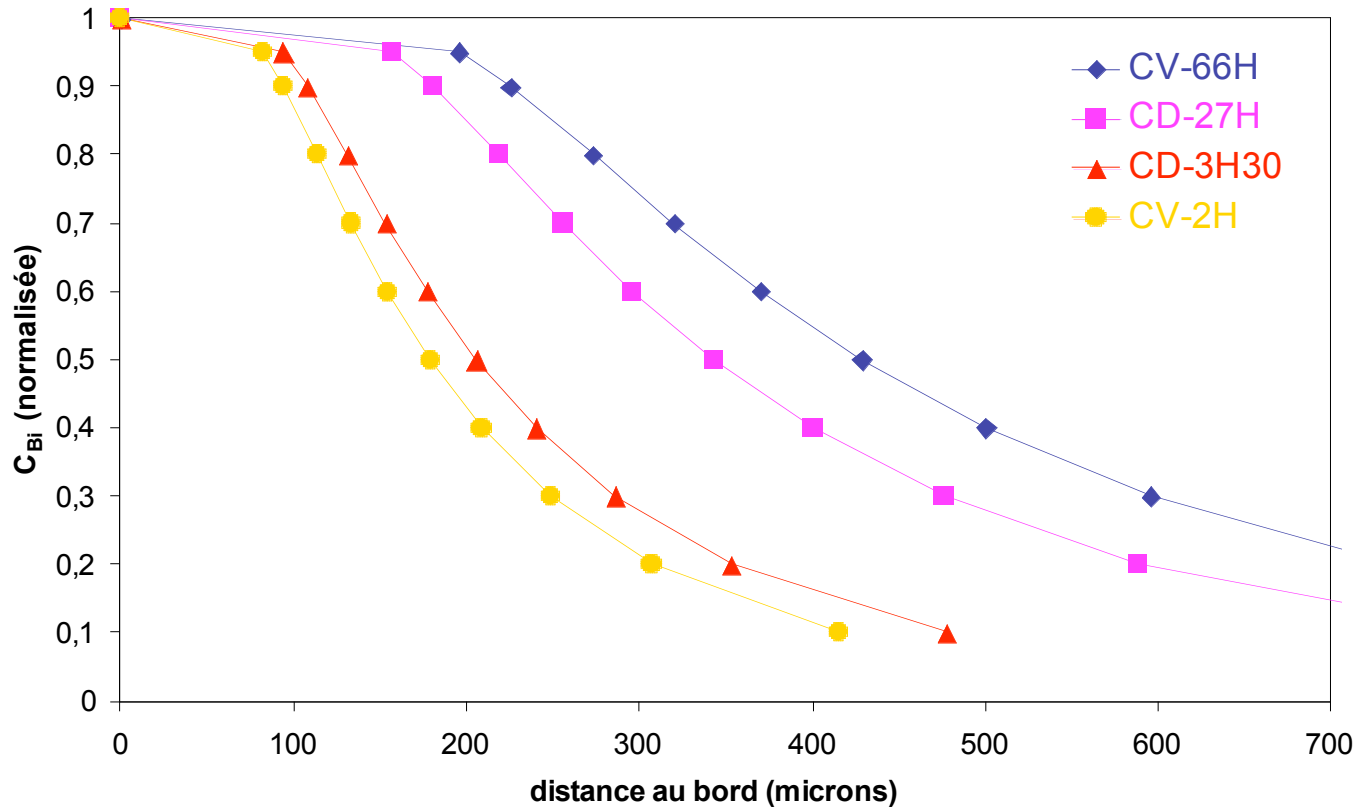
$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} = s \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT}\right) \cdot \frac{C_V}{1 - C_V}$$

Avec $s = \exp(-\Delta G_s / RT)$



[6] Hondros et Seah, Met. Trans., 8A, 1977

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} = s \cdot \frac{C_V}{1 - C_V} \quad (\text{Mc Lean}) + \text{cinétique de type B en } t^{1/4} \quad \left(\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = 0 \right)$$



Valeurs utilisées :
 $D_V = 7.10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$
 $sD_{GB}\delta = 5.10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$

