



HAL
open science

Sensibilité d'un acier martensitique à la fragilisation par les métaux liquides

Gregory Nicaise

► **To cite this version:**

Gregory Nicaise. Sensibilité d'un acier martensitique à la fragilisation par les métaux liquides. Mécanique [physics.med-ph]. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2001. Français. NNT: . tel-00454185

HAL Id: tel-00454185

<https://theses.hal.science/tel-00454185>

Submitted on 8 Feb 2010

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

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

Numéro d'ordre : 3042

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière,
du Rayonnement et de l'Environnement
UFR de PHYSIQUE

Pour obtenir de Titre de

DOCTEUR

Discipline : Science des Matériaux

par

Grégory NICAISE

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

SENSIBILITE DE L'ACIER MARTENSITIQUE Z10CDNbV9-1 A LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES

Soutenue à Villeneuve d'Ascq le 28 Novembre 2001 devant la Commission d'Examen :

Jean-Marie DUBOIS	Directeur de recherches CNRS, Nancy	Président
Yves BRECHET	Professeur INPG, Grenoble	Rapporteur
Thierry MAGNIN	Professeur EMSE, Saint-Étienne	Rapporteur
Françoise BARBIER	Chercheur CEA, Fontenay-aux-roses	Examineur
François FOCT	Chercheur EDF, Les Renardières	Examineur
Jacques FOCT	Professeur USTL, Lille	Examineur
Alejandro LEGRIS	Chargé de recherches CNRS, LMPGM Lille	Directeur de thèse
Jean-Bernard VOGT	Professeur ENSCL, Lille	Directeur de thèse

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière,
du Rayonnement et de l'Environnement
UFR de PHYSIQUE

Pour obtenir de Titre de

DOCTEUR

Discipline : Science des Matériaux

par

Grégory NICAISE

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

SENSIBILITE DE L'ACIER MARTENSITIQUE Z10CDNbV9-1 A LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES

Soutenue à Villeneuve d'Ascq le 28 Novembre 2001 devant la Commission d'Examen :

Jean-Marie DUBOIS	Directeur de recherches CNRS, Nancy	Président
Yves BRECHET	Professeur INPG, Grenoble	Rapporteur
Thierry MAGNIN	Professeur EMSE, Saint-Étienne	Rapporteur
Françoise BARBIER	Chercheur CEA, Fontenay-aux-roses	Examineur
François FOCT	Chercheur EDF, Les Renardières	Examineur
Jacques FOCT	Professeur USTL, Lille	Examineur
Alejandro LEGRIS	Chargé de recherches CNRS, LMPGM Lille	Directeur de thèse
Jean-Bernard VOGT	Professeur ENSCL, Lille	Directeur de thèse

A ta mémoire, mon papi,

*Ouvrier et ingénieur de la métallurgie,
Une vie entière dans l'odeur du fer.
Par mon travail, j'ai voulu te faire honneur
et aujourd'hui, nous aurions dû être ensemble
pour enfin nous laisser aller
à une certaine satisfaction.*

J'écoute ton silence.

A mon père qui m'a tout donné, à Catherine

*A ma mère, à Vincent,
A Pauline et Clémentine,*

*A Marie-Martine et Jean-Paul,
A Basile, Victor et Valentine.*

Merci...

Mes premiers remerciements reviennent à Monsieur Alejandro Legris, Chargé de recherches CNRS et à Monsieur Jean-Bernard Vogt, Professeur à l'ENSCL qui m'ont confié un sujet de recherche tout à fait passionnant et qui ont encadré mon travail de thèse au LMPGM durant ces trois dernières années. Outre un très riche apprentissage scientifique, ils m'ont enseigné la rigueur, l'impartialité et la patience nécessaires à la métamorphose du disciple en apprenti-chercheur. La marge de manœuvre qu'ils m'ont accordée m'a permis un investissement profond dans le travail. Ils ont manifesté un intérêt permanent pour mes avancées et je suis fier qu'ils m'aient considéré comme un équipier.

Je remercie également Monsieur Jacques Foct, Professeur à l'USTL et Directeur du LMPGM, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur de représenter le LMPGM dans diverses manifestations. J'exprime aussi toute ma gratitude envers l'ensemble du personnel du LMPGM.

Un grand merci à Messieurs François Foct et Dominique Vançon, Chercheurs au centre EDF des Renardières, pour leurs précieux apports dans mon étude. J'espère leur avoir fourni un retour à la mesure de leur investissement.

Je tiens de même à exprimer ma très sincère reconnaissance envers Monsieur Yves Bréchet, Professeur à l'INPG, et Monsieur Thierry Magnin, Professeur à l'EMSE, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner en profondeur mon travail, envers Monsieur Jean-Marie Dubois, Directeur de recherches au CNRS, qui a accepté de présider mon jury de thèse et envers Madame Françoise Barbier, Chercheur au CEA, qui y a également participé.

Enfin, je souhaite remercier les groupes de recherches associés au projet Gedeon avec lesquels nous avons collaboré ainsi que Madame Dominique Gorse, Chercheur au CECM, qui a coordonné nos recherches à ses débuts.

Comment pourrais-je oublier ceux qui ont remis de la lumière et de la couleur dans ma vie. Ils se reconnaîtront.

SOMMAIRE

MERCI...	9
SOMMAIRE	11
NOTATIONS UTILISEES	14
CONTEXTE DE L'ETUDE-POSITION DU PROBLEME	17
1^{ERE} PARTIE : CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LE PHENOMENE DE FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES ET SUR L'ACIER MARTENSITIQUE Z10CDNBV9-1	21
I LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES	23
I.1 Notions de ductilité et de fragilité	23
I.2 Définition du phénomène	25
I.3 Phénomènes physico-chimiques intervenant dans la FML	25
<i>I.3.1 Facteurs du groupe I : Interactions chimiques métal liquide/métal solide</i>	26
<i>I.3.2 Facteurs du groupe II : Phénomènes physiques conditionnant la FML</i>	29
<i>I.3.3 Facteurs du groupe III : défaut critique et amorçage de la rupture fragile</i>	33
I.4 Spécificité de la FML et règles prédictives du phénomène	34
I.5 Modélisations de la FML et mécanismes proposés	36
<i>I.5.1 Modèles de type fragilisation</i>	37
<i>I.5.2 Modèles de type « dégradation »</i>	44
<i>I.5.3 Synthèse</i>	48
I.6 Etude d'un cas type : rupture de pale de turbine par FML	49
II PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DE L'ACIER Z10CDNBV9-1 (ACIER 91)	51
II.1 Conception et élaboration des aciers martensitiques à 9% de chrome*	51
II.2 Avantages et utilisations des aciers martensitiques à 9% de chrome	54
II.3 Propriétés microstructurales de l'acier 91	58

2^{EME} PARTIE : INVESTIGATIONS MENEES SUR L'ACIER Z10CDNBV9-1 ET ETUDE DE SA SENSIBILITE A LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES ----- 61

III	INVESTIGATIONS MENEES SUR L'ACIER Z10CDNBV9-1 -----	63
III.1	Composition chimique-----	63
III.2	Aspects microstructuraux-----	63
IV	MOYENS ET STRATEGIE ADOPTES POUR LA MISE EN EVIDENCE DE LA FML DE L'ACIER 91 PAR LE PLOMB LIQUIDE -----	67
IV.1	Moyens d'essais -----	67
IV.2	Analyse des facteurs du groupe I pour le système fer/plomb liquide-----	69
IV.3	Technique expérimentale et essais préliminaires de fragilisation -----	71
IV.3.1	<i>Technique expérimentale -----</i>	<i>71</i>
IV.3.2	<i>Essais préliminaires de fragilisation -----</i>	<i>71</i>
IV.4	Stratégie adoptée pour la mise en évidence de la FML sur l'acier 91 -----	73
IV.4.1	<i>Influence des paramètres du groupe IIa : température et vitesse de déformation -----</i>	<i>74</i>
IV.4.2	<i>Influence des facteurs du groupe IIb : microstructure et effet d'entaille-----</i>	<i>76</i>
IV.4.3	<i>Combinaison d'un effet microstructural et de l'effet d'entaille [69-70] -----</i>	<i>86</i>
IV.4.4	<i>Type de rupture fragile-----</i>	<i>90</i>
IV.4.5	<i>Synthèse -----</i>	<i>91</i>
V	CARACTERISATIONS DE LA FML SUR L'ACIER 91 -----	93
V.1	Comportement mécanique de la couche écrouie -----	93
V.2	Influence de la température d'essai sur la FML des éprouvettes TT1+E -----	94
V.3	FML des éprouvettes TT1+E par d'autres métaux liquides que le plomb -----	98
V.3.1	<i>Courbe de transition fragile-ductile des éprouvettes de type TT1+E-----</i>	<i>99</i>
V.3.2	<i>FML des éprouvettes TT1+E par l'eutectique Pb-Bi -----</i>	<i>101</i>
V.3.3	<i>Cas particulier de la FML des éprouvettes TT1+E par l'étain liquide-----</i>	<i>103</i>
V.4	FML sur des éprouvettes de type TTn+E revenues entre 500°C et 750°C -----	108
V.5	Synthèse -----	113

3^{EME} PARTIE : INTERPRETATION DE LA FML ET DISCUSSION DES RESULTATS-----115

VI INTERPRETATION DU PHENOMENE ET DISCUSSION DES RESULTATS-----117

VI.1 Théorie de la rupture fragile et lien avec le modèle SJWK ----- 117

VI.1.1 Taux de libération d'énergie G et critère énergétique de la rupture fragile-----117

VI.1.2 Introduction du facteur d'intensité de contraintes K_I -----118

VI.1.3 Lien entre K_{Ic}^{el} et la contrainte théorique de propagation σ_c . -----119

VI.1.4 Prise en compte de la plasticité.-----119

VI.2 Interprétation des ruptures fragiles observées en métal liquide ----- 124

VI.2.1 Interprétation des ruptures fragiles-----124

VI.2.2 Problème de l'activité de l'oxygène dans le bain de métal liquide -----127

VI.2.3 Comparaison des ruptures obtenues dans Pb, Pb-Bi ou Sn -----129

VI.3 Influence des facteurs du groupe II sur les ruptures fragiles observées ----- 130

VI.3.1 Interprétation des ruptures mixtes et mécanismes de retour à la ductilité-----131

VI.3.2 Critère phénoménologique de limite d'élasticité en traction pour la FML -----134

VI.4 Vision de la FML comme un cas particulier de transition ductile-fragile----- 135

VI.5 Estimation de la réduction de γ_s induite par adsorption de métal liquide ----- 136

VI.6 Synthèse et risques encourus dans les réacteurs hybrides----- 140

CONCLUSION GENERALE -----143

ANNEXES -----147

A. ESSAIS DE MECANIQUE DE LA RUPTURE EN MILIEU METAL LIQUIDE -----149

B. ESSAI DE FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE SUR L'ACIER 91 -----155

TABLE DES ILLUSTRATIONS -----161

REFERENCES -----171

NOTATIONS UTILISEES

Acier 91 : acier martensitique à 9% de chrome et 1% de molybdène de désignation Z10CDNbV9-1.

FML : Fragilisation par les métaux liquides

FPH : Fragilisation par l'hydrogène

CSC : Corrosion sous contraintes

ZAT : Zone affectée thermiquement

Eprouvette de type

- **Standard** : Eprouvette lisse ayant subi un revenu à 750°C
- **E** : Eprouvette entaillée ayant subi un revenu à 750°C
- **TT1** : Eprouvette lisse ayant subi un revenu à 500°C
- **TT1+E** : Eprouvette entaillée ayant subi un revenu à 500°C
- **TT2+E** : Eprouvette entaillée ayant subi un revenu à 550°C
- **TT3+E** : Eprouvette entaillée ayant subi un revenu à 600°C
- **TT4+E** : Eprouvette entaillée ayant subi un revenu à 650°C
- **TT5+E** : Eprouvette entaillée ayant subi un revenu à 700°C

σ : contrainte de traction.

τ : contrainte de scission.

τ_e : limite d'élasticité en scission à partir de laquelle le matériau se plastifie.

R_e : limite d'élasticité en traction. Contrainte de traction à produire pour que la contrainte τ_e soit atteinte en scission.

σ_c : contrainte théorique de propagation d'une fissure au sens de Griffith. Cette contrainte est la contrainte à appliquer sur un solide fissuré, supposé parfaitement élastique, pour que la fissure se propage.

K_I : facteur d'intensité de contraintes appliqué à une éprouvette comportant une fissure (elliptique de grand axe $2a$) de longueur a , en mode ouverture de fissure, . La quantité K_I est reliée à la contrainte axiale appliquée (σ_a) par la formule :

$$K_I = \sigma_a \sqrt{\frac{\pi a}{2}}$$

K_{Ic}^{el} : facteur d'intensité de contrainte critique (ou ténacité) à partir duquel la fissure se propage de manière fragile, pour un matériau parfaitement élastique. Cette quantité, intrinsèque au solide considéré, vaut :

$$K_{Ic}^{el} = \sqrt{2E\gamma_s}$$

où E est le module d'élasticité en traction et γ_s est l'énergie de surface.

K_{Ieff} : facteur d'intensité de contrainte effectif en fond de fissure pour un matériau ductile. Il est inférieur au K_I appliqué du à l'écrantage opéré par la zone plastique qui se développe au voisinage du fond de fissure.

K_{Ic} : facteur d'intensité de contrainte critique (ou ténacité) à partir duquel la fissure se propage de manière fragile, pour un matériau ductile.

CONTEXTE DE L'ETUDE-POSITION DU PROBLEME

Il ne fait pas de doute que la recherche scientifique du XX^{ème} siècle fut centrée sur l'atome. Les avancées prodigieuses dans la connaissance de la matière, les corrélations établies entre l'infiniment petit et l'infiniment grand amènent aujourd'hui l'Homme à s'interroger sur sa position face à ces nouvelles réalités.

L'un des enjeux actuel de ces recherches est de maîtriser l'énergie nucléaire et d'en faire une source d'autonomie et d'amélioration du quotidien des générations futures.

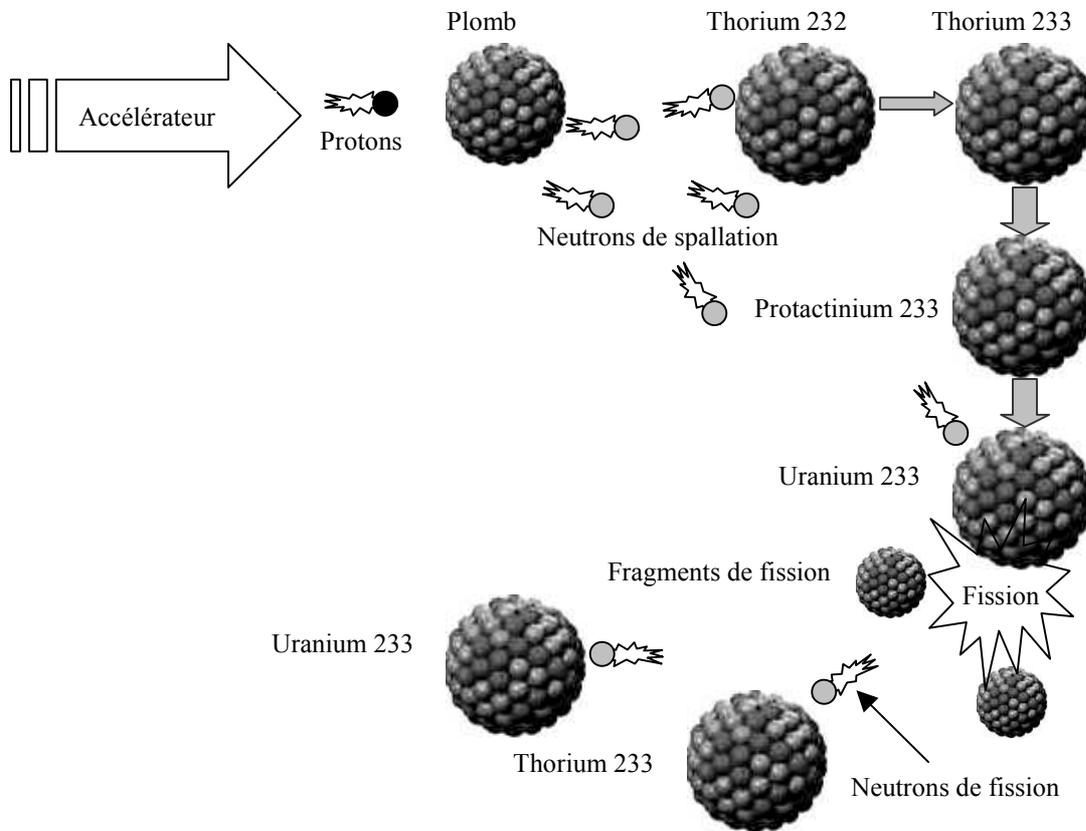
Si la technologie du nucléaire a été de mieux en mieux maîtrisée, si la solution de l'énergie atomique a été acceptée comme alternative plus respectueuse de l'environnement à terme, il subsiste néanmoins deux problèmes majeurs. Le premier est le spectre de Tchernobyl, la crainte de l'accident. Le second est celui de la gestion des produits de fission, hautement radioactifs.

Carlo Rubbia, prix Nobel de physique en 1984 et directeur du CERN de 1989 à 1993, propose en 1993 un nouveau concept de réacteur nucléaire sous le nom de réacteur hybride ou ADS (Accelerating Driven System) basé sur deux idées fondamentales.

La première porte sur le combustible nucléaire et consiste à substituer le cycle du thorium au cycle uranium naturel-plutonium. En effet le thorium est plus abondant que l'uranium dans l'écorce terrestre (12 ppm contre 2.4 ppm) et produit moins de déchets à longue vie.

La seconde idée novatrice des réacteurs ADS repose sur le déroulement même de la réaction nucléaire. Dans les réacteurs classiques, la réaction est contrôlée pour être auto entretenue, chaque fission engendrant en moyenne une autre fission. Le cœur du réacteur est alors dit critique. L'originalité de l'ADS tient en ce que la réaction y est entretenue par une source externe. C'est une réaction de spallation qui permet d'entretenir le flux de neutrons : un accélérateur bombarde des protons sur une cible qui va dégager des neutrons rapides. Le plomb liquide ou l'eutectique plomb-bismuth sont ainsi prévus pour faire office de cible de spallation. Sous l'impact d'un flux de protons, ils produisent un taux de neutrons de spallation élevé sans les capturer.

La combinaison du cycle du thorium et d'une réaction entretenue par des neutrons de spallation amène de très intéressantes propriétés.



En effet le thorium 232 est non fissile mais fertile. En capturant un neutron de spallation, il se transforme en thorium 233 qui se désintègre (β) en protactinium 233 qui lui même se désintègre (β) en uranium 233, noyau fissile. En considérant que ce noyau a une probabilité de fission de 100%, il faut alors deux neutrons pour que la fission se produise. Comme en moyenne un noyau fissile dégage entre 2.2 et 2.6 neutrons de fission, si l'accélérateur est coupé et donc que le flux de neutrons de spallation l'est aussi, la réaction du cœur ne peut diverger. Ce cœur est ainsi dit sous-critique et présente l'avantage majeur d'une impossibilité d'emballement, du moins en théorie.

La solution du cycle du thorium a été envisagée pour une éventuelle application aux réacteurs de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée) ou RNR (Réacteur à Neutrons Rapides) déjà existants. Elle a cependant été écartée en partie pour les

difficultés liées à la production du combustible. Le thorium se trouve naturellement à l'état dispersé notamment dans le sable de monazite (composé (Ce, La, Nd, Th)PO₄) alors qu'il est plus facile d'extraire l'uranium à partir du pechblende (U₃O₈). Une autre raison de l'abandon de la filière du thorium est que le couple noyau fertile-noyau fissile présente un long temps de dédoublement. Ce paramètre mesure le temps qu'il faut aux noyaux fissiles pour doubler leur population initiale en service dans le réacteur. Alors que le couple noyau fertile-noyau fissile uranium 238-plutonium 239 utilisé dans les surrégénérateurs du type Superphénix présentait un temps de dédoublement de quatre ans, une expérience sur un petit réacteur à neutrons thermiques à Oak Ridge (Etats-Unis) a montré que le temps de dédoublement pour le cycle du thorium est plutôt de l'ordre de vingt ans. Il n'en subsiste pas moins que le cycle du thorium, plus acceptable pour l'opinion publique pourrait supplanter à terme celui de l'uranium dans les REP ou les RNR si les recherches sur la fusion thermonucléaire contrôlée n'aboutissent pas.

Le choix du plomb liquide comme cible de spallation présente également l'avantage de remplacer le sodium (inflammable au contact de l'air) comme liquide caloporteur. Le plomb, par sa forte densité (10.7 à l'état liquide), peut d'ailleurs évacuer lui même la chaleur du réacteur par le biais d'importants courants de convection. Il est aussi une excellente protection anti-radiations.

Cependant le plomb liquide, comme d'autres métaux liquides, présente un inconvénient majeur du point de vue métallurgique : les phénomènes de corrosion et de fragilisation par les métaux liquides. Ces phénomènes, dont les mécanismes sont encore mal connus, sont réputés dégrader considérablement les propriétés mécaniques des matériaux métalliques soumis au contact des métaux liquides.

Le lecteur pourra trouver sur le site www.tfl.fr un reportage sur les réacteurs ADS intitulé « Le nucléaire civil » ainsi qu'une interview de Carlo Rubbia dans les archives du Journal Télévisé (JT du 27/11/2000 20h).

En 1996 le groupement GEDEON (Gestion des Déchets par des Options Nouvelles) est constitué en France pour étudier la faisabilité technologique des réacteurs ADS. Il implique le CEA (notamment les centre de Cadarache et de Saclay-SCCM), le CNRS (notamment le CECM de Vitry/Seine), EDF et Framatome. Au sein de ce groupement, la contribution du LMPGM est d'évaluer la sensibilité de la nuance Z10CDNbV9-1 au phénomène de fragilisation par le plomb liquide. Cet acier martensitique au chrome souvent désigné « Acier 91 » est un candidat potentiel pour constituer le matériau de structure de la cuve contenant le plomb liquide dans les ADS ou de la fenêtre de l'accélérateur (cf. schéma du réacteur en § VI-6, figure VI-11).

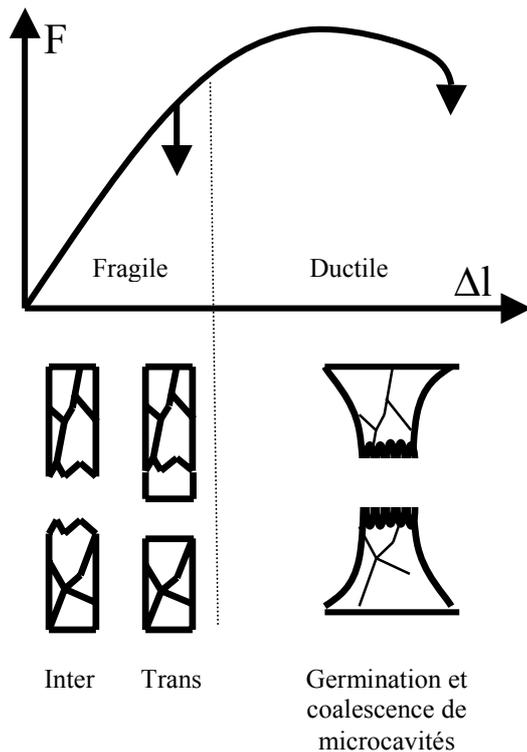
Le présent rapport expose les résultats de trois années de recherches sur le sujet. L'attention s'est portée en premier lieu sur l'analyse bibliographique des divers cas de fragilisation par les métaux liquides déjà référencés, puis sur la caractérisation de la nuance d'acier à étudier. En parallèle, un dispositif expérimental permettant de réaliser des essais mécaniques en milieu métal liquide a été mis en place. Après l'analyse des résultats bibliographiques, une stratégie visant à provoquer la FML en conditionnant l'acier a été adoptée. Les conditions propices à la FML étant isolées, diverses études ont été menées sur le phénomène afin de rendre compte de la plage de risques encourus par l'acier dans les futurs réacteurs hybrides. En dernier lieu, une interprétation des phénomènes mis en évidence est proposée.

**1^{ère} PARTIE : CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LE PHENOMENE DE
FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES ET SUR L'ACIER MARTENSITIQUE
Z10CDNbV9-1**

I LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES

I.1 Notions de ductilité et de fragilité

La ductilité d'un matériau se mesure couramment en enregistrant la force F et



l'allongement Δl appliqués à un échantillon lors d'un essai de traction monotone, i.e. à vitesse de déformation constante. Sur la courbe enregistrée (figure I-1), deux parties se distinguent : une partie linéaire correspondant un à comportement « élastique » et une partie non linéaire correspondant à un comportement « plastique ». Pour un matériau métallique, ces deux zones correspondent à des mécanismes de déformation différents. La déformation élastique se produit par étirement réversible des liaisons interatomiques de sorte que si la force appliquée est relâchée, l'échantillon

Figure I- 1 : Courbe de traction et types de ruptures.

retrouve ses dimensions initiales. L'énergie emmagasinée lors de cette déformation est alors intégralement restituée. Le comportement mécanique d'un matériau est alors dit fragile s'il se rompt dans cette partie élastique. Dans ce cas, pour un matériau métallique polycristallin, deux types de ruptures peuvent être observés. Pour une rupture intergranulaire, l'échantillon subit une décohésion au niveau de ses joints de grains. Dans le cas d'une rupture transgranulaire, également appelée clivage, la fissure se propage par rupture des liaisons interatomiques selon des plans cristallographiques particuliers.

Les liaisons interatomiques peuvent être étirées de façon élastique jusqu'à un certain point. Au delà, les liaisons se déforment principalement dans un plan orienté à 45° par rapport à l'axe de déformation, en traction uniaxe. Ces

distorsions donnent naissance à des dislocations au sein du matériau. La formation et le déplacement des dislocations sont les principaux phénomènes qui rendent compte de la déformation plastique, irréversible, des matériaux métalliques. L'énergie apportée lors de la déformation plastique sert ainsi à la formation de dislocations et à leur déplacement. Ce sont des processus dissipatifs (le déplacement des dislocations fait intervenir des forces de friction du réseau atomique) qui font qu'une grande partie de l'énergie apportée lors de la déformation plastique est dissipée sous forme de chaleur.

On parle d'un comportement mécanique ductile lorsque l'éprouvette de traction se rompt dans le domaine plastique. La fissure résulte dans ce cas de la coalescence de microcavités qui naissent et se développent au cœur du matériau.

La ductilité, qui peut être ainsi assimilée à la capacité à se déformer plastiquement, n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau. Elle dépend aussi des conditions d'essais. Lors d'un essai de traction, plusieurs facteurs sont connus pour altérer voire même supprimer la ductilité : la température, la vitesse de déformation, l'effet d'une triaxialité de contraintes et la présence d'un environnement chimique. Une diminution de la température d'essai conduit généralement à une diminution de la ductilité, jusqu'à un certain point à partir duquel, pour la plupart des matériaux, l'éprouvette devient entièrement fragile. Ce point est appelé température de transition ductile-fragile. La vitesse de déformation joue l'effet inverse : plus elle est augmentée, plus l'échantillon tend vers la fragilité.

L'influence de l'environnement chimique est en général beaucoup plus complexe à traiter. Elle résulte en effet d'une interaction environnement-plasticité qui implique des phénomènes physico-chimiques capables, depuis l'extérieur de l'éprouvette, de modifier son comportement mécanique global.

En dernier lieu, notons qu'une perte de ductilité s'accompagne généralement d'une chute de la contrainte à rupture du matériau fragilisé.

I.2 Définition du phénomène

On désigne par fragilisation par les métaux liquides -FML- (*Liquid Metal Embrittlement*) le phénomène de perte partielle ou totale de ductilité d'un matériau métallique quand il est étiré en présence d'un métal liquide. Les ruptures fragiles observées peuvent être inter ou transgranulaires.

La perte de ductilité se traduit généralement par une modification sensible de la plupart des paramètres mécaniques au point de rupture (allongement, force ou contrainte, vitesse de propagation des fissures...), les données relatives à la déformation élastique restant inchangées.

Le phénomène de FML provoque une rupture assistée par l'environnement tout comme la fragilisation par l'hydrogène (FPH) ou la corrosion sous contraintes (CSC) et comme ces derniers, ses mécanismes restent encore obscurs, notamment en raison de la diversité et de la complexité des interactions entre un environnement et un substrat métallique en cours de déformation.

I.3 Phénomènes physico-chimiques intervenant dans la FML

L'étude des réactions physico-chimiques entre le métal liquide et le substrat métallique à leur interface est une première étape dans la compréhension des processus mis en jeu dans la FML.

Dans le premier article faisant référence à la FML en 1874 [1], Johnson explique la fragilisation du zinc amalgamé par une interaction spécifique entre le zinc et le mercure : « *le zinc amalgamé est fragilisé du fait que les pores ou interstices entre les molécules du métal sont remplis de mercure ce qui rend le mouvement d'une molécule sur l'autre impossible* ». Par la suite, diverses études se sont focalisées sur ces problèmes d'interaction. Les phénomènes mis en jeu sont principalement la solubilité mutuelle des deux métaux, la diffusion du métal liquide dans le métal solide, la formation d'intermétalliques, et l'adsorption du métal liquide à la surface du substrat. Ces phénomènes chimiques, dont les cinétiques peuvent différer notablement d'un système métal solide-métal liquide à l'autre, entrent en jeu en présence ou en l'absence de sollicitation mécanique. Ce sont des facteurs

de première importance (groupe I) sans lesquels l'apparition de la FML est impossible.

Un deuxième groupe de facteurs (groupe II) peut englober les phénomènes physiques les plus couramment impliqués dans la FML. Certains sont des paramètres externes au système (groupe IIa) tels la température ou les paramètres relatifs à la sollicitation mécanique, alors que d'autres sont internes au substrat métallique (groupe IIb) comme sa microstructure ou tout autre facteur métallurgique en rapport direct avec la réponse mécanique du matériau. Les facteurs du groupe II sont ainsi ceux qui déterminent en général l'ampleur de la FML et qui peuvent également jouer sur son apparition ou sa disparition.

Enfin, il convient de considérer un dernier ensemble (groupe III) de paramètres physiques qui conditionnent également l'émergence de la FML. Il s'agit des déclencheurs du phénomène. Un défaut critique au niveau de l'interface métal liquide-métal solide est en effet généralement nécessaire à l'amorçage de la rupture fragile.

1.3.1 Facteurs du groupe I : Interactions chimiques métal liquide/métal solide

- *Formation d'intermétalliques – notion de spécificité*

Kamdar [2] et Warke [3] sont les principaux auteurs à avoir introduit, dans les années 1970, la notion de spécificité à savoir que seuls certains métaux liquides peuvent fragiliser certains métaux solides. Ils ont proposé une loi empirique explicitant que les systèmes formant des intermétalliques ne peuvent être sujets à la FML. Ce point est généralement admis dans tous les articles sur les conditions générales de la FML. Il est cependant discutable (§V.3.3) et il existe certains contre exemples du type Fe-Zn ou Fe-Sn.

- *Solubilité mutuelle*

Un autre aspect de la loi précédemment évoquée consiste en la nécessité d'une solubilité mutuelle faible voire nulle du couple impliqué. Selon Kamdar [4], une dissolution excessive du substrat métallique aurait tendance à émettre une fissure fragile et ainsi à stopper sa propagation (effet Joffe). Ce point de vue est en complet désaccord avec celui de Robertson [44] pour qui la FML provient précisément d'un phénomène de dissolution. D'autre part, de nombreux cas font exception à cette règle, notamment le couple aluminium/gallium liquide ou encore le cuivre/bismuth liquide [28].

- *Mouillage*

Pour Glickman [5-10], la pénétration du métal liquide aux joints de grains est une condition nécessaire à l'amorçage d'une fissure en FML. Il montre qu'au dessus d'une certaine température de transition, le métal liquide peut diffuser aux joints de grains.

Cette idée va à l'encontre de certaines études notamment celles de Rostoker [11] montrant qu'un bon mouillage est incompatible avec la non formation d'intermétalliques ou avec une faible solubilité mutuelle. Cette contradiction a d'ailleurs mené Stoloff [12, 13] à considérer les paramètres de mouillage comme impropres à la FML. Old [14-16] a toutefois nuancé ce point de vue au regard de nouvelles techniques d'analyse de surface. En effet, un bon mouillage peut être effectué sur une surface propre même si la solubilité mutuelle du système est très faible.

- *Adsorption et effet Rehbinder*

Rehbinder [17, 18] s'est penché dès les années 1930 sur les conséquences de l'adsorption d'un métal liquide sur divers substrats dont notamment les métaux solides. Nombreuses de ses études montrent que l'énergie de surface d'un substrat métallique est réduite par adsorption d'un métal liquide et que cet effet peut être

responsable de la FML. Cet effet vient s'ajouter aux autres types d'interactions métal liquide/métal solide. Une faible solubilité mutuelle par exemple peut conduire à l'adsorption, phénomène qui n'entraîne pas nécessairement la formation d'intermétalliques. En outre, lors du mouillage d'un joint de grains, dans la vue de Glickman, c'est précisément l'effet Rehbinder qui est responsable de la chute de l'énergie du joint et par conséquent de la facilité de propagation intergranulaire d'une fissure fragile.

▪ *Electronégativité et effets de composition du milieu métal liquide*

Westwood et Kamdar [19-21] ont mis en évidence l'effet Rehbinder en se focalisant notamment sur les différences d'électronégativité (Pauling) entre métal liquide et métal solide. En effet, plus

Environnement	Electronégativité χ	Allongement à rupture (%)
Air	-	75
Hg	1.9	50
Hg+3%at. Sn	1.8	30
Hg+3%at. Cd	1.7	15
Hg+3%at. Ga	1.6	2

Tableau I-1 : Variation de l'allongement à rupture en fonction de l'électronégativité de l'aluminium ($\chi=1.5$) et diverses solutions de mercure [20].

est clairement vérifié pour la fragilisation de l'aluminium par des solutions de mercure (tableau I-1). Cet effet de différence d'électronégativité se retrouve dans de nombreux systèmes métal solide-métal liquide fragilisant tels le cuivre et le bismuth, le bismuth et le mercure, le cuivre et le mercure mais ne peut constituer une règle générale. Alors que le bismuth ($\chi=1.9$) fragilise le cuivre ($\chi=1.9$), les solutions de Bi+0.4%at. Sb ($\chi=1.9$) et Bi+5%at. Sb ($\chi=1.9$) ne présentent aucun caractère fragilisant vis à vis du cuivre [4]. L'effet de fragilisation par additions mineures à un métal liquide fragilisant dépend donc également de la nature de l'espèce rajoutée qui peut selon Kamdar inhiber la FML en favorisant les processus de dissolution et de formation d'intermétalliques.

L'effet de composition du bain de métal liquide peut avoir une influence encore

Environnement	Electronégativité χ	Allongement à rupture (%)
Hg	1.9	45
Hg+13%at. In	1.7	8
Hg+40%at. In	1.7	0.5

Tableau I-2: Effet de solutions de mercure et d'indium sur la fragilisation du cadmium ($\chi=1.7$) [4].

plus spectaculaire. Ainsi, alors que le mercure ne fragilise pas le cadmium, des additions d'indium solide déclenchent la fragilisation à 25°C et leur effet est d'autant plus marqué que l'ajout est important

(tableau I-2).

Ce phénomène a été interprété [4] par le concept de *porteurs inertes* : les métaux à bas point de fusion tel le mercure peuvent servir de porteurs pour des espèces fragilisantes comme l'indium. Il est ainsi possible que la fragilisation d'un substrat par un métal liquide potentiellement fragilisant se fasse bien avant la température de fusion de celui-ci (l'indium fond à 156°C) s'il est soluble dans une solution de métal liquide inerte à bas point de fusion. Dans ce cas, l'espèce fragilisante peut être conduite vers l'interface solide-liquide.

1.3.2 Facteurs du groupe II : Phénomènes physiques conditionnant la FML

- *Groupe IIa : Température d'essai et sollicitation mécanique*

La température d'essai peut sensiblement affecter la susceptibilité d'un matériau métallique à la FML. Une augmentation de température joue en faveur de la ductilité du matériau. Une fissure fragile aura ainsi d'autant plus de difficultés à se propager que la température est élevée, le processus d'émoussement en fond de fissure étant facilité par une activité des dislocations accrue. De nombreuses études montrent que la FML se produit uniquement dans une gamme de température, dont la limite inférieure (T_i) est le plus couramment la température de fusion T_f du métal fragilisant. Il est à noter toutefois que des cas de FML se produisant en dessous de cette température de fusion ont été mis en évidence. Par exemple pour l'acier AISI 4140 (acier composé essentiellement de 0.4%C, 0.8%Cr, 0.8%Mo), $T_i/T_f=0.75$ avec le cadmium et $T_i/T_f=0.85$ avec le plomb [4]. Ce type de fragilisation par les métaux solides se produit généralement quand la

tension de vapeur saturante du métal fragilisant avant la fusion est suffisante pour que le transport du métal vers le substrat et le contact soient assurés.

La représentation du puits de ductilité est souvent employée (figure I-2).

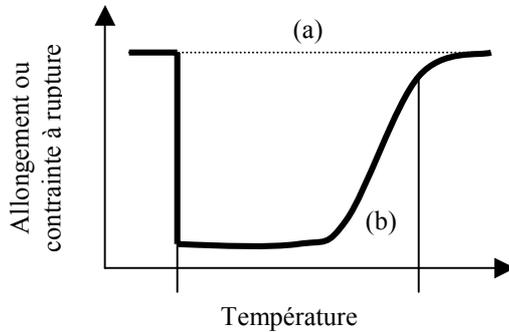


Figure I- 2 : Plage de température pour la FML et représentation sous forme de puits de ductilité. (a) : comportement en l'absence de métal liquide, (b) comportement en présence de métal liquide.

Alors que la limite inférieure de ce puits est abrupte, le déclenchement de la FML tenant dans la plupart des cas du « tout ou rien », le retour de la ductilité avec l'augmentation de la température se fait en général plus progressivement. La température peut en effet jouer un rôle important sur les facteurs du groupe I. La solubilité mutuelle ou la formation d'intermétalliques peuvent ainsi être

favorisés et inhiber progressivement la FML. En outre, l'augmentation de température, par le biais de sa répercussion sur l'activité des dislocations, favorise le développement de la plasticité. L'allure de cette limite supérieure du puits de ductilité n'est pas sans rappeler celle des courbes de transition fragile-ductile.

La forme du puits de ductilité et la position de ses limites peuvent être ainsi affectées par les paramètres relatifs à la sollicitation mécanique notamment par le biais du temps d'essai. Le chargement mécanique le plus couramment utilisé pour étudier la FML est la traction monotone. La vitesse de déformation est ainsi le paramètre généralement considéré. Une diminution de celle-ci entraîne une intensification des processus permettant le regain de ductilité : les interactions chimiques impliquant des phénomènes de diffusion tels la dissolution ou la formation d'intermétalliques qui peuvent inhiber la FML disposent de plus de temps pour se produire, et la ductilité intrinsèque est favorisée par une vitesse de déformation d'autant plus basse. Glickman montre par exemple que la vitesse de propagation d'une fissure fragile dans le cuivre en contact avec le bismuth augmente linéairement avec l'augmentation de la vitesse de déformation [10]. Old a également mis en évidence l'influence de la vitesse de déformation sur la largeur et la profondeur du puits de ductilité (figure I-3) pour le système zinc-indium liquide [13]. Il apparaît, pour ce système, un étranglement du puits de ductilité

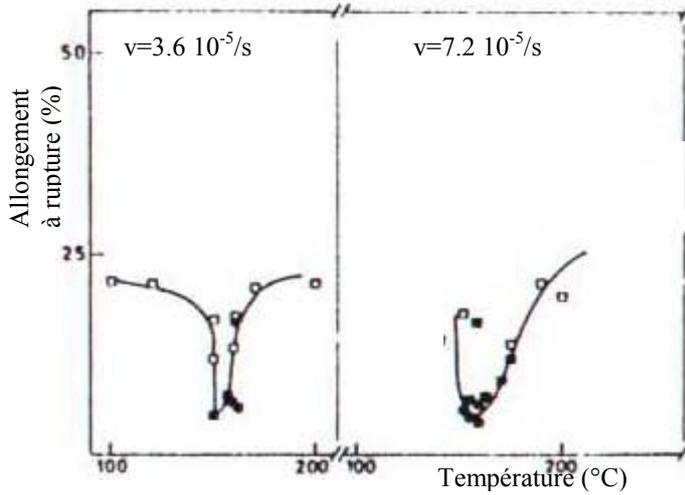


Figure I- 3 : Caractéristiques du puits de ductilité pour le système zinc-indium liquide en fonction de la vitesse de déformation (v) [13].

pour des vitesses de déformation d'autant plus faibles. Cet étranglement provient du décalage de la limite supérieure du puits vers les basses températures. Popovich [22] montre ainsi que si les conditions sont favorables, cette limite supérieure peut devenir inférieure à la limite inférieure du puits de ductilité, provoquant ainsi la disparition du phénomène de fragilisation. La limite inférieure du puits semble

par contre être insensible à cet effet de vitesse.

▪ Groupe IIb : Réponse mécanique et paramètres métallurgiques

Il a été très fréquemment remarqué que les matériaux les plus durs sont les plus sensibles à la FML [2-4, 11-13, 23, 24]. Stoloff montre ainsi que des effets de

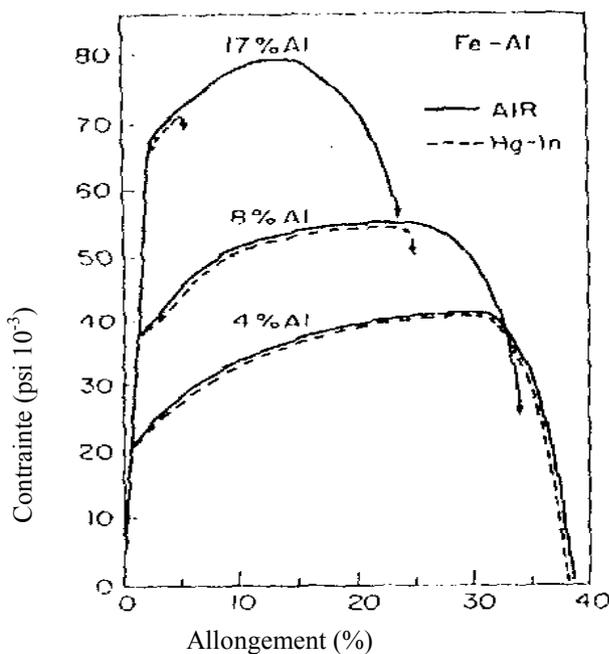


Figure I- 4 : Influence de la réponse mécanique d'un alliage fer-aluminium sur sa fragilisation par Hg-In liquide [13].

composition dans l'alliage fer-aluminium entraînent des réponses mécaniques différentes au niveau de la limite d'élasticité et du coefficient d'écrouissage (figure I-4). Alors que le mélange liquide mercure-indium n'a aucun effet de fragilisation sur le fer allié à 4 %, il fragilise considérablement un alliage à 17 % pour lequel la limite d'élasticité et le coefficient d'écrouissage sont bien plus élevés.

Hormis les effets de composition du métal solide, plusieurs facteurs métallurgiques peuvent jouer sur la réponse mécanique du substrat et ainsi faire

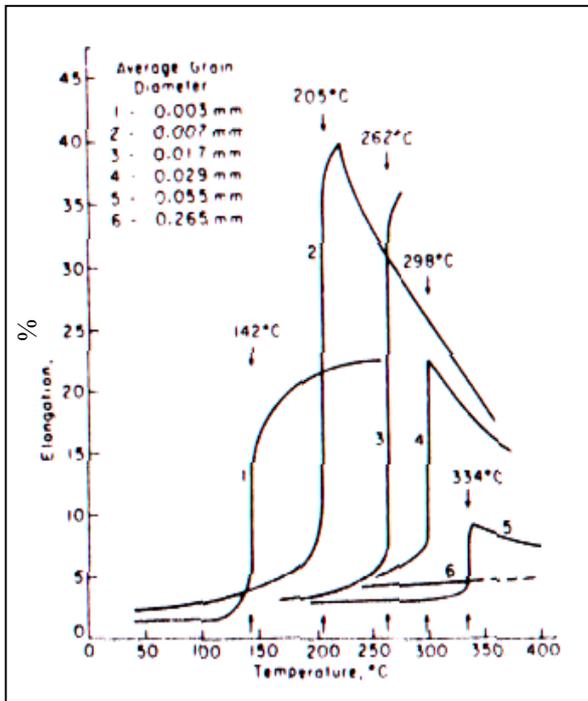


Figure I- 5 : Influence de la taille de grains du laiton sur l'apparition de la fragilisation par le mercure liquide [25].

de Petch et Hall prédit que la résistance mécanique R d'un matériau (charge maximale par exemple) suit la variation $R=k.d^{-1/2}$ où k est une constante qui dépend du matériau et d la taille de grains. Une corrélation peut ainsi être établie entre la réponse mécanique et la tendance à la FML via la taille de grains.

Le pré-écrouissage est un autre moyen d'augmenter la résistance mécanique d'un matériau et ici encore il a tendance à augmenter la sensibilité à la FML. Rostoker [11] a

apparaître ou disparaître, aggraver ou adoucir le phénomène de FML.

Ces facteurs sont liés à la microstructure même du matériau.

Nichols [25] montre ainsi que la taille des grains influence l'apparition de la FML (figure I-5).

Alors que le laiton ayant une taille de grains de 0.265 mm n'est pas fragilisé par le mercure liquide, quelle que soit la température d'essai, des tailles de grains de plus en plus petites

entraînent une apparition de la FML pour des températures de plus en plus basses. En outre la loi

de Petch et Hall prédit que la résistance mécanique R d'un matériau (charge maximale par exemple) suit la variation $R=k.d^{-1/2}$ où k est une constante qui dépend du matériau et d la taille de grains.

Une corrélation peut ainsi être établie entre la réponse mécanique et la tendance à la FML via la taille de grains.

Le pré-écrouissage est un autre moyen d'augmenter la résistance mécanique d'un matériau et ici encore il a tendance à augmenter la sensibilité à la FML. Rostoker [11] a

apparaître ou disparaître, aggraver ou adoucir le phénomène de FML.

Ces facteurs sont liés à la microstructure même du matériau.

Nichols [25] montre ainsi que la taille des grains influence l'apparition de la FML (figure I-5).

Alors que le laiton ayant une taille de grains de 0.265 mm n'est pas fragilisé par le mercure liquide, quelle que soit la température d'essai, des tailles de grains de plus en plus petites

entraînent une apparition de la FML pour des températures de plus en plus basses. En outre la loi

de Petch et Hall prédit que la résistance mécanique R d'un matériau (charge maximale par exemple) suit la variation $R=k.d^{-1/2}$ où k est une constante qui dépend du matériau et d la taille de grains.

Une corrélation peut ainsi être établie entre la réponse mécanique et la tendance à la FML via la taille de grains.

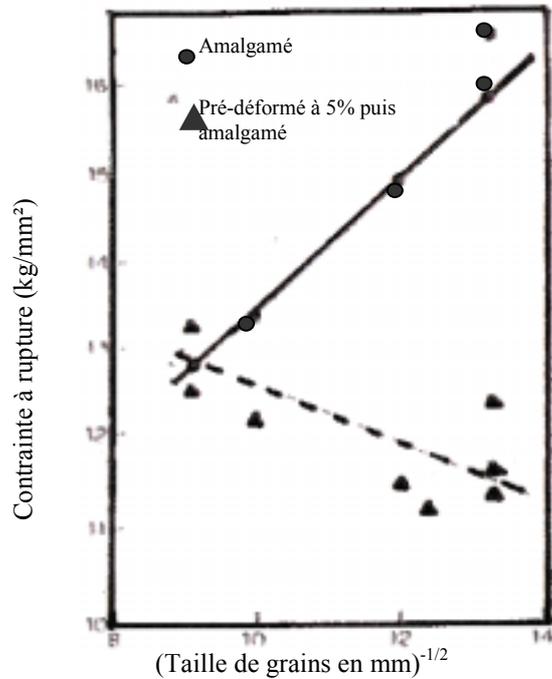


Figure I- 6 : Influence de la taille de grains et du pré-écrouissage sur la FML d'un alliage d'aluminium par le mercure liquide [11].

mené une étude sur un alliage d'aluminium amalgamé ou non (c'est-à-dire en présence ou non de mercure) en quantifiant la fragilisation en fonction d'un pré-écrouissage et également en fonction de la taille de grains.

Alors que l'effet de la taille de grain décrit précédemment ne semble jouer aucun rôle sur la FML vu les données pour l'alliage amalgamé, il apparaît clairement pour ce système que pour une taille de grain donnée, le pré-écrouissage aggrave la FML et ceci d'autant plus que les grains sont petits ce qui signifie que l'effet taille de grains ne joue un rôle pour ce système que s'il est couplé au pré-écrouissage. Cet exemple est révélateur de toute la complexité du phénomène de FML qui résulte la plupart du temps de la combinaison de plusieurs effets.

Une dernière méthode courante pour augmenter la résistance mécanique d'un matériau consiste à y introduire un effet de triaxialité de contraintes lors d'un chargement en traction monotone. Cet effet s'obtient en entaillant une éprouvette de traction. Bridgman [26] montre ainsi que la contrainte à produire avant la rupture est multipliée par un facteur qui dépend de la profondeur de l'entaille et de son rayon de courbure (§IV.4.2). Fernandes et Jones ont mis en évidence cet effet d'entaille dans le système laiton-gallium liquide [27] pour lequel la fragilisation ne se produit pas sur des éprouvettes lisses, mais seulement sur des éprouvettes entaillées.

1.3.3 Facteurs du groupe III : défaut critique et amorçage de la rupture fragile

Dans la majorité des cas de FML recensés, la rupture est totalement fragile. La rupture fragile des matériaux métalliques nécessite toujours la présence d'un défaut critique pour son amorçage. En effet dans le cas d'une rupture transgranulaire, la contrainte théorique de clivage est bien trop élevée pour être localement atteinte sans l'aide de concentrations de contraintes qui peuvent être par exemple produites par des empilements de dislocations locaux résultant d'un confinement de la déformation plastique. Ceci peut expliquer notamment le constat courant qu'une petite quantité de déformation plastique est nécessaire à l'amorçage d'une fissure en FML [1-4, 28]. Les joints de grains peuvent également constituer un défaut critique.

L'état de surface d'un matériau est ainsi un paramètre à considérer. Des hétérogénéités de surface jouant le rôle de sites de concentration de contraintes peuvent déclencher la FML si les conditions sur les groupes I et II sont favorables. D'autres facteurs du groupe III à considérer également sont aussi la mouillabilité et l'état d'oxydation de la surface. Une surface non polie comporte en général des couches d'oxydes induites à l'état naturel ou lors de l'élaboration à chaud de la pièce métallique considérée. Cette couche peut faire obstacle au contact intime nécessaire entre métal liquide et métal solide. Mais elle peut également, en se fissurant au cours de la déformation (les couches d'oxydes sont en général très fragiles), induire des sites de concentration de contraintes locaux.

Peidao et Hai [29] montrent ainsi que la FML d'un superalliage de nickel par un mélange liquide de bismuth et d'étain dépend tout particulièrement de l'état de surface de l'échantillon étudié (§ I-6).

I.4 Spécificité de la FML et règles prédictives du phénomène

La maîtrise des facteurs physiques du groupe II est essentielle pour isoler les conditions propices à l'apparition de la FML et pour la quantifier. Dans les premières études sur la FML [4], les auteurs se prononcent pour une spécificité de la FML dans le sens où seuls certains métaux liquides peuvent fragiliser certains métaux solides (tableau I-3).

Cette idée est remise en question à partir des années 1980 notamment par Stoloff [13]. Il faut en effet prendre garde aux effets des facteurs du groupe II qui peuvent, par des interactions diverses, masquer la FML si bien qu'a priori tout métal liquide est susceptible de fragiliser tout métal solide sous réserve de se placer dans les conditions expérimentales adéquates.

Ces conditions, déterminées en grande partie par les facteurs du groupe II ont parfois des plages de validité très étroites. Old [16] a ainsi montré que la FML du zinc par l'indium liquide ne se produit que sur une plage de 12 °C et seulement pour des vitesses de déformation suffisamment élevées.

Solid	Liquid														
	Hg	Cs	Ga	Na	In	Li	Sn	Bi	Tl	Cd	Pb	Zn	Te	Sb	Cu
Sn	X*														
Bi	X														
Cd	X	X	X				X								
Zn	X		X				X				X				
Mg				X								X			
Al	X		X	X	X		X			X		X			
Ge			X		X		X	X	X	X	X			X	
Ag	X		X			X									
Cu	X		X	X	X	X	?	X			X				
Ni	X					X	X				X				
Fe	X				X	X	X			X	X		X	X	?
Pd						X									
Ti	X									X					

Tableau I-3 : Couples métal solide-métal liquide sensibles à la FML [4].

Les facteurs du groupe III nécessitent également une attention particulière. Ils peuvent en effet masquer la FML alors que toutes les conditions du groupe II sont réunies.

La spécificité de la FML prend néanmoins tout son sens si seuls les facteurs du

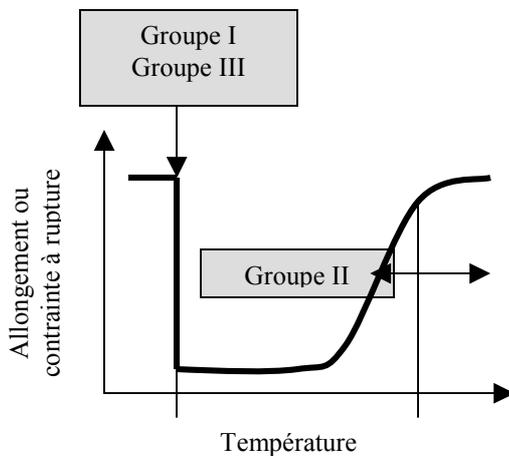


Figure I- 7 : Influence des divers groupes de facteurs physico-chimiques intervenant dans la FML sur ses caractéristiques.

groupe I sont considérés. En effet, certaines interactions métal solide-métal liquide peuvent exclure toute possibilité de FML. Ainsi les groupes I et III seraient ceux qui déterminent l'existence du puits de ductilité par l'existence de la limite inférieure de ce puits, alors que le groupe II joue plutôt sur la position de sa limite supérieure (figure I-7). Cette argumentation ne signifie pas pour autant que les facteurs du groupe II ne peuvent être déterminants pour

l'apparition de la FML (limite inférieure du puits). Toutes les conditions sur les groupes I et III peuvent en effet être réunies pour déclencher la FML mais, si dans les mêmes conditions, un facteur du groupe II commande déjà le retour à la ductilité (limite supérieure du puits), la FML est alors masquée.

La FML résulte des interactions des phénomènes de ces trois groupes. Ils peuvent être en compétition ou en synergie et à l'intérieur même de ces groupes, les facteurs physico-chimiques peuvent interagir entre eux ce qui rend complexe tout établissement de règles prédictives pour la FML. Seuls les facteurs du groupe I peuvent éventuellement servir à prévoir si le phénomène risque de se produire. Pour le reste, l'interaction métal liquide-plasticité doit pouvoir être modélisée afin d'estimer l'impact des facteurs du groupe II et tenter de déterminer les conditions expérimentales propices à l'apparition de la FML sans oublier d'intégrer les diverses manifestations du groupe III. Si certains modèles ont été établis, la plupart ne se focalise en effet que sur la propagation d'une fissure en FML et à ce jour, l'étape d'amorçage a été très peu étudiée. Les difficultés expérimentales liées notamment à l'emploi des métaux liquides dans les essais mécaniques, la complexité et la diversité des phénomènes impliqués, n'ont pas encore permis de dégager certaines grandes lois empiriques ou une vision unifiée du phénomène.

I.5 Modélisations de la FML et mécanismes proposés

Les mécanismes proposés pour la FML correspondent aux diverses modélisations possibles de l'interaction métal liquide-plasticité. Ils ont en commun de reposer sur l'influence d'un facteur du groupe I et en ce sens, ils peuvent être séparés en deux catégories : les modèles n'impliquant aucune diffusion du métal liquide dans le substrat métallique (SJWK, Lynch, Popovich) et ceux qui en impliquent une (Robertson, Glickman, Gordon, Hancock et Ives). Ces derniers décrivent en général un phénomène dépendant du temps où les cinétiques de diffusion ont une grande importance. Par soucis de clarté, nous attribuerons ces modèles et les résultats expérimentaux qui leur sont relatifs à un phénomène de « dégradation par les métaux liquides » où le métal liquide peut interagir avec le métal solide avant même l'application de toute sollicitation mécanique (pénétration aux joints de grains par exemple) [5-8, 75-78]. Les résultats expérimentaux relatifs à la « fragilisation par les métaux liquides » montrent plutôt que c'est une réaction totalement spontanée et qui ne donne aucun signe avant coureur détectable. Le manque de vision unifiée du phénomène désigné sous le terme de « fragilisation par les métaux liquides » tient en partie à l'absence de cette distinction.

1.5.1 Modèles de type fragilisation

- Critère de Griffith pour la rupture fragile et modèle SJWK (1963)

Ce modèle a été proposé indépendamment par Stoloff et Johnson et par Westwood et Kamdar. Il est entièrement décrit dans [13]. Le facteur du groupe I sur lequel il est basé est une simple adsorption du métal liquide à la surface du substrat métallique qui a pour conséquence une diminution de son énergie de surface γ_s et ainsi un affaiblissement des liaisons interatomiques du métal solide directement en contact avec le métal liquide (effet Reh binder). Partant du critère de Griffith pour la rupture fragile :

$$\sigma_c = 2 \sqrt{\frac{E \gamma_s}{\pi a}}$$

où σ_c est la contrainte à appliquer pour la propagation d'une fissure par clivage, E le module de Young, γ_s l'énergie de surface, et a la longueur de fissure, une réduction de l'énergie de surface entraîne alors une diminution de cette contrainte théorique de propagation.

La formule précédente qui constitue un critère pour la propagation de la rupture fragile est obtenue à partir d'un bilan énergétique qui se base sur le fait que l'énergie élastique emmagasinée dans le solide déjà fissuré est convertie en énergie de surface lors de la propagation de la fissure.

Stoloff et Johnson [12] ont apporté une précision sur ce modèle en prenant en compte l'énergie dissipée par la plasticité développée au niveau du fond de fissure. En effet, pour établir son équation, Griffith a supposé que l'avancée de la fissure dans un matériau parfaitement élastique s'accompagne uniquement d'une relaxation d'énergie élastique, parfaitement compensée par le terme d'énergie de surface γ_s . Dans la réalité, pour les alliages métalliques par exemple, la plupart de l'énergie fournie pour faire avancer la fissure est dissipée par un écoulement plastique en fond de fissure. Ce phénomène de plastification en fond de fissure provient du fait que le champ de contrainte y est démultiplié par rapport à celui des contraintes appliquées. Cette démultiplication K dépend de la profondeur a de la fissure et de son rayon de courbure ρ selon la relation $K=1+2(a/\rho)^{-1/2}$. Elle

décroit sur une distance proche de ρ dans le cœur du matériau, à partir du fond de fissure. La limite d'élasticité peut alors être dépassée localement et entraîner l'émission et la propagation de dislocations. La zone plastifiée crée ainsi un frein à la propagation de la fissure en dissipant l'énergie fournie essentiellement sous forme de chaleur. C'est pour tenir compte de cet effet qu'Orowan [30] a proposé l'expression suivante:

$$\sigma_c = 2\sqrt{\frac{E\gamma_f}{\pi a}}$$

où $\gamma_f = \gamma_p + \gamma_s$, γ_p s'assimilant à l'énergie d'énergie plastique dissipée par unité de surface au cours de la propagation. En général γ_p est très grand devant γ_s mais il en dépend de telle sorte qu'une variation de γ_s entraîne une modification sensible de σ_c ($\gamma_p = 4200\gamma_s$ pour l'aluminium [24]). Un retour détaillé sur ces considérations est fait au § VI.1.4.

- *Variante de Kelly et al. (1967)*

Le modèle proposé par Kelly et al [31] reprend les mêmes idées que précédemment. L'adsorption du métal liquide en surface tend principalement à décroître la contrainte (axiale) de propagation par clivage σ_c . Pour rendre compte des effets de dissipation plastique en fond de fissure, la contrainte théorique de cisaillement τ_c est employée. Cette contrainte est celle à produire pour déplacer une dislocation selon un plan le plus convenablement orienté (il s'agit donc de la limite d'élasticité en cisaillement). La mesure du rapport σ_c/τ_c donne en général une idée de la propension au clivage ($\sigma_c/\tau_c < \alpha$) ou à la rupture ductile ($\sigma_c/\tau_c > \alpha$) - α est un paramètre relatif au matériau.

Dans le cas de l'adsorption de métal liquide, alors que σ_c est diminuée, τ_c ne peut l'être que très peu. En effet, cette contrainte de glissement de dislocation dépend essentiellement des propriétés volumiques du matériau considéré et ne peut être sensible à un effet de surface (l'effet d'écran créé par les électrons des premières couches atomiques est souvent invoqué pour appuyer cette dernière idée). Il en résulte ainsi une diminution du rapport σ_c/τ_c qui peut devenir inférieur à α . Le comportement mécanique peut alors changer de régime et devenir fragile.

A première vue, il semble y avoir une certaine contradiction entre le modèle d'Orowan et celui de Kelly. En effet pour Orowan, γ_p est fonction de γ . Ceci signifie que certaines propriétés de la zone plastifiée en fond de fissure sont sensibles à l'adsorption de métal liquide alors que pour Kelly, qui se focalise sur la propagation des dislocations par le biais de la contrainte de cisaillement τ , il n'y a pas de modification de la contrainte τ_c due à l'adsorption de métal liquide. En réalité, les deux descriptions ne sont pas contradictoires. L'effet de l'adsorption, en diminuant σ_c , diminue par la même occasion le niveau moyen des contraintes accessibles en fond de fissure (avant la propagation de la fissure), ce qui a pour conséquence de diminuer la taille de la zone plastifiée en fond de fissure. Ainsi γ_p peut être diminué sans pour autant que τ_c le soit. Une autre possibilité est que la diminution de σ_c s'accompagne d'une localisation de la déformation plastique au niveau de la zone de contact avec le métal liquide, c'est à dire très près du fond de fissure. Dans ce cas, la taille de la zone plastifiée est réduite, tout comme γ_p , sans pour autant que la contrainte τ_c soit changée.

Le modèle d'Orowan doit ainsi être compris comme un modèle phénoménologique qui donne une description globale de la plasticité en fond de fissure alors que la variante de Kelly s'appuie sur des caractéristiques des dislocations prises de façon isolée.

- *Modèle de Lynch (1977) [32-41]*

Lynch s'appuie sur l'analyse de certains faciès de rupture pour lesquels on observe des cupules de petite taille et peu profondes pour étayer ce modèle très descriptif.

Cette approche consiste à supposer que l'adsorption de métal liquide en fond de fissure induit un affaiblissement des liaisons et a pour conséquence majeure la réduction de la contrainte d'activation des sources de dislocations en extrême pointe de la fissure. Ceci facilite la nucléation des dislocations et y induit une extrême localisation et concentration de la contrainte. On assiste par la suite à une

rupture de type ductile par croissance et coalescence de cavités aux environs immédiats du fond de fissure.

La figure I-8 schématise un fond de fissure dans un environnement inerte lors d'une rupture ductile. Comme la plasticité se développe à l'avant de la fissure, les sources de dislocations s'y trouvant sont activées par des contraintes moins importantes que celles nécessaires pour le fond de fissure.

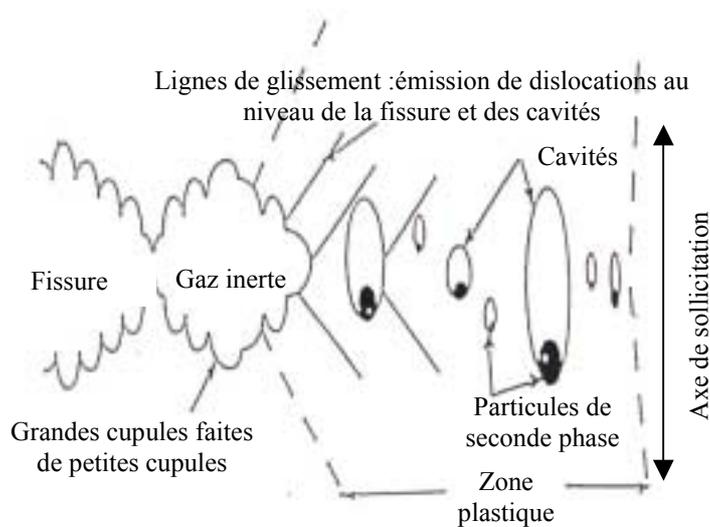


Figure I- 8 : Mécanisme de propagation d'une rupture ductile en présence d'un environnement inerte [33].

Une petite partie seulement des dislocations émises dans cette zone atteint le fond de fissure et contribue donc à l'avancée de la fissure. La majorité des dislocations se dirige plutôt vers l'arrière du fond de fissure (et a ainsi tendance à l'émousser) ou contribue à la déformation globale à l'avant du fond de fissure. Dans cette zone plastifiée, des cavités se créent, sur les particules de seconde phase. Les liaisons interatomiques matrice-précipité sont en effet généralement plus faibles que celle de la matrice. La croissance de la fissure est ensuite assurée par la coalescence de ces microcavités. Ceci se retrouve sur le faciès de rupture, faciès à cupules caractéristique de la rupture ductile. Le mouvement des dislocations en fond de fissure n'étant généralement pas unidirectionnel, la rupture n'est donc parallèle à aucun plan cristallographique.

En présence d'une espèce fragilisante (figure I-9), le processus de croissance de fissure est modifié. L'adsorption d'un atome fragilisant en fond de fissure peut y réduire localement la contrainte de cisaillement nécessaire pour activer la déformation plastique. Ceci facilite l'émission des dislocations et permet aux sources de dislocations en fond de fissure de s'activer avant certaines sources à l'avant de la fissure qui, en milieu inerte, seraient activées avant les sources du fond de fissure. Les dislocations nucléées en fond de fissure sont sur des plans de glissement favorables pour que la fissure se propage. Ces dislocations glissent de part et d'autre de la fissure en quantités égales puisque tout déséquilibre dans ces quantités induirait en retour une contrainte qui agirait sur les dislocations précédemment injectées sur le plan de glissement le plus actif.

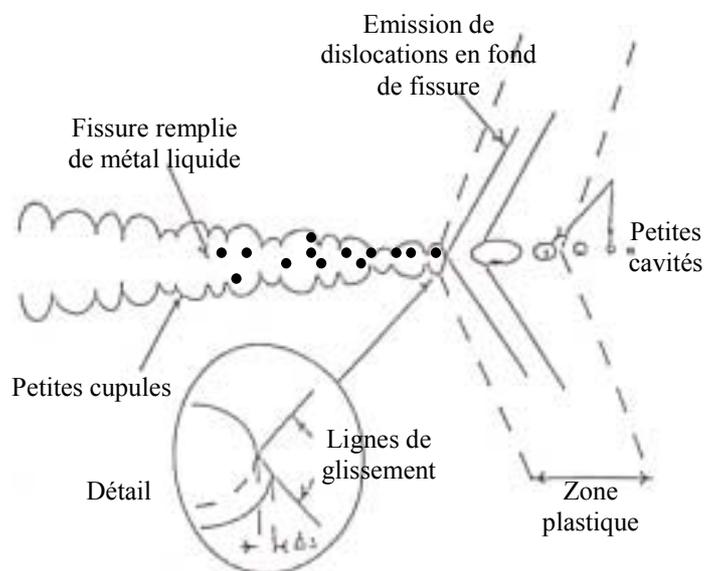


Figure I- 9 : Mécanisme de propagation d'une fissure ductile sous l'effet de l'adsorption de métal liquide [33].

Ce phénomène amènerait alors l'émission des dislocations du côté de la fissure en défaut de dislocations (l'autre côté étant en excès).

Cet équilibre géométrique d'émission de dislocations en fond de fissure permet au front de propagation de la fissure de rester parallèle à la direction déterminée par l'intersection du plan médian de la fissure (en général plan cristallographique à bas indices) avec deux plans de glissement actifs.

Puisque le mouvement des dislocations en fond de fissure entraîne la propagation de la fissure plutôt que son émoussement, la déformation et la taille de la zone plastifiée à l'avant de la fissure seront réduites. Les sites de germination des cavités ne seront par conséquent pas activés tant qu'ils ne se situeront pas juste en tête du fond de fissure. Ceci entraîne une réduction considérable de la taille des cavités avant leur coalescence avec le fond de fissure.

Les cas de rupture «quasi-ductiles » comme ceux décrits par Lynch (monocristaux de nickel dans le mercure liquide) sont peu souvent observés.

Il est à noter, pour information, que ce modèle a aussi été proposé pour l'analyse du phénomène de fragilisation par l'hydrogène.

L'augmentation de l'émission de dislocations sous l'influence de l'adsorption de métal liquide pourrait être corroborée par les études de Fleischer [42] qui montrent que le mouvement des dislocations est influencé par les variations des paramètres du réseau.

Dans un environnement inerte, les atomes à la surface ont moins de voisins que ceux du sein du matériau ce qui induit des distorsions du réseau en surface. Ces distorsions inhibent l'émission des dislocations.

Dans un environnement fragilisant, des atomes s'adsorbent en surface augmentant ainsi le nombre de voisins des atomes de surface du matériau et réduisant donc les distorsions de réseau en surface. Il s'avère néanmoins particulièrement difficile de quantifier ce phénomène.

- Variante de Popovich [43]

Popovich s'est basé sur les mêmes hypothèses que Lynch, à savoir que l'effet Rehbinder facilite l'émission de dislocations en fond de fissure par le biais de la réduction très localisée de la contrainte d'émission de dislocations en fond de

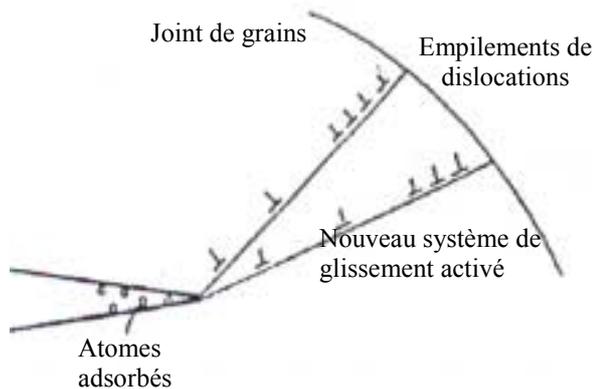


Figure I- 10 : Empilements de dislocations sur un joint de grains liés à l'influence de l'adsorption de métal liquide en fond de fissure [43].

fissure. Alors que les études de Lynch se focalisent essentiellement sur les monocristaux, Popovich tient compte de la polycristallinité du matériau. La présence d'un joint de grains près du fond de fissure est ainsi considérée (figure I-10). L'émission et l'activité des dislocations en fond de fissure étant accrues, la probabilité d'empilement de dislocations à

un joint de grains l'est aussi. Un autre effet de la diminution de la contrainte d'émission des dislocations peut aussi être l'activation de nouveaux systèmes de glissement pour les dislocations. Le nombre hypothétique d'empilements de dislocations peut ainsi être encore augmenté. Ces empilements provoquent localement une concentration de la contrainte appliquée dont le facteur de concentration dépend essentiellement du nombre de dislocations empilées. Ils peuvent également en grandissant parvenir à bloquer l'émission de dislocations par saturation des systèmes de glissement. Dès lors le fond de fissure ne peut plus se plastifier. Les concentrations de contrainte permettant éventuellement d'atteindre la contrainte critique de propagation de la fissure par clivage, le matériau peut devenir fragile. Un matériau ayant une petite taille de grains devrait ainsi être d'autant plus susceptible à la FML. Ceci est tout à fait cohérent avec les études menées sur l'influence de la taille de grains sur la FML (§ I.3.2).

- *Analyse*

Les différents modèles de type « fragilisation » cherchent à rendre compte de l'impact d'un effet surfacique dû à l'adsorption de métal liquide sur le développement de la plasticité en volume, ou tout au moins dans un volume localisé près d'une fissure en cours de croissance. La perturbation de l'activité des dislocations en fond de fissure et notamment l'extrême localisation de la déformation plastique permettent d'expliquer particulièrement bien l'influence des facteurs du groupe II. Ce sont en effet ceux qui gouvernent la plasticité dans le matériau. Il est à signaler que la relation empirique proposée par Orowan, dans laquelle γ_p varie de façon monotone avec γ_s permet également de rendre compte des principaux effets observés sur la fragilisation sans pour autant faire appel au concept de localisation de la plasticité. Dans cette approche, c'est la relation $\gamma_p=f(\gamma_s)$ qui résume une bonne partie des processus physiques en fond de fissure. Ces modèles présentent néanmoins la limitation de ne considérer aucun facteur du groupe III et en ce sens, ils n'apportent aucun élément sur le stade d'amorçage de la fissure, et plus particulièrement, sur l'influence du métal liquide sur cette étape.

1.5.2 Modèles de type « dégradation »

Certains alliages métalliques subissent une attaque purement chimique par les métaux liquides qui peut occasionner des dégradations de leur tenue mécanique détectables en dehors même de l'application de toute sollicitation mécanique. Néanmoins, dans certains cas l'attaque est amplifiée, voire même déclenchée, par l'application d'un champ de contraintes.

Les principaux effets chimiques de ce type rapportés dans la littérature sont la dissolution, la pénétration aux joints de grains, et la formation d'intermétalliques.

- *Modèle de Robertson (1966)*

Ce modèle se base sur l'idée que la dissolution d'un métal solide dans un métal liquide en fond de fissure est assistée par une contrainte appliquée. Robertson a montré que la vitesse de propagation de la fissure da/dt est augmentée en présence de métal liquide et suit l'équation suivante [44] :

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{C_0 D \Omega^2 \gamma}{kT} \right) \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{2a \sigma_a^2}{E \gamma} - 1 \right)$$

C_0 est la concentration à l'équilibre de métal solide dans le métal liquide, D le coefficient de diffusion des atomes du solide dans le liquide, Ω le volume atomique des atomes du solide, γ l'énergie interfaciale solide-liquide, ρ le rayon de courbure du fond de fissure, a la demi-longueur de fissure, σ_a la contrainte appliquée, E le module de Young, k la constante de Boltzmann et T la température.

Beaucoup d'hypothèses restreignent la validité de cette relation : il est notamment supposé qu'il n'y a pas de barrière énergétique interfaciale pour la dissolution du solide dans le liquide et que la plasticité ne se développe pas en avant du fond de fissure. Robertson a particulièrement étudié le système cuivre-mercure liquide, pour lequel l'équation proposée conduit à $da/dt=15 \text{ cm.s}^{-1}$ ce qui est de l'ordre de grandeur de la valeur mesurée par Rhines et al. [45] ($da/dt=10 \text{ cm.s}^{-1}$).

- *Modèle de Hancock et Ives (1971)*

Hancock et Ives ont proposé un modèle dans lequel la FML résulte de l'interaction des empilements de dislocations et des atomes de métal liquide diffusant à l'avant du fond de fissure [46]. Leurs études ont porté sur un alliage de cuivre et d'aluminium dans le mercure liquide. Ils ont constaté que la rupture se faisait par mode intergranulaire.

Le modèle se fonde sur l'idée qu'un écoulement plastique se fait autour du fond de fissure pendant le chargement et a pour conséquence la formation

d'empilements de dislocations aux joints de grains juste en tête de fissure, tout comme dans le modèle de Popovich. Si les atomes du métal liquide sont capables de pénétrer le matériau dans de petites profondeurs au niveau du fond de fissure, leur présence ajoutée aux contraintes créées par les empilements de dislocations peut être suffisante pour permettre à la fissure de se propager. Nikolenko [47] a proposé une analyse mathématique de ce modèle et a montré que la propagation rapide d'une fissure est possible quand le coefficient de diffusion du métal liquide le long des joints de grains est plus grand que celui au sein du matériau.

- *Modèle de mouillage aux joints de grains de Glickman (1978) [5-8]*

L'idée de Glickman est que l'amorçage de fissure est provoqué par une diffusion du métal liquide, qui peut être assistée par une contrainte appliquée, le long des joints de grains. Ce mouillage aux joints de grains et la diffusion du métal liquide entraînent la formation d'un défaut critique où la contrainte appliquée va être concentrée.

La théorie de la pénétration aux joints de grains a été développée principalement par Mullins [71]. Glickman l'a conjuguée avec l'effet Reh binder pour rendre compte de la diminution de l'énergie interfaciale γ_{GB} aux joints de grains. Cette valeur dépend en effet

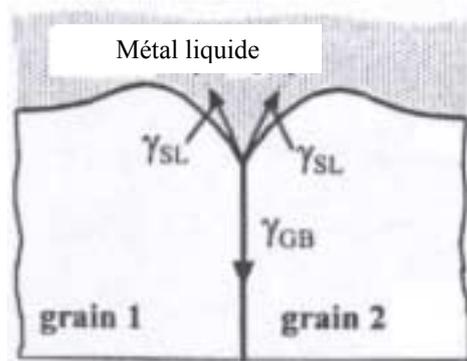


Figure I- 11 : Equilibre des tensions interfaciales au niveau d'un joint de grains en surface d'un matériau.

de l'énergie interfaciale solide-milieu ambiant (γ_{SL}) qui sera réduite en présence de métal liquide. La diminution de γ_{GB} entraîne ainsi une fragilisation intergranulaire. Ce modèle est particulièrement restrictif puisqu'il ne peut être appliqué au cas de ruptures transgranulaires. Les conditions expérimentales sont également tout à fait particulières. Il faut en effet se placer au dessus d'une température de transition de mouillage des joints de grains [72-74, 79]. Cette température est en général bien plus élevée que la température de fusion du métal liquide. Le modèle de Glickman a néanmoins le mérite de s'intéresser à l'étape d'amorçage de la fissure fragile. Il

peut éventuellement rendre compte de la FML dans des gammes de températures où les modèles de type fragilisation précédemment décrits ne sont plus valables. Les principaux systèmes étudiés par Glickman sont le cuivre solide avec des mélanges liquides de plomb et de bismuth.

- *Modèle de Desré (1997) et développements récents sur le couple Cu-Bi*

Desré [94-95] propose un mécanisme de pénétration aux joints de grains fondé sur une approche thermodynamique. Dans les cas de mouillage aux joints de grains, il a en effet été constaté que la fragilisation est due à la formation d'un film liquide au niveau même du joint de grain. Desré propose ainsi une explication thermodynamique de la formation de ce film pour des couples métal solide-métal liquide présentant les particularité suivantes : ce sont des couples non sujets à la formation d'intermétalliques et dont les interactions hétéroatomiques sont faibles. Les systèmes Al-Ga ou Cu-Bi rentrent dans cette catégorie.

Joseph et al. [96] ont précisément appliqué ce modèle au couple Cu-Bi. Leurs résultats montrent que, en l'absence même de toute sollicitation mécanique, un film liquide d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre se forme au niveau des joints de grains du cuivre.

- *Cas particulier des intermétalliques*

Bien que les études de Kamdar et Warke montrent que la formation d'intermétalliques a tendance à inhiber la fragilisation, il faut prendre garde aux effets des cinétiques de réaction. Un phénomène du premier type (fragilisation) peut en effet se produire avant même que les intermétalliques aient pu se former. Ce point particulier est développé au § V.3.3

- *Analyse*

Les modèles de type « dégradation » décrits se basent sur des hypothèses, des méthodes expérimentales et des observations radicalement différentes de ceux de type « fragilisation ». Le facteur du groupe I considéré n'est plus une simple adsorption de métal liquide en surface du substrat métallique. Des phénomènes de dissolution et de diffusion sont impliqués et peuvent rendre compte des effets du temps sur les systèmes métal solide-métal liquide.

Dans ces conditions, le mécanisme de la fragilisation observée lors d'un chargement mécanique n'est plus celui d'une interaction métal liquide-plasticité uniquement. Il est par contre plus représentatif de l'impact d'une dégradation préalable des propriétés mécaniques du substrat métallique induite par le métal liquide avant même l'application d'une sollicitation mécanique.

En dernier lieu, il est à noter que ces modèles ne peuvent expliquer l'existence du puits de ductilité en température. En effet, si la température est augmentée, la plupart des phénomènes diffusionnels sont amplifiés. Un retour à la ductilité avec une augmentation de température serait ainsi difficilement envisageable.

1.5.3 Synthèse

Les différentes modélisations de la FML se basent sur la répercussion d'un facteur du groupe I sur le comportement mécanique d'un alliage métallique soumis à un environnement métal liquide. Les diverses formes de l'interaction métal liquide-plasticité y sont décrites. L'influence des facteurs du groupe II, qui gouvernent la plasticité du matériau, peut ainsi être relativement bien expliquée par ces modèles. Pour le cas de la température par exemple, le retour de ductilité couramment observé est tout à fait cohérent avec les modèles de type fragilisation. En effet tout ce qui peut concourir à aider le développement de la plasticité vient en concurrence avec la propagation d'une fissure fragile. Dans le cas des modèles de type dégradation, le facteur du groupe I envisagé (pénétration, diffusion, solubilité) dépend précisément de la température. Le retour à la ductilité est ainsi

en compétition avec une dégradation chimique du matériau qui s'aggrave elle aussi avec une augmentation de température.

Les observations faites sur la vitesse de déformation ou la taille de grains sont également compatibles avec les modèles de type fragilisation. En effet, tout comme la température, ils ont un effet direct sur la mobilité des dislocations. Ce sont autant de facteurs qui jouent sur la transition ductile-fragile au sens général. Cette réflexion est une idée implicitement évoquée dans le modèle du type SJWK, à savoir que la FML peut-être considérée comme un cas particulier de transition ductile-fragile (§VI.4). Cette idée concorde avec la brutalité du phénomène généralement observée et avec les influences de tous les facteurs du groupe II.

Les modèles du type dégradation sont néanmoins à considérer tout particulièrement dans le cas où les cinétiques de pénétration ou de diffusion du métal liquide dans le métal solide sont fort prononcées ou dans l'optique d'estimer la détérioration au cours du temps d'un alliage métallique soumis à un métal liquide et à une sollicitation mécanique. Les problèmes de fluage en métal liquide, bien que très rarement évoqués dans la littérature, devraient être particulièrement considérés dans ce cas.

I.6 Etude d'un cas type : rupture de pale de turbine par FML

Les pales de turbine dans les moteurs d'avions commerciaux de type Y7 sont

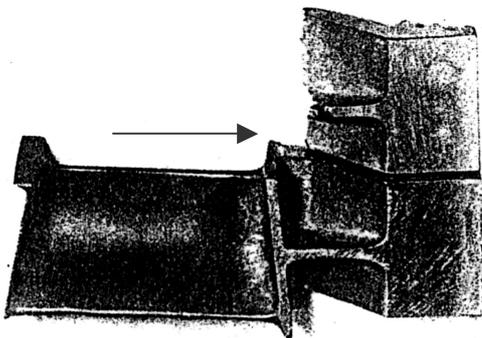


Figure I- 12 : Pale de turbine rompue par FML [29].

constituées de superalliage à base nickel K405 [29]. La rupture inattendue d'une pale est survenue en plein vol, conduisant à la destruction du moteur.

L'expertise de la pièce a révélé des traces d'un alliage de bismuth et d'étain sur le faciès de rupture. Cet alliage, dont la température de fusion est de 123°C, est mis en contact avec la pale durant sa fabrication (les traces retrouvées sur la

pièce ont ainsi été attribuées à un nettoyage incomplet après fabrication). En service, la pale atteint une température de 600°C et est soumise à une contrainte

de traction due à la force centrifuge. Elle a été rompue après 560 heures sans aucun signe avant coureur.

Par la suite, l'étude de ce cas en laboratoire a montré que l'apparition du phénomène de FML était aussi fortement dépendante de l'état de surface de la pale, mettant en évidence l'importance de l'existence d'un défaut critique permettant l'amorçage de la rupture fragile.

Le phénomène décrit dans ce cas s'inscrit typiquement dans le cadre du modèle SJWK. L'adsorption de métal liquide réduit la contrainte critique de propagation par clivage. La présence d'un défaut critique en surface qui peut être une aspérité due à la fabrication ou qui peut être créé en service par fatigue par exemple, amène une concentration de contrainte qui peut ainsi permettre localement d'atteindre cette contrainte théorique de clivage abaissée. Dans le cas précis de cette pale, l'analyse du faciès de rupture montre qu'une première fissure s'est propagée à cause de la FML et a été ensuite le site d'une propagation ultérieure par fatigue.

Cet exemple montre à quel point le phénomène de FML présente un danger considérable. Le métal liquide peut être présent seulement sous forme de traces pour avoir un effet dévastateur et imprévisible.

II PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DE L'ACIER Z10CDNbV9-1 (acier 91)

Le but de cette partie est de présenter les caractéristiques principales de l'acier désigné, dans le cadre du projet Gédéon, pour constituer le matériau de structure de la cuve contenant le plomb liquide et de la fenêtre de l'accélérateur dans les nouveaux réacteurs hybrides. L'acier correspondant à la norme Z10CDNbV9-1 est souvent désigné sous des appellations différentes : Steel 91 Grade 91, P91 ou T91. La désignation « acier 91 » sera choisie pour la suite.

II.1 Conception et élaboration des aciers martensitiques à 9% de chrome*

La conception d'un acier martensitique au chrome fait appel à de très nombreuses considérations physico-chimiques et thermodynamiques.

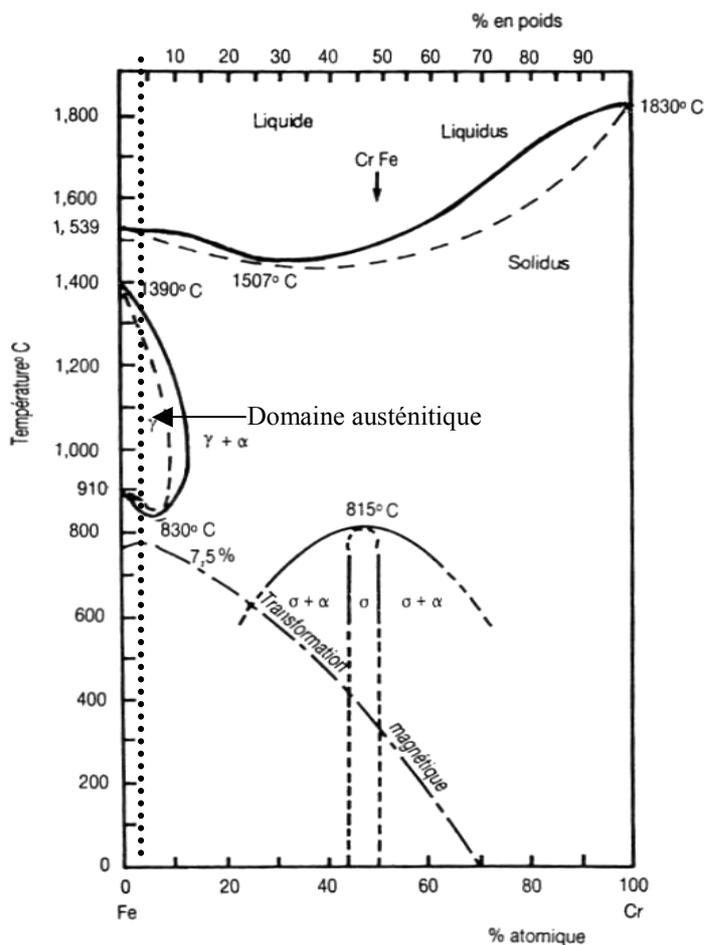
La martensite est une phase métastable qui s'obtient généralement en refroidissant brusquement l'austénite qui est la phase stable de l'acier à haute température (au delà de 810 °C pour l'acier 91- voir diagramme TRC § II.3). Un refroidissement lent de l'austénite, permettant la mise en place de processus diffusionnels, conduirait à la ferrite qui est la phase stable de l'alliage en dessous de 810 °C pour l'acier 91. La transformation martensitique puise ainsi sa force motrice dans la réserve d'énergie libre entre l'état initial et l'état trempé. Cette énergie est convertie en énergie mécanique qui provoque le cisaillement nécessaire pour transformer le réseau austénitique (cubique à faces centrées) en réseau ferritique (cubique centré). Ce cisaillement brutal induit une très grande quantité de dislocations qui se regroupent souvent sous forme de lattes colonisant les anciens grains austénitiques.

Le refroidissement rapide de l'austénite empêche la diffusion du carbone interstitiel à longue distance comme ils le feraient lors d'un refroidissement lent garantissant un chemin de quasi équilibre thermodynamique conduisant à un mélange ferrite plus carbures.

* Les pourcentages d'éléments d'alliage sont exprimés en poids.

Les atomes de carbone restent ainsi piégés provoquent une distorsion le réseau. Il est d'ailleurs constaté qu'au delà d'un certain taux de carbone, la martensite formée acquiert une structure quadratique centrée.

L'introduction de nombreuses dislocations et la diminution du nombre de systèmes de glissement entraînent ainsi une augmentation de la résistance mécanique par rapport à la ferrite. Le domaine de plasticité sera par contre sensiblement réduit.



Pour obtenir un acier martensitique au chrome, il est nécessaire qu'une phase austénitique de cet alliage existe. Le diagramme de phases fer-chrome montre qu'il existe un petit domaine où le fer est sous forme austénitique (γ Fe) entre 800 et 1400°C et pour des teneurs en chrome de 0 à 12,5% (figure II-1). L'austénitisation peut ainsi se faire pour les aciers à 9 % de chrome entre 850 et 1350°C. Lors de l'élaboration de l'acier, cette phase d'austénitisation influe sur la taille de grains. Aussi la

Figure II-1 : Diagramme de phases fer-chrome [48].

température doit être modérée pour ne pas entraîner un

grossissement des grains exagéré. La résistance mécanique et la limite d'élasticité sont en effet diminuées par des tailles de grains importantes.

Après la trempe, l'acier est généralement soumis à un traitement thermique de revenu (pour les aciers au carbone, réchauffement et maintien à une température nettement inférieure à la température eutectoïde) ce qui permet d'obtenir une bonne combinaison entre limite d'élasticité et plasticité. Ce revenu entraîne des phénomènes de précipitation, dont la nature dépend de la composition chimique de l'acier et de la température choisie. Il agit également sur la structure des dislocations introduites durant la transformation martensitique. Un réarrangement en cellules de restauration est observé. La densité des dislocations est également diminuée par annihilation.

Cependant les carbures formés lors du revenu sont souvent instables du point de vue thermodynamique. Ils ont tendance à coalescer. Or cette coalescence est préjudiciable à la résistance du matériau car elle empêche une bonne dispersion des précipités. Pour limiter ce phénomène, il est nécessaire d'introduire des éléments carburigènes capables de stabiliser les précipités comme le molybdène, le vanadium ou le niobium...

Le molybdène permet d'augmenter la température d'austénitisation et par conséquent il améliore la tenue au revenu. Cependant sa teneur massique ne doit pas excéder 1.5% pour conserver une bonne ténacité. Il en va de même pour le vanadium qui ne doit pas dépasser 0.3%.

Le niobium forme des carbures très stables. Sa présence impose ainsi une augmentation de la température d'austénitisation si l'on veut dissoudre les précipités primaires NbC formés lors de l'élaboration de l'acier. Ces précipités primaires très stables permettent néanmoins d'éviter une croissance exagérée des grains d'austénite lors de l'austénitisation.

Le problème est que ces trois derniers éléments sont fortement α -gène. Ils favorisent donc la formation de la phase ferritique aux dépens de l'austénite. Il faut ainsi d'une part optimiser leurs teneurs et d'autre part balancer leurs effets α -gènes par l'introduction d'éléments γ -gènes, favorisant l'austénite, tels le nickel, le manganèse ou même le carbone.

Il faut alors prendre garde aux effets de ces nouveaux éléments. Le manganèse abaisse fortement la température de début de la transformation martensitique. Sa teneur devra ainsi être limitée afin de ne pas obtenir d'austénite résiduelle. L'ajout de carbone serait la solution la moins onéreuse mais une forte teneur en carbone entraîne une mauvaise soudabilité et une diminution de la ténacité.

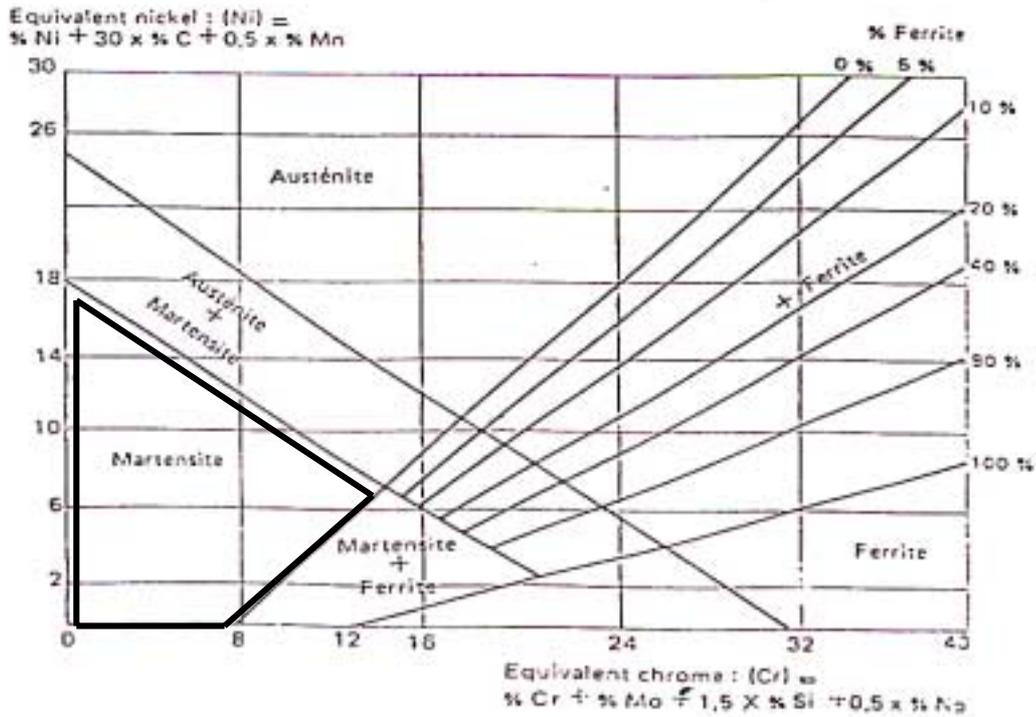


Figure II-2 : Diagramme de Schaeffler indiquant l'existence possible des différentes phases de l'acier en fonction de la teneur de ses éléments d'alliage [49].

Toutes ces considérations sont prises en compte de manière semi-empirique par le diagramme de Schaeffler (figure II-2) qui indique les domaines d'existence des phases austénitiques, ferritiques, et martensitiques en fonction des teneurs en éléments α -gènes– ou équivalents Cr- et en éléments γ -gènes– ou équivalents Ni.

II.2 Avantages et utilisations des aciers martensitiques à 9% de chrome

L'acier de base à 9%Cr-1%Mo a été développé dès 1936 en faveur de l'industrie pétrolière pour lui fournir un acier ayant une plus haute résistance à la corrosion que l'acier 2.25%Cr-1%Mo.

Il a été utilisé depuis 1960 pour le programme de développement de l'énergie nucléaire en Grande-Bretagne dans la fabrication de tuyaux et a donné d'excellents résultats en service à des températures élevées de l'ordre de 550°C.

La recherche d'éléments d'alliage permettant d'améliorer ses propriétés mécaniques a conduit vers 1950 à l'acier 9%Cr2%MoNbV connu sous la désignation EM12. Il a notamment été utilisé pour l'industrie pétrolière française. Cependant, en raison d'une teneur importante en ferrite δ de 40%, il présentait un caractère fragile indésirable [80].