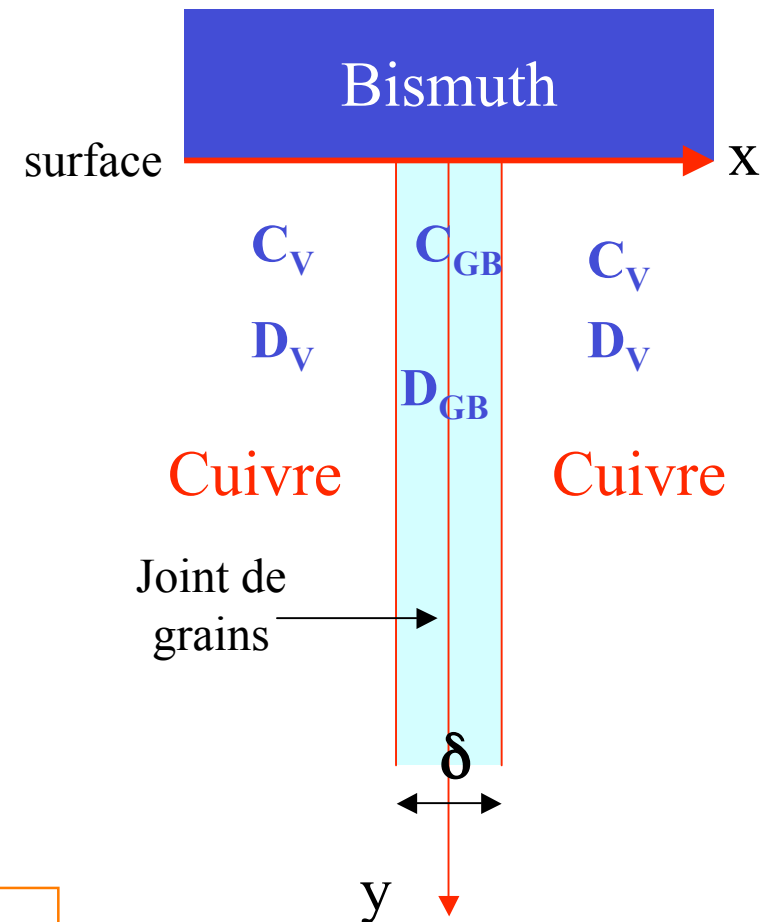
Profils de concentration presque correctement décrits

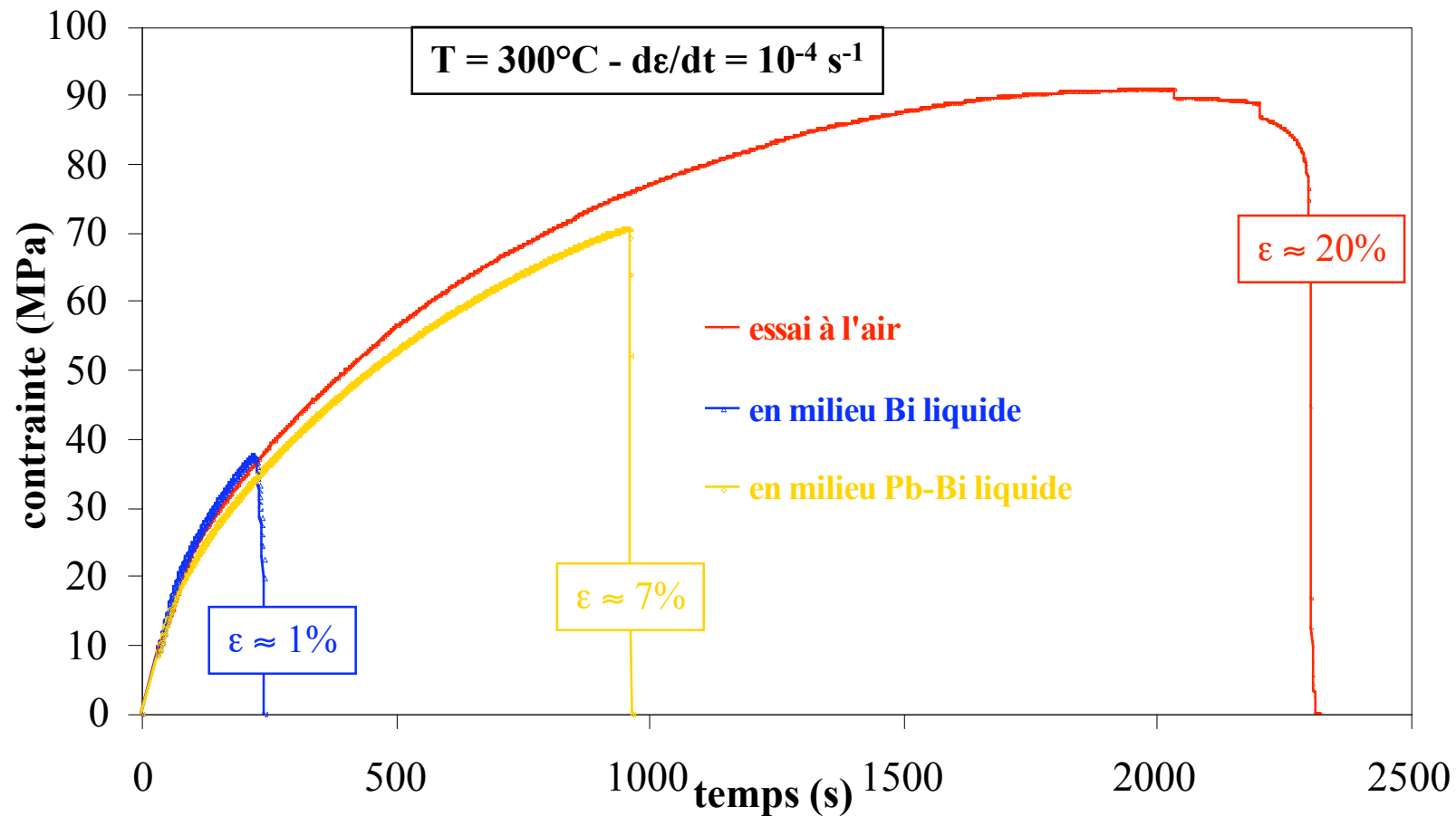
$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \cdot \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right) \text{ pour } |x| > \delta/2$$