La nécessité d'un acier ferritique/martensitique ayant les propriétés attractives des 9%Cr1%Mo mais sans les effets nuisibles connus sur le EM12 a conduit les chercheurs américains dans les années 1970 à étudier plus d'une centaine de nuances afin d'établir la composition finale de l'acier 91, destiné principalement à l'industrie nucléaire. Les aciers martensitiques ou ferritiques résistent en effet bien mieux que les nuances austénitiques au phénomène de gonflement sous irradiation (*swelling*) par les neutrons rapides d'énergie supérieure à 0.1 MeV. Les cavités formées entraînent par la suite un confinement de la déformation plastique dans des bandes de glissement ce qui induit la fragilité de l'acier [50].

La résistance au gonflement sous irradiation n'est pas le seul atout de l'acier 91 par rapport à ses concurrents directs.

Coefficient de dilatation thermique linéaire ($10^{-6}K^{-1}$)
Température de référence : 20°C

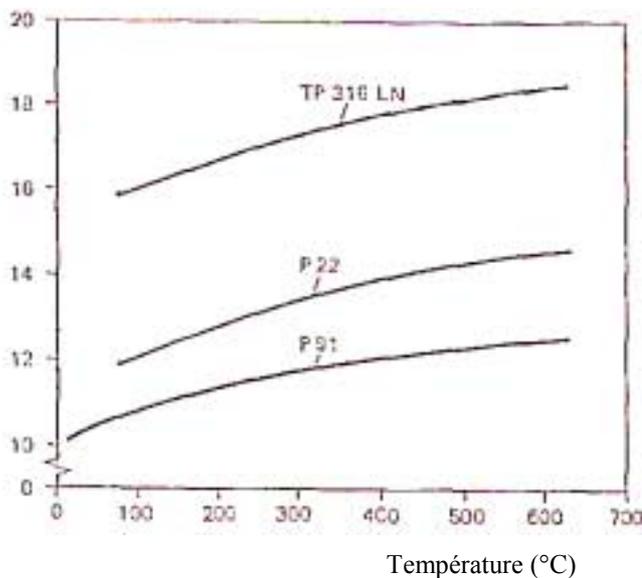


Figure II-3 : Dépendance en température du coefficient d'expansion thermique linéaire de l'acier 91 [51].

Les figures II-3,4,5 comparent certains résultats cruciaux dans le dimensionnement d'un réacteur nucléaire avec ceux du P22 (ferritique à 2.25%Cr et 1% Mo) et du TP316LN (austénitique à 16%Cr, 10%Ni et 2%Mo). Le faible coefficient de dilatation thermique (fig. II-3) est un avantage majeur.

Par réduction des contraintes thermiques, cet acier assure une bonne résistance mécanique à l'afflux de chaleur créé par la réaction nucléaire.

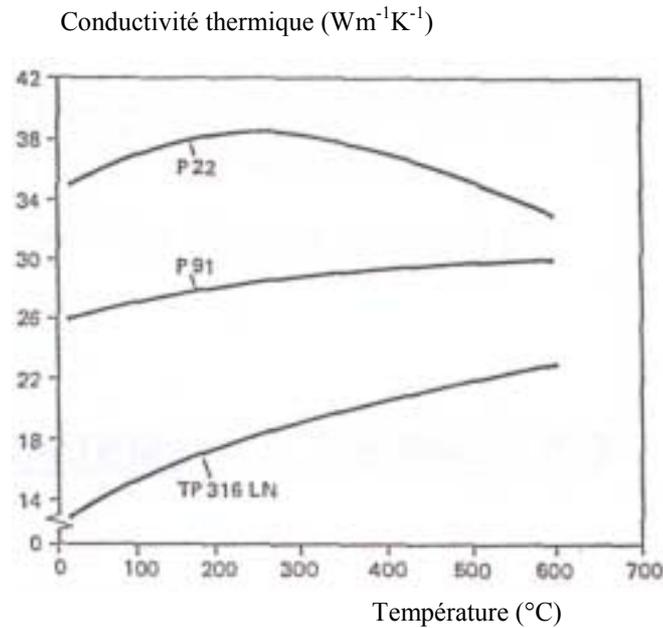


Figure II-4 : Dépendance en température de la conductivité thermique de l'acier 91 [51].

La conductivité thermique moyenne de l'acier 91 (fig.II-4) permet aussi d'éviter de trop importantes dépenses en isolation thermique et en même temps les problèmes de confinement de la chaleur et donc les risques d'emballement. Enfin, l'acier 91 présente un module d'élasticité élevé (figure II-5) qui garantit la réversibilité d'éventuelles déformations induites par des contraintes élevées (surpressions par exemple).

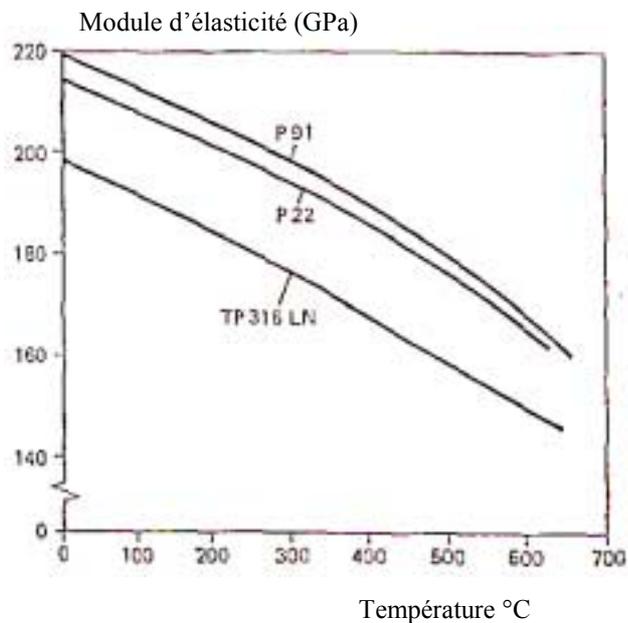


Figure II-5 : Dépendance en température du module d'élasticité de l'acier 91 [51].

Au sein même des nuances 9%Cr-1%Mo, l'acier 91 se démarque par sa structure entièrement martensitique et par ses très bonnes propriétés mécaniques (tableau II-1). Certaines investigations ont également indiqué qu'une austénitisation à 1050°C pendant une heure suivie d'un revenu d'une heure à 750 °C donnent un excellent compromis entre résistance mécanique et domaine de plasticité [82].

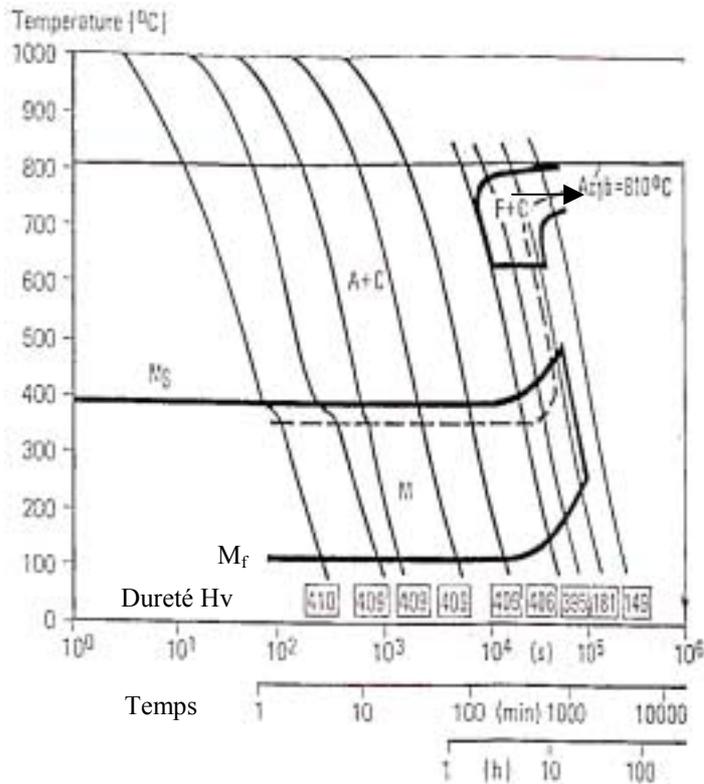
Désignation Nuance Provenance	Austénitisation Trempe Revenu	Microstructure	Contrainte à 0.2% (MPa)	Charge maximale (MPa)
Divers 9Cr1Mo Divers	900-1000 °C Air 700-800 °C	Martensite + 0-10% Ferrite	450	680
Acier 91 9Cr1MoNbV Etats-Unis	1050 °C Air 750°C	Martensite	580	700
EM12 9Cr2MoNbV France	1050-1125 °C Air 760	Martensite + 50% Ferrite	490	660
Tempaloy 9Cr1MoNbV Japon	1120-1180 °C Air 750-810 °C	Martensite + 30% Ferrite	440	600
NSCR9 9Cr2MoNbV Japon	1050 °C Air 780°C	Martensite + 10% Ferrite	530	680

Tableau II-1 : Caractéristiques mécaniques des principales nuances d'aciers à 9%Cr-1%Mo [80].

L'optimisation des teneurs en éléments d'alliage a été également étudiée en fonction du critère basé sur la valeur de la contrainte en fluage provoquant la rupture en 100000 heures à 600 °C. Alors que les aciers 9%Cr 1%Mo de base présentent une valeur de 35 à 60 MPa, l'optimisation des teneurs en vanadium et niobium conduit à une valeur pour l'acier 91 de 100 MPa [84].

II.3 Propriétés microstructurales de l'acier 91

La vitesse de refroidissement de l'austénite est le paramètre qui contrôle la nature



de la microstructure. Obtenir une microstructure entièrement martensitique nécessite ainsi l'emploi du diagramme TRC (Transformation en Refroidissement Continu) représenté en figure II-6 à partir d'une austénitisation de 30 minutes à 1050 °C. Ms et Mf désignent respectivement les températures de début et fin de la transformation martensitique. A+C désigne un domaine austénitique

contenant des carbures. De même F+C est un domaine

Figure II-6 : Diagramme TRC de l'acier 91 [51].

d'existence de la ferrite avec des carbures et M le domaine martensitique. Ac1b est la température minimale d'austénitisation. Au delà d'un temps de refroidissement d'une vingtaine d'heures, une partie de l'austénite se transforme en ferrite. La structure n'est plus totalement martensitique ce qui explique la chute de la valeur de dureté correspondante. Ce temps limite de 20 heures est exceptionnellement long ce qui signifie que le contrebalancement des éléments α -gène par des éléments γ -gène a été soigneusement effectué. En effet, le domaine austénitique avant transformation martensitique est très étendu et le domaine ferritique est repoussé vers les longs temps de refroidissement. La chute des valeurs de dureté montre à quel point l'apparition de ferrite dans la microstructure peut être préjudiciable pour la résistance mécanique.

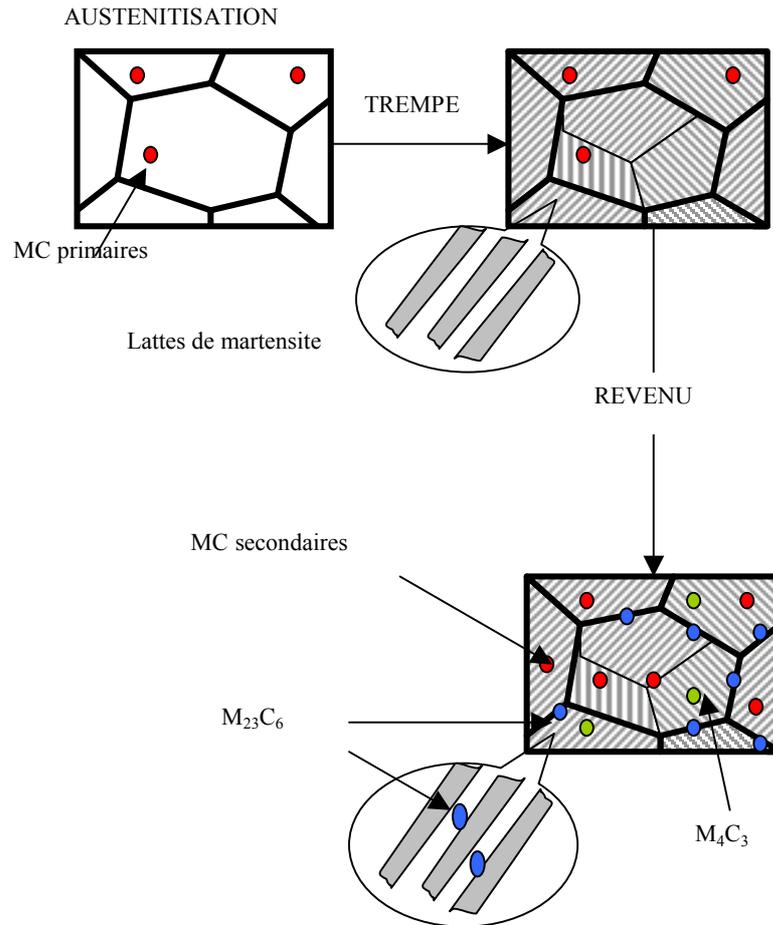


Figure II-7 : Modification de la microstructure et de l'état de précipitation de l'acier 91 lors de son traitement thermique de base.

Durant une austénitisation à 1050°C, l'acier 91 contient déjà des précipités primaires non dissous de type MC apparus lors de son élaboration (fig. II-7). Il est à noter qu'une durée d'austénitisation d'une heure à cette température entraîne une taille de grains d'environ 20 μm . Au cours de la trempe, la martensite colonise les anciens grains d'austénite sous forme de lattes qui s'arrangent parallèlement en paquets qui sont désorientés les uns par rapport aux autres et dont les jonctions forment des sous-joints où la densité de dislocations est très élevée.

Type de précipité	% massique				
	Cr	V	Mo	Fe	Nb
$M_{23}C_6$	64	-	4	32	-
MC	-	13	-	-	87
M_4C_3	30	56	-	11	3

Tableau II-2 : Composition des précipités dans l'acier 91 [81].

Pendant la phase de revenu à 750°C des carbures de type $M_{23}C_6$ précipitent au niveau des joints des anciens grains d'austénite et des joints de lattes de martensite. De nouvelles particules de type MC et M_4C_3 se forment également (tableau II-2, figure II-7).

**2^{ème} PARTIE : INVESTIGATIONS MENEES SUR L'ACIER Z10CDNbV9-1 ET
ETUDE DE SA SENSIBILITE A LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES**

III INVESTIGATIONS MENEES SUR L'ACIER Z10CDNbV9-1

L'acier 91 utilisé dans l'étude de la fragilisation par les métaux liquides a été fourni au LMPGM par Creusot Loire Industries (CLI) après avoir subi le traitement thermique standard consistant en une austénitisation d'une heure à 1050°C et un revenu d'une heure à 750°C. Les premières études conduites sur cet acier ont eu pour but de vérifier que certaines de ses propriétés sont bien conformes à celles précédemment évoquées.

III.1 Composition chimique

La détermination de la composition chimique de l'acier reçu a été effectuée par le centre des Renardières d'EDF par la technique de fluorescence X (tableau III-1).

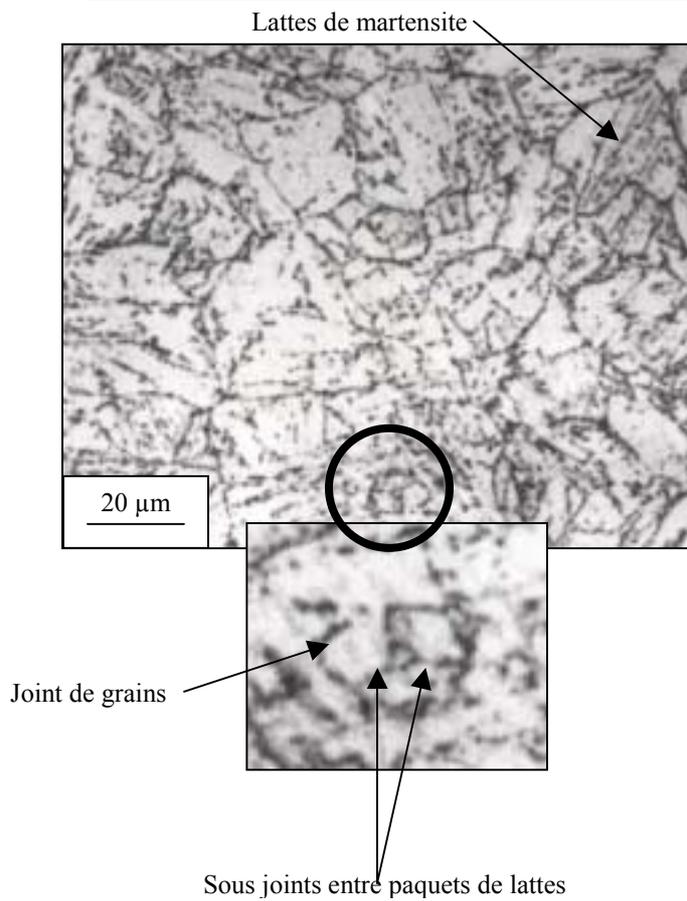
Elément	C	Cr	Mo	Nb	V	Si	Mn	Ni	Cu	Co	P	Si	Fe
Teneur massique	0.11	8.80	1.00	0.073	0.25	0.41	0.38	0.17	0.07	0.06	0.006	0.0025	Balance

Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier 91 fourni par CLI. Remarque : la teneur en azote n'a pas été recherchée (Analyse EDF-Les Renardières).

Cette composition chimique est conforme à celles couramment employées pour l'acier 91.

III.2 Aspects microstructuraux

La microstructure a été mise en évidence après polissage et attaque métallographique par le réactif de Vilella (5 mL HCl, 100 mL éthanol, 1 g acide picrique). Une micrographie optique (figure III-1) montre en premier lieu que la texture morphologique de l'acier n'est pas affectée par un sens de laminage particulier. Les grains ont une taille moyenne de 20 µm et sont en effet équiaxes. Il est également possible de distinguer au sein même d'un ancien grain austénitique des lattes de martensite regroupées en plusieurs paquets d'arrangements parallèles.



La jonction de ces paquets se traduit par des sous-joints.

Si cette technique de révélation permet de mettre en évidence les grains, leurs sous-joints et les lattes de martensite, elle ne donne aucune information claire sur l'état de précipitation de la microstructure. Une observation au microscope électronique à transmission (MET) a ainsi montré comme prévu une importante précipitation interlattes de même que la formation de cellules de restauration (figure III-2).

Figure III-1 : Micrographie optique de la microstructure martensitique de l'acier 91.

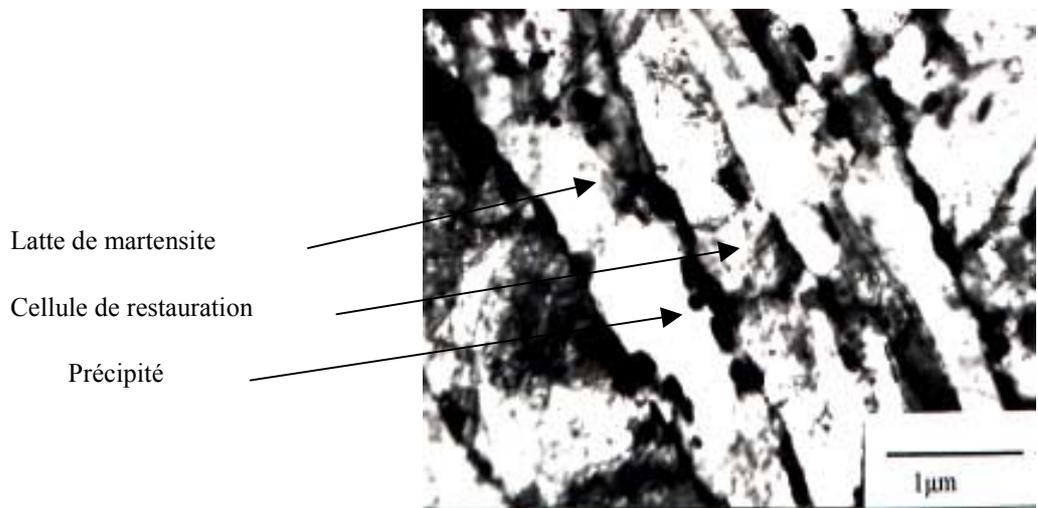


Figure III-2 : Micrographie MET des lattes de martensite.

Ces observations microstructurales concordent avec celles précédemment faites sur les aciers 91 ayant subi le traitement thermique standard. Afin d'étudier une

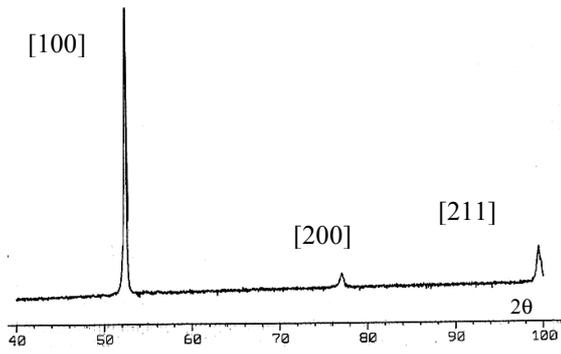


Figure III-3 : Spectre de diffraction X de l'acier 91.

éventuelle quadraticité du réseau martensitique, un spectre de diffraction X a été réalisé (figure III-3). Il révèle que la structure cristallographique est cubique centrée avec un paramètre de maille de 2.86 \AA . Ceci correspond au réseau de la phase ferritique du fer. L'absence de quadraticité n'est pas

surprenante du fait de la faible teneur en carbone de l'acier [52].

IV MOYENS ET STRATEGIE ADOPTES POUR LA MISE EN EVIDENCE DE LA FML DE L'ACIER 91 PAR LE PLOMB LIQUIDE

L'analyse des précédents cas de FML étudiés ainsi que les modèles auxquels ils ont abouti montrent que la première étape dans l'étude de la sensibilité d'un matériau métallique à la FML réside dans la synthèse des facteurs chimiques du groupe I (dissolution, adsorption...) qui peuvent intervenir entre métal solide et métal liquide. Cette étude sur les facteurs du groupe I doit pouvoir permettre à l'expérimentateur d'opter pour un modèle de type « fragilisation » ou plutôt de type « dégradation ». Comme le principal moyen d'essai pour caractériser l'éventuelle perte de plasticité engendrée par l'action du métal liquide est l'essai de traction monotone, les facteurs du groupe II (température, vitesse de sollicitation, microstructure...) doivent également être soigneusement ajustés afin que le puits de ductilité soit clairement mis en évidence. Le facteur temps est par exemple à considérer dans le sens où certains facteurs du groupe I se manifestent pour de courts temps d'exposition (adsorption par exemple) alors que d'autres (diffusion aux joints de grains) peuvent se manifester pour des temps plus longs. Jouer sur le facteur du groupe II qu'est la vitesse de déformation peut alors moduler ce temps d'exposition. Il en va de même pour la température d'essai qui peut gouverner l'apparition de certains facteurs du groupe I. Ainsi il est primordial d'établir à l'avance une gamme de conditions expérimentales dans laquelle les manifestations des facteurs du groupe I sont bien connues.

IV.1 Moyens d'essais

Une machine de traction uniaxiale Schenck de type RMC 100 à commande électromécanique d'une capacité de chargement de 50 kN a été utilisée pour la réalisation des essais de traction monotone en milieu métal liquide.

La conception du dispositif permettant de réaliser les essais de traction en présence de métal liquide a abouti à la chaîne de traction représentée en figure IV-1. L'éprouvette d'essai, cylindrique de longueur utile 20 mm et de diamètre 4 mm, est amarrée au fond d'une cuve contenant le métal liquide. Le filetage supérieur de l'éprouvette est raccordé à la cellule de charge par l'intermédiaire du mors

supérieur. Pour amener l'espèce supposée fragilisante à la fusion, un four à convection Mayes à trois zones de chauffe est utilisé afin de garantir une bonne homogénéité de la température dans la cuve.

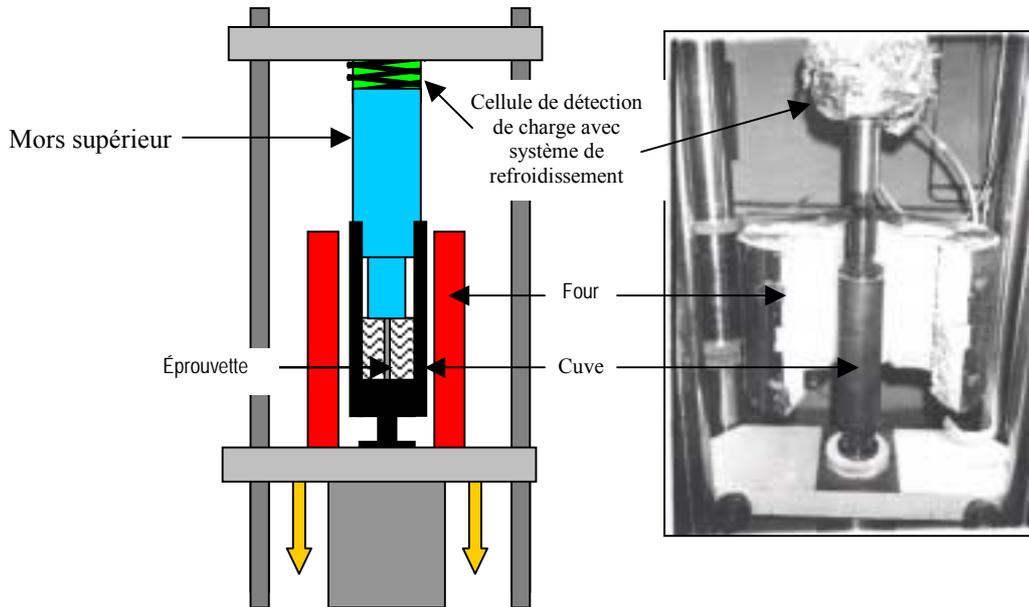


Figure IV-1 : Machine de traction et système d'essai en milieu métal liquide.

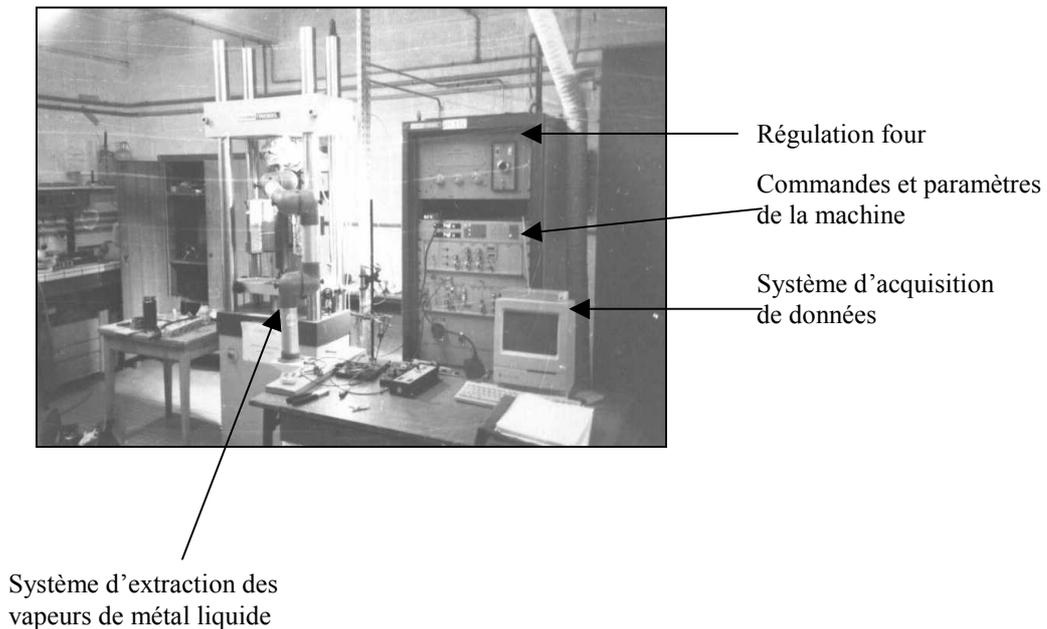


Figure IV-2 : Ensemble du dispositif expérimental.

La figure IV-2 représente l'ensemble du dispositif expérimental. L'acquisition des données est opérée en récupérant la valeur en volts donnée par la machine et correspondant directement à la charge appliquée ($10V=50kN$). Les essais sont conduits par asservissement du vérin, sans extensiomètre.

Afin de garantir la sécurité de l'expérimentateur vis à vis de l'inhalation des vapeurs de métaux liquides, un système d'extraction d'un débit de $600\text{ m}^3/h$ est disposé juste au dessus de la cuve pendant toute la durée de l'essai. Dans un souci de respect de l'environnement, les vapeurs parcourent une dizaine de mètres de flexible afin que le plomb puisse s'y condenser et sont ensuite rejetées vers l'extérieur. Pour s'assurer davantage de la sécurité de l'expérimentateur, un bilan sanguin régulier est établi. Les résultats montrent que sur trois années, la teneur en plomb dans le sang n'a pas dépassé $10\text{ }\mu\text{g}/100\text{mL}$. La teneur à ne pas dépasser équivaut à $40\text{ }\mu\text{g}/100\text{mL}$ à partir de laquelle les risques de saturnisme deviennent majeurs.

IV.2 Analyse des facteurs du groupe I pour le système fer/plomb liquide

Le diagramme de phases fer-plomb (figure IV-3) est nécessaire pour étudier les

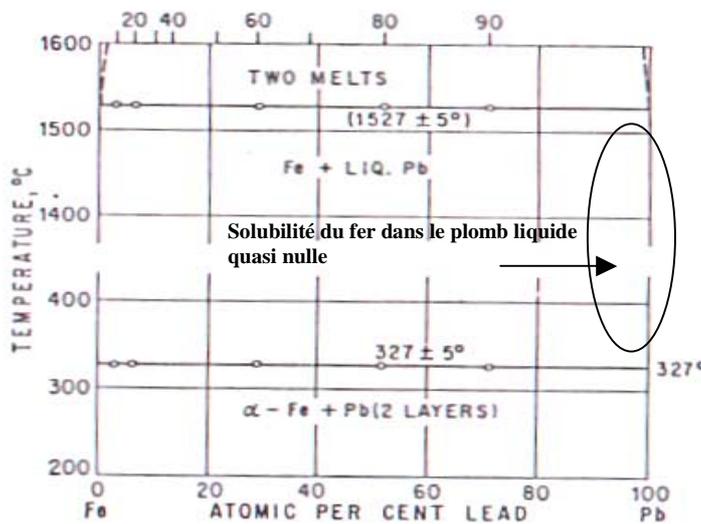


Figure IV-3 : Diagramme de phases fer-plomb [53].

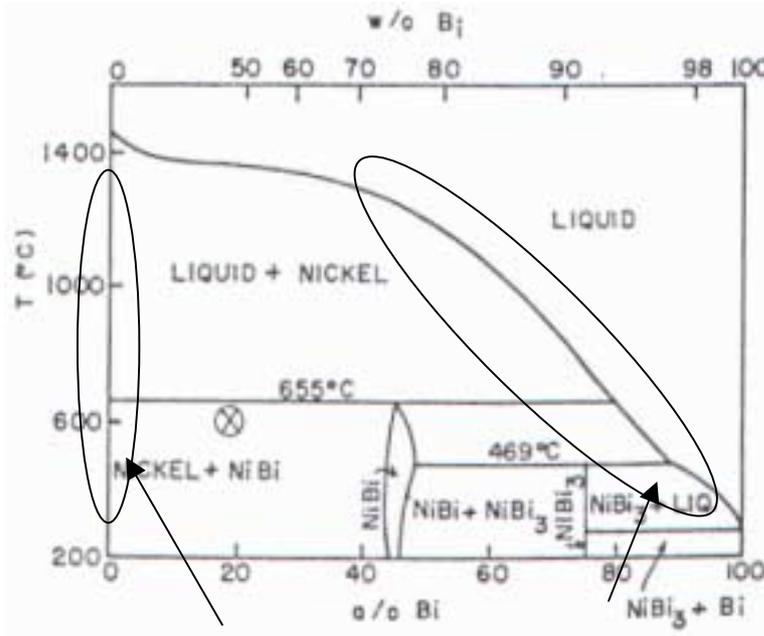
interactions chimiques possibles entre l'acier 91 et le plomb liquide. Ce diagramme montre en premier lieu que le fer liquide et le plomb liquide sont mutuellement quasi-insolubles. Il est donc attendu que le plomb

liquide soit également insoluble dans le fer solide

en dessous de 1500°C .

Le diagramme fer-plomb montre également que le fer solide est quasiment insoluble dans le plomb liquide. Ce paramètre est d'une grande importance. Bishop [82] montre en effet que les phénomènes de diffusion aux joints de grains

se produisent pour des systèmes où le métal liquide fragilisant A a une solubilité négligeable dans le métal B solide et où le métal A solide a une solubilité appréciable dans le métal B liquide. Bishop explique que dans ce type de systèmes, une fois que le liquide A est saturé en espèce B, les gradients de concentration au niveau de l'interface A-B deviennent faibles et les tensions de



Solubilité de Bi liquide dans Ni solide quasi-nulle

Solubilité de Ni solide dans Bi liquide importante

surface deviennent les forces motrices majeures pour une pénétration intergranulaire de A dans B. Cette observation se retrouve sur les diagrammes nickel-bismuth (figure IV-4), cuivre-bismuth ou aluminium-gallium par exemple qui sont des systèmes typiques de la diffusion aux joints de grains.

Figure IV-4 : Diagramme de phases nickel-bismuth [54].

La gamme d'essais qui ont été effectués en milieu plomb liquide (fusion à 327°C) s'étend de 350°C à 500°C, gamme représentative des conditions de service prévues dans les réacteurs hybrides. Aucun phénomène spontané de dissolution de l'acier dans le plomb ou de diffusion du plomb aux joints de grains n'est par conséquent attendu. En effet les éléments d'addition majeurs du type Cr, Mo, Nb ou V présentent un diagramme de phases avec le plomb similaires à celui du fer avec le plomb.

Cette analyse implique de se placer dans le cadre des modèles de type « fragilisation » en ce qui concerne l'étude de la FML de l'acier 91 par le plomb liquide. Les effets de cinétique de réaction n'intervenant pas dans l'analyse

précédente, la vitesse de déformation sera un paramètre à ajuster pour contrôler le temps d'exposition entre le métal liquide et l'acier ainsi que sa ductilité.

IV.3 Technique expérimentale et essais préliminaires de fragilisation

IV.3.1 Technique expérimentale

Les premiers essais ont consisté à étudier de l'acier 91 ayant subi le traitement thermique standard de CLI à l'aide d'éprouvettes cylindriques lisses. Un polissage mécanique (jusqu'au grade 4000) et électrolytique a été nécessaire avant de procéder à l'essai dans le but d'obtenir une surface parfaitement lisse. La gamme de température étudiée varie de 350 °C à 500 °C. Pour les essais de comparaison hors milieu métal liquide, la cuve d'essais est remplie de sable afin d'améliorer la conductivité thermique du milieu environnant l'éprouvette ainsi que la stabilité de la température au cours de l'essai.

La fusion du métal supposé fragilisant est opérée dans un four externe et le métal liquide est maintenu à la température d'essai désirée puis versé dans la cuve d'essai. L'enchaînement des essais l'un après l'autre sans laisser la cuve se refroidir permet ainsi d'atteindre une cadence d'essais élevée (jusque douze en huit heures).

IV.3.2 Essais préliminaires de fragilisation

Le premier essai a consisté à fixer un déplacement de la traverse mobile de 0.12 mm/min pour obtenir une vitesse de déformation de 10^{-4} /s. Les courbes conventionnelles contrainte-déformation sont obtenues en divisant la force mesurée par la section initiale de l'éprouvette supposée constante jusqu'à la fin de l'essai ($S_0 = 12.56 \text{ mm}^2$).

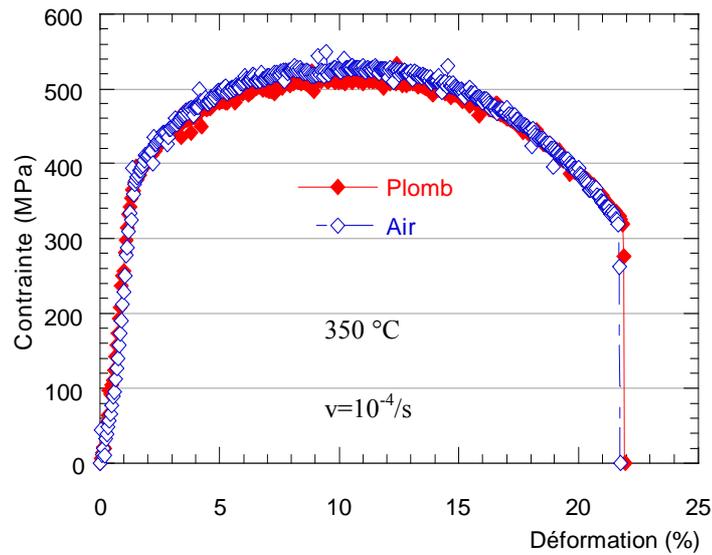


Figure IV-5 : Réponse mécanique à 350 °C de l'acier 91 standard en présence ou non de plomb liquide (vitesse de déformation de $10^{-4}/s$).

Ne disposant pas d'extensiomètre pour la mesure de déformation (l'extensiométrie pose des problèmes dans les applications à chaud), l'allongement est obtenu en divisant le déplacement de la traverse par la longueur utile initiale ($L_0=20$ mm).

Le diagramme présenté en figure IV-5 montre ainsi que la présence de plomb liquide n'a aucune répercussion sur la réponse mécanique d'une éprouvette à 350°C.

L'observation au MEB des faciès de rupture présente deux faciès identiques (figure IV-6), à cupules, révélateurs d'une rupture ductile. Dans le cas d'essais au plomb, le faciès de rupture a été décontaminé du plomb solidifié le recouvrant par immersion d'une dizaine de minutes dans une solution 1/3 acide acétique, 1/3 éthanol, 1/3 eau oxygénée. L'absence d'impact du métal liquide sur la réponse mécanique conjuguée à l'observation microscopique des faciès de rupture conduit à conclure que le phénomène de FML ne se manifeste pas dans les conditions expérimentales choisies.

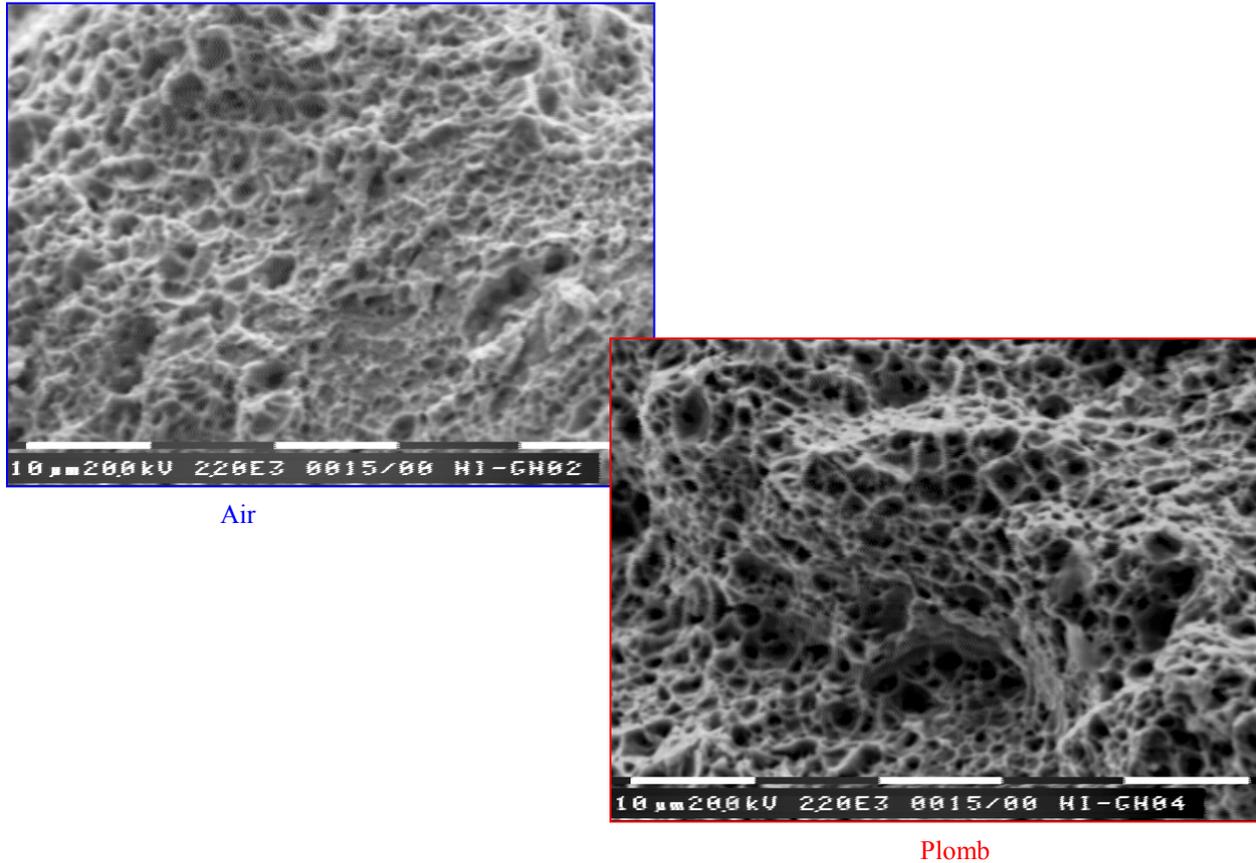


Figure IV-6 : Images MEB des faciès de rupture d'éprouvettes d'acier 91 standard testées à l'air et dans le plomb liquide à 350 °C.

IV.4 Stratégie adoptée pour la mise en évidence de la FML sur l'acier 91

Les résultats des essais préliminaires montrent qu'il n'y a pas de fragilisation par le plomb liquide à 350 °C pour l'acier 91 ayant subi le traitement thermique de référence et sollicité à une vitesse de traction de 10^{-4} /s.

L'analyse des données bibliographiques présentée en partie 1 montre qu'une étude précise est à mener sur les facteurs du groupe II dans le but de pouvoir localiser un éventuel puits de ductilité. Le mécanisme de type fragilisation étant choisi pour appréhender la FML dans le système acier 91/plomb liquide, les facteurs du groupe II à étudier sont ceux qui vont permettre de jouer sur la réponse mécanique du matériau. Cette réponse macroscopique est en effet directement liée à la manière avec laquelle la plasticité du matériau se développe.

Le but recherché est de restreindre le développement de la plasticité sans pour autant faire perdre à l'éprouvette d'essai son caractère ductile. Une augmentation de la limite d'élasticité en traction R_e serait également propice au déclenchement de la FML. En effet, dans le cadre du modèle SJWK, la FML se produit quand la contrainte appliquée atteint une contrainte critique de propagation par clivage qui est abaissée par adsorption de métal liquide. En augmentant la limite d'élasticité en traction, les phénomènes de relaxation de contraintes par activation des sources de dislocations sont en effet retardés. Il sera ainsi possible d'atteindre des niveaux de contraintes en traction plus importants ce qui peut favoriser la mise en évidence expérimentale de la FML.

IV.4.1 Influence des paramètres du groupe IIa : température et vitesse de déformation

Les facteurs du groupe IIa regroupent tous les paramètres extrinsèques au matériau et qui peuvent influencer le comportement mécanique. Les plus courants sont la température d'essai et la vitesse de déformation.

Pour restreindre la plasticité, il est nécessaire de diminuer la température ou d'augmenter la vitesse de sollicitation. Les essais à 350 °C, température légèrement supérieure à la température de fusion du plomb, montrent que la FML ne se manifeste pas. Il sera par conséquent inutile d'étudier l'influence de la température d'essai au delà de 350°C pour tenter de mettre en évidence les conditions de fragilisation.

Le diagramme IV-7 montre la réponse mécanique de l'éprouvette si la vitesse de déformation est multipliée par 50. La plasticité n'est restreinte que de quelques pourcents (20% au lieu de 22 %) et ni la limite élastique (380 MPa) ni la contrainte maximale (500 MPa) ne sont changées.

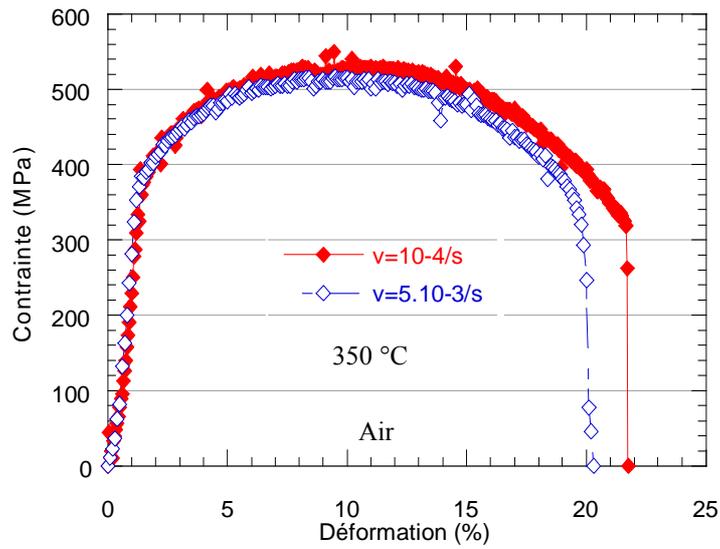


Figure IV-7 : Influence de la vitesse de déformation sur la réponse mécanique de l'acier 91 standard à 350°C.

Il n'est par conséquent pas étonnant que la FML ne se manifeste pas pour une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-3}/s$ (figure IV-8).

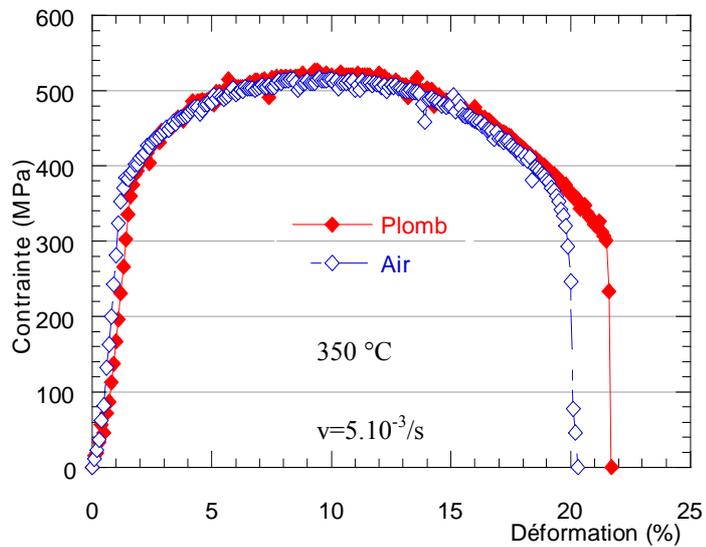


Figure IV-8 : Absence de FML pour l'acier 91 standard testé dans le plomb à 350 °C et $5 \cdot 10^{-3}/s$.

Dans cette gamme de vitesses de déformation, l'augmentation de la vitesse ne semble ainsi pas assez influente sur la réponse mécanique de l'éprouvette. De plus faibles vitesses, plus représentatives des futures conditions de service, pourraient être étudiées mais hors du cadre de la stratégie choisie. En effet de plus faibles vitesses favoriseraient le développement de la plasticité et risqueraient même, par

le biais d'une augmentation du temps de contact entre l'acier et le plomb liquide, de faire apparaître d'autres phénomènes chimiques du groupe I (dissolution, pénétration aux joints de grains) que ceux qui sont ici attendus. Des facteurs plus influents sont ainsi à chercher dans le groupe IIb.

IV.4.2 Influence des facteurs du groupe IIb : microstructure et effet d'entaille

- *Influence de la microstructure*

La microstructure initiale de l'acier 91 est martensitique. Pour augmenter éventuellement la limite élastique en traction ou restreindre la plasticité, le traitement thermique standard peut être changé en vue de modifier la taille des grains ou l'état de précipitation.

C'est l'austénitisation qui contrôle la taille des grains alors que le revenu agit principalement sur la formation des cellules de restauration et sur l'état de précipitation. Dans notre stratégie, c'est vers une diminution de la taille de grains que nous devrions nous orienter. Il est cependant bien plus facile de les faire grossir (en augmentant la température d'austénitisation) que de diminuer leur taille. L'état de précipitation est par contre plus facilement contrôlable.