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \cdot \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2 \cdot D_V}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial C_V}{\partial x} \right)_{x=\delta/2}$$

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} = s \cdot \exp \left(- \frac{\alpha \cdot \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT} \right) \cdot \frac{C_V}{1 - C_V}$$

Résolution numérique en cours...



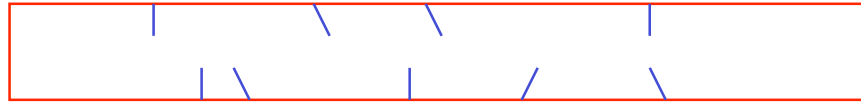


On constate une diminution spectaculaire des propriétés mécaniques du cuivre en présence de métal liquide, mais il est difficile de quantifier l'effet de la contrainte

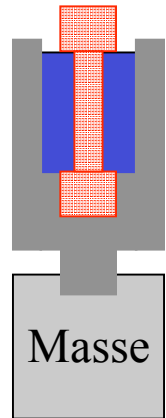
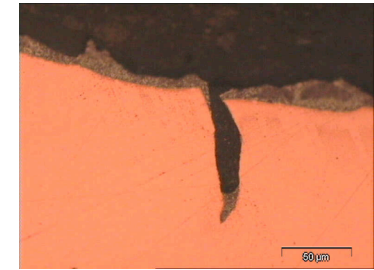
2. Avec contrainte : $\sigma > 0$

Essais de maintien sous charge

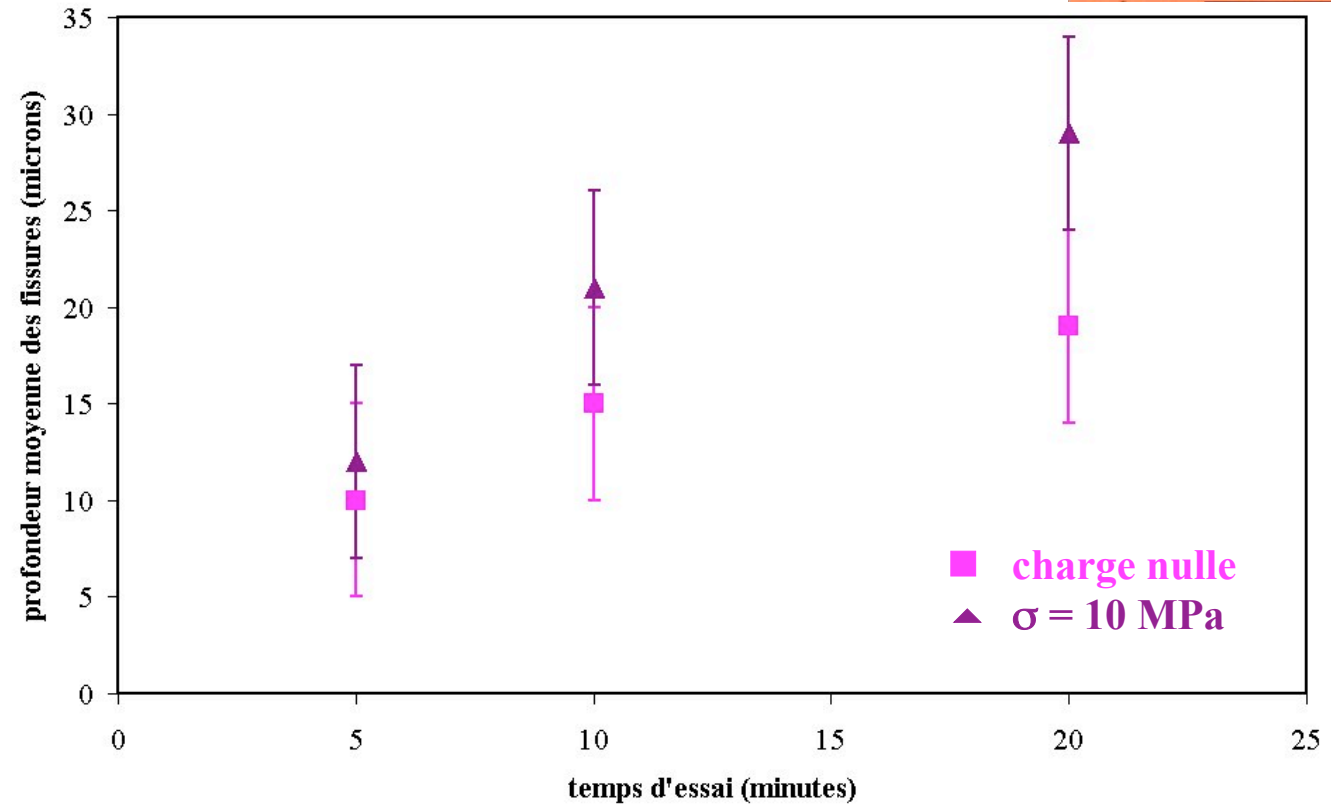
Maintien
sous charge
à 300°C



Traction
interrompue
à 25°C

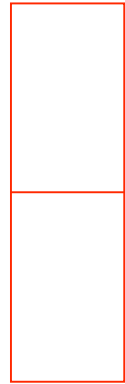


$T = 300^\circ\text{C}$
 $\sigma = 0$ ou
 $\sigma = 10 \text{ MPa}$ ($\approx 50\% \text{ Re}$)
milieu liquide : Pb-Bi



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

$\sigma_{\text{appliquée}}$



$\sigma_{\text{appliquée}}$

Diffusion Intergranulaire de l'espèce fragilisante en présence de la contrainte

$$[8] : D_{GB} = D_{GB}^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{GB}(\sigma_{\text{appliquée}})}{RT}\right) = D_{GB}^0 \cdot \exp\left(\frac{-(E_{GB}^0 - \eta \frac{tr\sigma_{\text{appliquée}}}{3})}{RT}\right)$$

avec η : volume d'activation

et $\eta \cong \Omega$ [9] (volume atomique $\approx 10^{-5}$ - 10^{-4} m³/mol)

or $E_{GB}^0 \approx 10^4 - 10^5$ J/mol^[7]

donc $\frac{E_{GB}^0}{\eta} \approx 10^9$ Pa

En pratique, la prise en compte de l'effet « accélérateur » d'une contrainte de traction ne devient nécessaire que pour des contraintes très importantes (de l'ordre du GPa)

[8] Zohdi, *Comp. Mat. Science*, 24, 2002

[9] Nazarov et al, *Defect and Diffusion Forum*, 194-199, 2001

2. Avec contrainte : $\sigma > 0$

② Réduction de la cohésion intergranulaire

Diffusion Intergranulaire de l'espèce fragilisante

↳ Réduction progressive de la cohésion du joint

$\sigma_{\text{dec-MS}}$: contrainte nécessaire à la décohésion intergranulaire du métal solide pur

$\sigma_{\text{dec-MSF}}$: contrainte nécessaire à la décohésion intergranulaire du métal solide fragilisé