La dureté correspondant à différentes températures de revenu a ainsi été mesurée. La figure IV-9 présente ainsi un pic de dureté pour un revenu de 500 °C. Ce résultat concorde avec les observations de Speich [55] sur les aciers martensitiques à 12% de chrome. Pour des températures de revenu en dessous de 500°C, l'augmentation de la dureté est attribuée à la formation de précipités (§ II.3) qui agissent comme des barrières au mouvement des dislocations et augmentent la résistance mécanique.

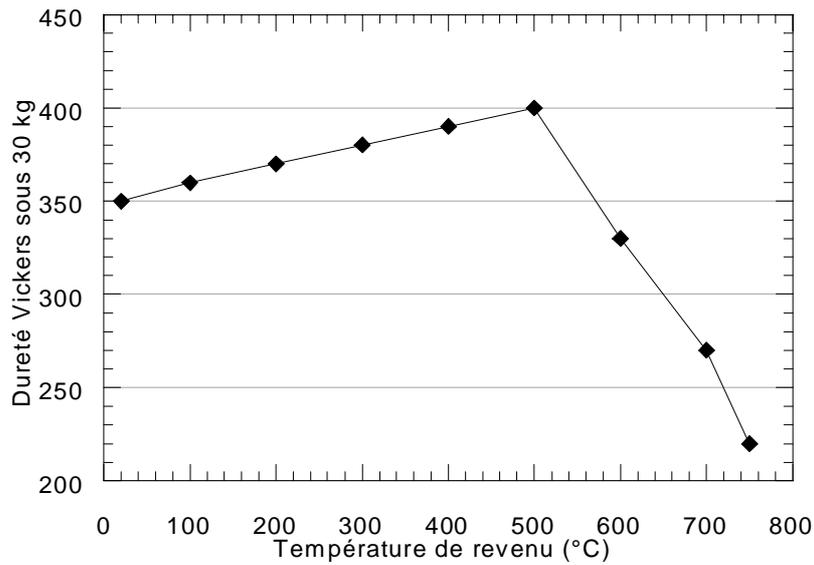


Figure IV-9 : Evolution de la dureté de l'acier 91 en fonction de la température de revenu (revenu d'une heure). L'austénitisation précédant cette phase a été réalisée à 1050°C pendant une heure.

Au delà de 500°C, ces précipités ont tendance à coalescer [83]. La diminution de leur nombre entraîne ainsi une chute de la dureté. En outre, le grossissement des précipités favorise le réarrangement des dislocations en faisant ainsi fortement chuter leur densité, ce qui accroît la diminution de la dureté pour des revenus compris entre 500°C et 750°C.

La modification de la température de revenu de 750 °C à 500 °C influence le comportement mécanique en traction monotone (figure IV-10).

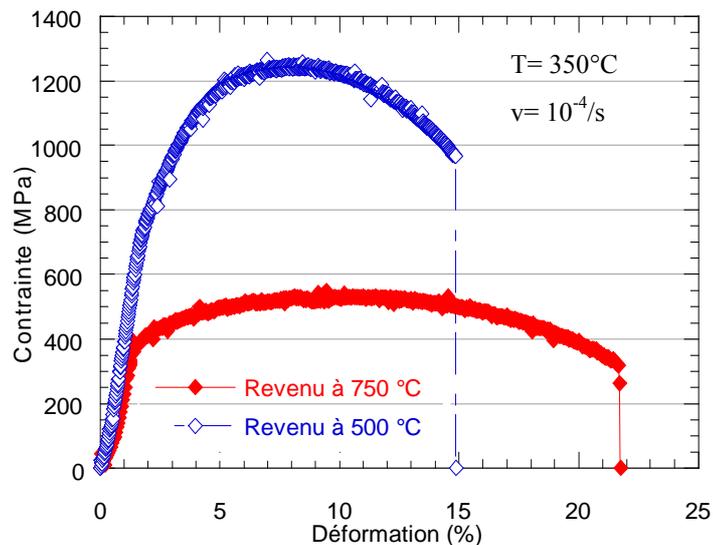


Figure IV-10 : Influence d'une température de revenu à 500 °C sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 91.

La limite d'élasticité en traction passe en effet de 380 MPa à 800 MPa et la résistance à la traction (contrainte maximale) passe de 500 MPa à 1300 MPa. Le domaine de plasticité est réduit, l'allongement à rupture étant restreint de 7 %.

Un spectre de diffraction X effectué sur un échantillon revenu à 500°C montre néanmoins qu'il n'y a eu aucun changement dans la structure cristallographique de l'acier qui reste cubique centré avec le même paramètre de maille. L'effet d'un revenu à 500°C est ainsi uniquement à attribuer à un changement microstructural où l'état de précipitation et l'arrangement des dislocations ont été modifiés.

On désigne par la suite les éprouvettes de type TT1 comme celles ayant subi le traitement thermique particulier de revenu à 500 °C.

La figure IV-11 présente l'influence du plomb liquide sur le comportement mécanique des éprouvettes TT1.

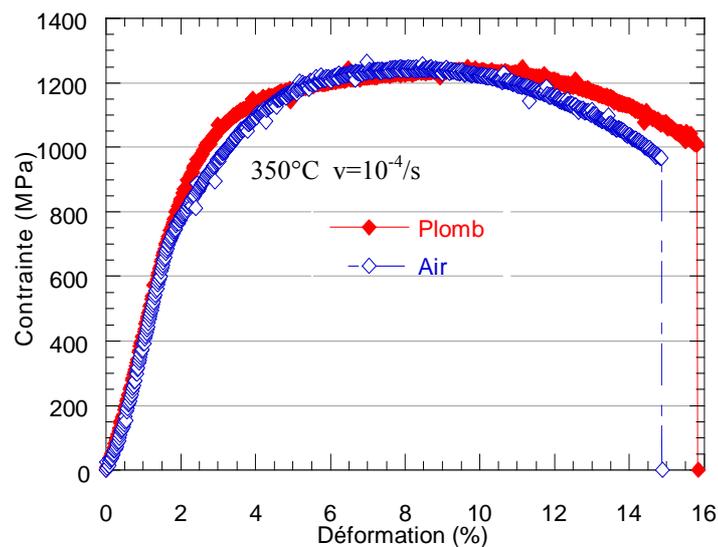


Figure IV-11 : Réponse mécanique des éprouvettes de type TT1 en présence ou non de plomb liquide à 350 °C.

De nouveau, la FML ne se manifeste pas ce qui est confirmé par les observations MEB montrant le même type de faciès à caractère ductile (figure IV-12) pour une éprouvette testée dans et hors plomb. Il est à noter par contre une différence entre les faciès des éprouvettes TT1 et celles revenues à 750 °C (figure IV-6). Dans le cas d'un revenu à 500 °C, les cupules sont plus étendues et moins profondes. Le

manque de profondeur des cupules pourrait être expliqué une moins grande facilité à la déformation plastique.

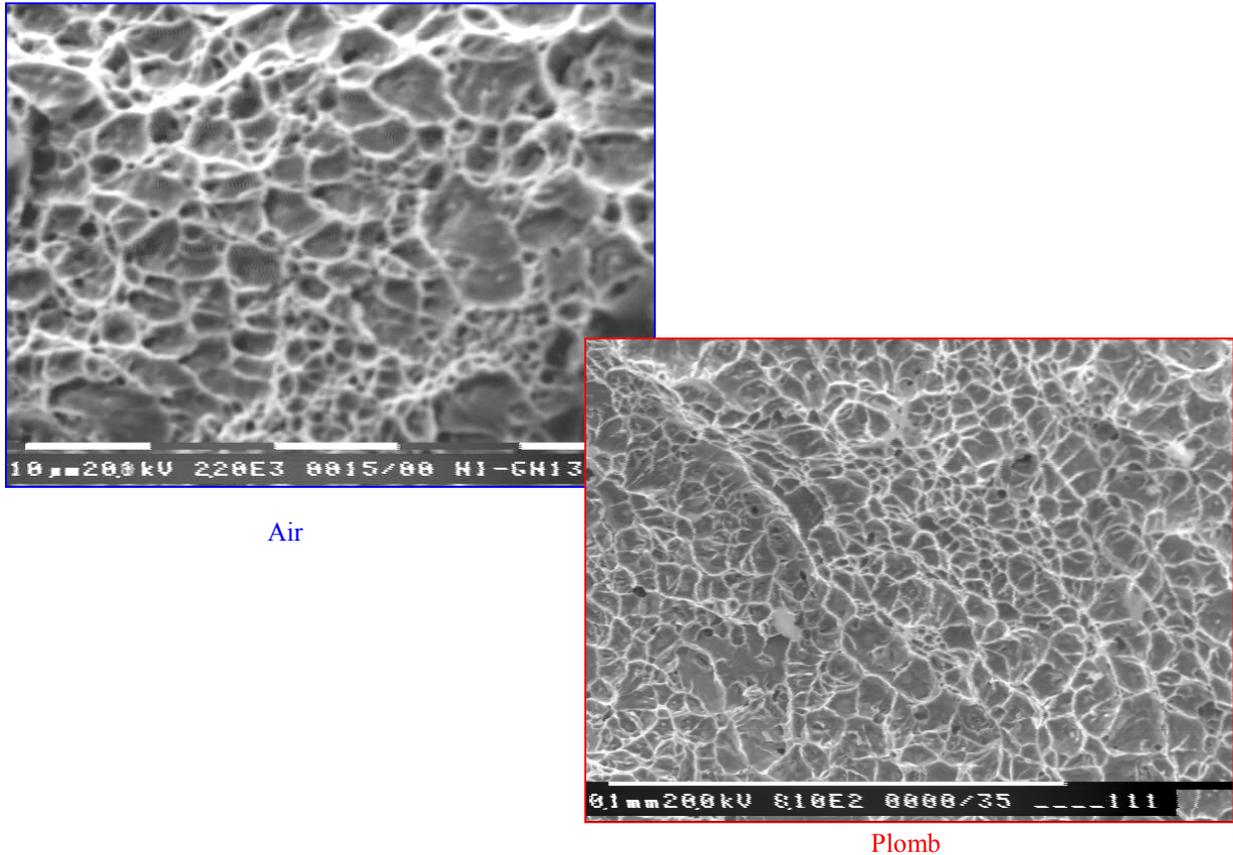


Figure IV-12 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes TT1 testées à l'air et dans le plomb liquide à 350°C.

▪ *Effet d'entaille – Etat de triaxialité de contraintes*

Une autre situation pour laquelle on constate une augmentation de la force appliquée pour déformer une éprouvette est observée lorsque l'éprouvette est entaillée. La limite d'élasticité en traction est aussi augmentée dans ce cas. Les calculs de Bridgman [26] montrent que la charge limite est très supérieure à ce qu'elle serait à section utile égale en l'absence d'entaille. En effet, considérant un cylindre de matière dans la section entaillée, s'il était isolé, il s'allongerait selon son axe et se contracterait selon son diamètre de façon à conserver son

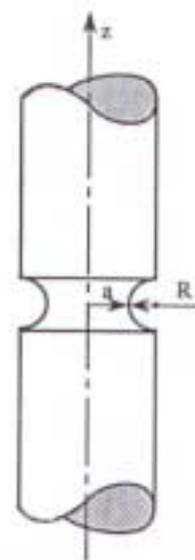


Figure IV-13 : Eprouvette de traction entaillée.

volume constant. Inclus dans l'entaille, entre les deux parties non entaillées qui demeurent dans le domaine élastique et ne se déforment pratiquement pas, il ne peut se déformer sans faire apparaître des contraintes radiales de tension. C'est un phénomène couramment dénommé « triaxialité de contraintes ».

En considérant un tenseur de contraintes Σ de composantes σ_{ij} , de valeurs principales σ_i , le critère de limite d'élasticité de Tresca ou du cisaillement maximal implique que $Sup_i \sigma_i - Inf_j \sigma_j = 2\tau_c$ où τ_c est la limite d'élasticité en cisaillement. $Sup_i \sigma_i$ s'apparente évidemment à la contrainte axiale lors d'un essai de traction et l'effet de triaxialité de contraintes implique une augmentation de $Inf_j \sigma_j$. Pour respecter le critère de Tresca, la rentrée dans le domaine plastique s'accompagne ainsi d'une augmentation de $Sup \sigma_i$. Ce raisonnement est directement applicable à la limite d'élasticité en traction, i.e. pour $Sup \sigma_i = R_e$

En considérant une entaille de rayon de courbure R et une section modifiée de rayon a (figure IV-13), Bridgman montre que, en coordonnées cylindriques, pour r compris entre 0 et a :

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= \bar{\sigma} \ln\left(1 + \frac{a^2 - r^2}{2aR}\right) \\ \sigma_{zz} &= \bar{\sigma} \left[1 + \ln\left(1 + \frac{a^2 - r^2}{2aR}\right) \right] \end{aligned}$$

où

$\bar{\sigma}$ est la contrainte qui serait produite sur une éprouvette lisse ayant une section de rayon a ,

σ_{rr} et $\sigma_{\theta\theta}$ sont les contraintes radiales générées par l'effet de triaxialité et σ_{zz} la contrainte axiale.

Une expression de cette contrainte axiale moyenne, qui est celle mesurée lors de l'essai de traction en découle :

$$\bar{\sigma}_{zz} = \bar{\sigma} \left(1 + \frac{2R}{a} \right) \ln\left(1 + \frac{a}{2R} \right)$$

Pour une entaille de 200 μm de rayon de courbure et de 500 μm de profondeur, la limite d'élasticité en traction serait ainsi multipliée par 1.97.

Des éprouvettes de l'acier standard ont ainsi été entaillées en utilisant ces derniers paramètres afin de doubler la limite d'élasticité en traction (figure IV-14).

Remarque : Plusieurs techniques sont possibles pour entailler une éprouvette. Les deux principales sont l'électro-érosion et l'usinage au tour à l'aide d'un outil

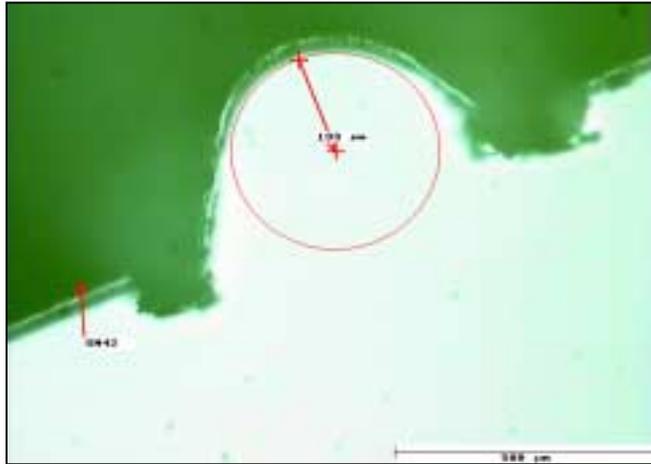


Figure IV-14 : Entaille pratiquée au tour sur une éprouvette de traction.

pointu. Ces deux méthodes introduisent en surface du matériau des défauts qui peuvent constituer des sites de concentration de contraintes. Une réflexion est alors à faire sur les facteurs du groupe III. Le

choix de la méthode s'est orienté vers l'usinage,

supposé écrouir fortement le matériau sur une certaine profondeur à partir de la surface de l'éprouvette. Cette couche écrouie devant être bien plus fragile que le cœur du matériau, il est fort probable qu'elle se fissure au cours de l'essai de traction, permettant ainsi une concentration locale de la contrainte afin d'éventuellement atteindre la contrainte théorique de clivage abaissée par l'adsorption de métal liquide. L'électro-érosion induit également une microfissuration en surface lors de l'élaboration de l'entaille. Il y a néanmoins un risque que le métal liquide ne puisse pas s'adsorber sur l'acier du fait par exemple du dépôt d'une couche d'oxyde au fond de ces microfissures. L'avantage de l'usinage, technique plus rapide et plus accessible, est que la microfissuration de la surface de l'éprouvette peut se produire *in situ* au cours de l'essai dans le métal liquide, créant ainsi des surface fraîches dépourvues d'oxyde et où le métal liquide est susceptible de s'adsorber.

La figure IV-15 montre la répercussion de ce type d'entaille sur le comportement mécanique de l'acier soumis au traitement thermique standard. La représentation contrainte-déformation a peu de sens pour une éprouvette entaillée. La contrainte appliquée n'est en effet plus uniaxiale et la déformation est quasi entièrement concentrée dans la section entaillée. Ainsi, une représentation (σ, ϵ) n'est plus tout à fait adaptée. Néanmoins, dans l'optique d'une comparaison de la réponse mécanique macroscopique de ce type d'éprouvette avec les éprouvettes lisses,

cette représentation est conservée. La contrainte est calculée en divisant la force appliquée par la section entaillée.

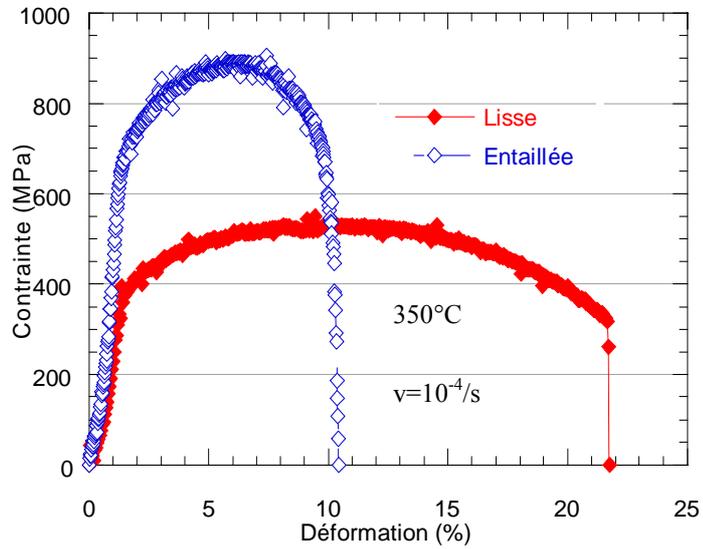


Figure IV-15 : Influence de l'effet d'entaille sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 91 ayant subi le traitement thermique standard. Essai réalisé à 350 °C.

La limite d'élasticité en traction passe effectivement de 380 MPa à 700 MPa comme suggéré par le calcul de Bridgman. Le domaine de plasticité est considérablement réduit puisque l'allongement à rupture perd plus de 50 % de sa valeur.

La figure IV-16 présente l'influence du plomb liquide sur ces nouvelles éprouvettes de type E (entaillée). La FML ne se manifeste pas. Les faciès de rupture sont ductiles (figure IV-17).

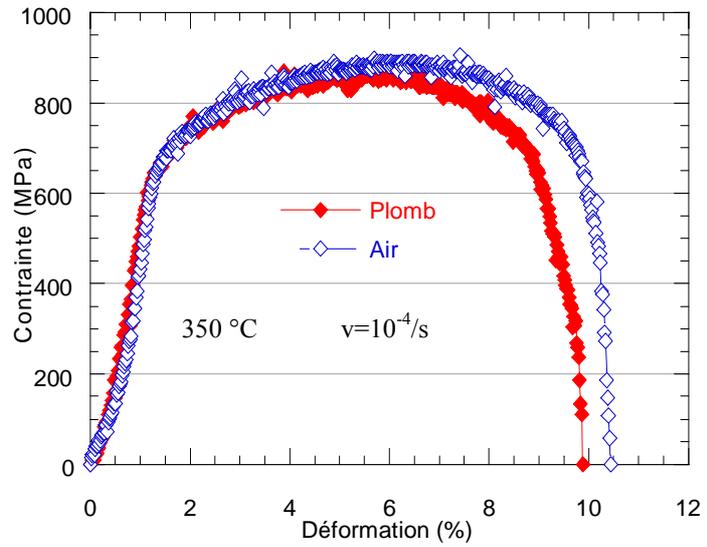
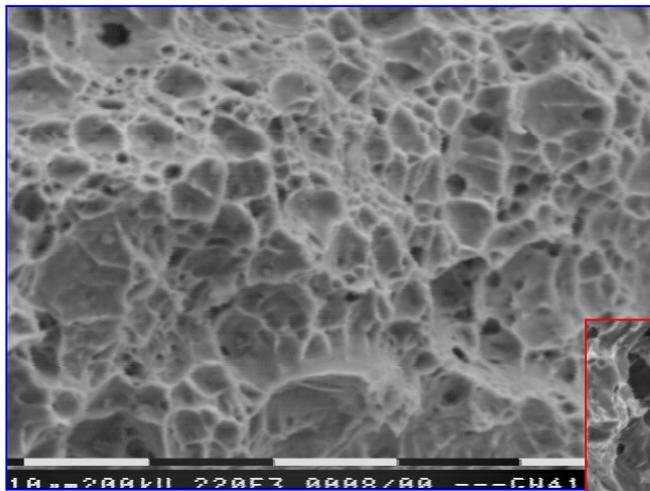
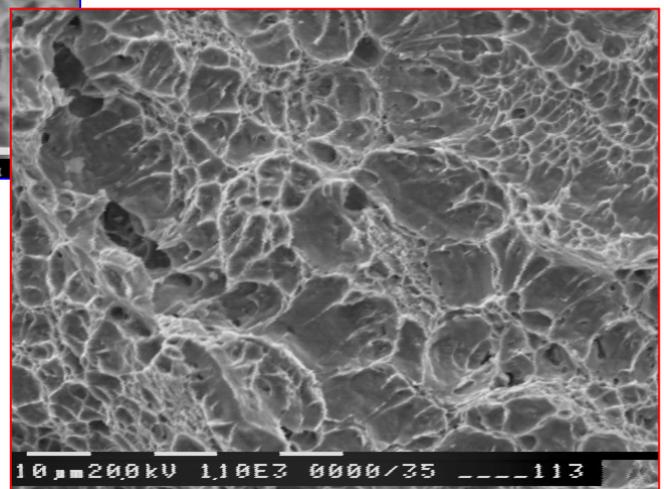


Figure IV-16 : Influence du plomb liquide sur les caractéristiques mécaniques des éprouvettes de type E de l'acier 91 ayant subi un traitement thermique standard.



Air



Plomb

Figure IV-17 : Faciès de rupture d'éprouvettes de type E testées à l'air et en plomb liquide à 350 °C.

La figure IV-18 montre qu'une couche d'une dizaine de microns d'épaisseur en surface de l'éprouvette entaillée a un aspect et un comportement mécanique différents de ceux du cœur. La fissuration de cette couche et son aspect écaillé sont très probablement révélateurs d'une fragilité intrinsèque. Notons que cette couche présente exactement le même aspect de fissuration pour un essai dans l'air ou dans le plomb. Il est donc exclu que sa fissuration provienne d'un quelconque effet du métal liquide seul.

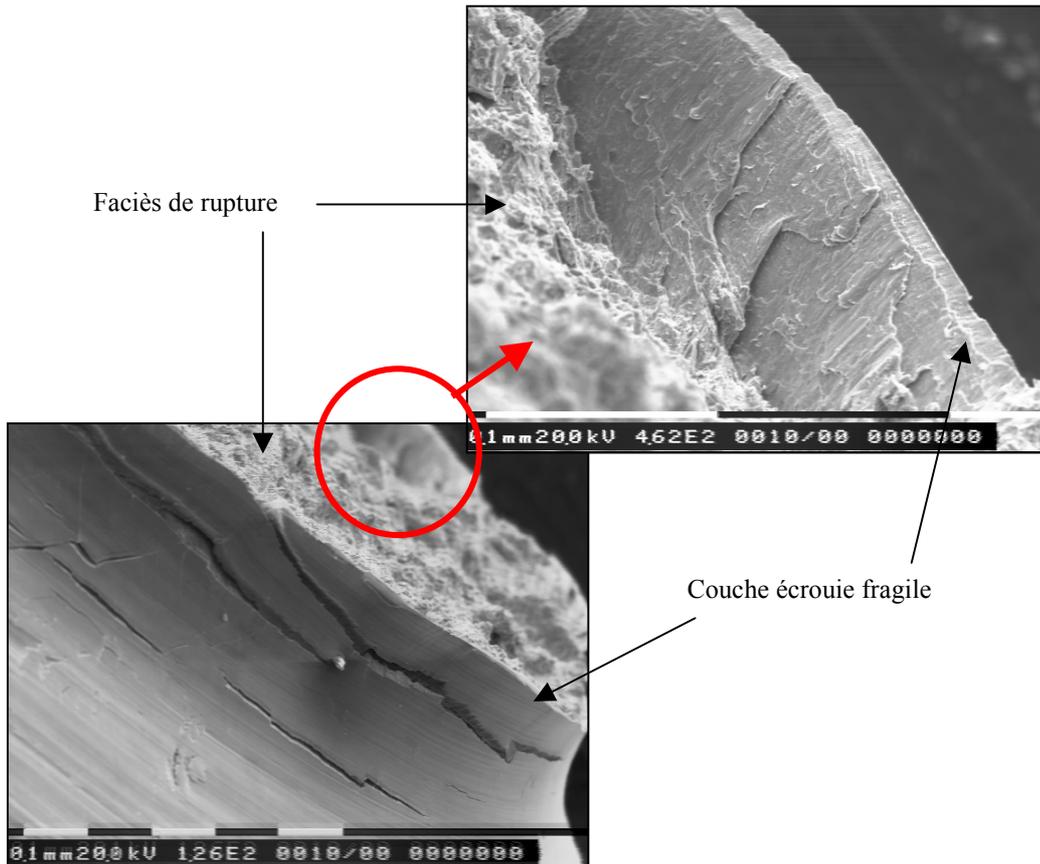


Figure IV-18 : Mise en évidence de la fragilité de la couche écrouie induite par l'usinage de l'entaille.

Les analyses chimiques (EDX au MEB) ou de diffraction (RX) révèlent que la nature chimique et cristallographique de cette couche sont identiques à celles du cœur du matériau.

Conformément aux réflexions faites sur l'usinage de l'entaille, cette couche ne peut donc être qu'une couche écrouie liée à la pénétration de l'outil pointu. Ce

point peut être confirmé (figure IV-19) par une observation de la surface d'une éprouvette non entaillée et rompue dans les mêmes conditions que les éprouvettes entaillées.

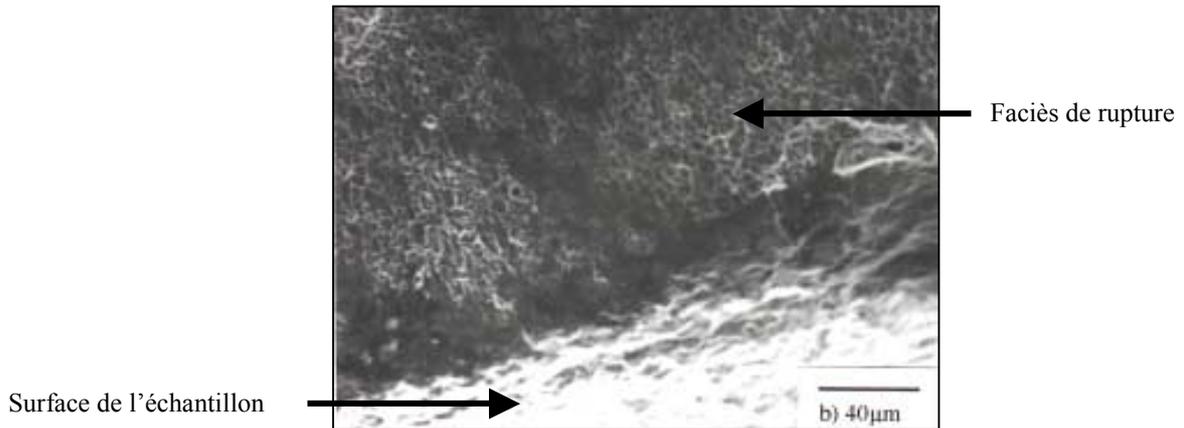


Figure IV-19 : Absence de couche écrouie à la surface d'une éprouvette non entaillée.

Il apparaît clairement que la surface de l'éprouvette non entaillée ne présente aucun signe de fragilité ni aucune différence de comportement mécanique par rapport au cœur du matériau. L'éprouvette choisie pour cette mise en évidence est de type TT1.

L'avantage primordial de cette fissuration *in situ* dans le métal liquide est qu'elle permet d'assurer un contact entre le métal liquide et l'acier, notamment avant la reformation du film d'oxyde naturel de chrome sur l'acier.

Il est important de noter en dernier lieu que la rupture globale de l'éprouvette reste ductile malgré la présence de cette couche écrouie fragile qui ne peut donc être tenue pour responsable d'une fragilité provoquée par fissuration d'un film en surface générateur de concentrations de contraintes.

IV.4.3 Combinaison d'un effet microstructural et de l'effet d'entaille [69-70]

Afin d'augmenter encore plus la limite d'élasticité en traction, il est possible de combiner les deux facteurs du groupe IIb précédemment évoqués à savoir un effet microstructural de durcissement et l'effet d'entaille.

Ainsi, des éprouvettes de type TT1 ont été entaillées en utilisant les mêmes paramètres que pour les éprouvettes au traitement thermique standard. La figure IV-20 montre la réponse mécanique pour de telles éprouvettes.

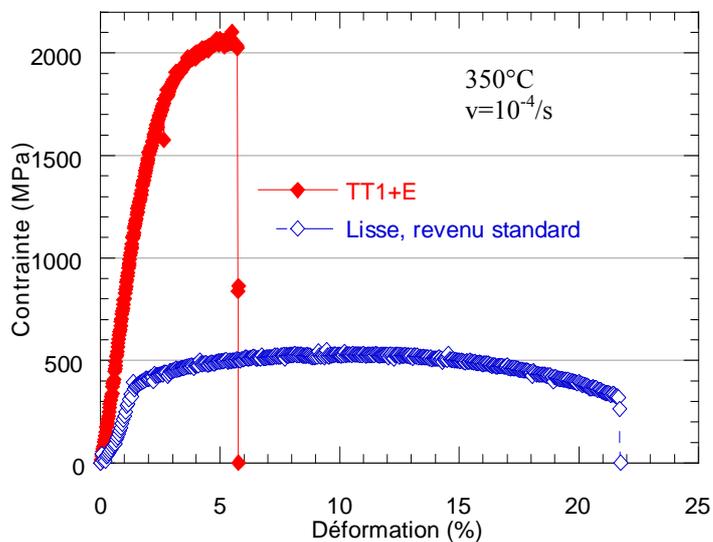


Figure IV-20 : Influence de la combinaison d'un revenu à 500 °C et d'une entaille sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 91 testé à l'air et à 350°C.

L'augmentation de la limite d'élasticité en traction est considérable puisqu'elle atteint près de 1800 MPa. Le domaine de plasticité est également fortement réduit, avec un allongement à rupture de l'ordre de 6 %.

Malgré ces très sévères conditions, les éprouvettes de type TT1+E testées à l'air à 350°C restent ductiles comme le montre la figure IV-21.

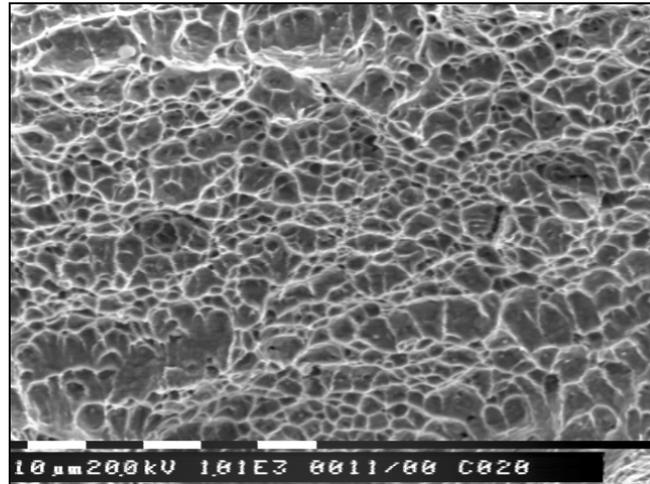


Figure IV-21 : Faciès de rupture des éprouvettes de type TT1+E testées dans l'air à 350 °C.

La couche écrouie présente également les mêmes signes de fragilité que pour les éprouvettes au traitement thermique standard de type E (figure IV-22).

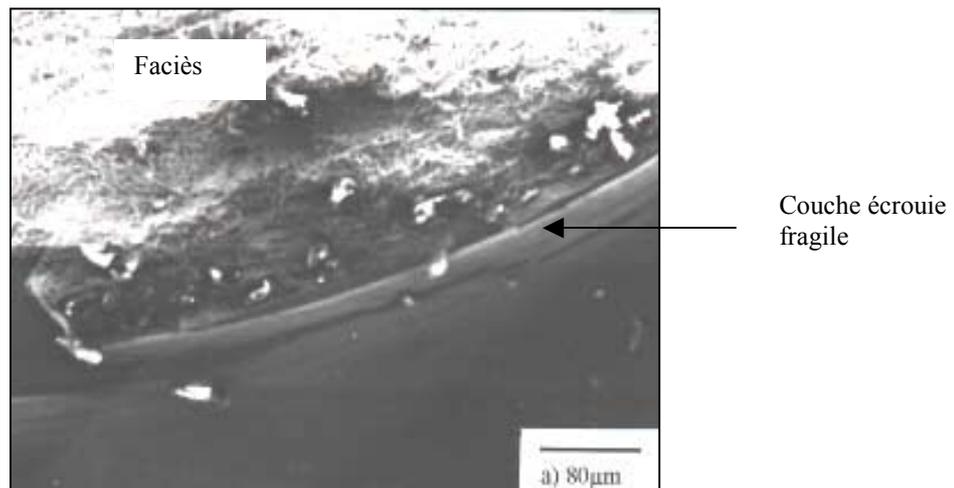


Figure IV-22 : Couche écrouie fragile sur les éprouvettes de type TT1+E testées à l'air et à 350°C.

La réponse mécanique des éprouvettes de type TT1+E en milieu plomb liquide est tout à fait intéressante (figure IV-23). En présence du métal liquide, ces éprouvettes présentent un allongement et une contrainte à rupture réduits de plus de 50 % par rapport à celles testées à l'air et semblent avoir perdu toute plasticité. C'est ce que confirme le faciès de rupture, totalement fragile, sans aucune cupule (figure IV-24).

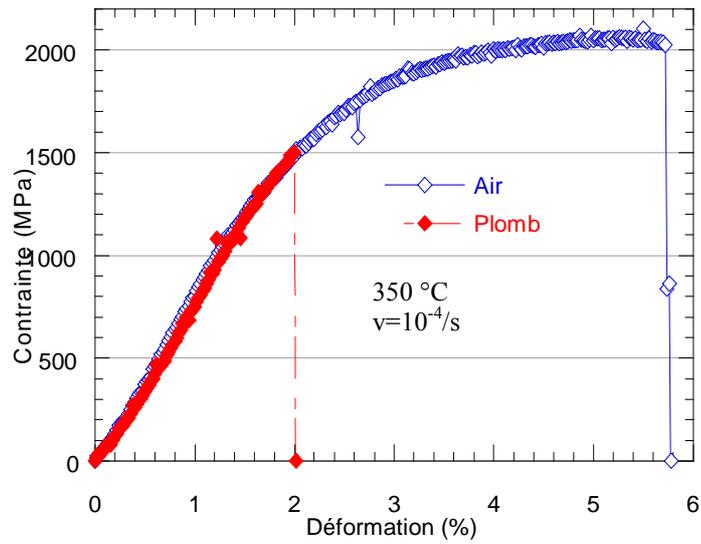


Figure IV-23 : Influence du plomb liquide sur les éprouvettes de type TT1+E et mise en évidence de la fragilisation.

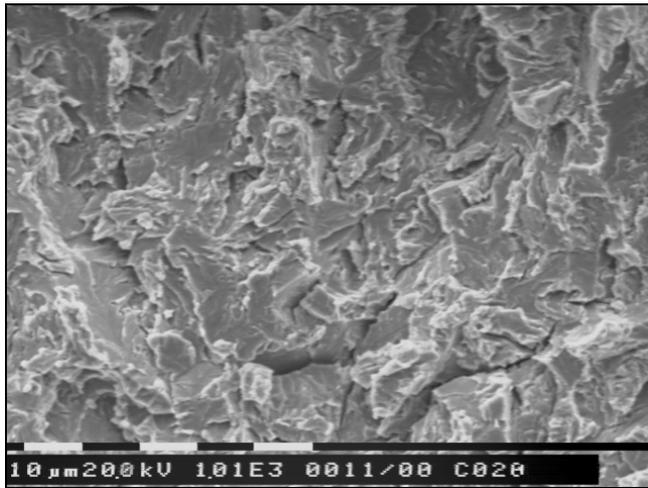


Figure IV-24 : Faciès de rupture fragile d'une éprouvette de type TT1+E testée dans le plomb liquide.

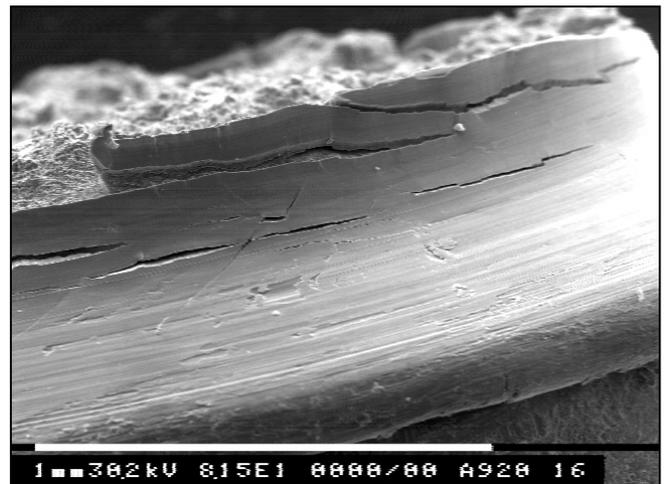


Figure IV-25 : Couche écrouie fissurée sur une éprouvette de type TT1+E testée dans le plomb liquide à 350 °C.

La fragilisation par le plomb liquide de l'acier 91 à 350 °C est ainsi clairement mise en évidence. Pour s'assurer du résultat, l'essai a été reproduit six fois avec succès. Le mode de rupture de l'éprouvette en milieu plomb liquide est radicalement différent de celui à l'air. La figure IV-25 montre que la fissuration de la couche écrouie se produit par contre de manière similaire qu'à l'air.

La figure IV-26 représente la quantité d'énergie nécessaire pour rompre une éprouvette. Cette quantité est calculée en intégrant la force sur une courbe force-déplacement entre 0 et l'allongement à rupture. Ce type de représentation est utile pour comparer les données des éprouvettes entaillées. En effet, lors de l'usinage de l'entaille, il n'est pas possible de reproduire exactement la même profondeur de pénétration. Aussi les profondeurs d'entaille varient généralement entre 500 μm et

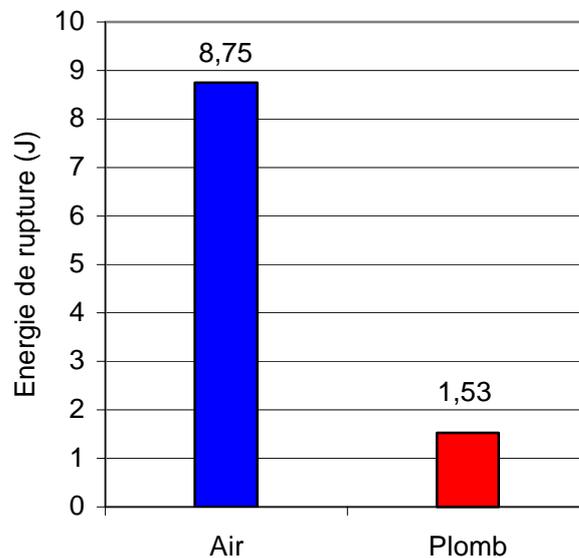


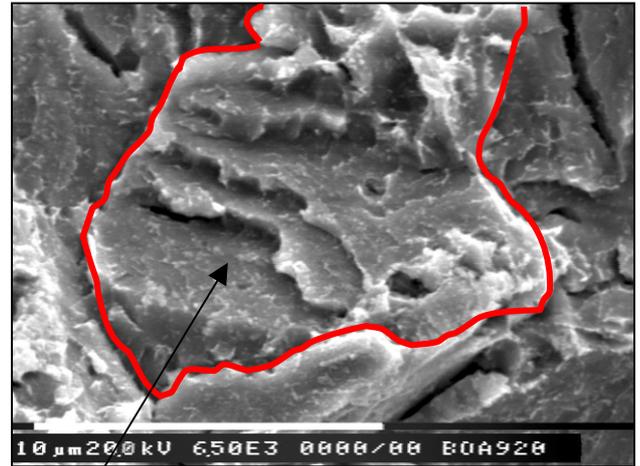
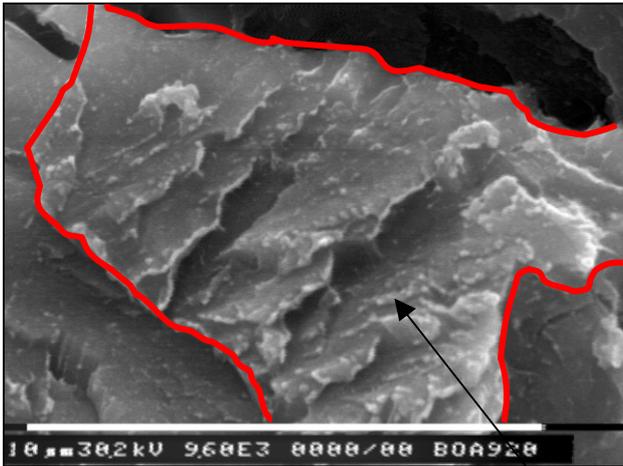
Figure IV-26 : Comparaison des énergies de rupture pour des éprouvettes de type TT1+E testées à 350°C à l'air et dans le plomb liquide (données relatives aux courbes de la figure IV-23).

600 μm . A conditions expérimentales identiques, une éprouvette ayant une entaille plus profonde présentera un niveau de contrainte plus élevé et un allongement à rupture plus court. C'est pourquoi l'intégration du produit force-déplacement permet d'atténuer ces différences de paramètres à rupture et d'apporter des comparaisons plus réalistes.

Les valeurs calculées pour les éprouvettes dont les courbes de traction sont reportées en figure IV-23 indiquent une diminution de 87 % de l'énergie de rupture pour l'essai mené dans le plomb liquide.

IV.4.4 Type de rupture fragile

Les agrandissements du faciès de rupture fragile d'une éprouvette de type TT1+E testée à 350 °C dans le plomb liquide (figure IV-27) montrent clairement que la rupture est transgranulaire. La topologie des grains clivés présente des marches tout à fait typiques du clivage d'un acier martensitique à bas taux de carbone.



Grains clivés contenant des marches correspondant à la traversée des sous-joints de paquets de lattes de martensite par le front de clivage

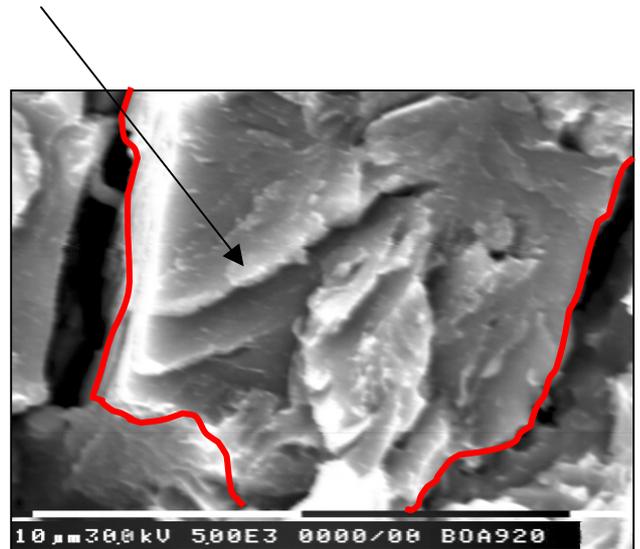
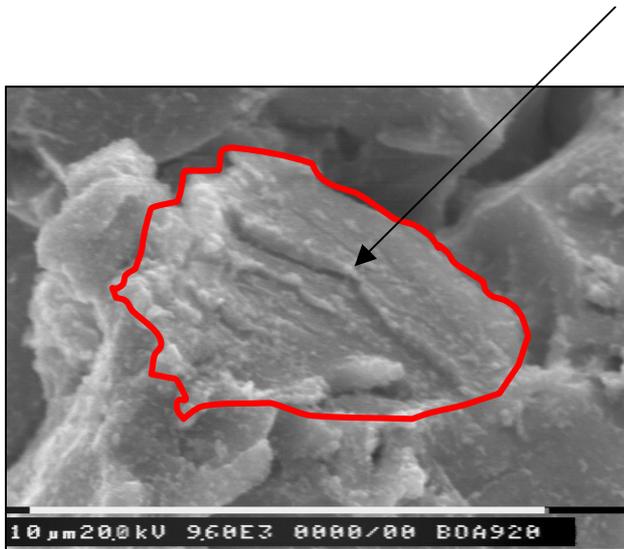


Figure IV-27 : Mise en évidence de la rupture transgranulaire provoquée par FML sur les éprouvettes de type TT1+E testées dans le plomb liquide à 350 °C.

Lee et al. [56] montrent que ces marches correspondent aux frontières délimitant les paquets de lattes de martensite. Le clivage se produit selon un plan cristallographique déterminé. Quand le front de clivage arrive au niveau d'un paquet de lattes désorientées par rapport aux paquet précédent, une marche est créée afin de rattraper l'orientation du plan de clivage dans ce nouveau paquet.

Puisque ces faciès de rupture semblent être caractéristiques du clivage des martensites à bas taux de carbone, il est intéressant de trouver une autre méthode

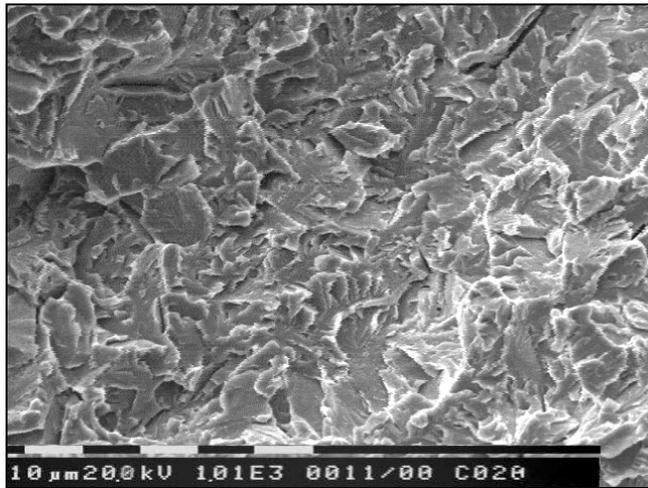


Figure IV-28 : Faciès de rupture d'une éprouvette de type TT1+E clivée dans l'azote liquide à -180°C .

pour provoquer la rupture transgranulaire sur ces éprouvettes de type TT1+E. La plus simple est de les tester en milieu azote liquide, à -180°C . La figure IV-28 présente le faciès de rupture obtenu. Ce faciès est identique à celui obtenu pour un essai dans le plomb liquide à 350°C (fig. IV-24).

IV.4.5 Synthèse

Le phénomène de FML sur l'acier 91 a été mis en évidence à 350°C en présence de plomb liquide. Les analyses sur les facteurs du groupe I ont orienté l'étude dans le cadre d'un modèle de type fragilisation. Les hypothèses et les résultats liés à ce type de modèle montrent qu'il faut conditionner le substrat par les facteurs du groupe II afin d'augmenter la limite d'élasticité en traction et de restreindre la déformation plastique. Ces conditions ont été obtenues par la combinaison d'une microstructure particulière et d'un effet de triaxialité de contraintes. Un facteur du groupe III a également été considéré dans la manière par laquelle cette triaxialité de contraintes a été introduite.

Les résultats obtenus montrent que la FML sur l'acier 91 induit une rupture transgranulaire brutale. Ce type de rupture est effectivement peu souvent observé en FML, la majorité des études se focalisant sur les problèmes de dégradation par les métaux liquides.