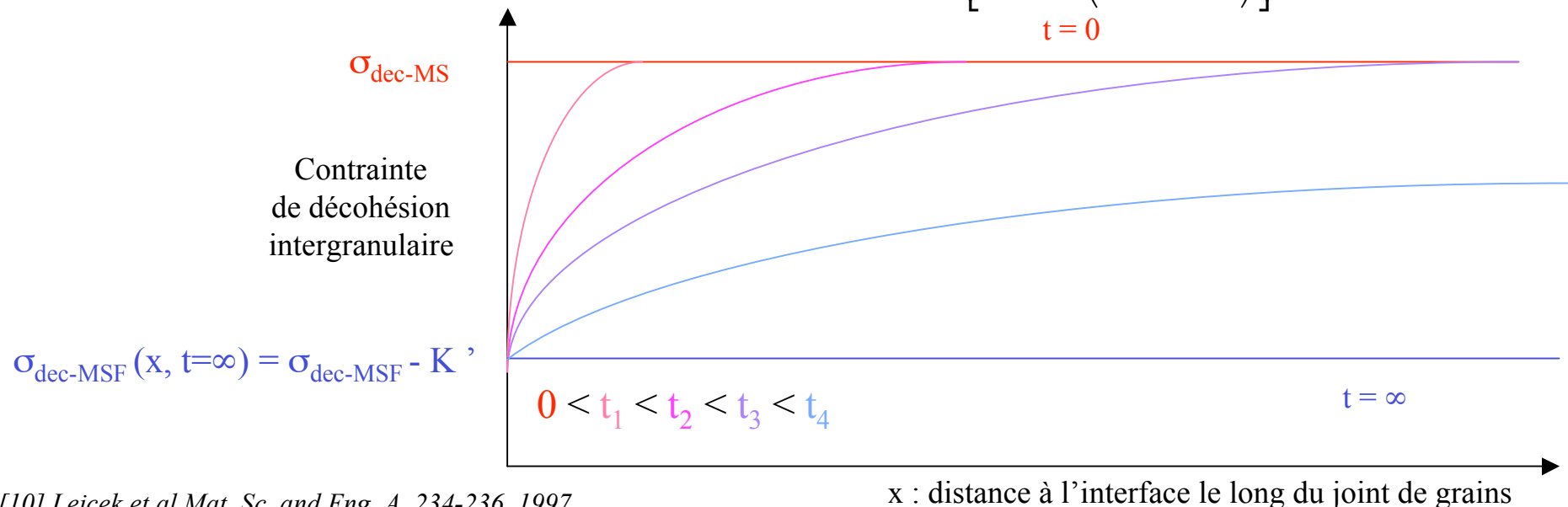
C_{EF} : concentration intergranulaire en espèce fragilisante

On peut alors écrire^[10]:

$$\sigma_{\text{dec-MSF}}(x, t) = \sigma_{\text{dec-MS}} - K \cdot C_{\text{EF}}(x, t)$$

avec cinétique de type C :

$$\sigma_{\text{dec-MSF}}(x, t) = \sigma_{\text{dec-MS}} - K' \cdot \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{\text{GB}}t}} \right) \right]$$



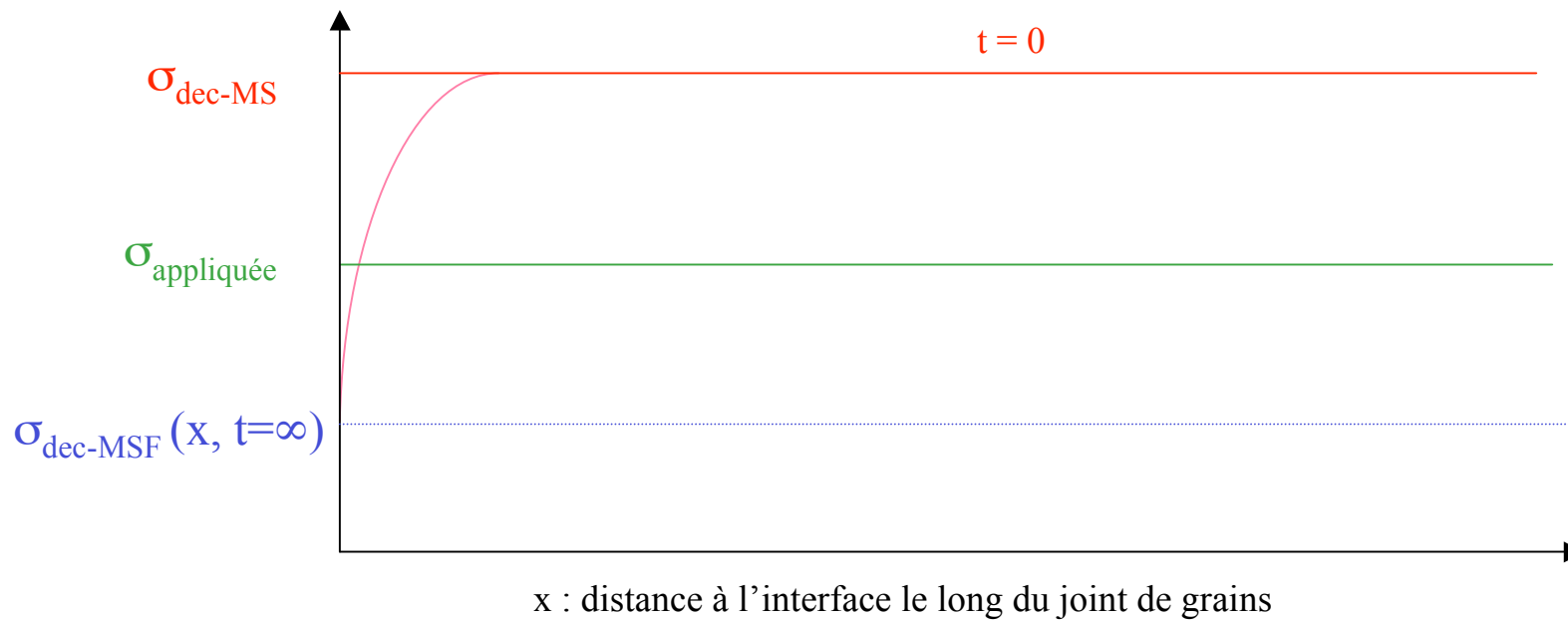
2. Avec contrainte : $\sigma > 0$

$$\sigma_{\text{appliquée}} \geq \sigma_{\text{dec-MSF}}(x, \infty)$$

1^{er} cas : $\sigma_{\text{appliquée}} \geq \sigma_{\text{dec-MSF}}$

↳ rupture quasi-instantanée, quasi-continue et très rapide

Le système Al / Ga pourrait être une parfaite illustration de cette situation...



Nécessité du choix d'un critère de rupture

2. Avec contrainte : $\sigma > 0$

$$\sigma_{\text{appliquée}} < \sigma_{\text{dec-MSF}}(x, \infty)$$

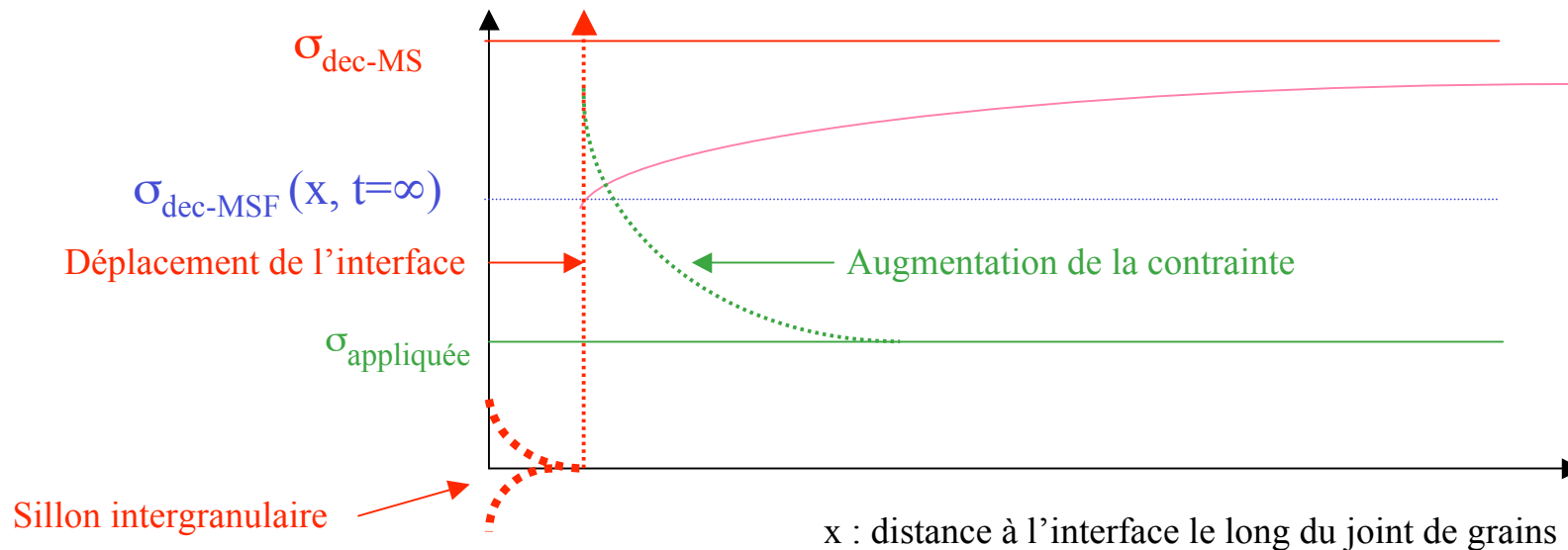
2^{ème} cas : $\sigma_{\text{appliquée}} < \sigma_{\text{dec-CuBi}}$