Si Reynolds et Stoner [57] ont récemment clairement mis en évidence la rupture transgranulaire d'alliages d'aluminium notamment par le mercure, c'est à notre sens la première fois que le phénomène de FML est mis en évidence d'une telle manière sur un acier. Notre approche s'est fondée sur une analyse rigoureuse des données bibliographiques et montre quels paramètres peuvent conditionner l'émergence de la FML.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude du phénomène mis en évidence sur les éprouvettes de type TT1+E. Conformément aux données bibliographiques et à la réflexion menée sur le mécanisme hypothétique impliqué dans la FML, un retour à la ductilité doit être observé en augmentant la température. D'autre part, l'effet d'autres métaux liquides a été testé. L'influence du traitement thermique a été également étudiée. D'autres températures de revenu entre 500 et 750 °C peuvent en effet être à même de réunir les conditions propices à la FML en jouant sur la limite d'élasticité en traction, toujours conformément à un modèle de type SJWK. Le but de la partie suivante est donc d'évaluer la plage de risques encourue par l'acier en prenant en considération certaines conditions de service dans les futurs réacteurs hybrides.

V CARACTERISATIONS DE LA FML SUR L'ACIER 91

Ce chapitre décrit certaines mises en évidence des diverses manifestations de la FML en faisant varier plusieurs facteurs du groupe II comme la température d'essai ou la microstructure de l'acier 91 à l'aide d'éprouvettes de type TTn+E. On entend par cette désignation des éprouvettes ayant subi un revenu entre 500 °C et 750 °C et entaillées d'une profondeur comprise entre 500 µm et 600 µm avec un rayon de courbure en fond d'entaille variant de 200 µm à 210 µm. La vitesse de déformation est conservée comme précédemment à 10⁻⁴/s. Le comportement mécanique de la couche écrouie et l'influence d'autres métaux liquides y sont également présentés.

V.1 Comportement mécanique de la couche écrouie

Des essais interrompus ont été pratiqués dans le but d'estimer le moment à partir duquel la couche écrouie se fissure. Ces essais interrompus sont particulièrement délicats à mener dans le sens où le désassemblage à chaud du montage quand l'éprouvette n'est pas rompue n'est pas du tout aisé.

La couche écrouie étant bien plus fragile que le cœur de l'éprouvette, ce n'est pas la contrainte appliquée qui constitue son critère de fissuration mais la déformation produite. Cependant il est bien plus aisé de pratiquer, dans nos conditions, un essai à force contrôlée plutôt qu'à déformation contrôlée. La figure V-1 montre l'état de la couche écrouie pour des essais interrompus à divers niveaux de contrainte. Des signes de microfissurations sont visibles à partir de 1000 MPa et ils sont importants à 1500 MPa, juste avant la rupture totale de l'éprouvette dans le plomb liquide. Il semble donc que la rupture totale de l'éprouvette, dans le plomb liquide, survient dès que la couche écrouie est suffisamment fissurée.

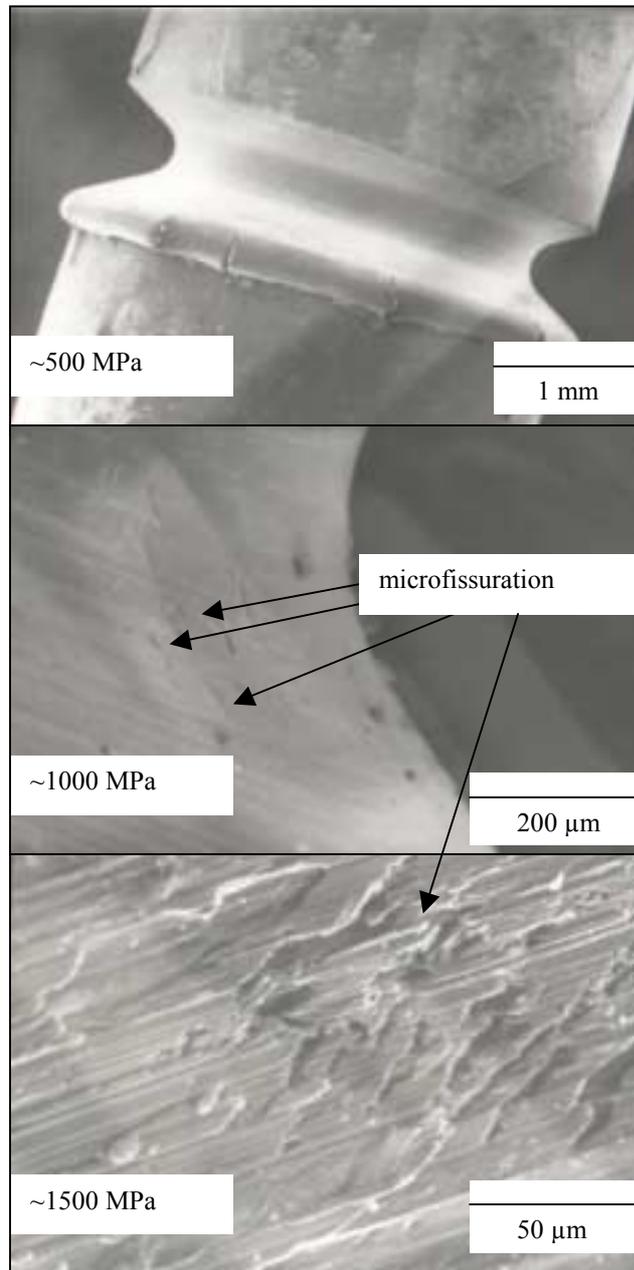


Figure V-1 : Etat de la couche écrouie à divers niveaux de contrainte sur les éprouvettes TT1+E à 350 °C dans le plomb liquide.

V.2 Influence de la température d'essai sur la FML des éprouvettes TT1+E

Conformément aux observations couramment faites sur le puits de ductilité occasionné par la FML, les éprouvettes de type TT1+E (revenu à 500 °C), fragilisées dans le plomb à 350°C, ont été testées à des températures supérieures.

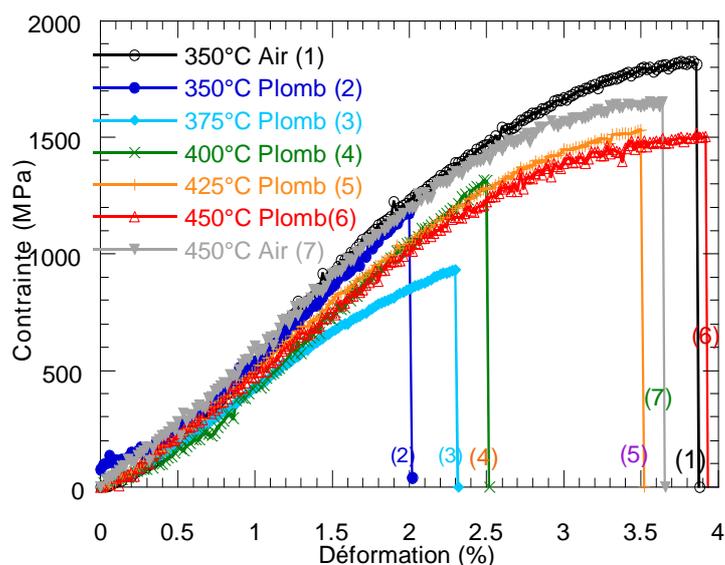


Figure V-2 : Evolution des paramètres mécaniques pour des éprouvettes TT1+E testées dans le plomb liquide à différentes températures.

La figure V-2 présente le comportement mécanique des éprouvettes TT1+E testées dans le plomb entre 350°C et 450 °C. Dans un souci de clarté, seules les courbes de comparaison à l'air, à 350 °C et 450 °C sont représentées. Le retour à la ductilité est bien net à 450 °C. L'éprouvette semble en effet se comporter à nouveau comme un matériau ductile dans le plomb liquide à cette température.

La représentation énergétique en figure V-3 permet d'atténuer les différences sur les paramètres de rupture liées aux dimensions variables des entailles et autorise ainsi une comparaison plus fiable du comportement mécanique pour les températures étudiées. La forme du puits de ductilité apparaît clairement et les pourcentages de réduction d'énergie de rupture sont significatifs.

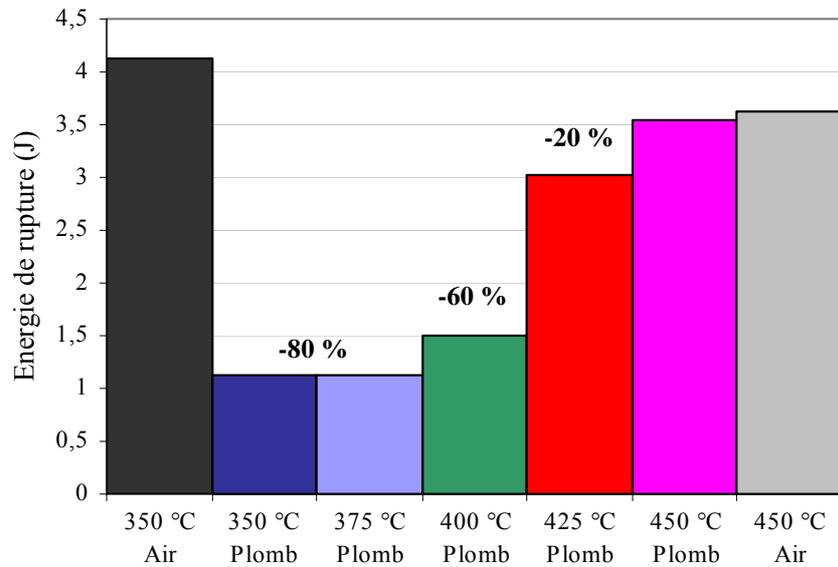


Figure V-3 : Mise en évidence du puits de ductilité occasionné par le plomb liquide sur l'énergie à rupture des éprouvettes TT1+E à différentes températures (les pourcentages de réduction sont calculés par rapport à la moyenne arithmétique simple entre les valeurs à l'air à 350°C et 450 °C).

L'observation microscopique (figure V-4) permet de voir que le retour à la ductilité se fait progressivement à partir de 425 °C où les faciès présentent un cœur ductile entourée d'une couronne fragile. A 450°C le faciès de rupture est entièrement ductile et la FML ne se manifeste plus [70].

Une interprétation du retour à la ductilité observée ici est faite au § VI.3.1.

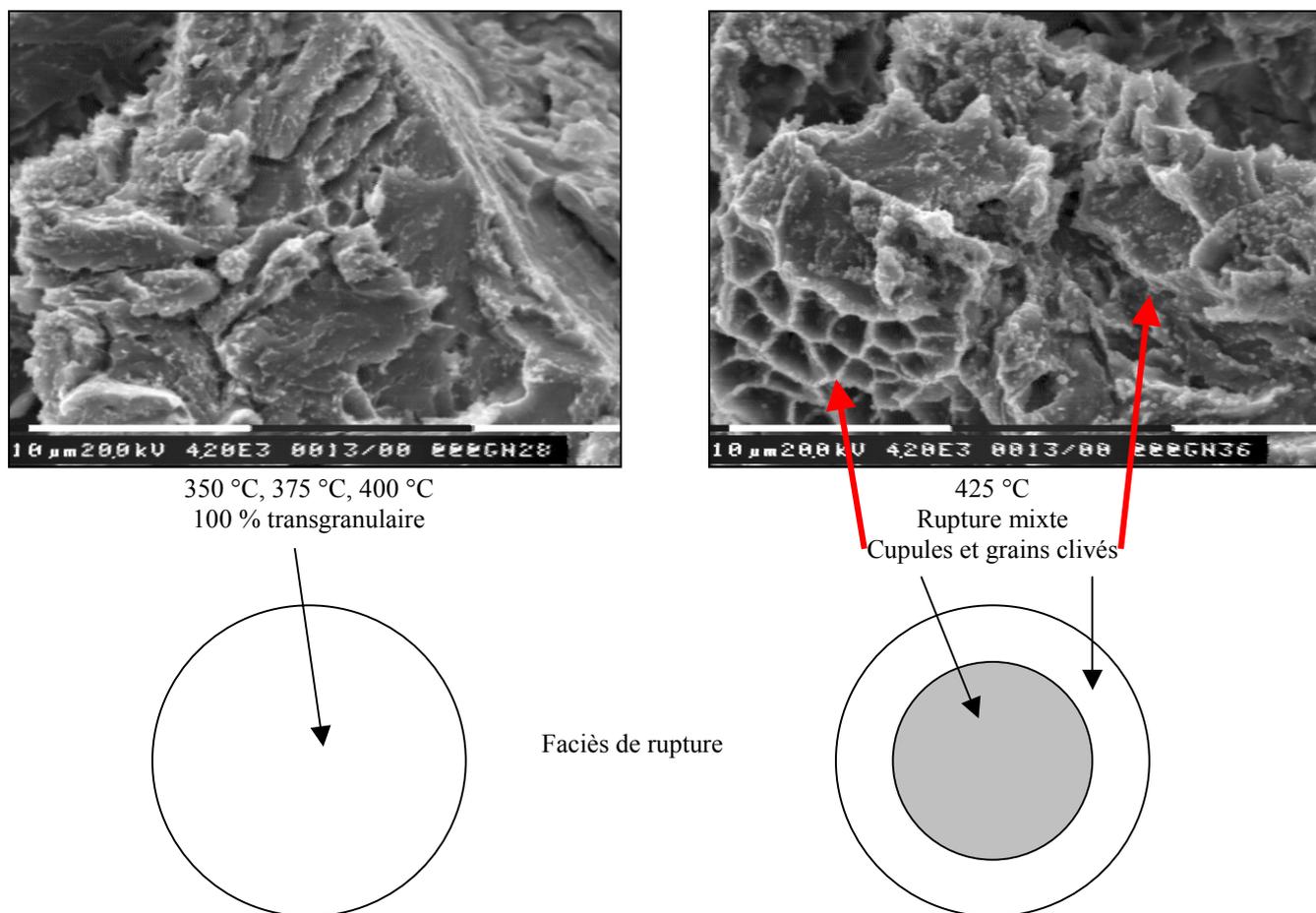


Figure V-4 : Observations MEB du retour à la ductilité sur les éprouvettes TT1+E testées dans le plomb liquide entre 350 °C et 450 °C (les faciès à 450 °C dans l'air et dans le plomb ainsi qu'à 350 °C dans l'air sont du type ductile et présentent les mêmes caractéristiques).

La couche écrouie est néanmoins fissurée même à 450°C (figure V-5).

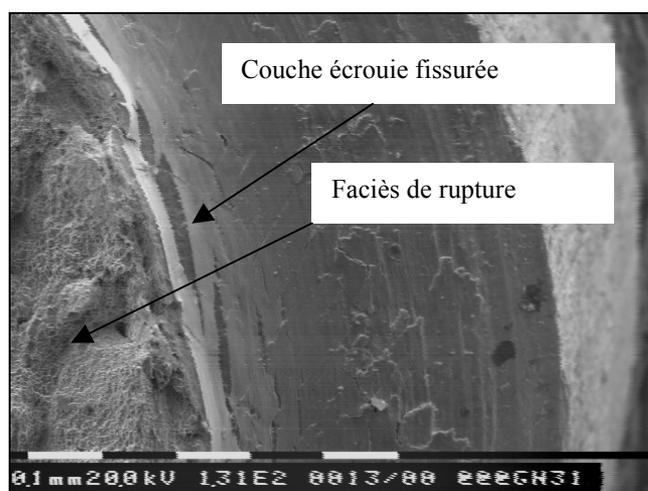


Figure V-5 : Couche écrouie fissurée sur les éprouvettes de type TT1+E testées à 450 °C dans le plomb.

V.3 FML des éprouvettes TT1+E par d'autres métaux liquides que le plomb

Les réacteurs hybrides sont prévus de fonctionner avec comme cible de spallation du plomb ou un mélange eutectique plomb-bismuth (56.3% atomique en plomb). L'avantage de l'eutectique Pb-Bi est considérable : il possède en effet les mêmes propriétés de spallation que le plomb mais fond à plus basse température (126 °C (au lieu de 327°C, figure V-6).

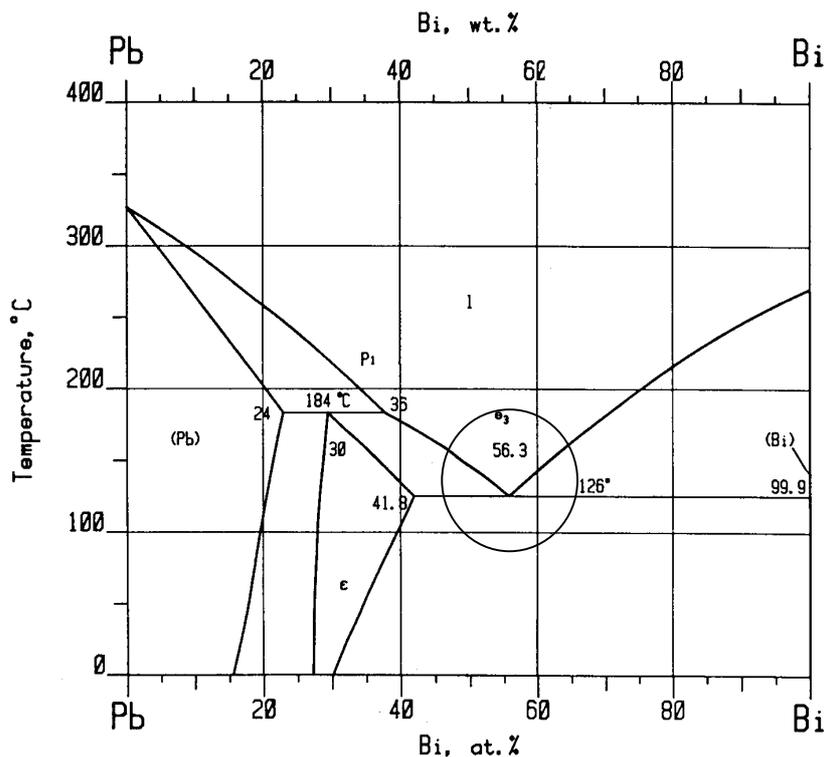


Figure V-6 : Diagramme de phases plomb-bismuth. Présence d'un eutectique à bas point de fusion [58].

Du fait de cette plus basse température de fusion, il peut être employé, en tant que liquide caloporteur, à une température moins élevée que le plomb liquide dans les futurs réacteurs.

V.3.1 Courbe de transition fragile-ductile des éprouvettes de type TT1+E

Avant de tester d'autres métaux liquides à plus bas point de fusion que le plomb, il est essentiel de savoir si les éprouvettes de type TT1+E sont ductiles à l'air et pour une température d'essai choisie (fig. V-7). La courbe de transition fragile-ductile obtenue ici (fig. V-8) n'est pas classique dans le sens où elle n'est pas obtenue à partir d'essais de résilience. Le but recherché ici est de caractériser le comportement mécanique des éprouvettes TT1+E en fonction de la température.

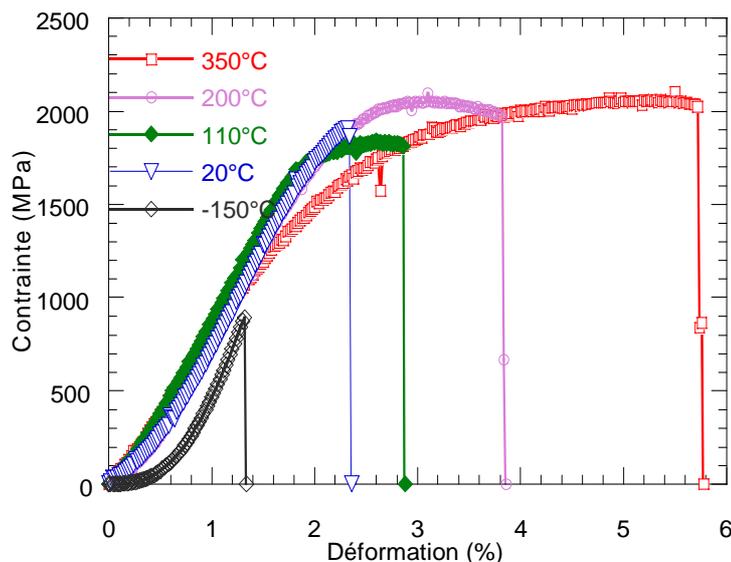


Figure V-7 : Comportement mécanique de diverses éprouvettes de type TT1+E testées à l'air entre -150°C et 350°C .

Les énergies de rupture évaluées à partir des aires des courbes force-déplacement (figure V-8) montrent qu'une transition entre la fragilité complète et la ductilité totale se situe entre 110°C et 200°C .

Cependant, seules les observations MEB (figure V-9) permettent réellement de décrire le type de rupture. Il apparaît que pour -150°C , 20°C et 110°C , la rupture est totalement fragile et transgranulaire. A 200°C , elle est mixte. L'aspect de ce type de faciès de rupture diffère cependant de celui obtenu lors de l'analyse de l'influence de la température d'essai en milieu métal liquide (§ V-2). En effet dans le cas présent, l'aspect de la rupture est uniforme sur tout le faciès et présente des grains clivés sur lesquels se dessinent des cupules.

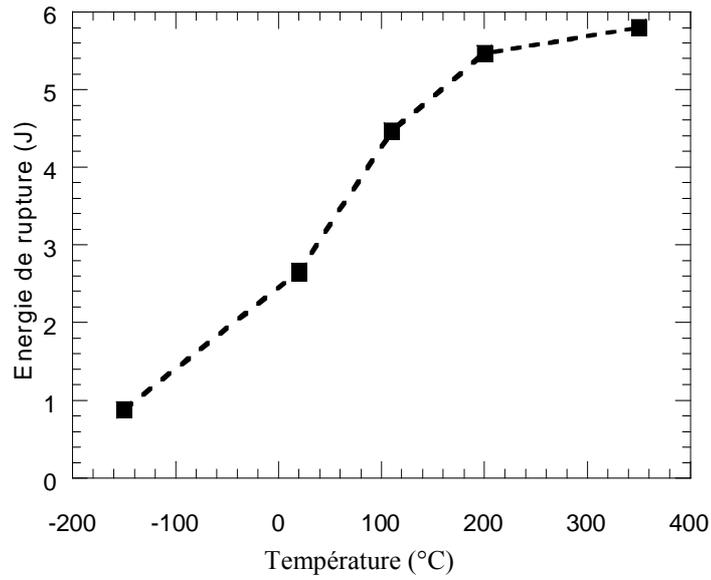


Figure V-8 : Energies de rupture de diverses éprouvettes de type TT1+E testées à l'air entre -150°C et 350°C.

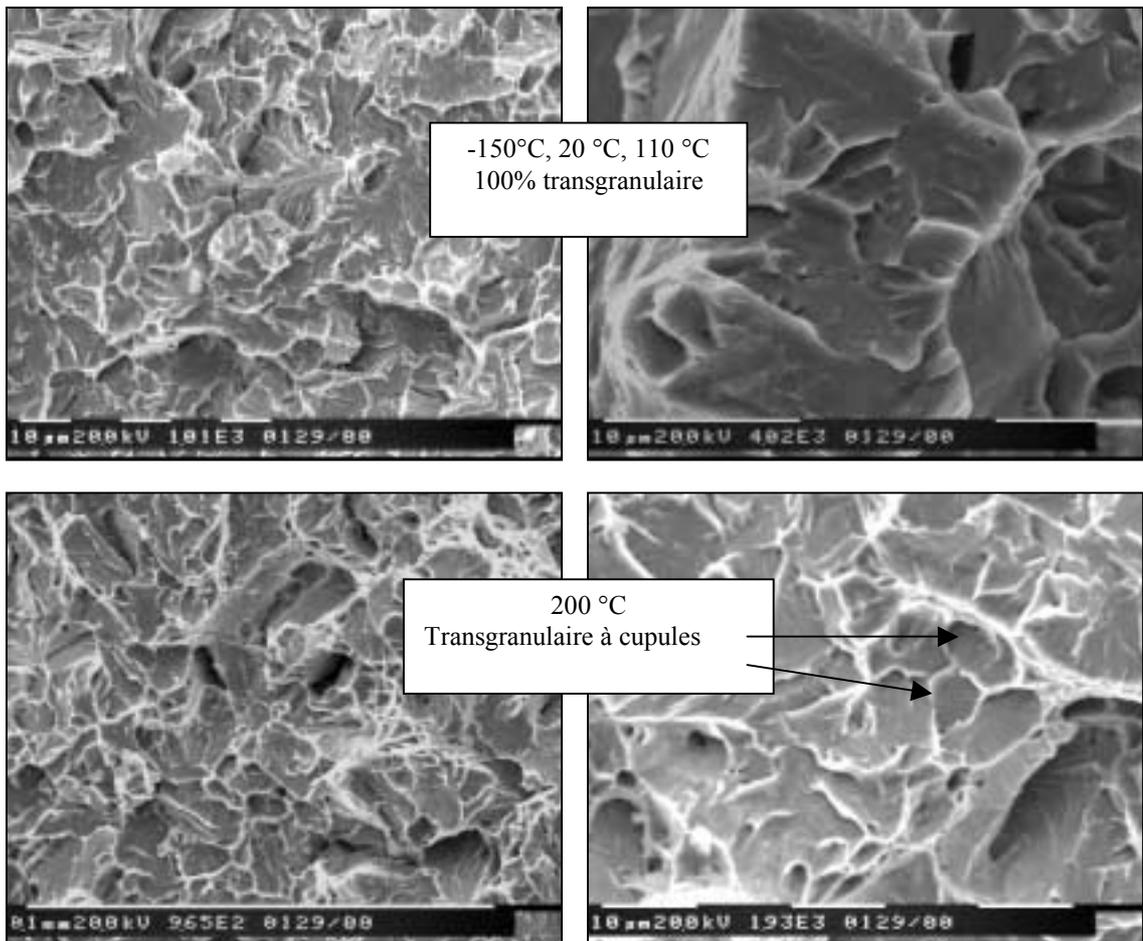


Figure V-9 : Evolution du faciès de rupture des éprouvettes de type TT1+E testées à l'air entre -150 et 200 °C.

même type entre le fer et le plomb-bismuth à 260°C. La figure V-11 montre une manifestation de la FML par l'eutectique Pb-Bi à 260 °C avec un allongement et une contrainte à rupture réduits de moitié environ par rapport aux essais effectués à l'air, ainsi qu'une énergie de rupture réduite de 74% (V-12).

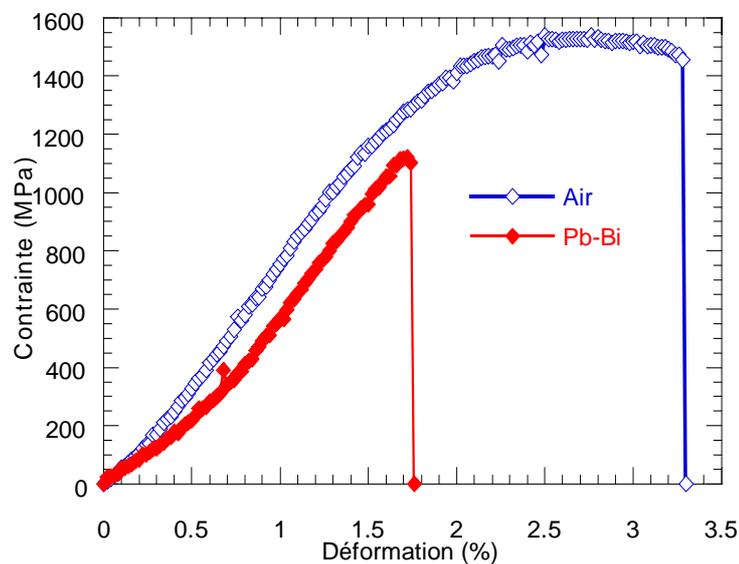


Figure V-11 : Caractéristiques mécaniques des éprouvettes de type TT1+E testées dans l'eutectique plomb-bismuth à 260 °C

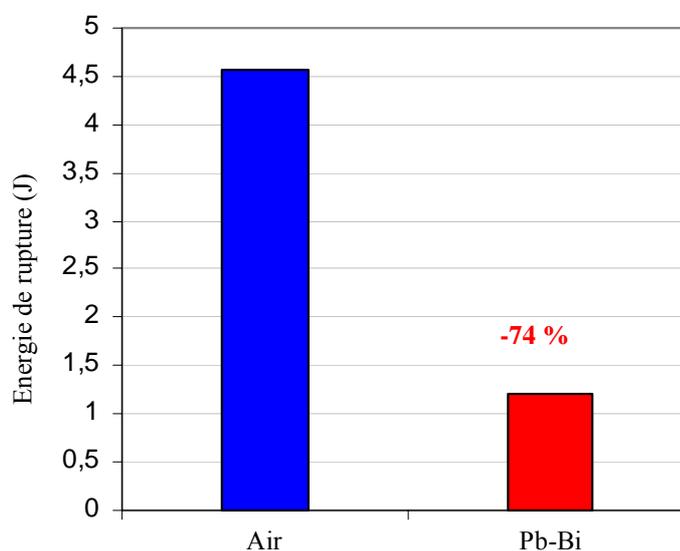


Figure V-12 : Chute de l'énergie de rupture occasionnée par Pb-Bi sur les éprouvettes de type TT1+E à 260 °C.

L'eutectique Pb-Bi fragilise donc les éprouvettes de type TT1+E à 260 °C et semble présenter les mêmes caractéristiques que la fragilisation par le plomb à 350°C. Le faciès de rupture des éprouvettes testées dans Pb-Bi est transgranulaire (figure V-13).

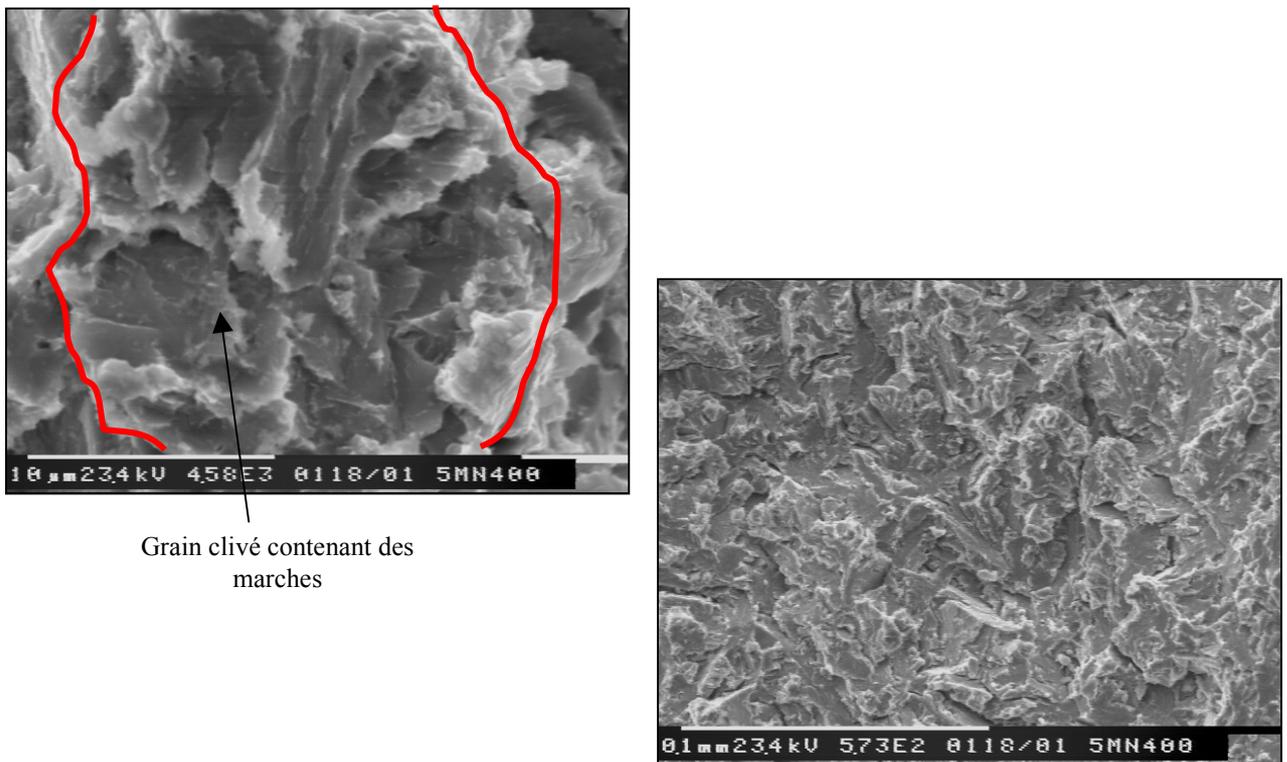


Figure V-13 : Mise en évidence de la rupture transgranulaire occasionnée par l'eutectique Pb-Bi à 260 °C sur des éprouvettes de type TT1+E.

V.3.3 Cas particulier de la FML des éprouvettes TT1+E par l'étain liquide

Des éprouvettes de type TT1+E ont été testées à 260 °C dans l'étain liquide. Ce cas est tout à fait particulier. En effet, contrairement aux expériences menées avec du plomb ou du plomb-bismuth, l'étain liquide réagit avec le fer pour donner des composés intermétalliques à 260 °C (figure V-14).

Ainsi, d'après l'analyse bibliographique faite en première partie, les conditions ne devraient pas être a priori favorables à l'émergence de la FML.

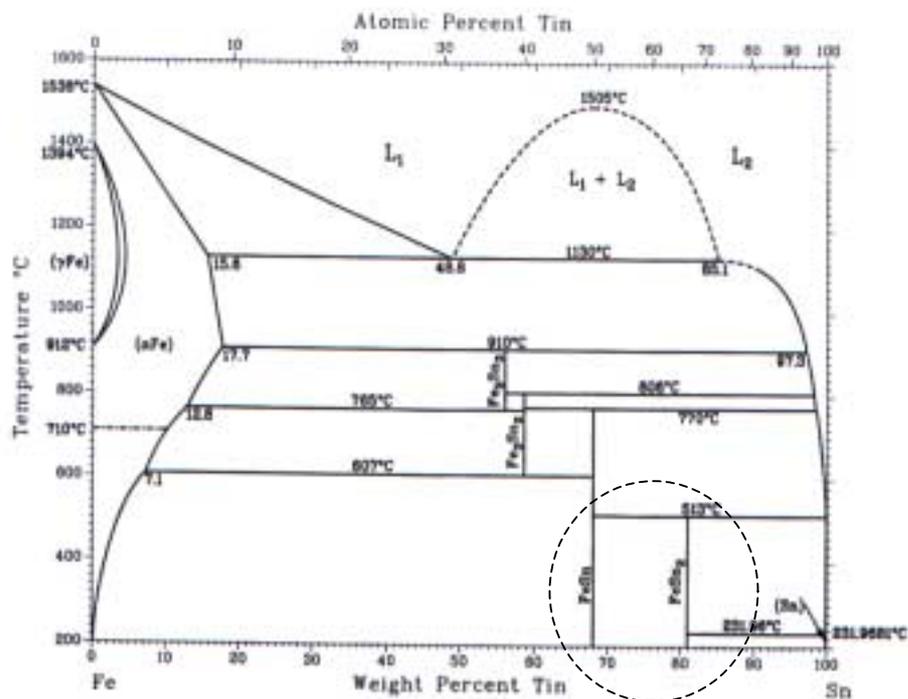


Figure V-14 : Diagramme de phases fer-étain [60].

Les figures V-15 et V-16 montrent cependant qu'il y a tout lieu de remettre en question cette hypothèse puisque le comportement mécanique en milieu étain liquide ainsi que la réduction d'énergie de rupture occasionnée sont tout à fait comparables aux données obtenues avec le plomb-bismuth à 260 °C.

L'observation du faciès de rupture s'est par contre révélée impraticable du fait de l'impossibilité de décontaminer la pellicule d'étain recouvrant le faciès.

Une coupe transverse a donc été effectuée afin d'examiner l'interface entre l'étain solidifié et le faciès de rupture (figure V-17). Les analyses chimiques EDX montrent la présence de deux intermétalliques intercalés entre le faciès de rupture et l'étain solidifié.

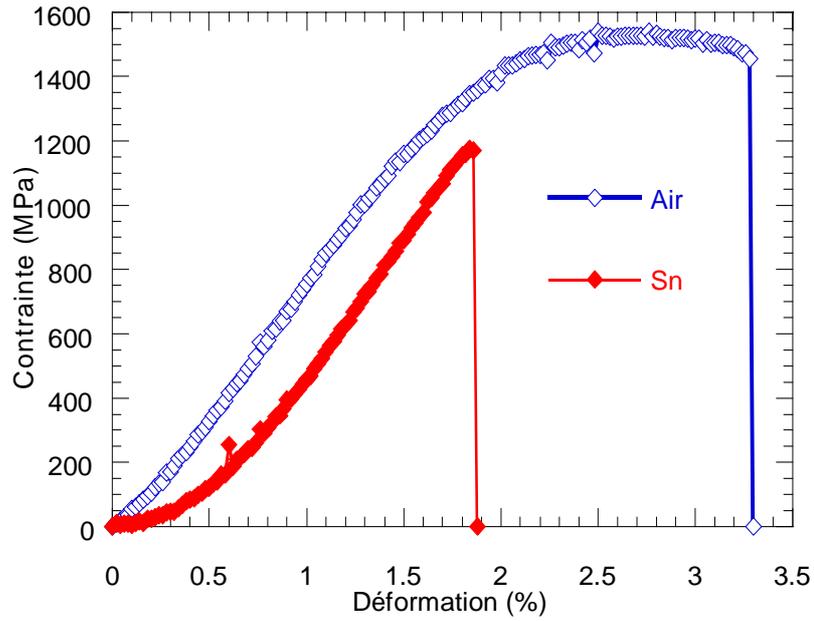


Figure V-15 : Comportement mécanique des éprouvettes de type TT1+E testées à l'air et dans l'étain à 260 °C.

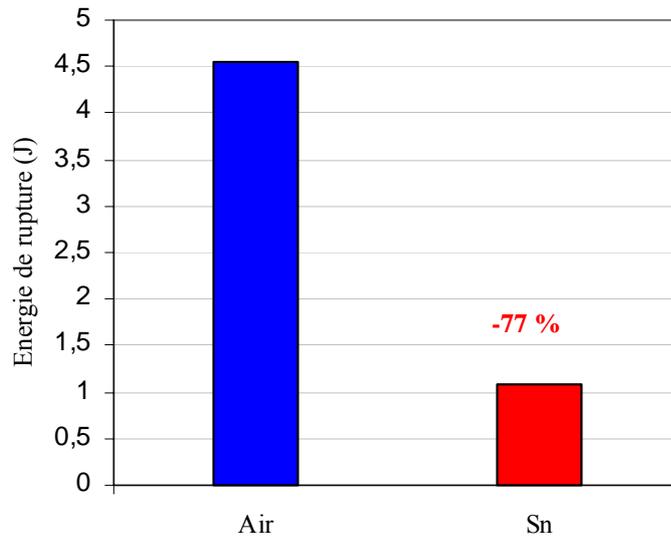


Figure V-16 : Influence de l'étain liquide sur l'énergie de rupture des éprouvettes de type TT1+E à 260 °C.

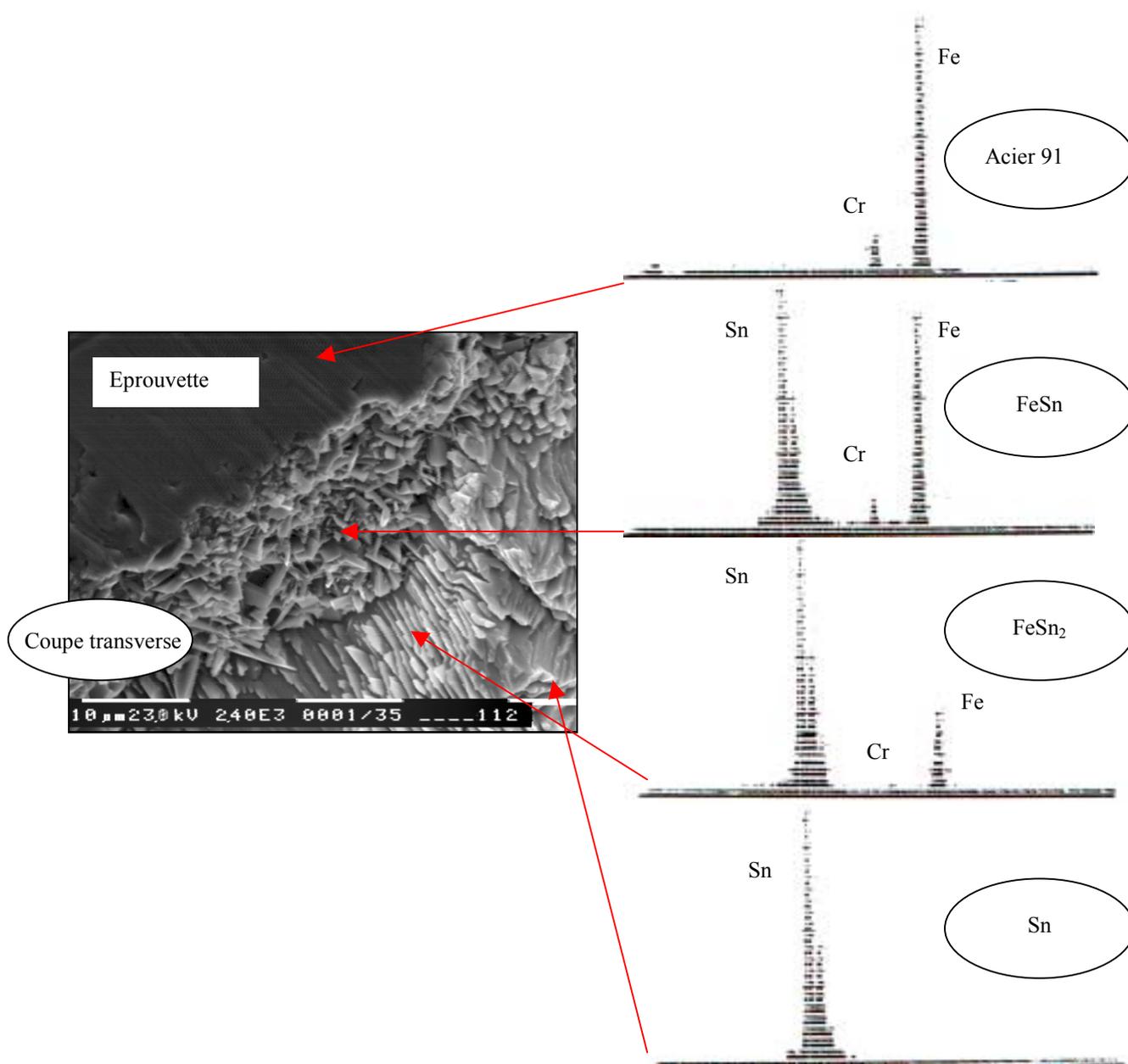


Figure V-17 : Mise en évidence de la formation d'intermétalliques due à la réaction entre le faciès de rupture (en coupe transverse ici) d'une éprouvette de type TT1+E et l'environnement. Test effectué dans l'étain liquide à 260 °C.

L'apparition de la FML dans ces conditions apporte une information tout à fait particulière : au moment où l'étain vient en contact de l'acier « frais », c'est à dire au moment où la couche écrouie se fissure, la formation d'intermétallique n'est pas la réaction la plus spontanée. C'est la réaction de fragilisation qui prime. En effet, si l'intermétallique se formait en premier, il viendrait créer une barrière au contact entre l'acier en fond de fissure de couche écrouie et l'étain, excluant ainsi toute possibilité de fragilisation par l'étain liquide. Cette idée est confirmée par l'observation faite en figure V-18 qui présente une fissure de la couche écrouie

(qui n'a pas été le site d'amorçage de la rupture globale) bouchée par des intermétalliques.

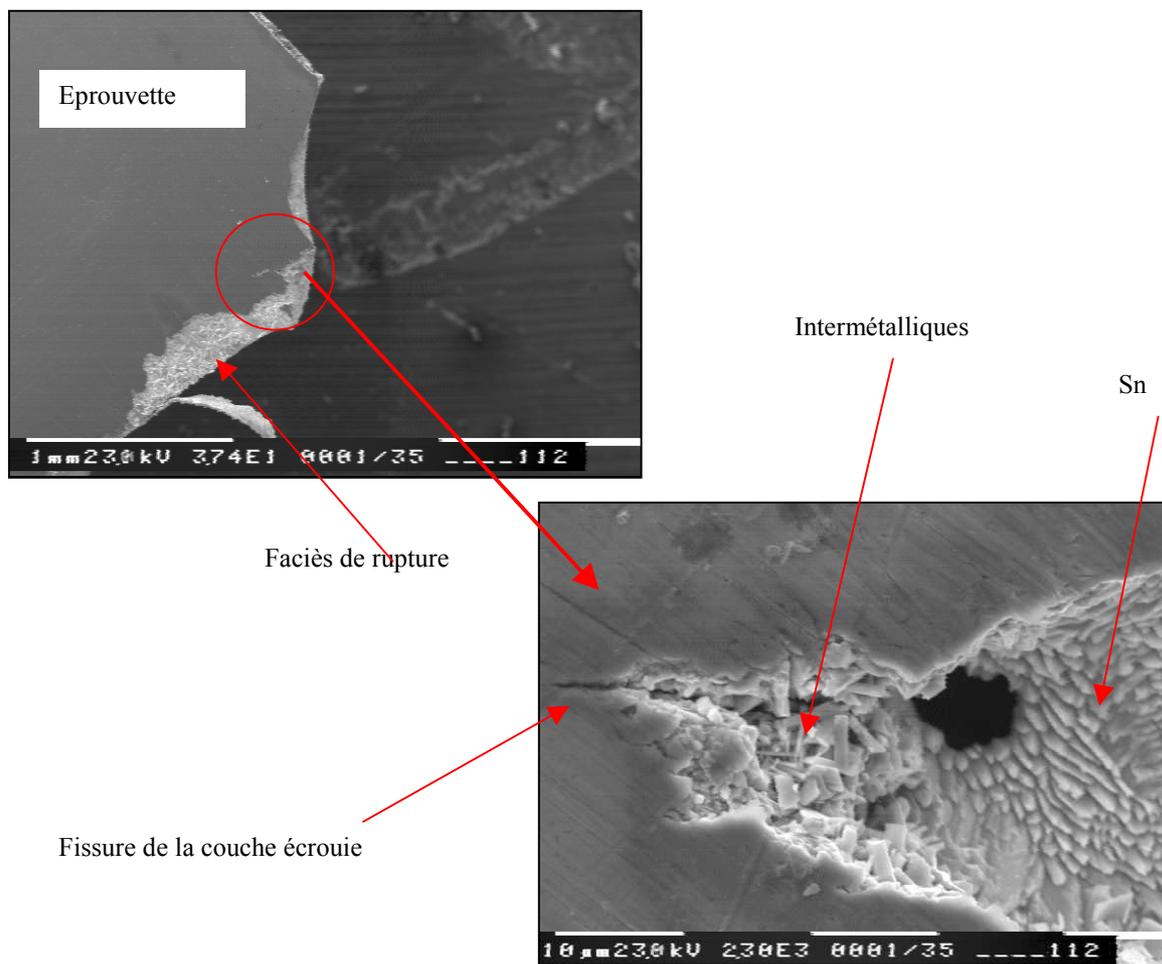


Figure V-18 : Formation d'intermétalliques en fond d'une fissure de la couche écrouie pour une éprouvette de type TT1+E testée dans l'étain à 260 °C.

Cette observation est d'une grande importance car elle permet en effet de concevoir le mécanisme d'amorçage de la FML présenté précédemment dans le plomb ou le plomb-bismuth. La présence d'intermétalliques sert ici à révéler les zones où il y a eu contact entre l'étain liquide et l'acier « frais », dépourvu de toute couche d'oxyde. Il n'y a pas de temps de latence entre la fissuration de la couche écrouie et le démarrage de la rupture fragile. En effet si la rupture globale démarrait un certain temps après le stade de fissuration de la couche écrouie, la fragilisation par l'étain serait impossible car le fond des microfissures créées serait bouché par des intermétalliques. Ces résultats étaient déjà suggérés par l'étude de

la couche écrouie lors d'essais interrompus (§ V.1) où il était mis en évidence que les signes de fissurations de cette couche se manifestent pour des valeurs proches de celles de la rupture. C'est donc le mode de fissuration de cette couche écrouie qui pilote en grande partie le stade d'amorçage des ruptures fragiles présentées précédemment.

V.4 FML sur des éprouvettes de type TTn+E revenues entre 500°C et 750°C

Les éprouvettes de type TT1+E sont fragilisées par le plomb à 350 °C, par le plomb-bismuth et l'étain à 260 °C. Dans le but de se placer dans des conditions proches de celles de service prévues dans les réacteurs hybrides, il est intéressant de se rapprocher de la température de revenu standard de l'acier 91. Une étude a ainsi été menée sur des éprouvettes de type TTn+E, où la température de revenu varie entre 500°C et 750°C (les revenus à 500, 550, 600, 650, 700 °C correspondent respectivement à n=1, 2, 3, 4, 5, et l'éprouvette entaillée ayant subi le revenu standard à 750°C correspond à la désignation E). La température de service, avec une cible de spallation de Pb-Bi pourrait être de l'ordre de 200°C. Le but de cette partie est donc d'étudier la possibilité d'une fragilisation à 200 °C par le plomb-bismuth sur des éprouvettes entaillées dont la température de revenu varie entre 550 °C et 750 °C. Les éprouvettes de type TT1+E (revenu à 500°C) n'ont pas été étudiées car elles présentent déjà quelques signes de fragilité à 200°C (§ V.3.1), hors milieu métal liquide.

D'un point de vue fondamental, faire varier la température de revenu revient à modifier l'état de précipitation et ainsi faire varier le facteur du groupe IIb qu'est la microstructure. Le paragraphe V-2 présente les résultats de l'influence de la température d'essai (facteur du groupe IIa) sur l'ampleur de la FML. Le but de cette partie est donc aussi de comparer un éventuel retour à la ductilité induit par des microstructures plus « souples » avec celui occasionné par une augmentation de la température d'essai.

La figure V-19 présente les comportements mécaniques des éprouvettes de type TTn+E.

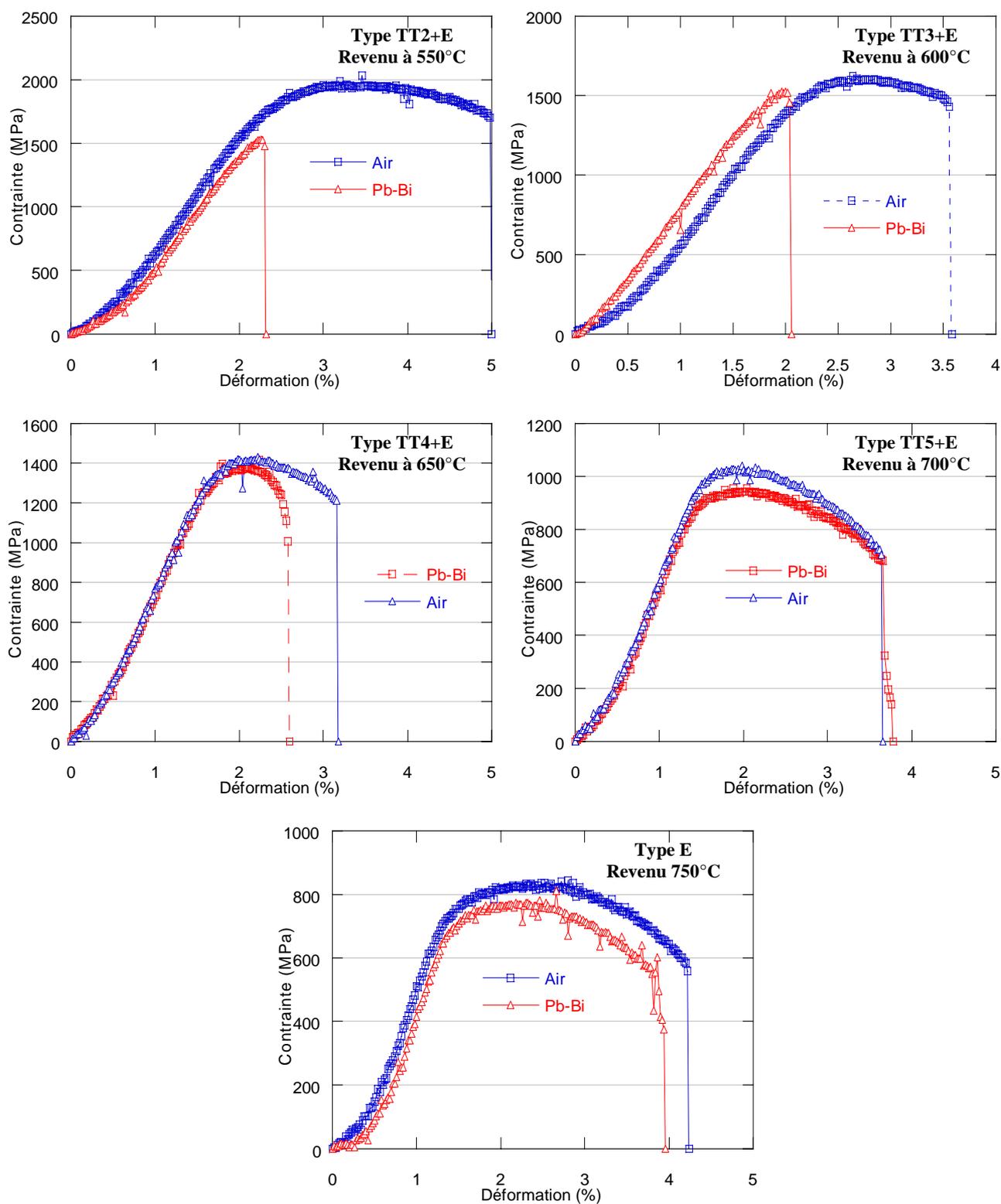


Figure V-19 : Comportements mécaniques d'éprouvettes de type TTn+E testées à 200°C à l'air et dans Pb-Bi.

Il apparaît clairement au regard de ces courbes, du diagramme énergétique en figure V-20 et des observations MEB en figure V-21 que l'acier est sensible à la FML jusqu'à une température de revenu de 650°C. Pour 700°C et 750°C, il n'y a plus d'action fragilisante du plomb-bismuth. A 200°C, le retour à la ductilité semble se faire par le même mode que celui occasionné par une augmentation de la température d'essai. En effet, les faciès de rupture pour les éprouvettes de type TT4+E testées dans le métal liquide présentent un cœur ductile entouré d'une couronne fragile.

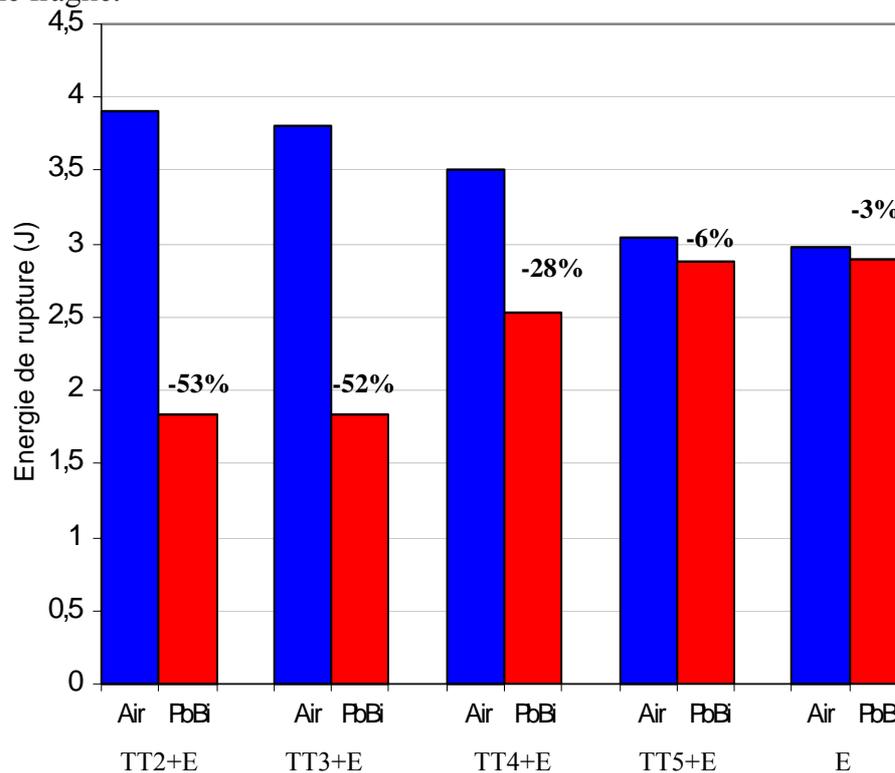


Figure V-20 : Chutes de l'énergie de rupture occasionnées par l'eutectique plomb bismuth à 200°C pour diverses éprouvettes de type TTn+E.

Les variations d'énergie de rupture entre l'air et Pb-Bi pour les éprouvettes de type TT5+E et E ne sont en effet plus significatives et les faciès issus d'un essai dans le plomb-bismuth sont totalement ductiles. Les figures V-21 et V-22 permettent également de tirer certaines informations au regard de la taille des cupules sur la microstructure. En effet cette taille décroît quand la température de revenu augmente. Il semble également qu'elle chute brusquement au delà d'une température de revenu de 650°C. En revanche, la profondeur de ces cupules semble dans le même temps augmenter, indiquant, comme au § IV.4.2 une aisance

au développement de la plasticité plus prononcée pour une température de revenu supérieure à 650°C.

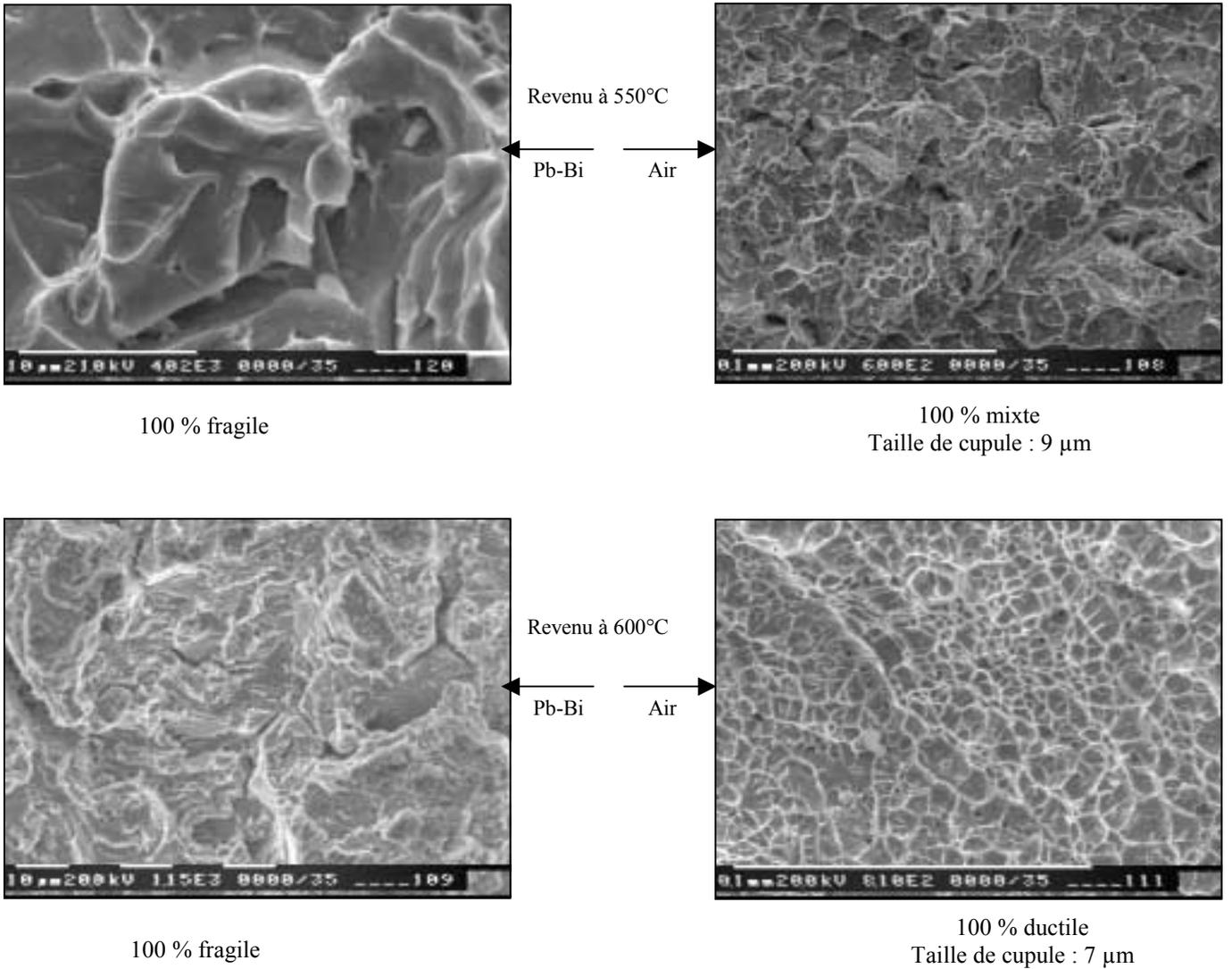


Figure V-21 : Observations MEB relatives aux faciès de rupture des éprouvettes TTn+E (revenus de 550 et 600°C) testées dans Pb-Bi à 200 °C.

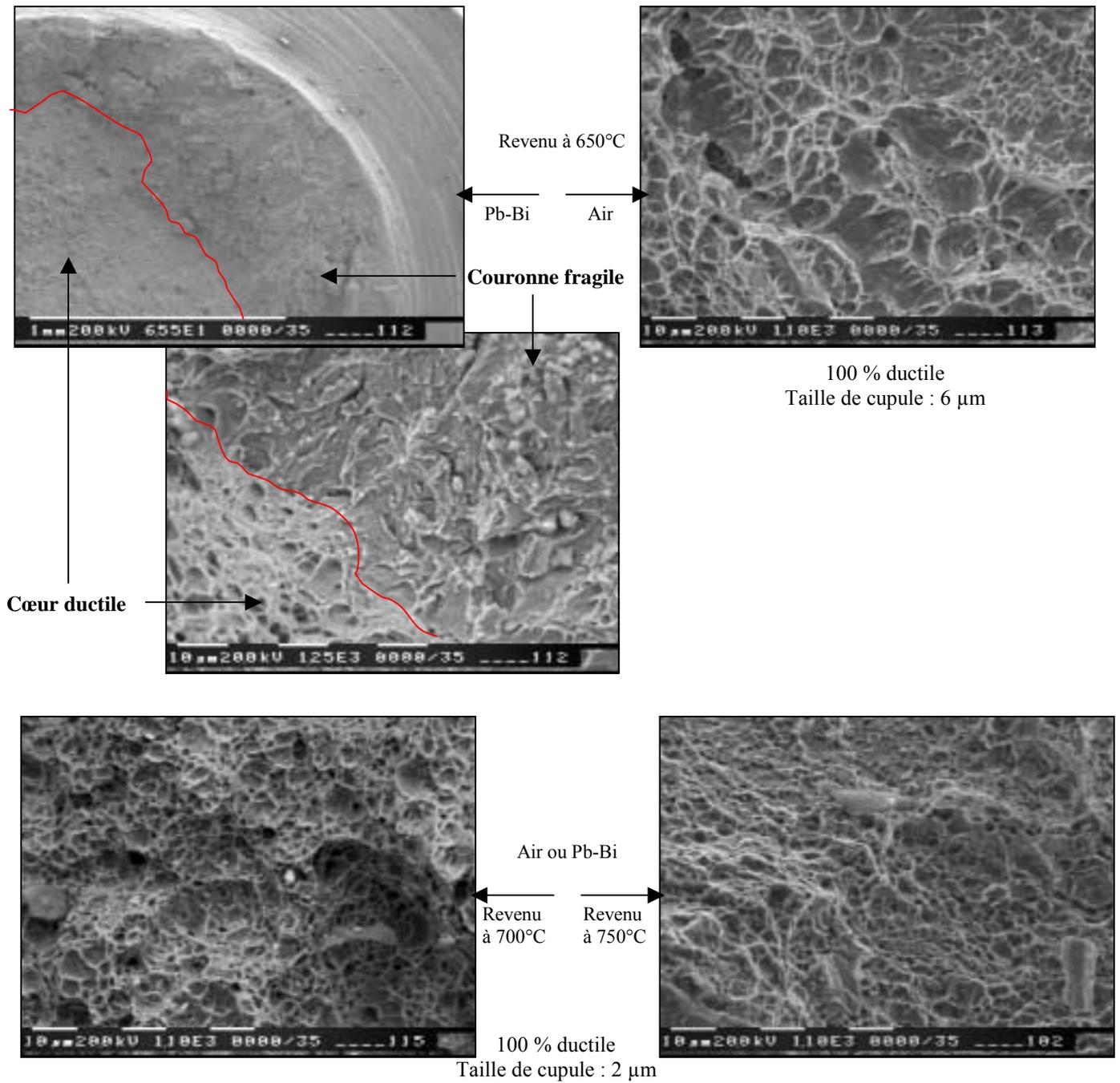


Figure V-22 : Observations MEB relatives aux faciès de rupture des éprouvettes TTn+E (revenus à 650, 700 et 750°C) testées dans Pb-Bi à 200°C.

V.5 Synthèse

Les diverses caractérisations effectuées sur la FML conduisent aux conclusions suivantes :

- *Processus d'amorçage et facteurs du groupe I*

Les résultats combinés de V-1 (comportement mécanique de la couche écrouie) et de V-3-3 (essais dans l'étain à 200°C) montrent que la phase d'amorçage de la rupture globale est contrôlée par la fissuration de la couche écrouie. Il n'y a pas de temps de latence entre la fin de fissuration de cette couche et le démarrage de la rupture. Cette fissuration réalisée *in situ* permet notamment de rompre les éventuelles barrières au contact entre le métal liquide et l'acier. En ce sens, les résultats obtenus indiquent que le processus de reformation d'une couche d'oxyde de chrome ou de fer est moins rapide que la réaction induite par le métal liquide. La fragilisation intervient également plus rapidement que la formation des intermétalliques entre le fer et l'étain. Ce dernier constat montre ainsi que tout processus de diffusion, du métal liquide dans le métal solide ou l'inverse, est à exclure du mécanisme de la FML de l'acier 91 mise ici en évidence. Notons néanmoins que nous négligeons ici un éventuel effet mécanique de la couche d'intermétalliques. Cette couche étant fragile, elle peut induire une fissuration du substrat. Cependant, il n'y aurait pas beaucoup de différence entre le défaut critique induit par la fissuration de la couche écrouie et celui induit par la fissuration de la couche d'intermétalliques en fond de fissure de couche écrouie. Il est possible d'imaginer une expérience permettant de trancher sur l'éventuel rôle mécanique des intermétalliques. Un essai de tractions peut être mené en étain liquide jusqu'à la fissuration de la couche écrouie (il y a alors formation d'intermétalliques entre l'acier frais et l'étain). Cet essai peut ensuite être poursuivi à l'air.

- *Facteurs physiques du groupe II*

Les facteurs du groupe II peuvent moduler la gravité de la FML en jouant sur la réponse mécanique du matériau. L'augmentation de la température d'essai tend à diminuer l'effet fragilisant, tout comme les microstructures rendant le matériau plus ductile.

3^{ème} PARTIE : INTERPRETATION DE LA FML ET DISCUSSION DES RESULTATS

VI INTERPRETATION DU PHENOMENE ET DISCUSSION DES RESULTATS

Suite aux diverses observations de rupture fragile de l'acier 91 induite par la présence de métaux liquides (plomb, plomb-bismuth, étain) ainsi qu'à la mise en évidence d'une plage de conditions d'essai et microstructurales dans laquelle la fragilisation se manifeste, cette partie propose une interprétation détaillée des résultats obtenus se basant sur la théorie de la rupture fragile et sur le modèle SJWK.

VI.1 Théorie de la rupture fragile et lien avec le modèle SJWK

VI.1.1 Taux de libération d'énergie G et critère énergétique de la rupture fragile

Griffith fut le pionnier de la théorie de la rupture fragile dans les années 1920 en proposant un critère de fissuration pour un matériau parfaitement élastique (ses études se basent notamment sur le verre). Considérant un matériau de ce type, l'énergie apportée par une sollicitation mécanique y est stockée uniquement sous forme d'énergie élastique et n'est par conséquent pas dissipée par une plastification liée aux mouvements de dislocations comme dans les matériaux ductiles, par exemple, dès que la contrainte appliquée dépasse la limite d'élasticité.

Pour déterminer le critère de fissuration d'un matériau de ce type, il faut s'intéresser à la propagation da d'une fissure

déjà existante (figure VI-1) dans ce matériau soumis à

un champ de contraintes. L'énergie totale E du système

comprend alors l'énergie potentielle des forces appliquées U , l'énergie élastique emmagasinée R , et l'énergie de surface T . Le réservoir d'énergie mécanique P est donc $P=U+R$.

Pour un solide à l'équilibre, $dP+dT=0$. En écrivant $T=(S+2A)\gamma_s$, où S est la surface externe du solide, A la surface formée par une lèvres de la fissure et γ_s

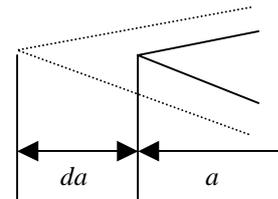


Figure VI-1 : Schéma d'une fissure en extension.

l'énergie de surface du solide, il vient : $dT = \gamma_s(dS + 2dA) = 2\gamma_s dA$. La déformation laissant la surface externe invariante, $dS = 0$.

Il y a donc fissuration quand la libération d'énergie mécanique induite par une éventuelle propagation de fissure compense l'énergie nécessaire pour créer les nouvelles surfaces libres issues de la rupture. Le taux de libération d'énergie élastique G par unité de surface peut ainsi être défini par :

$$G = -\frac{\partial P}{\partial A}$$

Le critère de propagation de la fissure fragile s'exprime donc par :

$$G_c = 2\gamma_s$$

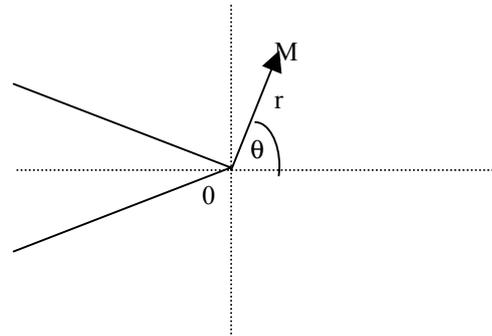
Si G dépasse ce seuil critique, la fissure se propage. En théorie, si G est inférieur à $2\gamma_s$, la fissure devrait se refermer. Cette refermeture n'est en réalité pas observée, notamment par le fait de processus irréversibles qui apparaissent lors de la propagation comme par exemple les phénomènes d'oxydation des lèvres de la fissure.

VI.1.2 Introduction du facteur d'intensité de contraintes K_I

Dans le but d'estimer le taux de libération d'énergie G , il est nécessaire de connaître la distribution spatiale des contraintes agissant autour de la fissure considérée et des déplacements associés. Considérant la propagation d'une fissure par ouverture de celle-ci (mode I), les champs de contraintes σ_{ij} et de déplacement u_{ij} en un point M , à une distance r du fond de fissure, prennent la forme :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta)$$

$$u_{ij} = K_I \sqrt{\frac{r}{2\pi}} f_{ij}(\theta)$$



Le facteur K_I est appelé facteur d'intensité de contraintes en mode I (ouverture). Un bilan énergétique fait sur une ouverture de fissure montre alors que (pour un état de contraintes planes):

$$K_I = \sqrt{GE}$$

où E est le module de Young du solide considéré.

Il apparaît ainsi un autre critère énergétique de rupture fragile pour $G_c=2\gamma_s$:

$$K_{Ic}^{el} = \sqrt{2E\gamma_s}$$

Cette valeur critique du facteur d'intensité de contraintes est appelée ténacité du matériau. L'indice «^{el}» signifie que c'est la valeur de la ténacité pour un matériau parfaitement élastique.

VI.1.3 Lien entre K_{Ic}^{el} et la contrainte théorique de propagation σ_c .

Pour une contrainte de traction appliquée σ_a , Irwin [85] montre que pour une fissure de longueur a :

$$K_I = \sigma_a \sqrt{\frac{\pi a}{2}}$$

D'où, pour $K_{Ic}^{el} = \sqrt{2E\gamma_s}$ alors $\sigma_c = 2\sqrt{\frac{E\gamma_s}{\pi a}}$

C'est l'expression de Griffith de la contrainte appliquée qui entraîne la propagation d'une fissure dans un matériau parfaitement élastique.

VI.1.4 Prise en compte de la plasticité.

Les critères précédemment évoqués supposent que le matériau considéré est parfaitement élastique. Dans la réalité, pour les alliages métalliques, une zone plastifiée est toujours présente en fond de fissure. En effet, ce fond de fissure agit localement comme un site de concentration de contraintes qui se traduit généralement par un facteur de concentration K_t :

$$K_t = 1 + 2\sqrt{\frac{a}{\rho}}$$

où a est la profondeur de la fissure et ρ son rayon de courbure. Cette concentration de contraintes opère dans le matériau depuis le fond de fissure jusqu'à une profondeur couramment estimée à la valeur du rayon de courbure ρ .

Ainsi, même si la contrainte appliquée est inférieure à la limite d'élasticité, il est possible que cette limite soit dépassée au niveau du fond de fissure. Dans les matériaux ductiles, des sources de dislocations s'activent alors en avant de la fissure et une zone plastique se développe. Cette zone plastique modifie les critères précédemment évoqués de propagation de fissure fragile.

En admettant qu'il soit encore possible de définir le taux de relaxation d'énergie élastique G (valable dans le cas d'une plasticité confinée au fond de fissure et non généralisée à l'ensemble du solide considéré), le critère de rupture s'écrit alors :

$$G_c^p = 2\gamma_s + 2\gamma_p$$

où G_c^p est le taux de libération d'énergie élastique à partir duquel la fissure, accompagnée de sa zone plastique se propage. γ_p s'assimile alors à une énergie dissipée par unité de surface par la plasticité en fond de fissure qui doit être fournie en plus de γ_s pour faire avancer la fissure. Cette quantité a été introduite par Orowan (§ I.5.1) et permet, en définissant $2\gamma_f = 2\gamma_s + 2\gamma_p$, de réécrire le critère de contrainte critique :

$$\sigma_c^p = 2\sqrt{\frac{E\gamma_f}{\pi a}}$$

Cette expression montre que la contrainte à appliquer pour la propagation d'une fissure dans un matériau ductile est supérieure à celle nécessaire dans le cas où le matériau serait parfaitement élastique comme si la zone plastique jouait un effet d'écran, ne permettant pas à la contrainte appliquée d'être intégralement retransmise au fond de fissure.

Dans les matériaux ductiles, γ_p est en général très grand devant γ_s . Pour l'aluminium, par exemple, $\gamma_p = 4200\gamma_s$ (§ I.5.1). Le critère de contrainte critique devient alors :

$$\sigma_c^p = 2\sqrt{\frac{E\gamma_p}{\pi a}}$$

Néanmoins, si cette expression est correcte compte tenu des valeurs de γ_p et γ_s , elle masque le fait que γ_p est en général une fonction croissante de γ_s .

Weertman [63, 65], propose d'écrire le bilan énergétique de Griffith pour un matériau ductile sous la forme :

$$R = \pi\sigma_a^2 a / 2E = 2\gamma_s + 2\gamma_p \quad \text{avec } \gamma_p = \beta\sigma_a^2 a / 4E$$

β est un coefficient qui dépend de la forme de la courbe de traction. Plus précisément, il est possible de rapprocher β d'une valeur connue du matériau comme, par exemple, son coefficient d'écroutissage n . Pour un matériau parfaitement élastique, $\beta=0$ et $n=1$. Pour un matériau dont le coefficient d'écroutissage serait nul, β atteindrait alors sa valeur maximale, à savoir π . β est donc une fonction décroissante de n .

En appliquant ce bilan énergétique, la contrainte σ_c^p à appliquer pour la propagation de la fissure accompagnée de sa zone plastique est donnée par:

$$\sigma_c^p = 2\sqrt{\frac{E\gamma_s}{(\pi - \beta)a}} \quad \text{ou} \quad \sigma_c^p = 2\sqrt{\frac{E\gamma_f}{\pi a}}$$

avec $\gamma_f = \frac{\gamma_s}{\pi - \beta}$

Cette dernière expression montre que plus le coefficient d'écroutissage est faible (i.e. plus le matériau est ductile), plus β se rapproche de π et donc plus γ_s sera petit devant γ_p .

L'effet d'écran joué par la zone plastique mis ici en évidence est décrit en détail par Thomson [92]. La figure VI-2 décrit l'allure de la contrainte σ qui s'exerce sur le plan médian d'une fissure dans un matériau ductile, dans la direction de sa normale (c'est-à-dire la contrainte de traction), à une distance r du fond de fissure. Si le matériau était parfaitement élastique, cette contrainte serait de la forme :

$$\sigma = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}}$$

En réalité, même pour un matériau supposé parfaitement élastique, la contrainte en tête de fissure ne peut être infinie et est limitée par les forces de Barenblatt-Orowan σ_{BO} qui sont les forces de cohésion entre les atomes. Ces forces traduisent le fait qu'en fond de fissure, à cause des fortes déformations, l'élasticité n'est plus linéaire.

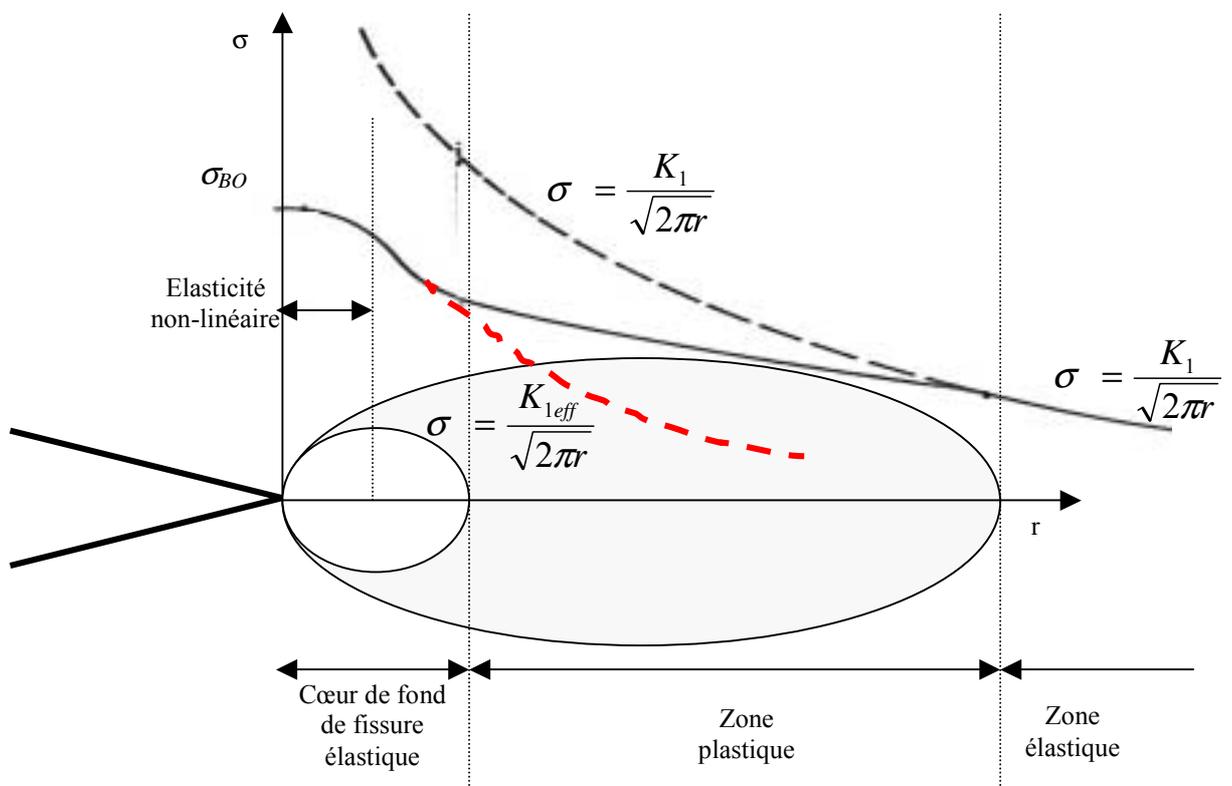


Figure VI-2 : Schématisation de la zone plastifiée et de l'allure de la contrainte locale en fond de fissure

D'autre part, malgré le développement de plasticité en fond de fissure, Thomson se base sur l'hypothèse qu'il est possible de trouver une petite zone à l'échelle atomique (quelques nanomètres) où la densité de dislocations est nulle à condition que les sources de dislocations situées exactement sur le fond de fissure soient inopérantes. L'hypothèse de Thomson est appuyée par le fait que les sources de dislocations sont dans la réalité réparties de façon discrète et qu'il est donc bien possible qu'aucune de ces sources ne se trouve au voisinage immédiat du fond de

fissure. Cette zone de cœur de fond de fissure peut alors être considérée comme ayant un comportement parfaitement élastique. La contrainte σ dans la zone plastique est plus faible que ce qu'elle devrait être en l'absence de cette zone plastique. Etant donné la continuité de la contrainte à la traversée entre la zone plastique et le cœur élastique du fond de fissure, la contrainte élastique linéaire dans le cœur, suffisamment loin du fond de fissure, suit alors la loi :

$$\sigma = \frac{K_{1eff}}{\sqrt{2\pi r}} \quad \text{où } K_{1eff} \text{ est inférieur au } K_I \text{ appliqué}$$

Dans ce cas la présence de la zone plastique entraîne la nécessité d'appliquer un facteur critique K_{Ic} supérieur à K_{Ic}^{el} , pour que le critère de rupture $K_{1eff}=K_{Ic}^{el}$ soit atteint en fond de fissure. Ainsi la ténacité mesurée K_{Ic} sera supérieure à celle obtenue si le matériau était parfaitement élastique.

En introduisant les deux paramètres indépendants que sont le coefficient d'écroutissage n et la densité maximale de dislocations par unité de paramètre de maille η , Thomson établit une relation reliant K_I et K_{1eff} :

$$\frac{K_I^2}{K_{1eff}^2} = \left(\frac{\eta \gamma_s}{\epsilon_0^3 \lambda \mu b} \right)^{\frac{1-n}{3n}}$$

où λ est un paramètre sans dimension, μ le module d'élasticité en cisaillement, b le vecteur de Burgers des dislocations et ϵ_0 la déformation élastique avant le début de la plastification.

Cette relation peut être appliquée pour $K_{1eff}=K_{Ic}^{el}$. Il vient alors :

$$\frac{K_{Ic}^2}{K_{Ic}^{el2}} = \left(\frac{\eta \gamma_s}{\epsilon_0^3 \lambda \mu b} \right)^{\frac{1-n}{3n}}$$

Dans le cas d'un matériau parfaitement élastique, $n=1$ et $K_{Ic}=K_{Ic}^{el}$. Il n'y a pas d'effet d'écran, puisqu'il n'y a pas de plasticité.

Dans le cas d'un matériau parfaitement plastique, $n=0$ et le facteur d'intensité de contraintes à appliquer pour la propagation de la fissure tend vers l'infini. Dans ce

cas, l'effet d'écran joué par la zone plastique est total. Il est impossible que la rupture soit fragile.

Les considérations exposées ici sur le développement de la plasticité en fond de fissure montrent que, sous certaines hypothèses, même pour un matériau ductile, le critère fondamental de rupture pour un matériau parfaitement élastique :

$$K_{Ic}^{el} = \sqrt{2E\gamma_s}$$

peut toujours être utilisé. Le facteur d'intensité de contrainte critique dont il est ici question opère dans la zone de matière parfaitement élastique autour du fond de fissure. Du fait de la zone plastique au voisinage du fond de fissure, il faudra appliquer un facteur d'intensité de contraintes plus grand que cette valeur critique pour que la propagation de la fissure fragile ait lieu.

C'est sur ce critère ainsi que sur le phénomène d'écrantage du facteur d'intensité de contraintes par la zone plastique que se basent les interprétations qui suivent à propos des ruptures fragiles observées en métal liquide ainsi que du retour à la ductilité induit par l'augmentation de la température d'essai ou de revenu.

VI.2 Interprétation des ruptures fragiles observées en métal liquide

VI.2.1 Interprétation des ruptures fragiles

L'adsorption de métal liquide ayant pour conséquence de réduire γ_s , réduit aussi le K_{Ic}^{el} des éprouvettes au niveau du fond d'une fissure de la couche écrouie. Les cas de ruptures fragiles totalement transgranulaires montrent également que la valeur abaissée par adsorption $K_{Ic}^{el'}$ est atteinte pour une valeur de contrainte appliquée inférieure à la contrainte qui déclenche la germination et la croissance des microcavités de la rupture ductile. Cette réflexion permet de comprendre pourquoi seules les éprouvettes de type TTn+E ont été fragilisées. En effet les traitements effectués sur ces éprouvettes ont contribué à rendre l'acier beaucoup moins plastique, c'est à dire à réduire l'écrantage du K_I appliqué par la zone plastique en

fond de fissure. La contrainte appliquée reliée au K_I a ainsi été telle que le K_{Ic}^{el} ait pu être atteint en fond de fissure avant la germination et la croissance des microcavités pour ce type d'éprouvettes

La figure VI-3 schématise le déroulement des ruptures observées dans l'air et dans le plomb.

Avant la fissuration de la couche écrouie, le comportement mécanique des éprouvettes est le même à l'air et en métal liquide. Au moment de la fissuration, la concentration de contrainte créée par une fissure de la couche écrouie induit le développement d'une zone plastique. Pour un essai à l'air, puisque la rupture est ductile, le K_{Ieff} en fond de fissure n'atteint jamais le K_{Ic}^{el} . Pour un essai dans le plomb, le K_{Ieff} peut atteindre la valeur abaissée par adsorption $K_{Ic}^{el'}$. Il y a alors rupture fragile.

Sur la figure VI-3, la valeur du $K_{Ic}^{el'}$ a été placée en dessous de celle du K_{Ieff} au moment de la fissuration de la couche écrouie. Ceci signifie que nous supposons que la couche écrouie se fissure pour une déformation correspondant à une contrainte appliquée déjà suffisamment haute pour que le K_{Ieff} soit déjà supérieur au $K_{Ic}^{el'}$ au moment du contact entre le métal liquide et l'acier en fond de fissure. Cette hypothèse est suggérée d'une part par le comportement mécanique de la couche écrouie, qui semble se fissurer pour une déformation égale à la déformation à rupture dans le métal liquide et d'autre part, par les résultats obtenus dans l'étain où il est clair que le $K_{Ic}^{el'}$ est atteint au moment même où la fissure est créée.

Le cas contraire est néanmoins envisageable. La fissuration de la couche peut se produire en premier lieu, et dans un second temps, une fois que le $K_{Ic}^{el'}$ est atteint, la fissure fragile peut démarrer. Ce cas peut se produire dans la mesure où, dans le laps de temps qui sépare la fissuration de la couche écrouie du démarrage hypothétique de la fissure, le métal liquide reste en contact intime avec l'acier et joue bien son rôle d'abaissement du K_{Ic}^{el} . La formation d'intermétalliques comme entre l'étain et l'acier 91 peut être rédhibitoire au maintien de ce contact intime. Il est également possible que la couche d'oxyde de chrome ou de fer, cassée lors de la fissuration de la couche écrouie, se reforme sur l'acier en fond de fissure et

vienne ainsi faire obstacle à l'adsorption de métal liquide. Dans ce cas, le K_{Ic}^{el} retrouve sa valeur initiale est la rupture fragile ne peut pas se produire. Le paragraphe suivant propose justement quelques considérations au sujet de l'activité de l'oxygène dans un bain de plomb liquide.

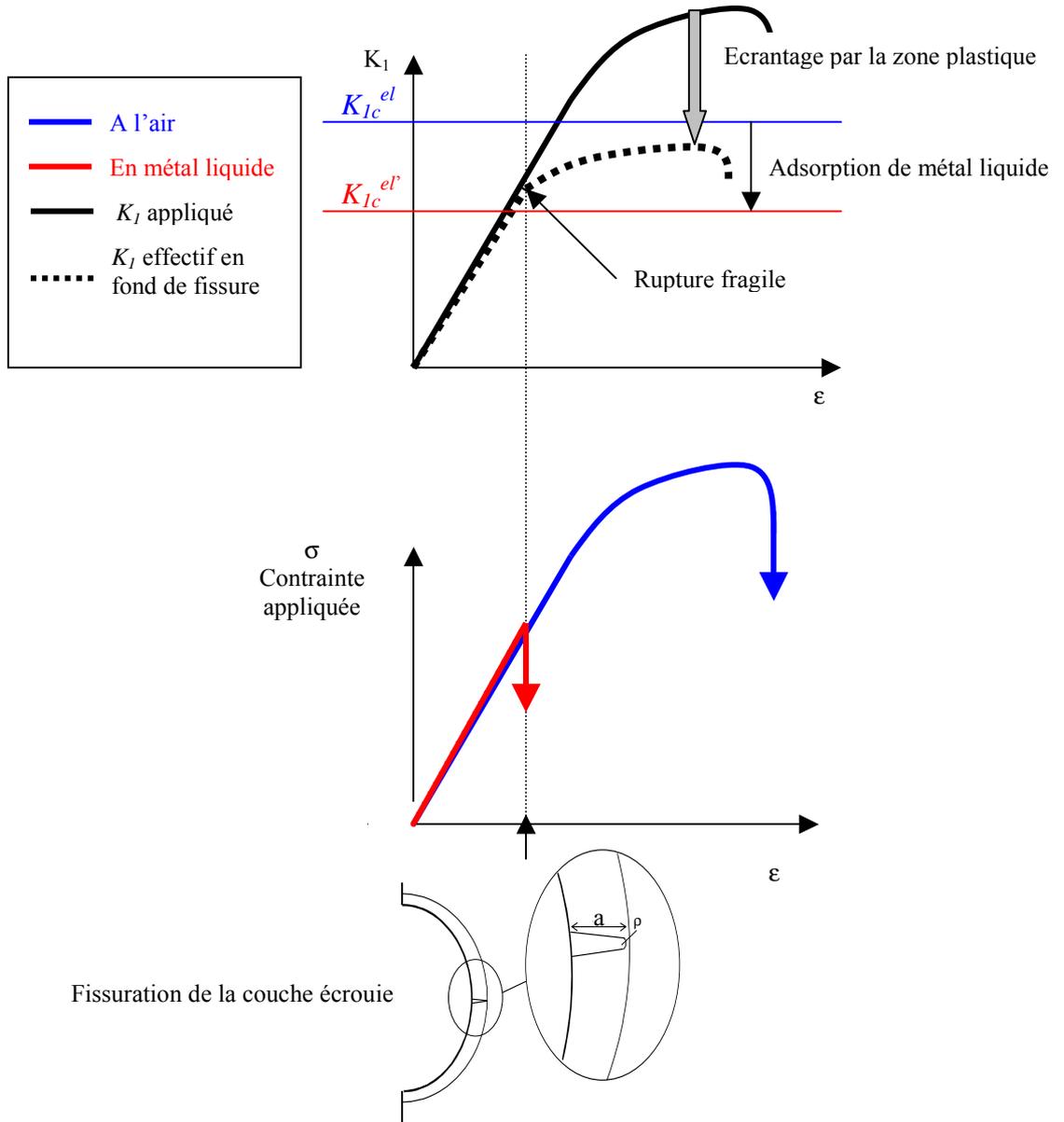


Figure VI-3 : Déroulement des ruptures dans l'air et dans le métal liquide pour les éprouvettes sensibles à la FML.

VI.2.2 Problème de l'activité de l'oxygène dans le bain de métal liquide

Puisque les essais en métal liquide sont réalisés sous l'atmosphère ambiante, le milieu métal liquide n'est pas exempt d'oxygène. Le diagramme d'Ellingham en figure V-4 montre qu'à 350°C le plomb réagit avec l'oxygène pour former l'oxyde de plomb PbO. Cet oxyde est d'ailleurs observé sous forme d'une croûte qui surnage à la surface du bain lors des essais. La pression partielle d'oxygène à l'équilibre à 350°C se lit alors directement sur le diagramme en traçant une droite partant de 0K et qui coupe la droite relative à la réaction $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$ à une température de 350°C. En effet l'équation de cette droite est $RT \ln(P_{\text{O}_2})$ et donne donc la valeur de la pression partielle d'oxygène quand il est en saturation dans le plomb liquide. A 350°C cette pression partielle vaut 10^{-28} atm.

Quand la fissuration de la couche d'oxyde met l'acier à nu, les données thermodynamiques prévoient alors une reformation spontanée de la couche d'oxyde de chrome caractéristique des inox puisqu'une pression partielle d'oxygène de 10^{-42} atm suffit pour que cette reformation ait lieu à 350°C. De même, la formation d'oxyde de fer est également possible. Ces données sur les pressions partielles permettent de comparer rigoureusement les concentrations en oxygène dissous en faisant le raisonnement suivant :

Considérons la réaction de dissolution de l'oxygène dans le plomb et sa constante d'équilibre K :

$$(\text{O}_2)_{\text{gaz}} \rightarrow 2(\text{O})_{\text{dissous}} \quad K = (\text{C}_\text{O})^2 / P_{\text{O}_2}$$

avec C_O la concentration en oxygène dans le plomb et P_{O_2} la pression partielle en oxygène. En appliquant cette constante d'équilibre à la valeur de la concentration de saturation de l'oxygène dans le plomb ($\text{C}_{\text{O-Pb}}$), il vient :

$$K = (\text{C}_{\text{O-Pb}})^2 / 10^{-28}$$

Ainsi, en définissant $\text{C}_{\text{O-Fe}}$ et $\text{C}_{\text{O-Cr}}$ les concentrations en oxygène minimales pour oxyder respectivement le fer et le chrome dans le plomb liquide à 350°, il vient :

$$\text{C}_{\text{O-Fe}} = 10^{-4.5} \text{C}_{\text{O-Pb}} \quad \text{et} \quad \text{C}_{\text{O-Cr}} = 10^{-7} \text{C}_{\text{O-Pb}}$$

Néanmoins, la quantité d'oxygène dissous dans le plomb reste très faible est il est fort possible qu'elle limite la réaction d'oxydation du chrome ou du fer dans le sens où pour de telles concentrations en oxygène, la probabilité de présence de l'oxygène en fond de fissure de couche écrouie est faible. Il est bien plus probable de trouver un atome de plomb sur l'acier mis à nu qu'un atome d'oxygène. Ainsi

il est possible que le fond de fissure de la couche écrouie puisse ne pas se réoxyder spontanément ce qui peut éventuellement permettre l'existence d'un laps de temps (probablement très court) entre la fissuration de la couche écrouie et le démarrage de la rupture fragile, laps de temps pendant lequel l'acier mis à nu par la fissuration de la couche écrouie reste en contact avec le plomb liquide.