↳ attente d'une concentration de contraintes suffisante pour initier la rupture

↳ temps d'incubation

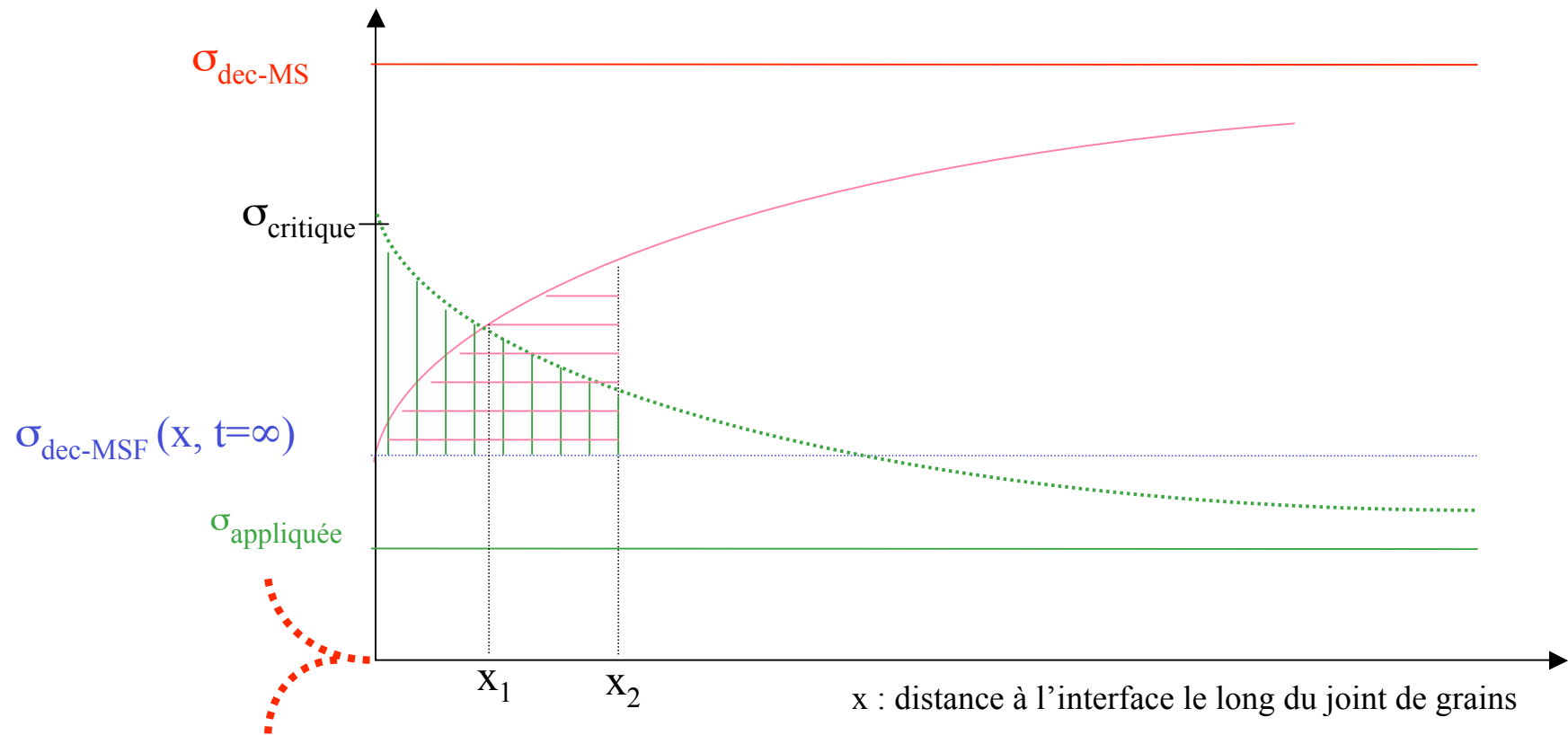
exemple : temps nécessaire à la formation d'un sillon intergranulaire

↳ propagation rapide

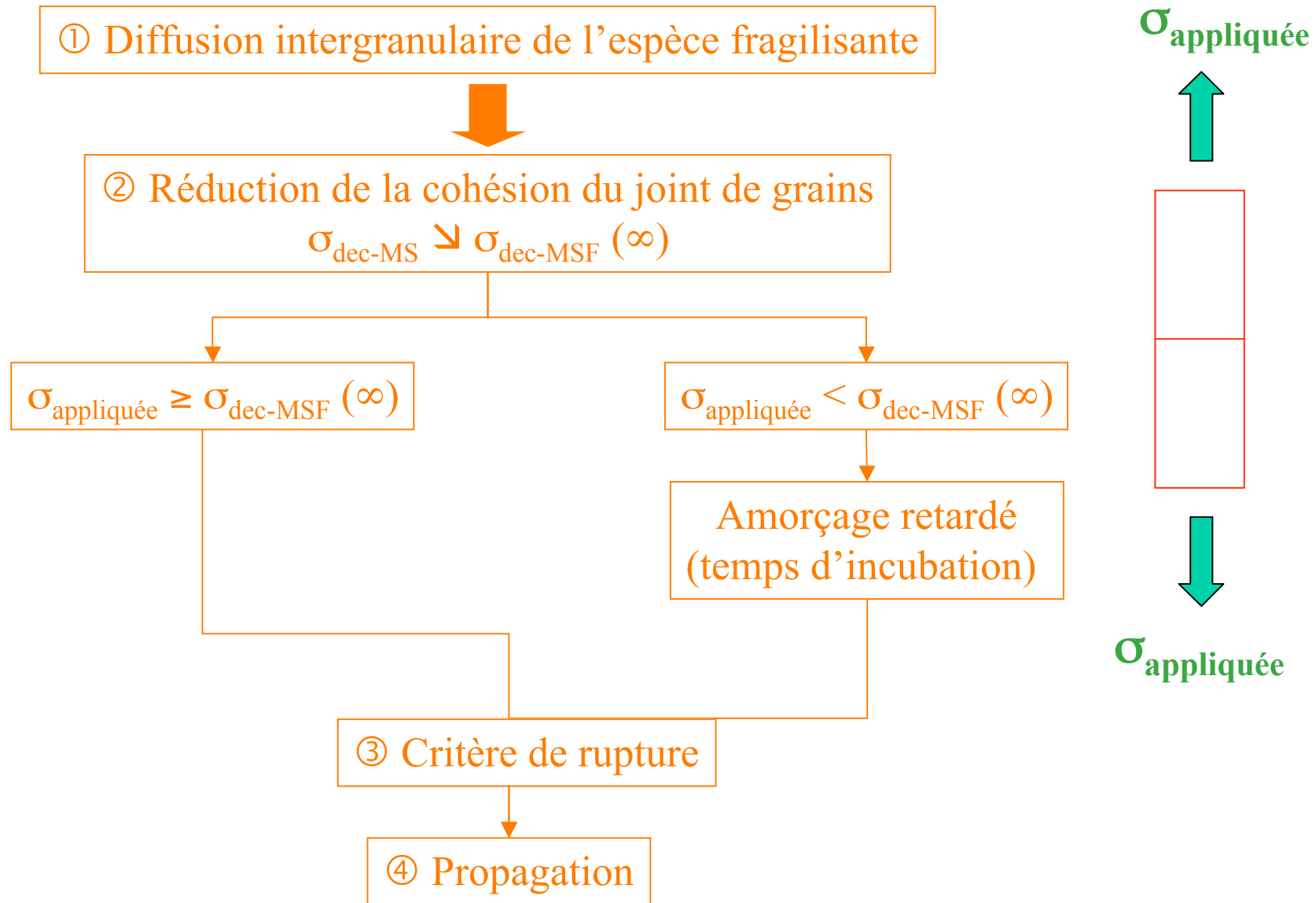


Nécessité du choix d'un critère de rupture

Application d'un critère de rupture



Répétition → Propagation



Conclusions

Conséquences du contact entre le Cuivre solide et le Bismuth liquide

Sans contrainte ($\sigma = 0$)

Cinétique parabolique

+

Épaisseurs inférieures
à 2 monocouches



**DIFFUSION
INTERGRANULAIRE**

Avec contrainte ($\sigma > 0$)

Diffusion intergranulaire

Rupture des joints de grains
ainsi fragilisés

MODELISATION...