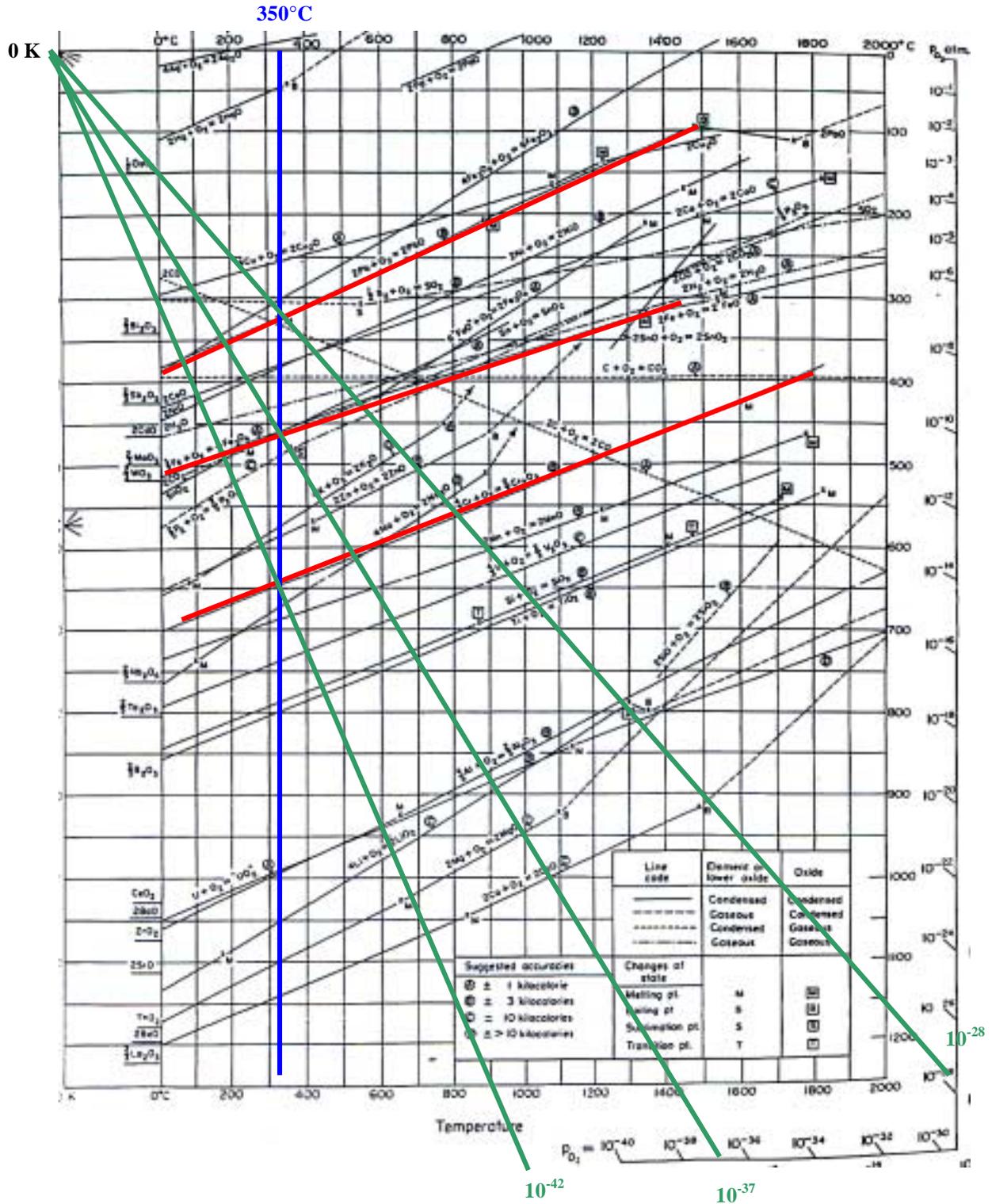


Figure VI-4 : Détermination des pressions partielles d'oxygène à l'équilibre et à 350°C pour les réactions d'oxydation du plomb, du fer et du chrome à l'aide du diagramme d'Ellingham [61].

VI.2.3 Comparaison des ruptures obtenues dans Pb, Pb-Bi ou Sn

Alors que les éprouvettes de type TT1+E présentent une rupture fragile vers 1500 MPa à 350 °C, leur rupture survient dans le plomb-bismuth ou dans l'étain pour des niveaux comparables et de l'ordre de 1200 MPa.

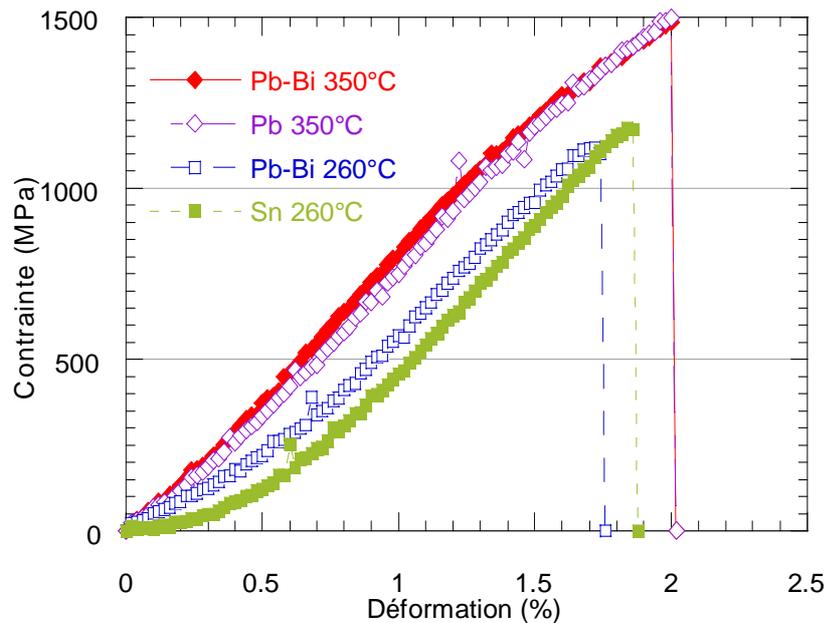


Figure VI-5 : Comparaison des courbes de traction obtenues dans le plomb (à 350°C), le plomb-bismuth (à 260°C et 350°C) et l'étain (à 260°C) sur des éprouvettes de type TT1+E.

Comme l'essai dans le plomb-bismuth à 350°C présente une contrainte à rupture sensiblement égale à celle obtenue dans le plomb pur (figure VI-5), il est probable que la différence de contraintes à rupture obtenue entre les essais à 260°C et à 350°C ne provienne pas d'une variation de l'effet fragilisant du métal liquide (c'est-à-dire de son aptitude à réduire l'énergie de surface γ_s).

Une première explication réside probablement dans le comportement de la couche écrouie. En effet, cette couche est un peu plus fragile à 260°C qu'à 350°C et se fissure donc pour une déformation inférieure. Comme c'est cette fissuration qui est à l'origine de l'amorçage de la rupture fragile par FML, il n'est pas surprenant qu'à 260°C la rupture puisse être déclenchée pour des niveaux de contrainte inférieurs.

Ce résultat peut aussi être interprété en considérant aussi l'écrantage de la zone plastique à 260°C et à 350°C.

En effet, à 260°C, les dislocations sont moins mobiles qu'à 350°C, ce qui signifie que la zone plastifiée autour du fond de fissure sera moins étendue. Ainsi pour un même facteur d'intensité de contrainte K_I appliqué, l'effet d'écran joué par la zone plastique sur le $K_{I\text{eff}}$ en fond de fissure est plus faible à 260°C qu'à 350°C.

Dans ce cas, le K_{Ic}^{el} , peut être atteint au niveau du fond de fissure pour un K_I appliqué plus faible et donc pour un niveau de contrainte appliquée plus faible à 260°C qu'à 350°C.

VI.3 Influence des facteurs du groupe II sur les ruptures fragiles observées

Deux facteurs du groupe II (paramètres qui influent sur la ductilité) ont été particulièrement étudiés à partir des conditions de fragilisation observées pour les éprouvettes de type TT1+E : la température d'essai à traitement thermique identique (éprouvettes TT1+E, §V.2) et le traitement thermique à température d'essai constante (éprouvettes TTn+E, §V.4).

Ces deux études montrent que les facteurs externes du groupe IIa (température d'essai) comme les facteurs internes du groupe IIb (état de précipitation par le biais de la température de revenu) peuvent influencer sur l'ampleur de la fragilisation observée, jusqu'à inhiber complètement le phénomène.

Les résultats sur les énergies de rupture montrent un puits de ductilité obtenu pour une gamme de températures d'essai ou de températures de revenu. Les deux retours à la ductilité provoqués par une augmentation de la température d'essai ou de revenu semblent être associés au même mécanisme puisque les ruptures mixtes observées dans les cas intermédiaires entre 100% fragile et 100% ductile présentent les mêmes aspects : un cœur ductile entouré d'une couronne fragile.

VI.3.1 *Interprétation des ruptures mixtes et mécanismes de retour à la ductilité*

L'augmentation de la température d'essai ou de revenu a en théorie pour principale conséquence de diminuer la limite d'élasticité en traction R_e des éprouvettes de type TTn+E considérées. Cette diminution de limite d'élasticité en traction signifie également que l'écrantage du K_I appliqué dû à la zone plastifiée sur le $K_{I\text{eff}}$ en fond de fissure est d'autant plus efficace. D'autre part, le comportement mécanique de la couche écrouie peut être aussi modifié. Elle devrait ainsi se fissurer pour une déformation appliquée plus grande.

Pour observer la fragilité induite par le métal liquide il faut ainsi que le K_{Ic}^{el} , soit atteint avant l'envahissement de l'ensemble de l'éprouvette par les microcavités qui donnent lieu à la rupture ductile. Le processus de croissance des cupules est particulier pour des éprouvettes entaillées. Il dépend en effet fortement du taux de triaxialité de contraintes. Les formules de Bridgman pour la résolution des contraintes sur la section entaillée (§ IV.4.2) montrent que la triaxialité est maximale au centre de l'éprouvette. La figure VI-6 montre la répartition de la contrainte locale en traction σ_{zz} par rapport à la contrainte moyenne appliquée $\bar{\sigma}_{zz}$. Pour une entaille de 200 μm de rayon de courbure et de 500 μm de profondeur :

$$\text{pour } r \text{ compris entre } 0 \text{ et } 1.5 \text{ mm, } \sigma_{zz} = \frac{\bar{\sigma}_{zz}}{1.97} \left[1 + \ln \left(1 + \frac{2.25 - r^2}{0.6} \right) \right]$$

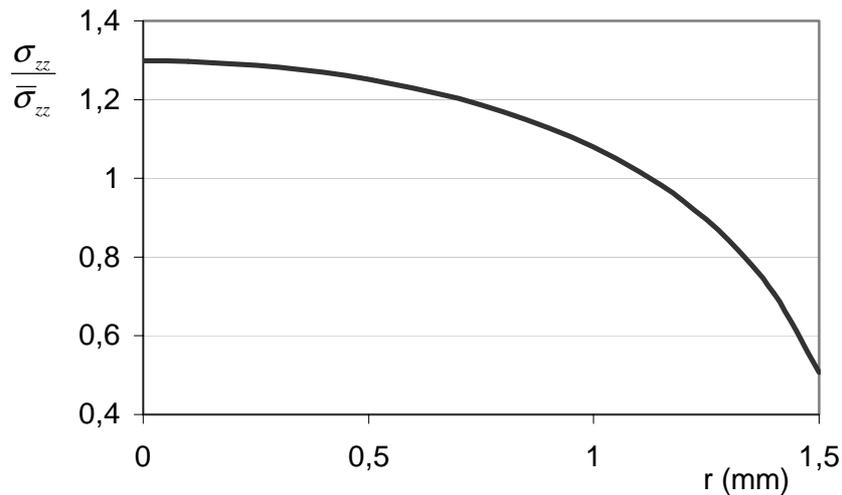


Figure VI-6 : Distribution de la contrainte locale en traction par rapport à la contrainte moyenne appliquée pour les éprouvettes entaillées selon les formules de Bridgman.

Pour un niveau de contrainte moyenne appliquée, la contrainte axiale et plus généralement la triaxialité des contraintes sont les plus importants au centre de l'éprouvette. C'est donc à cet endroit que les microcavités peuvent croître en premier. Cette répartition des contraintes explique pourquoi les faciès des ruptures mixtes présentent un cœur ductile entouré d'une couronne fragile.

En effet, un retard dans la fissuration de la couche écrouie peut permettre un développement de microcavités au centre avant que la rupture fragile ne démarre en surface.

D'autre part, au niveau du fond de fissure de la couche écrouie, l'écrantage de plus en plus prononcé lié à la zone plastique entraîne une augmentation de la contrainte appliquée σ nécessaire pour que le K_{Ic}^{el} soit éventuellement atteint. Ainsi, plus la ductilité de l'échantillon est augmentée, plus la probabilité d'apparition des cupules avant le départ de la rupture fragile croit.

La rupture globale de la pièce se produit donc par la jonction d'une rupture ductile partant du cœur et d'une rupture fragile partant de la surface de l'éprouvette (figure VI-7). Si la température d'essai ou de revenu est davantage augmentée, la propagation de la rupture ductile se fait avant que la fissuration de la couche écrouie produise les conditions nécessaires à l'amorçage de la rupture fragile ou avant que le K_{Ic}^{el} ait pu être atteint du fait d'un écrantage par la zone plastique trop important. La rupture redevient alors complètement ductile. L'effet du métal

liquide ne se manifeste plus même s'il joue encore son rôle d'abaissement du K_{Ic}^{el} .

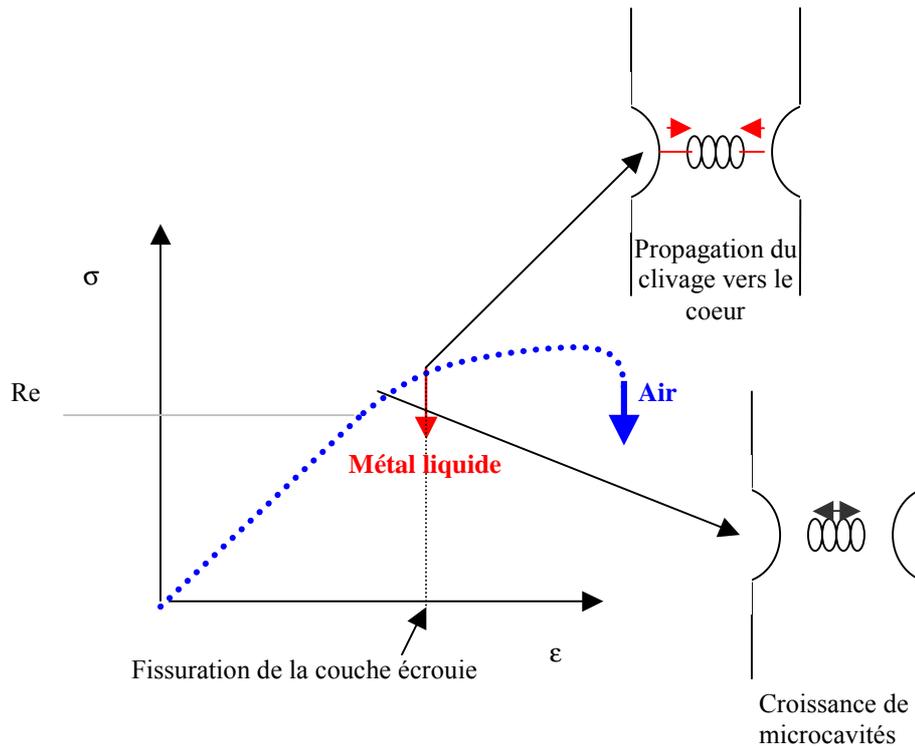


Figure VI-7 : Mécanisme menant à une rupture mixte à cœur ductile et couronne fragile en présence de métal liquide.

Dans cette interprétation du mécanisme de retour à la ductilité par une augmentation de la température d'essai ou de revenu, il n'est pas vraiment possible de trancher sur un rôle prépondérant du mécanisme de fissuration de la couche écrouie ou de l'effet d'écran joué par le développement de plus en plus aisé de la zone plastique en fond de fissure de la couche écrouie.

Toutefois, il est possible d'établir un critère global qui peut tenir compte à la fois de la fissuration de la couche écrouie et du rôle de la plasticité en fond de fissure, pour le retour à la ductilité observé ici. En effet un critère se basant sur la valeur brute de la limite d'élasticité en traction R_e peut rendre compte de la plasticité comme de la fissuration de la couche écrouie. Si R_e est diminué, la fissuration de la couche écrouie est retardée et l'effet d'écran de la zone plastique est augmenté. La tendance sera alors à l'inhibition de la fragilisation.

VI.3.2 Critère phénoménologique de limite d'élasticité en traction pour la FML

Comme évoqué précédemment, les conditions d'amorçage de la rupture par FML pour les éprouvettes de type TTn+E sont particulières puisque l'amorçage est opérationnel seulement si la fissuration de la couche écrouie se produit avant la croissance et l'envahissement de la section entaillée par les microcavités dont la germination, la croissance et la coalescence sont d'autant plus faciles que la limite d'élasticité est basse. Il est ainsi possible d'établir un critère de limite d'élasticité en traction pour la rupture par FML valable dans les conditions expérimentales qui ont mises ici en évidence.

Les essais visant à déterminer l'influence de la température d'essai permettent difficilement d'apprécier les différences de limite d'élasticité en traction. En effet, la plage de température testée n'est pas très étendue (100°C) et les variations des dimensions des entailles rendent les comparaisons difficiles. Pour l'influence de la température de revenu, la variation de limite d'élasticité est bien plus appréciable (fig. V-18, §V-4). Ceci est corrélé à la forte chute de dureté observée pour des températures de revenu allant de 500°C à 750°C (fig. IV-9, §IV.4.2). La figure VI-8 reprend les valeurs d'énergie de rupture pour les éprouvettes de type TTn+E à l'air et dans le plomb-bismuth où sont associées les valeurs mesurées de limite l'élasticité en traction. Au regard de ce diagramme, il est possible d'établir un critère pour la sensibilité à la FML : au delà d'une limite d'élasticité en traction de 1000 MPa, l'acier 91 (sous la forme spécifique des éprouvettes testées) peut être sujet à la fragilisation par le plomb-bismuth à 200°C.

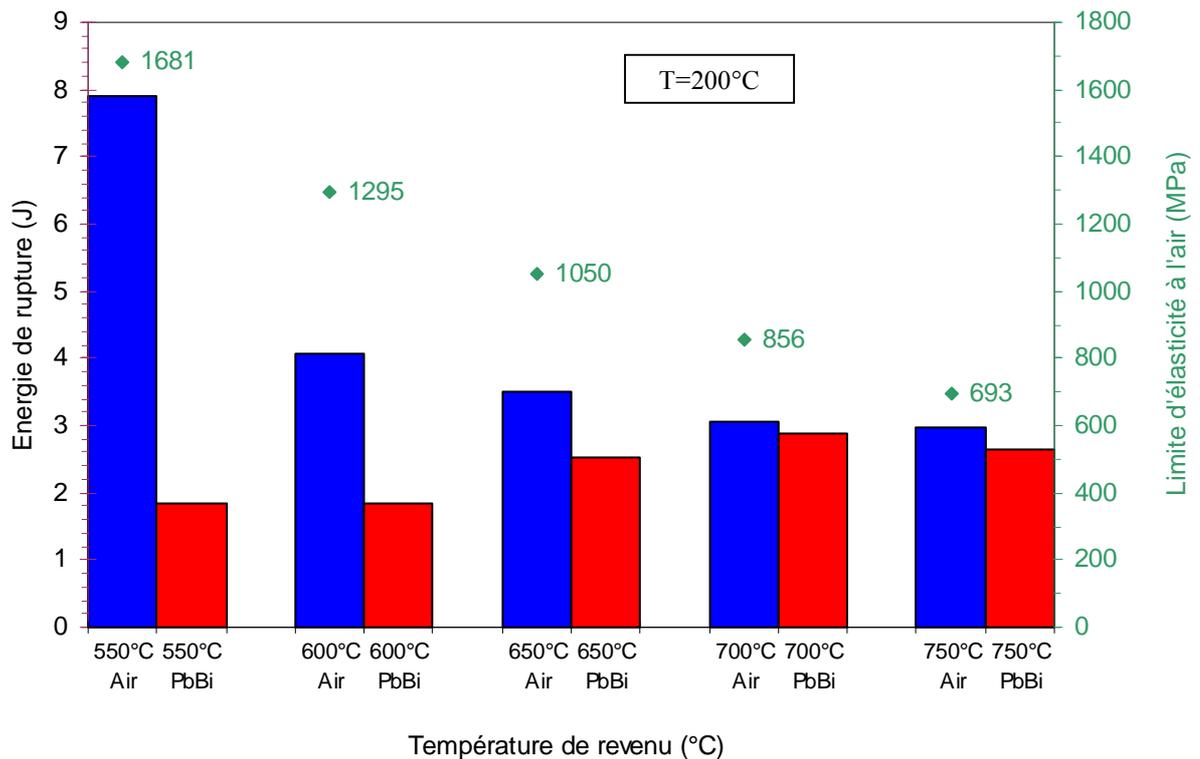


Figure VI-8 : Détermination d'un critère de limite d'élasticité en traction pour la sensibilité à la FML des éprouvettes de type Tn+E pour une température d'essai de 200°C.

VI.4 Vision de la FML comme un cas particulier de transition ductile-fragile

Dans le cas d'une transition ductile-fragile classique, induite par le seul effet de la température, un raisonnement analogue concernant les critères de fissuration fragile précédemment évoqués peut être fait. En effet, les études de Gumbsch [66] sur la transition ductile-fragile des monocristaux de tungstène montrent que le paramètre le plus influent concerne la mobilité des dislocations émanant des sources situées en avant du fond de fissure. Le nombre de sources ou leurs caractéristiques d'activation ne contrôlent pas la transition ductile-fragile. Dans ce cas, les hypothèses de Thomson sur la répartition discrète des sources de dislocations et sur l'inactivité de celles situées en fond de fissure peuvent rester valables. La température de transition ductile-fragile peut ainsi être vue comme la

température pour laquelle le K_{Ieff} en fond de fissure peut atteindre le K_{Ic}^{el} , avant que la rupture de l'éprouvette ait eu lieu de manière ductile. La température de transition ductile-fragile est ainsi celle pour laquelle l'écrantage opéré par la zone plastique n'est plus suffisant, ce qui permet d'atteindre un K_{Ieff} suffisamment élevé sans que pour autant la contrainte appliquée déclenche la rupture ductile. Il est à noter qu'une microfissuration n'est pas nécessaire au clivage à basse température. Il suffit parfois d'une simple localisation de la déformation plastique, dans un grain, autour d'une particule de seconde phase.

Dans le mécanisme impliqué dans la FML mise ici en évidence, l'action du métal liquide ne modifie probablement pas l'effet d'écran lié à la zone plastique en fond de fissure. Il est en effet peu envisageable que par une simple adsorption, le métal liquide puisse modifier les paramètres volumiques relatifs à la zone plastique. En revanche, c'est par l'abaissement du K_{Ic}^{el} que le K_{Ieff} en fond de fissure peut atteindre cette valeur critique. L'effet de la température d'essai joue quant à lui exactement le même rôle dans le cas de la FML que dans le cas d'une transition classique fragile-ductile.

En effet, dans ce mécanisme de retour à la ductilité et d'inhibition de la FML au delà d'une certaine température, le problème peut être transposé à celui de la transition fragile-ductile classique en considérant que le K_{Ic}^{el} du matériau n'est plus K_{Ic}^{el} mais $K_{Ic}^{el'}$. La disparition du phénomène de FML tient alors au fait que la température est suffisamment élevée pour que l'effet d'écran lié à la zone plastique soit suffisant pour qu'en aucun endroit $K_{Ic}^{el'}$ ne soit atteint avant la rupture ductile du matériau.

VI.5 Estimation de la réduction de γ_s induite par adsorption de métal liquide

L'essai de traction n'est pas adapté pour évaluer la réduction d'énergie de surface induite par adsorption de métal liquide. En effet la géométrie du fond des fissures de la couche écrouie ne peut être connue avec précision.

L'essai de ténacité peut être plus révélateur dans le sens où il s'effectue sur des éprouvettes normalisées et dont le facteur d'intensité de contraintes est connu. La quantité mesurée $K_{Ic} = (2E\gamma_f)^{1/2}$ ne fait cependant pas abstraction des phénomènes

de plasticité précédemment évoqués. Il faut ensuite, pour estimer la réduction d'énergie de surface γ_s induite par adsorption, trouver le lien entre γ_f et γ_s . Des essais de ténacité ont été néanmoins réalisés à l'air et en présence de métal liquide (Annexe A) sur des éprouvettes de type WOL ayant une température de revenu de 500°C. Ils n'ont malheureusement pas donné les résultats espérés à savoir une chute de la ténacité en métal liquide probablement du fait d'un mauvais contact en fond de fissure entre l'acier et le métal liquide.

Un autre essai mécanique peut rendre compte de la valeur de γ_s . Il s'agit de l'essai de fluage nul (*zero creep*) [64]. Cet essai met en œuvre un échantillon sous forme de fil qui pour une certaine température se contracte. Le but est de trouver le poids P à attacher à ce fil pour que sa vitesse de fluage soit nulle.

Dans ce cas (en négligeant la polycristallinité de l'échantillon et donc l'énergie des joints de grains) :

$$P=2\pi r\gamma_s \quad \text{où } r \text{ est le rayon du fil}$$

Cette technique implique des expériences lourdes à mettre en œuvre qui n'ont pas pu être envisagées en milieu métal liquide dans le cadre de notre travail.

La réduction de γ_s peut également être évaluée à l'aide d'une simulation numérique simple en calculant la variation d'énergie totale créée par l'adsorption d'un métal liquide sur une surface de fer. Un calcul a ainsi été effectué en utilisant le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [86-88]. Ce code de calcul de structure électronique se base sur la fonctionnelle E (énergie totale du système) de la densité électronique $n(r)$ (r est la variable spatiale) [89-90] et cherche la densité $n(r)$ qui minimise E , pour des positions atomiques fixées. Une fois la première valeur minimisée de E obtenue, un calcul des forces exercées sur les ions (noyau + électrons de cœur) est effectué (théorème de Hellman-Feynman) [91]. Les ions sont alors déplacés pour annuler ces forces. L'énergie est alors recalculée et ce processus se réitère jusqu'à la convergence vers une géométrie qui minimise l'énergie du système. Le calcul est ici effectué sur un volume contenant plusieurs plans d'atomes de fer correspondant à un empilement cubique centré et entourés par du vide de façon à obtenir des surfaces. Le but étant de simuler les interactions entre les atomes de métal adsorbés et les surfaces de fer, trois orientations différentes pour les surfaces de fer ont été considérées : (001), (011) et (111).

Le calcul se décompose en plusieurs étapes. En premier lieu, une cellule de fer cubique centrée est construite et l'énergie par atome est calculée. Elle coïncide avec le potentiel chimique μ_{Fe} du fer à 0K. Ensuite, des supercellules de fer avec des surfaces libres sont construites.

A 0K, la quantité minimisée E_m calculée est assimilable à l'énergie libre totale de référence G_r du système considéré ([67]) :

$$E_m = G_r = n_{Fe}\mu_{Fe} + 2S\gamma_i$$

où n_{Fe} est le nombre d'atomes de fer dans la supercellule, μ_{Fe} leur potentiel chimique à 0K, S la surface libre et γ_i l'énergie par unité de surface. L'indice $i=(1,2,3)$ correspond à une surface d'indices de Miller (001), (011), ou (111). En connaissant μ_{Fe} et G_r , il est aisé de déterminer γ_i .

Ce calcul amène les valeurs suivantes :

Surface	(001)	(011)	(111)	Valeur expérimentale moyenne [68]
Energie de surface (J/m ²)	2.315	2.279	2.576	2.45

Tableau VI-1 : Calcul d'énergies de surface du fer.

La moyenne arithmétique simple des valeurs calculées vaut 2.39 J/m² ce qui est cohérent avec la valeur expérimentale obtenue par Wawra à savoir 2.45 J/m² [68]. Notons que cette moyenne arithmétique effectuée sur les valeurs relatives à chaque famille de surface ne tient pas compte de leur multiplicité.

Un deuxième calcul est alors fait en considérant le même réseau de fer avec des atomes de Pb, Bi ou Sn adsorbés sur une de ses deux surfaces (figure VI-9). Dans ce cas,

$$E_m = G = G_r + G_{ad} \quad \text{avec} \quad G_{ad} = n_{ad}\mu_{ad} + S\gamma_{ad} - S\gamma_i$$

n_{ad} est le nombre d'atomes adsorbés sur la surface d'indice i et μ_{ad} leur potentiel chimique, γ_{ad} est l'énergie de surface modifiée par les atomes adsorbés. Pour le

potentiel μ_{ad} , nous avons pris en première approximation la valeur à 0K correspondant à la phase condensée la plus stable. C'est une bonne approximation dans la mesure où le potentiel chimique ne varie pas beaucoup (environ 10%) entre 0K et la température de fusion.

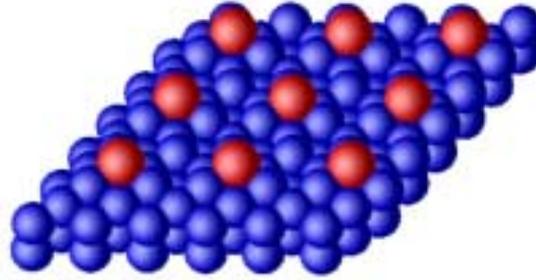


Figure VI-9 : Représentation d'atomes adsorbés sur une surface (111) de fer.

La figure VI-10 présente les valeurs de réduction d'énergie de surface occasionnés par adsorption de Pb, Pb-Bi (moyenne des valeurs obtenues avec le plomb et le bismuth, pondérée par la composition de l'eutectique) ou Sn suivant les indices de la surface considérée.

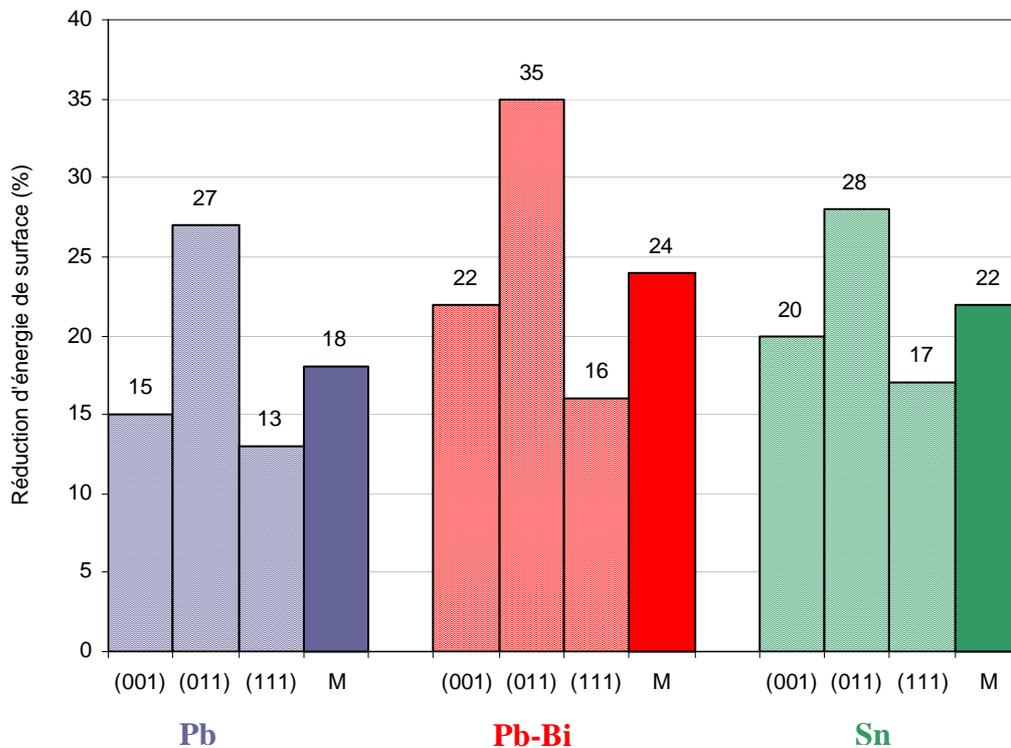


Figure VI-10 : Calcul des variations d'énergie de surface par adsorption d'atomes de Pb, Pb-Bi et Sn (M représente la moyenne sur les trois surfaces considérées).

En réalité, la réduction de l'énergie de surface exposée est sous-estimée. En effet, la simulation a été faite sur des surfaces ayant un faible taux de couverture en atomes de métal liquide et il est vraisemblable qu'une interface réelle entre métal liquide et surface de fer solide présente un taux de couverture bien plus élevé et donc des énergies d'interface plus faibles. L'estimation faite ici, bien que quelque peu rudimentaire, permet néanmoins de donner une limite inférieure au phénomène de réduction du K_{Ic}^{el} . L'objectif de ces premiers calculs n'était pas de calculer une valeur précise de l'énergie de surface modifiée γ_{ad} mais de dégager quelques tendances et d'exploiter certaines possibilités offertes par les calculs *ab initio*.

VI.6 Synthèse et risques encourus dans les réacteurs hybrides

La FML se manifeste pour une combinaison particulière de différents facteurs internes et externes au matériau étudié. Le constat majeur qui ressort des résultats obtenus sur l'acier 91 est que tout phénomène qui peut mener à une microfissuration en surface et *in situ* dans le métal liquide constitue potentiellement un danger important. Dans ces éventuelles zones microfissurées, la microstructure à une certaine température d'emploi peut favoriser le clivage par FML par rapport à la relaxation plastique et à l'émission et la propagation des dislocations en fond de fissure. Ces processus sont ceux qui sont typiquement étudiés pour une transition ductile-fragile classique.

La combinaison mise ici en évidence peut être reproduite dans les réacteurs hybrides par divers phénomènes.

Dans les conditions étudiées, l'acier 91 est sensible à la FML pour des températures de revenu allant de 500°C à 650°C. Ces traitements thermiques particuliers peuvent être reproduits dans les ZAT (zones affectées thermiquement) induites par d'éventuelles soudures de la cuve des réacteurs hybrides.

Cette cuve peut être soumise en service à des fortes contraintes de dilatation thermique ou à des contraintes dues simplement au poids du métal liquide. Le

réacteur semble néanmoins déjà dimensionné pour limiter ces contraintes de type fluage.

De nombreux phénomènes peuvent également conduire à la formation de sites d'amorçage de la rupture fragile par FML. Certaines zones pourraient en effet être embouties ce qui peut produire des conditions d'écrouissage importantes menant à des zones fragiles qui présenteront des microfissures. La fatigue thermique peut également induire une fissuration en surface, tout comme les phénomènes de cavitation liés à l'irradiation neutronique (bien qu'ils soient limités par la microstructure martensitique).

La réaction de spallation induit de nombreux éléments de transmutation dont notamment l'hydrogène. Des essais de fragilisation par l'hydrogène (FPH) montrent que l'acier 91 y est sensible (rupture fragile transgranulaire d'un échantillon préchargé- Annexe B). Les résultats obtenus montrent également qu'un chargement cathodique en hydrogène provoque une microfissuration en surface.

La figure VI-11 synthétise et localise les divers phénomènes pouvant amener des risques de FML. Notons que certains de ces phénomènes seront a priori bien plus intenses au niveau de la fenêtre qu'au niveau de la cuve.

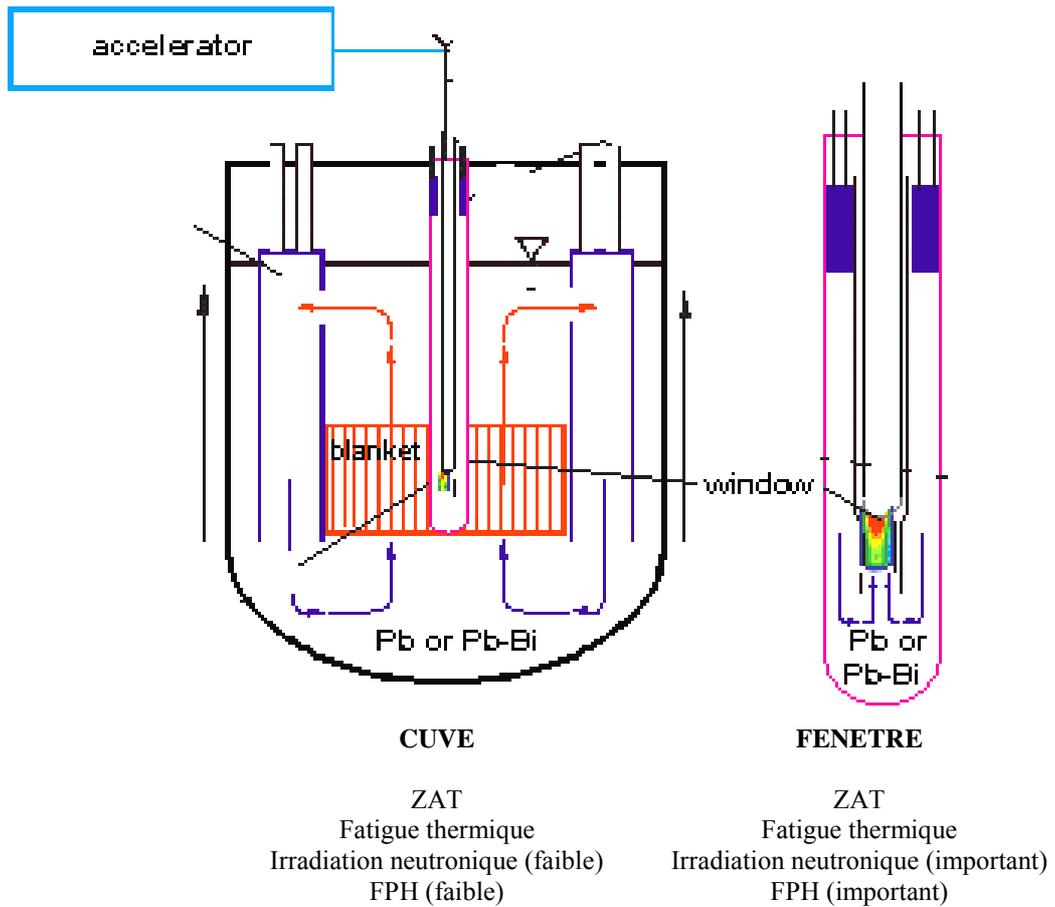


Figure VI-11 : Localisation des divers phénomènes pouvant créer des risques de FML dans les réacteurs hybrides.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était d'évaluer la sensibilité de l'acier martensitique Z10CDNbV9-1, candidat comme matériau de structure du cœur des futurs réacteurs hybrides, aux modifications de comportement mécanique induits par le contact avec les métaux liquides, principalement le plomb et l'eutectique plomb-bismuth.

Une première analyse, sur divers cas de fragilisation par les métaux liquides déjà référencés, a permis en premier lieu, au regard des interactions physico-chimiques entre l'acier étudié et les métaux liquides considérés, d'opter pour une modélisation particulière de la fragilisation. Le modèle envisagé prédit que la fragilisation peut se produire sans aucune diffusion du métal liquide dans l'acier. Une simple adsorption en surface peut conduire à favoriser la propagation d'une fissure fragile par rapport à la relaxation plastique et provoquer donc une rupture fragile dans un matériau habituellement ductile.

Partant de ce modèle, une stratégie visant à amener l'acier dans des conditions de fragilisation a été adoptée. Des traitements thermiques particuliers ainsi qu'un effet de triaxialité de contraintes ont été appliqués dans le but de restreindre la plasticité de l'acier. Ainsi une combinaison particulière des conditions microstructurales et d'emploi mettent clairement le phénomène en évidence. Les ruptures induites par la présence de métal liquide sont trangranulaires et catastrophiques. Elles ne présentent aucun signe avant-coureur et sont déclenchées brutalement quand les conditions d'amorçage et de propagation sont réunies.

L'acier Z10CDNbV9-1 est donc sensible au phénomène de fragilisation par le plomb et l'eutectique plomb-bismuth liquides.

Tous les facteurs qui restreignent le développement de la plasticité dans le matériau auront tendance à mener vers les conditions de fragilisation. La limite

d'élasticité en traction peut ainsi servir de critère de prédiction du phénomène pour un système métal liquide-métal solide donné.

De même tous les facteurs qui favorisent la ductilité mèneront à une inhibition de la FML. Ceci est clairement mis en évidence par l'existence d'un puits de ductilité pour une augmentation de la température d'essais ou de revenu.

Le retour à la ductilité, qui se fait ainsi par compétition entre clivage et relaxation plastique, peut être assimilé à un phénomène de transition fragile-ductile classique.

Comme prévu, le mécanisme impliqué dans la fragilisation mise en évidence ne fait intervenir aucun processus de diffusion du métal liquide dans l'acier ni de dissolution de l'acier dans le métal liquide. Des essais dans l'étain, avec lequel l'acier forme des intermétalliques, montrent justement que la réaction de FML intervient avant la formation de ces intermétalliques, dans le domaine de vitesse de déformation exploré ici.

La réduction d'énergie de surface induite par l'adsorption du métal liquide au niveau d'une zone où l'acier est exempt de toute couche d'oxyde est le phénomène qui permet d'expliquer l'apparition de la FML. Les calculs de simulation numérique donnent une estimation de la réduction d'énergie de surface et confirment qu'elle est significative pour le plomb, le plomb-bismuth et l'étain, adsorbés sur du fer.

Plusieurs types de perspectives peuvent être envisagées pour la suite de cette étude. En premier lieu, dans le but d'éclaircir les conditions d'amorçage de rupture par FML, un autre type de défaut critique peut être envisagé. La fissuration d'une couche écrouie en surface utilisée ici ne permet pas de caractériser le défaut critique et il n'est pas possible de réellement maîtriser le moment à partir duquel cette fissuration se produit. Des essais de fatigue, où la rupture est habituellement déclenchée par un défaut critique en surface, pourraient ainsi permettre d'apporter de nouveaux éléments sur cette phase d'amorçage.

En ce qui concerne l'étape de propagation d'une fissure en FML, des essais de mécanique de la rupture (ténacité, flexion 3 points, ou disque brésilien) sont à

mettre en place. Il permettraient de quantifier l'ampleur de la fragilisation par une mesure de la ténacité en milieu métal liquide.

Dans les futurs réacteurs hybrides, plusieurs phénomènes peuvent mener aux conditions propices à la FML. Ce sont notamment ceux qui modifient la microstructure et restreignent la plasticité ou induisent des sites de concentration de contrainte, du type microfissures. Si ces problèmes sont déjà connus dans les réacteurs classiques, une attention tout à fait particulière est à leur porter quand ils se produisent en milieu métal liquide.

Si le phénomène qui a été mis ici en évidence peut être maîtrisé, il ne faut pas oublier les effets éventuels du métal liquide sur l'acier à long terme. La dissolution ou la pénétration aux joints de grains, que nous avons volontairement écartées de notre étude vu des gammes le temps d'essais employées, doivent également être considérées ainsi que l'interaction de ces phénomènes avec le vieillissement de l'acier dans les conditions de service prévues.

ANNEXES

A. ESSAIS DE MECANIQUE DE LA RUPTURE EN MILIEU METAL LIQUIDE

Les essais de mécanique de la rupture permettent d'étudier de manière quantitative le comportement d'une fissure dans un matériau.

La ténacité K_{Ic} s'obtient à partir d'un essai d'ouverture sur une éprouvette normalisée dont le facteur d'intensité de contrainte K_I est relié aux dimensions caractéristiques de l'éprouvette par un facteur géométrique. Des éprouvettes WOL (couramment employées par EDF pour les mesures de K_{Ic} en présence ou non d'un environnement agressif) (figure A-1) ont été utilisées. Ces éprouvettes sont pré-fissurées par fatigue afin d'obtenir un fond d'entaille peu écroui et de faible acuité.

La première étape consiste à mesurer la raideur $\frac{P}{V}$ (P est la force appliquée et V l'ouverture à l'extrémité de la fissure) de l'éprouvette et ainsi à déterminer la paramètre a relatif à la longueur de cette pré-fissure.

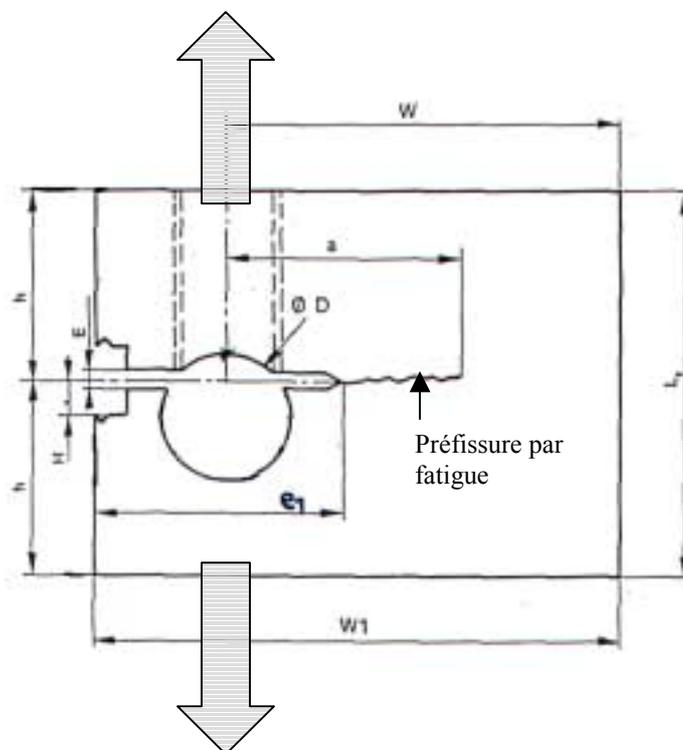


Figure A-1 : Schéma d'une éprouvette WOL.

$$\frac{EBV}{P} = Z\left(\frac{a}{w}\right)$$

$$Z\left(\frac{a}{w}\right) = \left(\frac{1+\frac{a}{w}}{1-\frac{a}{w}}\right)^2 \left[2,163 + 12,219\left(\frac{a}{w}\right) - 20,065\left(\frac{a}{w}\right)^2 - 0,9925\left(\frac{a}{w}\right)^3 + 20,609\left(\frac{a}{w}\right)^4 - 9,9314\left(\frac{a}{w}\right)^5 \right]$$

avec :

B et w : épaisseur et largeur utile de l'éprouvette respectivement 20 et 51 mm

E : module d'Young (210 GPa à 20°C),

V : ouverture à l'extrémité de fissure,

P : charge appliquée,

a : longueur de fissure.

L'ouverture V est déterminée par un extensomètre bilame à jauges de déformation pour différentes charges appliquées. La pente de la droite obtenue permet alors de trouver le paramètre a (figure A-2).

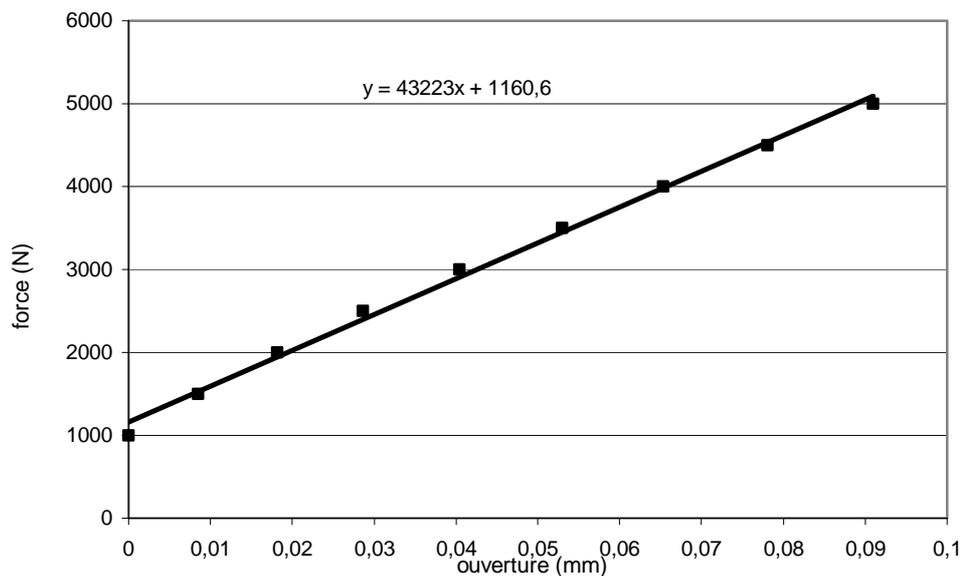


Figure A-2 : Courbe d'étalonnage de longueur de pré-fissure.

On obtient alors $P/V=43223$ N/mm ce qui conduit à $Z(a/w)=97.17$ et donc $a=29.682$ mm pour une éprouvette dont la courbe d'étalonnage est reportée sur la figure A-2.

Cette valeur précise de a est capitale puisqu'elle permet de connaître le facteur K_I pour une charge appliquée ou pour une ouverture appliquée.

$$K_I = \frac{P}{B\sqrt{w}} Y\left(\frac{a}{w}\right)$$

$$Y\left(\frac{a}{w}\right) = \frac{2 + \frac{a}{w}}{\left(1 - \frac{a}{w}\right)^{\frac{3}{2}}} \left[0,886 + 4,64\left(\frac{a}{w}\right) - 13,32\left(\frac{a}{w}\right)^2 + 14,72\left(\frac{a}{w}\right)^3 - 5,6\left(\frac{a}{w}\right)^4 \right]$$

Une première méthode (notamment employée à EDF les Renardières) consiste à fixer une ouverture par l'intermédiaire d'une vis qui appuie sur une petite goupille et de plonger l'éprouvette dans le milieu agressif désiré. Les résultats sont alors comparés à ceux donnés à l'air. Le principal inconvénient de cette méthode point par point est qu'un nombre important d'éprouvettes est nécessaire pour déterminer la valeur de la ténacité en environnement (le coût de l'usinage et de la préfiçsuration d'une éprouvette revient à 750 €).

La deuxième méthode consiste à ouvrir l'éprouvette en continu, par l'intermédiaire d'une machine de traction. Cette méthode est la plus propice à mettre en évidence le phénomène de FML. Les obstacles expérimentaux sont néanmoins de taille puisqu'il est nécessaire de réaliser des essais à chaud, en présence de métal liquide et avec un raccord entre l'éprouvette et l'extensiomètre. Une courbe typique obtenue par cette méthode est présentée en figure A-3. La valeur du K_{IC} est alors calculée à partir du point où la charge chute brutalement, ce qui correspond à une avancée de fissure.

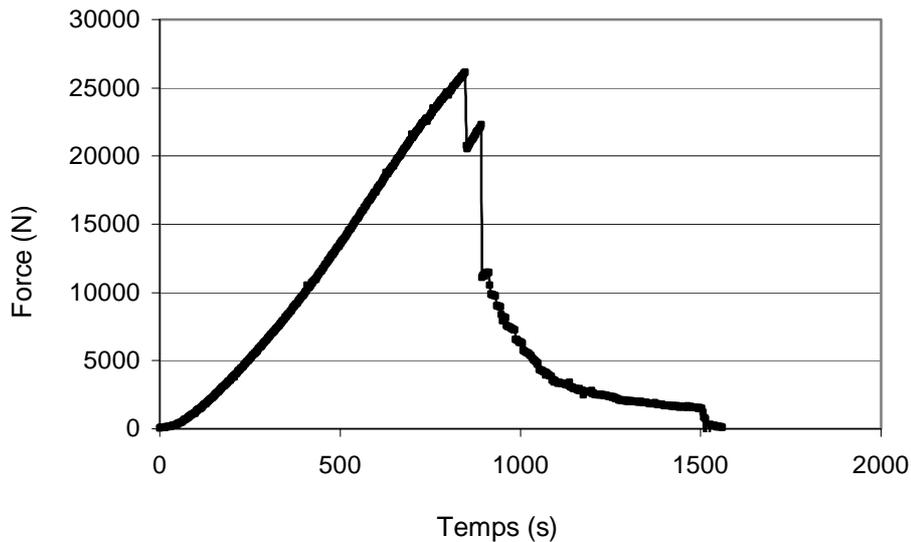


Figure A-3 : Ouverture en continu d'une éprouvette (déformation=0.1mm/min).

Comme la propagation de la fissure se fait par étapes (pourvu que la vitesse de déformation ne soit pas trop grande), nous espérons qu'à la suite d'une première propagation qui aurait cassé la couche d'oxyde en fond de fissure, le métal liquide aurait pu s'adsorber et réduire la ténacité. Ce résultat n'a pas été obtenu probablement du fait d'une trop petite quantité de métal liquide autour de la fissure. Le dispositif expérimental est ici à revoir. Il est nécessaire que la fissure soit totalement immergée dans le métal liquide, ce qui n'était pas le cas dans nos essais.

Seules différentes valeurs de la ténacité ont pu ainsi être obtenues à l'air :

$$\text{A } 20^{\circ}\text{C}, K_{IC} = 50 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

$$\text{A } 150^{\circ}\text{C}, K_{IC} = 70 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

pour des éprouvettes ayant une température de revenu de 500°C

La figure A-4 présente le faciès de rupture obtenu à 20°C , totalement fragile de type transgranulaire.

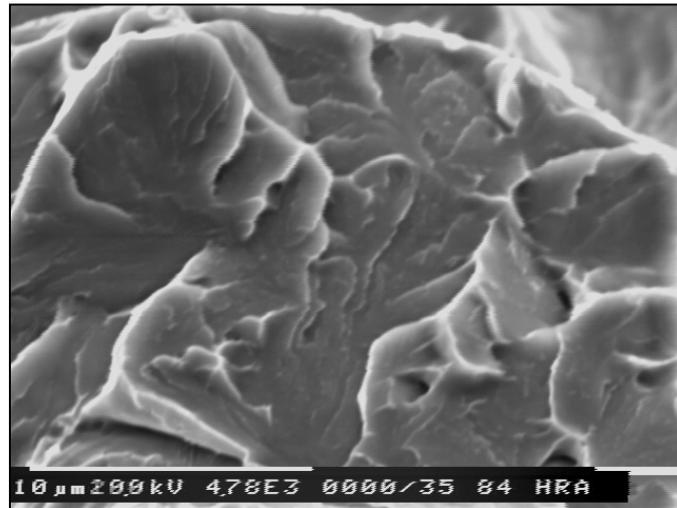


Figure A-4 : Faciès de rupture transgranulaire obtenu sur une éprouvette WOL à 20°C.

B. ESSAI DE FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE SUR L'ACIER 91

Les essais d'électrochimie et de chargement en hydrogène ont été effectués en utilisant un dispositif expérimental mis au point par Yobiris Rigual Sucre [93] au LMPGM (figure B-1). Ce dispositif est constitué d'une cellule d'essais en verre dans laquelle plongent quatre électrodes. L'intensité est mesurée entre l'échantillon et une contre-électrode de platine, et le potentiel est déterminé entre l'électrode de référence et l'échantillon. Deux contre-électrodes de platine sont employées afin d'homogénéiser les lignes de courant dans le système.

Une solution acide est utilisée :

- H_2SO_4 : 28 mL (concentré à 96%) dans un litre d'eau distillée
- solution d'arsenic : 1g de As_2O_3 et 4 g de soude dans 10 mL d'eau distillée

La solution finale est constituée de 2 mL de solution d'arsenic dilués dans un litre de solution d'acide sulfurique.

La solution d'arsenic permet d'éviter les réactions de recombinaison entre deux radicaux H^\bullet . La pénétration des radicaux dans l'acier est ainsi favorisée.

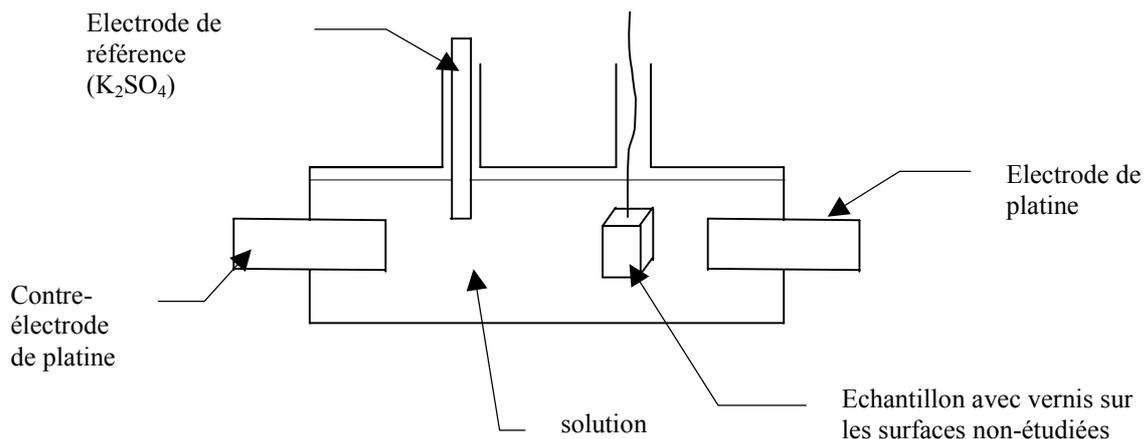


Figure B-1 : Dispositif expérimental permettant de réaliser des essais de préchargement en hydrogène.

La première étape consiste à déterminer le comportement électrochimique de l'acier. Il est à noter que tous les essais qui suivent ont été effectués sur l'acier 91 ayant subi un revenu à une température de 500°C.

Une tension E est appliquée entre $-1.5V$ et $0V$ et la densité de courant i correspondante est mesurée pour donner la courbe intensité-potentiel de l'acier (figure B-2). Cette courbe permet de connaître le potentiel d'abandon (pour lequel l'intensité est nulle) qui vaut ici -658 mV. Le préchargement en hydrogène est donc possible pour un potentiel inférieur.

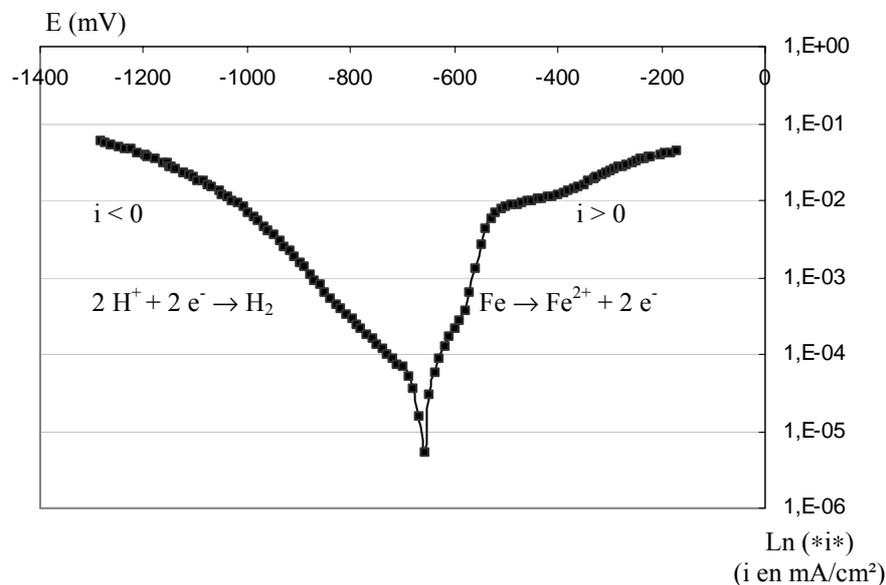


Figure B-2 : Courbe intensité-potentiel pour l'acier 91 (revenu à 500°C).

Pour effectuer le préchargement par la suite, il suffit de laisser le système sous une densité de courant correspondant au potentiel désiré. Un potentiel de $-1V$ a été choisi ce qui correspond à une valeur de densité de courant de -39 mA/cm².

La durée du préchargement a été fixée à 72 heures.

Cet essai effectué sur un échantillon témoin montre que l'absorption d'hydrogène induit de nombreuses fissures en surface (figure B-3).

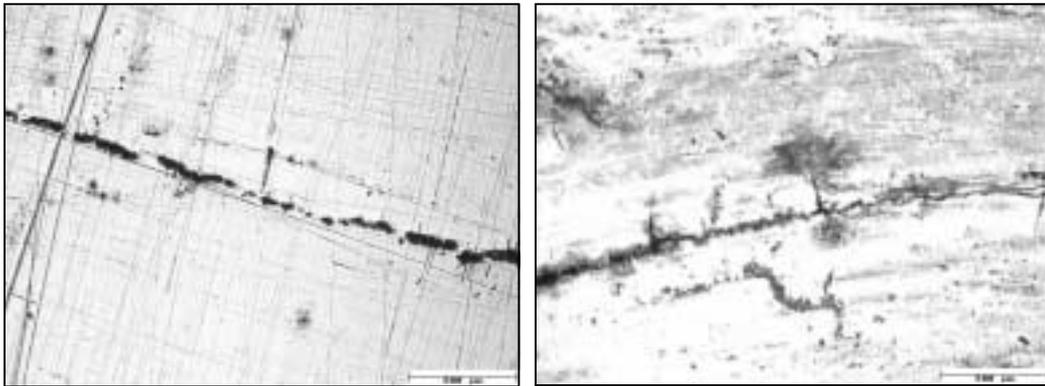


Figure B-3 : Fissuration en surface induite par un préchargement en hydrogène de 72 heures sous une intensité de courant de -39 mA/cm^2 .

Cet essai a été reproduit sur une éprouvette de traction de type TT1. La figure B-4 montre que cette éprouvette subit une fragilisation importante lors d'un essai de traction à 20°C effectué juste après le préchargement (le dégazage en hydrogène après préchargement se fait en quelques heures seulement). Le faciès de rupture est transgranulaire (figure B-5).

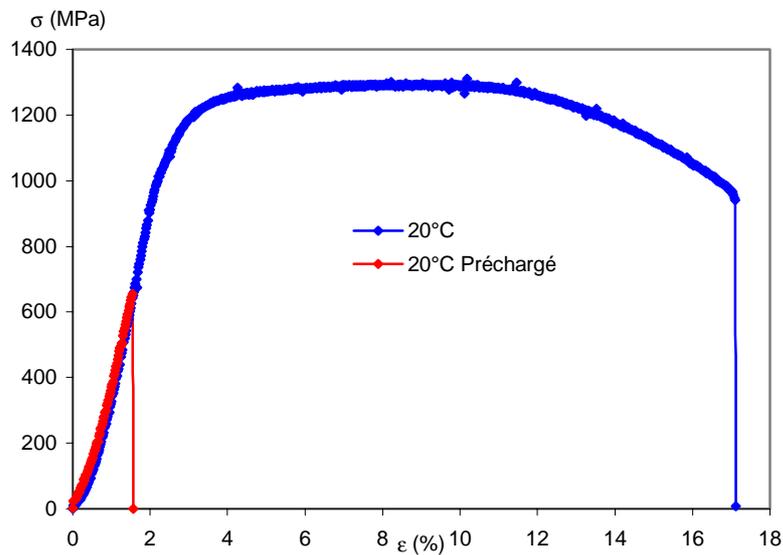


Figure B-4 : Mise en évidence de la fragilisation par l'hydrogène sur des éprouvettes de type TT1 ($d\epsilon/dt=10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

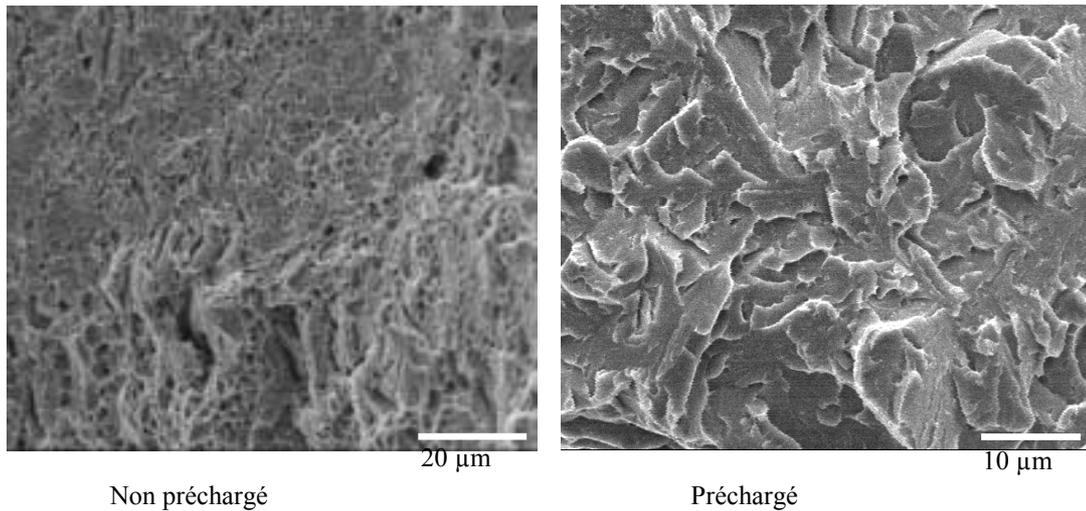


Figure B-5 : Faciès de rupture obtenus à 20 °C pour des éprouvettes TT1 non préchargées et préchargées en hydrogène.

Il est à signaler que l'allure du faciès de rupture fragile obtenu est fortement similaire à celle de ceux obtenus dans les divers métaux liquides ou dans l'azote liquide.

La sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène et la tendance à la microfissuration de surface présentés ici concernent directement l'étude du problème de la FML dans les futurs réacteurs hybrides.

En effet, l'acier peut ne pas être sensible à la FML, en présence de métal liquide seul, le phénomène peut néanmoins se produire pour une action combinée du métal liquide et de l'hydrogène.

Dans la profondeur affectée par l'hydrogène, la limite d'élasticité en traction est fortement augmentée. L'écrantage lié à la zone plastique est beaucoup moins efficace. En effet, l'hydrogène déforme la maille au niveau atomique et réduit les systèmes de glissement. Les dislocations auront alors probablement une mobilité réduite. En outre, les microfissurations induites en surface par l'hydrogène peuvent agir localement comme des sites de concentration de contrainte.

Ce sont toutes les conditions qui ont été mises en évidence pour que la FML survienne.

Il est à noter toutefois que, dans le problème précis de la fragilisation par l'hydrogène présenté ici, des conditions de préchargement particulièrement

intenses ont été utilisées puisque l'hydrogène bullait vigoureusement à la surface de l'acier pendant les 72 heures d'essai.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure caption

Figure I- 1 : Courbe de traction et types de ruptures. ----- 23

Stress-strain curve and failure types.

Tableau I-1 : Variation de l'allongement à rupture en fonction de l'électronégativité de l'aluminium ($\chi=1.5$) et diverses solutions de mercure [20].----- 28

Strain to failure changes versus electronegativity of alumina et various mercury solutions.

Tableau I-2: Effet de solutions de mercure et d'indium sur la fragilisation du cadmium ($\chi=1.7$) [4]. - 29

Mercury-indium melts effect on cadmium embrittlement.

Figure I- 2 : Plage de température pour la FML et représentation sous forme de puits de ductilité. (a) : comportement en l'absence de métal liquide, (b) comportement en présence de métal liquide. ----- 30

Ductility through representation.

Figure I- 3 : Caractéristiques du puits de ductilité pour le système zinc-indium liquide en fonction de la vitesse de déformation (v) [13].----- 31

Ductility through for Zn-In.

Figure I- 4 : Influence de la réponse mécanique d'un alliage fer-aluminium sur sa fragilisation par Hg-In liquide [13].----- 31

Mechanical response influence on embrittlement of a Fe-Al alloy by liquid Hg-In.

Figure I- 5 : Influence de la taille de grains du laiton sur l'apparition de la fragilisation par le mercure liquide [25].----- 32

Grain size influence on liquid metal embrittlement.

Figure I- 6 : Influence de la taille de grains et du pré-écrouissage sur la FML d'un alliage d'aluminium par le mercure liquide [11].----- 32

Grain size and prestraining influences on liquid metal embrittlement

Tableau I-3 : Couples métal solide-métal liquide sensibles à la FML [4]. ----- 35

Solid metal/ liquid metal system sensitive to LME.

Figure I- 7 : Influence des divers groupes de facteurs physico-chimiques intervenant dans la FML sur ses caractéristiques. ----- 35

Effect on various phenomena on LME severity.

Figure I- 8 : Mécanisme de propagation d'une rupture ductile en présence d'un environnement inerte [33].
----- 40

Ductile failure mechanism in an inert environment.

Figure I- 9 : Mécanisme de propagation d'une fissure ductile sous l'effet de l'adsorption de métal liquide [33].
----- 41

Ductile failure mechanism in a liquid metal environment.

Figure I- 10 : Empilements de dislocations sur un joint de grains liés à l'influence de l'adsorption de métal liquide en fond de fissure [43].
----- 43

Dislocations pile-up on a grain boundary due to liquid metal adsorption.

Figure I- 11 : Equilibre des tensions interfaciales au niveau d'un joint de grains en surface d'un matériau.
----- 46

Surface energies equilibrium in a grain boundary.

Figure I- 12 : Pale de turbine rompue par FML [29].
----- 49

A blade failure by LME.

Figure II-1 : Diagramme de phases fer-chrome [48].
----- 52

Fe-Cr phases diagram.

Figure II-2 : Diagramme de Schaeffler indiquant l'existence possible des différentes phases de l'acier en fonction de la teneur de ses éléments d'alliage [49].
----- 54

Schaeffler diagram.

Figure II-3 : Dépendance en température du coefficient d'expansion thermique linéaire de l'acier 91 [51].
----- 55

Dependence of the linear thermal expansion coefficient of steel 91 on temperature.

Figure II-4 : Dépendance en température de la conductivité thermique de l'acier 91 [51].
----- 56

Dependence of the thermal conductivity of steel 91 on temperature.

Figure II-5 : Dépendance en température du module d'élasticité de l'acier 91 [51].
----- 56

Dependence of the elastic modulus of steel 91 on temperature.

Tableau II-1 : Caractéristiques mécaniques des principales nuances d'aciers à 9%Cr-1%Mo [80].
--- 57

Mechanical characteristic of 9%Cr1%Mo steels .

Figure II-6 : Diagramme TRC de l'acier 91 [51]. ----- 58

CCT diagram of steel 91.

Figure II-7 : Modification de la microstructure et de l'état de précipitation de l'acier 91 lors de son traitement thermique de base. ----- 59

Microstructure modification of steel 91 during its basic heat treatment.

Tableau II-2 : Composition des précipités dans l'acier 91 [81]. ----- 60

Dependence of the linear thermal expansion coefficient of steel 91 on temperature.

Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier 91 fourni par CLI. Remarque : la teneur en azote n'a pas été recherchée (Analyse EDF-Les Renardières).----- 63

Chemical composition of steel 91.

Figure III-1 : Micrographie optique de la microstructure martensitique de l'acier 91. ----- 64

Microstructure of steel 91 (optical micrography).

Figure III-2 : Micrographie MET des lattes de martensite. ----- 64

Martensite laths (TEM micrography).

Figure III-3 : Spectre de diffraction X de l'acier 91. ----- 65

X-ray diffraction pattern of steel 91.

Figure IV-1 : Machine de traction et système d'essai en milieu métal liquide. ----- 68

Experimental set up.

Figure IV-2 : Ensemble du dispositif expérimental. ----- 68

Experimental set up.

Figure IV-3 : Diagramme de phases fer-plomb [53].----- 69

Fe-Pb phases diagram.

Figure IV-4 : Diagramme de phases nickel-bismuth [54]. ----- 70

Ni-Bi phases diagram.

Figure IV-5 : Réponse mécanique à 350 °C de l'acier 91 standard en présence ou non de plomb liquide (vitesse de déformation de 10^{-4} /s).----- 72

Mechanical response of steel 91 in its standard state at 350°C..

Figure IV-6 : Images MEB des faciès de rupture d'éprouvettes d'acier 91 standard testées à l'air et dans le plomb liquide à 350 °C.----- 73

SEM micrographs.

Figure IV-7 : Influence de la vitesse de déformation sur la réponse mécanique de l'acier 91 standard à 350°C.----- 75

Influence of strain rate on the mechanical response of steel 91 at 350°C.

Figure IV-8 : Absence de FML pour l'acier 91 standard testé dans le plomb à 350 °C et $5.10^{-3}/s$. ---- 75

No LME demonstration at 350°C and $5.10^{-3}s^{-1}$.

Figure IV-9 : Evolution de la dureté de l'acier 91 en fonction de la température de revenu (revenu d'une heure). L'austénitisation précédant cette phase a été réalisée à 1050°C pendant une heure.----- 77

Hardness of steel 91 versus its temper temperature.

Figure IV-10 : Influence d'une température de revenu à 500 °C sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 91.----- 77

Influence of tempering at 500°C on the mechanical response of steel 91.

Figure IV-11 : Réponse mécanique des éprouvettes de type TT1 en présence ou non de plomb liquide à 350 °C. ----- 78

Influence of liquid lead on TT1 specimen at 350°C.

Figure IV-12 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes TT1 testées à l'air et dans le plomb liquide à 350°C.----- 79

SEM micrographs of fracture surfaces.

Figure IV-13 : Eprouvette de traction entaillée. ----- 79

Notched tensile specimen.

Figure IV-14 : Entaille pratiquée au tour sur une éprouvette de traction.----- 81

Notch machined in a tensile specimen.

Figure IV-15 : Influence de l'effet d'entaille sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 91 ayant subi le traitement thermique standard. Essai réalisé à 350 °C. ----- 82

Influence of notch effect on the mechanical response of steel 91.

Figure IV-16 : Influence du plomb liquide sur les caractéristiques mécaniques des éprouvettes de type E de l'acier 91 ayant subi un traitement thermique standard. ----- 83

Influence of liquid lead on the mechanical response of notched specimen.

Figure IV-17 : Faciès de rupture d'éprouvettes de type E testées à l'air et en plomb liquide à 350 °C.83

Fracture surfaces of notched specimen at 350°C in air and in liquid lead.

Figure IV-18 : Mise en évidence de la fragilité de la couche écrouie induite par l'usinage de l'entaille.84

Evidence of a brittle prestrained layer on the notched specimen surfaces.

Figure IV-19 : Absence de couche écrouie à la surface d'une éprouvette non entaillée.----- 85

No prestrained layer on a smooth specimen.

Figure IV-20 : Influence de la combinaison d'un revenu à 500 °C et d'une entaille sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 91. ----- 86

Influence of the combination of the notched effect and a tempering at 500°C.

Figure IV-21 : Faciès de rupture des éprouvettes de type TT1+E testées dans l'air à 350 °C. ----- 87

Fracture surfaces of TT1+E specimen tested in air at 350°C.

Figure IV-22 : Couche écrouie fragile sur les éprouvettes de type TT1+E.----- 87

Brittle prestrained layer on TT1+E specimen.

Figure IV-23 : Influence du plomb liquide sur les éprouvettes de type TT1+E et mise en évidence de la fragilisation.----- 88

Influence of liquid lead on TT1+E specimen and evidence of LME.

Figure IV-24 : Faciès de rupture fragile d'une éprouvette de type TT1+E testée dans le plomb liquide.88

Brittle fracture surface of TT1+E specimen tested in liquid lead.

Figure IV-25 : Couche écrouie fissurée sur une éprouvette de type TT1+E testée dans le plomb liquide à 350 °C. ----- 88

Fractured prestrained layer on TT1+E specimen tested in liquid lead.

Figure IV-26 : Comparaison des énergies de rupture pour des éprouvettes de type TT1+E testées à 350°C à l'air et dans le plomb liquide (données relatives aux courbes de la figure IV-23). ----- 89

Fracture energies of TT1+E specimen in air and in liquid lead at 350°C.

Figure IV-27 : Mise en évidence de la rupture transgranulaire provoquée par FML sur les éprouvettes de type TT1+E testées dans le plomb liquide à 350 °C. ----- 90

Transgranular failure induced by liquid lead on TT1+E specimen at 350°C.

Figure IV-28 : Faciès de rupture d'une éprouvette de type TT1+E clivée dans l'azote liquide à -180 °C.91

Fracture surface of a TTI+E specimen tested in liquid nitrogen at -180°C.

Figure V-1 : Etat de la couche écrouie à divers niveaux de contrainte sur les éprouvettes TTI+E à 350 °C dans le plomb liquide. ----- 94

Prestrained layer state for different stress levels at 350°C.

Figure V-2 : Evolution des paramètres mécaniques pour des éprouvettes TTI+E testées dans le plomb liquide à différentes températures.----- 95

Evolution of mechanical behavior of TTI+E specimen in liquid lead between 350°C and 450°C .

Figure V-3 : Mise en évidence du puits de ductilité occasionné par le plomb liquide sur l'énergie à rupture des éprouvettes TTI+E à différentes températures (les pourcentages de réduction sont calculés par rapport à la moyenne arithmétique simple entre les valeurs à l'air à 350°C et 450 °C).----- 96

Evidence of a ductility through between 350°C and 450°C.

Figure V-4 : Observations MEB du retour à la ductilité sur les éprouvettes TTI+E testées dans le plomb liquide entre 350 °C et 450 °C (les faciès à 450 °C dans l'air et dans le plomb ainsi qu'à 350 °C dans l'air sont du type ductile et présentent les mêmes caractéristiques). ----- 97

SEM observations between 350°C and 450°C.

Figure V-5 : Couche écrouie fissurée sur les éprouvettes de type TTI+E testées à 450 °C dans le plomb.97

Fractured prestrained layer at 450°C.

Figure V-6 : Diagramme de phases plomb-bismuth. Présence d'un eutectique à bas point de fusion [58]. ----- 98

Pb-Bi phases diagram.

Figure V-7 : Comportement mécanique de diverses éprouvettes de type TTI+E testées à l'air entre -150°C et 350°C. ----- 99

Mechanical response of TTI+E specimen between -150°C and 350°C.

Figure V-8 : Energies de rupture de diverses éprouvettes de type TTI+E testées à l'air entre -150°C et 350°C. -----100

Fracture energies of TTI+E specimen between -150°C and 350°C.

Figure V-9 : Evolution du faciès de rupture des éprouvettes de type TTI+E testées à l'air entre -150 et 200 °C. -----100

Fracture surfaces of TTI+E specimen between -150°C and 350°C.

Figure V-10 : Diagramme de phases fer-bismuth [59]. -----101

Fe-Bi phases diagram.

Figure V-11 : Caractéristiques mécaniques des éprouvettes de type TT1+E testées dans l'eutectique plomb-bismuth à 260 °C -----102

Mechanical response of TT1+E specimen tested in Pb-Bi at 260°C.

Figure V-12 : Chute de l'énergie de rupture occasionnée par Pb-Bi sur les éprouvettes de type TT1+E à 260 °C. -----102

Fracture energy loss induced by Pb-Bi on TT1+E specimen at 260°C.

Figure V-13 : Mise en évidence de la rupture transgranulaire occasionnée par l'eutectique Pb-Bi à 260 °C sur des éprouvettes de type TT1+E.-----103

Transgranular failure induced by Pb-Bi at 260°C.

Figure V-14 : Diagramme de phases fer-étain [60].-----104

Fe-Sn phases diagram.

Figure V-15 : Comportement mécanique des éprouvettes de type TT1+E testées à l'air et dans l'étain à 260 °C. -----105

Mechanical response of TT1+E specimen tested in air and in liquid tin at 260°C.

Figure V-16 : Influence de l'étain liquide sur l'énergie de rupture des éprouvettes de type TT1+E à 260 °C. -----105

Tin influence on the fracture energy of TT1+E specimen at 260°C.

Figure V-17 : Mise en évidence de la formation d'intermétalliques due à la réaction entre le faciès de rupture (en coupe transverse ici) d'une éprouvette de type TT1+E et l'environnement. Test effectué dans l'étain liquide à 260 °C. -----106

Evidence of formation of intermetallic compounds on the fracture surface.

Figure V-18 : Formation d'intermétalliques en fond d'une fissure de la couche écrouie pour une éprouvette de type TT1+E testée dans l'étain à 260 °C.-----107

Intermetallic compounds formation at the crack tip of a prestrained layer microcrack.

Figure V-19 : Comportements mécaniques d'éprouvettes de type TTn+E testées à 200°C à l'air et dans Pb-Bi. -----109

Mechanical response of TTn+E specimen at 200°C in air and in Pb-Bi.

Figure V-20 : Chutes de l'énergie de rupture occasionnées par l'eutectique plomb bismuth à 200°C pour diverses éprouvettes de type TTn+E. -----110

Fracture energy loss of TTn+E specimen in Pb-Bi at 200°C.

Figure V-21 : Observations MEB relatives aux faciès de rupture des éprouvettes TTn+E (revenus de 550 et 600°C) testées dans Pb-Bi à 200 °C.-----111

SEM observations of TTn+E fracture surfaces tested in Pb-Bi (temper at 550°C and 600°C).

Figure V-22 : Observations MEB relatives aux faciès de rupture des éprouvettes TTn+E (revenus à 650, 700 et 750°C) testées dans Pb-Bi à 200°C. -----112

SEM observations of TTn+E fracture surfaces tested in Pb-Bi (temper at 650°C, 700°C and 750°C).

Figure VI-1 : Schéma d'une fissure en extension.-----117

Crack in extension.

Figure VI-2 : Schématisation de la zone plastifiée et de l'allure de la contrainte locale en fond de fissure -----122

Plastic zone and local stress at a crack tip.

Figure VI-3 : Déroulement des ruptures dans l'air et dans le métal liquide pour les éprouvettes sensibles à la FML. -----126

Failure mechanism in air and liquid metal for specimen sensitive to LME.

Figure VI-4 : Détermination des pressions partielles d'oxygène à l'équilibre et à 350°C pour les réactions d'oxydation du plomb, du fer et du chrome à l'aide du diagramme d'Ellingham [61].-----128

Oxygen pressure in liquid lead at 350°C.

Figure VI-5 : Comparaison des courbes de traction obtenues dans le plomb (à 350°C), le plomb-bismuth (à 260°C et 350°C) et l'étain (à 260°C) sur des éprouvettes de type TT1+E.-----129

Stress-strain curves of TT1+E specimen in lead (350°C), in Pb-Bi and Sn (260°C).

Figure VI-6 : Distribution de la contrainte locale en traction par rapport à la contrainte moyenne appliquée pour les éprouvettes entaillées selon les formules de Bridgman. -----132

Local stress distribution in a notched specimen given by Bridgman's formula.

Figure VI-7 : Mécanisme menant à une rupture mixte à cœur ductile et couronne fragile en présence de métal liquide.-----133

Mechanism leading to a mixed fracture surface.

Figure VI-8 : Détermination d'un critère de limite d'élasticité en traction pour la sensibilité à la FML des éprouvettes de type TTn+E pour une température d'essai de 200°C. -----135

Yield stress criterion for LME.

Figure VI-9 : Représentation d'atomes adsorbés sur une surface (111) de fer.-----139

Adsorbed atoms on a Fe surface.

Figure VI-10 : Calcul des variations d'énergie de surface par adsorption d'atomes de Pb, Pb-Bi et Sn (M représente la moyenne sur les trois surfaces considérées). -----139

Variation of surfaces energies of Fe by adsorption of Pb, Pb-Bi and Sn.

Figure VI-11 : Localisation des divers phénomènes pouvant créer des risques de FML dans les réacteurs hybrides. -----142

Localization of some phenomena that could lead to LME in ADS reactors.

Figure A-1 : Schéma d'une éprouvette WOL. -----149

WOL specimen.

Figure A-2 : Courbe d'étalonnage de longueur de préfissure.-----150

Calibration curve for the precrack.

Figure A-3 : Ouverture en continu d'une éprouvette (déformation=0.1mm/min). -----152

Continuous opening of a specimen.

Figure A-4 : Faciès de rupture transgranulaire obtenu sur une éprouvette WOL à 20°C.-----153

Fracture surface of a WOL specimen at 20°C in air.

Figure B-1 : Dispositif expérimental permettant de réaliser des essais de préchargement en hydrogène.155

Experimental set up for hydrogen cathodic charging .

Figure B-2 : Courbe intensité-potentiel pour l'acier 91 (revenu à 500°C). -----156

Intensity-potential curve for steel 91 temper at 500°C).

Figure B-3 : Fissuration en surface induite par un préchargement en hydrogène de 72 heures sous une intensité de courant de -39 mA/cm^2 . -----157

Microcracks induced by hydrogen cathodic charging.

Figure B-4 : Mise en évidence de la fragilisation par l'hydrogène sur des éprouvettes de type TT1 ($d\sigma/dt=10^{-4} \text{ s}^{-1}$).-----157

Evidence of hydrogen embrittlement on TT1 specimen.

Figure B-5 : Faciès de rupture obtenus à 20 °C pour des éprouvettes TT1 non préchargées et préchargées en hydrogène.-----158

Fracture surface of TT1 specimen hydrogen-charged or not tested at 20°C.

REFERENCES

- [1] W. H. Johnson
Proc. Roy. Soc. Lond. **23** (1874-1875) 168
Republié dans *Hydrogen damage*, ed C.D. Beachem, ASM (1977) 12
- [2] M. H. Kamdar
Treatise on material science and technology ed. Academic Press (1983) 361
- [3] W. R. Warke
Scripta Met. **8** (1974) 519
- [4] M. H. Kamdar
Progress in Mat. Science **15** (1979) 289
- [5] E.E. Glickman, Y.V. Goryunov, V.M. Demin, K.Y. Sarychev
Sov. Phys. J. **5** (1976) 547
- [6] E.E. Glickman, Y.V. Goryunov, V.M. Demin, K.Y. Sarychev
Sov. Phys. J. **5** (1976) 554
- [7] E.E. Glickman, Y.V. Goryunov, V.M. Demin, K.Y. Sarychev
Sov. Phys. J. **19** (1976) 839
- [8] E.E. Glickman, Y.V. Goryunov, V.M. Demin, K.Y. Sarychev
Sov. Phys. J. **19** (1976) 844
- [9] E.E. Glickman, Y.V. Goryunov
Moscow University Proceedings **32** 5 (1977) 551
- [10] E.E. Glickman, Y.V. Goryunov
Sov. Mat. Science (1978) 355
- [11] W. Rostoker, J.M. McCaughey, H. Markus
Embrittlement by liquid metals, ed. Reinhold, New York (1960)
- [12] N.S. Stoloff, T.L. Johnston
Acta Met. **11** (1963) 251

-
- [13] N.S. Stoloff
Embrittlement by liquid and solid metals, ed. M.H. Kamdar, AIME, (1982) 3
- [14] M. G. Nicholas, C. F. Old
J. Mat. Science **14** (1978) 1
- [15] C. F. Old, P. Traverna
Met. Science **13** (1979) 488
- [16] C. F. Old
J. Nucl. Materials **92** (1980) 2
- [17] P. A. Rehbinder
Nature, **159** (1947) 866
- [18] P. A. Rehbinder, E. D. Shchukin
Progress in surface science vol. 3 part. 2 ed Pergamon, Oxford (1972) 97
- [19] A.R.C. Westwood, M.H. Kamdar
Philos. Mag. **8** (1963) 787
- [20] M.H. Kamdar, A.R.C. Westwood
Environment Sensitive Mechanical Behaviour ed. A.R.C. Westwood, N.S. Stoloff, New York (1966) 581
- [21] A. R. C. Westwood, C. M. Preece, M. H. Kamdar
Adsorption-induced brittle fracture in liquid metal environment ed H. Leibovitz, Academic Press **3** (1971) 589
- [22] V.V. Popovich, I.G. Dmukhovskaya
Sov. Mat. Science (1969) 365
- [23] P. J. L. Fernandes, R. E. Clegg, D. R. H. Jones
Eng. Fail. Anal. **1** (1994) 51
- [24] P. J. L. Fernandes, D. R. H. Jones
Inter. Mat. Review **42** (1997) 251
- [25] H. Nichols, W. Rostoker
Acta Met. **8** (1960) 848

-
- [26] P. W. Bridgman
Trans. ASM **32** (1944) 553
- [27] P. J. L. Fernandes, D. R. H. Jones
Eng. Fail. Anal. **3** (1996) 293
- [28] B. Joseph, M. Picat, F. Barbier
Eur. Phys. J. **5** (1999) 19
- [29] Z. Peidao, Y. Hai
Eng. Fail. Anal. **3** (1996) 241
- [30] E. Orowan
Fatigue and fracture of metals ed. W.M. Murray New York, NY, Wiley (1950) 139
- [31] S.P. Lynch
Scripta Met. **13** (1979) 1051
- [32] S.P. Lynch
Acta Met. **29** (1981) 325
- [33] S.P. Lynch
Acta Met. **32** (1984) 79
- [34] S.P. Lynch
Mat. Sci. Eng. **72** (1985) L33
- [35] S.P. Lynch
J. Mat. Science. **20** (1985) 3329
- [36] S.P. Lynch
J. Mat. Science. **21** (1986) 692
- [37] S.P. Lynch
Acta Met. **36** (1988) 2639
- [38] S.P. Lynch
Metallography **23** (1989) 147

-
- [39] S.P. Lynch
Mat. Sci. Eng. **A108** (1989) 203
- [40] S.P. Lynch
Scripta. Met. **26** (1992) 153
- [42] R.L. Fleischer
Acta Met. **8** (1960) 598
- [43] I.G. Dmukhovskaya, V.V. Popovich
Sov. Mat. Science (1983) 461
- [44] W. M. Robertson
Trans. Met. Soc. AIME **236** (1966) 1478
- [45] F. N. Rhines, J. A. Alexander, W. F. Barclay
Trans. Am. Soc. Metals **55** (1952) 22
- [46] P.C. Hancock, M.B. Yves
Can. Met. Quart. **10** (1971) 207
- [47] V.V. Nikolenko
Sov. Phys. Dokl. **32** (1987) 852
- [48] *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd edition)* ed. T. B. Massalski ASM International
vol. 2 (1990) 1273
- [49] *Manuel Technique des Aciers Inoxydables* ed. Pyc/Semas (1978) 22
- [50] P. Scott, P. Ould, J.C. Van Duysen
Endommagement des matériaux dans les centrales nucléaires à eau pressurisée ed. Eyrolles
Coll. de la Direction des Etudes et Recherches d'EDF (1997) 107
- [51] C. Rasche, W. Bendick, J. Orr
The manufacture and properties of steel 91 for the power plant and process industries ed
British Steel Technical, paper 2.2 (1992) 1
- [52] G. Krauss
Mat. Sci. Eng. **A273-275** (1999) 40
- [53] *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd edition)* ed. T. B. Massalski ASM International
vol. 2 (1990) 1479

-
- [54] *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd edition)* ed. T. B. Massalski ASM International
vol. 1 (1990) 769
- [55] G.R. Speich
Trans AIME **245** (1969) 2553
- [56] K. B. Lee, S. H. Yoon, H. Kwon
Scripta Met. **30** 9 (1994) 1111
- [57] A. P. Reynolds, G. E. Stoner
Met. Trans. **22A** (1991) 1849
- [58] *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd edition)* ed. T. B. Massalski ASM International
vol. 1 (1990) 773
- [59] *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd edition)* ed. T. B. Massalski ASM International
vol. 1 (1990) 737
- [60] *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd edition)* ed. T. B. Massalski ASM International
vol. 2 (1990) 1775
- [61] C. V. Robino
Met. Mat. Trans. B **27** 1 (1996) 65
- [62] S. G. Roberts, P. P. Hirsch, A. S. Booth, M. Ellis, F. C. Serbena
Physica Scripta **T49** (1993) 420
- [63] J. Weertman
Acta Met. **26** (1978) 1731
- [64] E. A. Clark, R. Yeske, H.K. Birnbaum
Met. Trans. A **11** (1980) 1903
- [65] J. Weertman
Mat. Science. Eng. A **285** (2000) 380
- [66] P. Gumbsch, J. Riedle, A. Hartmaier, H. F. Fischmeister
Science **282** (1998) 1293
- [67] A. Legris, G. Nicaise, J-B. Vogt, J. Foct
submitted to *J. Nucl. Mat.* (2001)

-
- [68] H. Wawra
Z. Metallk. **66** (1975) 395
- [69] A. Legris, G. Nicaise, J-B. Vogt, J. Foct, D. Gorse, D. Vançon
Scripta Mat. **43** (2000) 997
- [70] G. Nicaise, A. Legris, J-B. Vogt, J. Foct
J. Nucl. Mat. **296** (2001) 256
- [71] W. W. Mullins
J. App. Physics **28** 3 (1957) 333
- [72] E. E. Glickman, M. Nathan
J. App. Physics **25** 6 (1999) 3185
- [73] E. I. Rabkin, V. N. Semenov, L. S. Shvinderman, B. B. Straumal,
Acta Met. **99** 4 (1991) 627
- [74] B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, B. Predel
Acta Met. **40** 5 (1992) 939
- [75] P. J. Desré,
Scripta Mat. **37** 6 (1997) 875
- [76] D. A. Molodov, U. Czubayko, G. Gottstein, L. S. Shvinderman, B. Straumal, W. Gust, *Phil. Mag. Letters* **726** (1995) 361
- [77] J. W. Cahn
Acta Met. **10** (1962) 789
- [78] V. E. Fradkov
Scripta Met. **30** 12 (1994) 1599
- [79] L. S. Chang, E. I. Rabkin, B. Straumal, P. Lejcek, S. Hofmann, W. Gust
Scripta Mat. **37** 6 (1997) 729
- [80] J. Orr, D. Burton
The manufacture and properties of steel 91 for the power plant and process industries ed
British Steel Technical, paper 2.1 (1992) 1

-
- [81] J. Orr, D. Burton, C. Rasche
The manufacture and properties of steel 91 for the power plant and process industries ed
British Steel Technical, paper 2.3 (1992) 1
- [82] G. H. Bishop
Trans. Met. Soc. AIME **242** (1968) 1343
- [83] G. B. Pickering
Physical Metallurgy and design of steels, Mat. Science Series ed LTA (1978) ch.8
- [84] A. Vanderschaeghe, J. Gabrel
Colloque de la SF2M « *Les matériaux pour application à hautes températures* »
2 Décembre 1999, Lille (France)
- [85] G. R. Irwin
Fracturing of metals, ASM, Cleveland, OH 1949, 147
- [86] G. Kresse, J. Hafner
Phys. Rev., **B 47** (1993) 558
- [87] G. Kresse, J. Hafner
Phys. Rev., **B49** (1994) 14251
- [88] G. Kresse, J. Furthmüller
Comput. Mat. Sci., **6** (1996)15
- [89] P. Hohenberg, W. Kohn
Phys. Rev., **136** (1964) 864 ;
- [90] W. Kohn, L. Sham
Phys. Rev., **140** (1965) 1133.
- [91] J. P. Perdew, Y. Wang
Phys. Rev., **B 45** (1991) 13244
- [92] R. Thomson
J. Mater. Science, **13** (1978) 128
- [93] Y. Rigual Sucre
Thèse de doctorat (2001) Université des Sciences et Technologies de Lille

-
- [94] P. J. Desré
Scripta Mat., **37** (1997) 875
- [95] P. J. Desré
Nanostructur. Mater., **8** (1997) 687
- [96] B. Joseph, F. Barbier, M. Aucouturier
Scripta Mat., **42** (2000) 1151

SENSIBILITE DE L'ACIER MARTENSITIQUE Z10CDNbV9-1 A LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES.

L'acier martensitique à 9% de chrome Z10CDNbV9-1 est pressenti pour constituer le matériau de structure des futurs réacteurs hybrides ADS où il sera notamment soumis au contact du plomb ou du plomb-bismuth liquides. Cette étude présente une évaluation de la plage de risques encourus par l'acier vis à vis du phénomène de fragilisation par les métaux liquides.

Si, après son élaboration, l'acier ne semble présenter aucun signe de fragilisation par les métaux liquides, une combinaison particulière d'effets microstructuraux et de conditions d'essais montrent que l'acier habituellement ductile peut subir une fragilisation brutale et se comporter comme un matériau fragile en présence de métal liquide.

Le mécanisme impliqué dans cette fragilisation se base sur le phénomène de réduction d'énergie de surface induite par adsorption de métal liquide et ne fait intervenir aucun processus diffusionnel. L'interprétation de la fragilisation mise ici en évidence s'appuie sur la théorie de la rupture fragile dans les matériaux ductiles et sur les notions définies couramment en mécanique de la rupture.

Mots clés : fragilisation par les métaux liquides, acier martensitique au chrome, microstructure, traitements thermiques, effet d'entaille, énergie de surface, rupture fragile, mécanique de la rupture.

Techniques employées : essais mécaniques, microscopie électronique, simulation numérique à l'échelle atomique (calculs ab initio).

MARTENSITIC STEEL Z10CDNbV9-1 SENSITIVITY TO LIQUID METAL EMBRITTLEMENT.

The 9% chromium martensitic steel Z10CDNbV9-1 is a potential candidate for the structural material of the future ADS hybrid reactors where it should be in contact with liquid lead or the eutectic lead-bismuth. The aim of the present study is to evaluate the range of risks of liquid metal embrittlement.

If the steel, submitted to its standard heat treatment, seems to be immune to the liquid metal embrittlement, a special combination of microstructural effects and test conditions can trigger a sudden embrittlement so that the usually ductile steel behaves as a brittle material in contact with liquid metals.

The mechanism of this embrittlement keys on the reduction of the surface energy induced by liquid metal adsorption and does not involve any diffusion process. The understanding of the embrittlement outlined here lies on the brittle failure theory in ductile materials and on some common fracture mechanics concepts.

Keywords: liquid metal embrittlement, chromium martensitic steel, microstructure, heat treatments, notch effect, surface energy, brittle failure, fracture mechanics.

Means: mechanical tests, electronic microscopy, atomistic simulation (ab initio)

Discipline : Science des Matériaux

Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux

UMR CNRS 8517

Université des Sciences et Technologies de Lille 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex