

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

UNIVERSITE JEAN MONNET  
SAINT-ETIENNE

N° D'ORDRE **362 TD**

**Thèse**  
présentée par

**Vincent LAPORTE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR en Science et Génie des Matériaux**

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

**PENETRATION INTERGRANULAIRE  
FRAGILISANTE DU CUIVRE PAR LE BISMUTH  
LIQUIDE : IDENTIFICATION DE LA  
CINETIQUE ET DU MECANISME DE TYPE  
DIFFUSIONNEL ENTRE 300 ET 600°C**

Soutenue le 28 février 2005 à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,  
devant le jury composé de :

Mme D. CHATAIN	Directeur de Recherche CNRS, CRMC-N (Université de Marseille)	Présidente
Messieurs		
D. BELLET	Professeur, GPM2-ENSPG (INP Grenoble)	Rapporteur
A. GALERIE	Professeur, LTPCM-ENSEEG (INP Grenoble)	Rapporteur
M. GUTTMANN	Directeur du SRMP-CEA (CEA-Saclay)	Examineur
G. SANTARINI	Directeur de Recherche, CEA (Paris)	Examineur
K. WOLSKI	Maître de Recherche, ENS des Mines de Saint- Etienne	Directeur de thèse
P. BERGER	Chargé de Recherche CNRS, LPS-CEA/CNRS (CEA-Saclay)	Invité
M. BISCONDI	Professeur, ENS des Mines de Saint-Etienne	Invité



## Remerciements :

La page traditionnelle des remerciements en début de thèse me donne l'occasion d'évoquer les relations humaines nouées au cours de ces quatre années passées à Saint-Etienne et plus généralement l'importance des liens entre le travail scientifique et les rapports humains. Je suis convaincu que la Science favorise la fraternisation, au même titre que la convivialité des rapports stimule l'avancée de la Science. Le meilleur joueur de football du monde ne serait rien sans les 10 autres membres de son équipe. Je conçois donc la Science comme un immense terrain de jeu dont il faut découvrir les différentes caractéristiques (longueur, largeur, relief...) et qui est bien trop grand pour que l'on puisse mener à bien cette découverte sans appartenir à une équipe de personnes qui partagent le même but...

Il y a bientôt 5 ans, un homme m'a donné l'opportunité d'intégrer le monde de la recherche après que je m'en sois éloigné durant quelques années. Je remercie donc infiniment Thierry Magnin d'avoir su déceler ma motivation derrière un CV alors chaotique.

Ces 4 années passées au sein du centre SMS de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne m'ont permis de faire la connaissance de nombreuses personnes avec qui j'ai pu entretenir des relations plus que cordiales : secrétaires, ingénieurs, chercheurs, administratifs, techniciens, étudiants, thésards, tous ont une part de mérite qui leur revient à l'heure de faire le bilan. Il m'est donc difficile de dresser une liste sans oublier quelqu'un. Qu'ils soient tous ici très chaleureusement remerciés, chacun pour ce qu'ils m'ont apporté.

Je souhaiterais tout de même associer plus précisément la petite « équipe Fragilisation par les Métaux Liquides » à la réussite de cette thèse :

- Michel Biscondi, pour avoir su oublier l'étudiant que je fus et écouter l'homme que je suis devenu, (que sa retraite soit douce et sereine),
- Yves Flandin-Rey, pour sa bonne humeur, son accent ligérien et « sa » SDL, (qu'il soit le bienvenu au pays des olives),
- Pierre Passet, pour sa « cévenol attitude », sa culture et son « AES-XPS » (qu'il me pardonne de lui avoir fait miroiter Stockholm),

- Nathalie Marié-Tinet, pour sa gentillesse, sa disponibilité et tout le temps qu'elle a passé durant sa thèse à « préparer » la mienne, (qu'elle puisse concilier sa vie de famille avec son épanouissement professionnel),
- Krzysztof Wolski, pour tellement de choses que cela ferait exagérément gonfler le volume de cette thèse : j'ai choisi ce sujet de thèse à cause de lui (ou plutôt grâce à lui) et je ne l'ai jamais regretté, (« dziekuje » Krzystof)

Il me reste également à remercier chaleureusement tous les membres du jury :

- madame la présidente, Dominique Chatain, que je remercie également pour l'organisation d'une réunion très fructueuse mi 2004 à Marseille,
- messieurs les rapporteurs, Daniel Bellet et Alain Galerie, qui se sont acquittés de leur difficile mission dans le (court) temps qui leur était imparti,
- monsieur Michel Guttmann, qui a fait preuve d'un enthousiasme communicatif qui fait très plaisir,
- monsieur Gérard Santarini, qui a bien voulu accompagner ce travail durant ces 4 années en me faisant profiter de sa riche expérience,
- monsieur Pascal Berger, avec lequel il est plus qu'aisé d'appliquer les principes de convivialité énoncés plus haut.

Et puis, merci beaucoup à mes parents qui ont soutenu leur fils, moralement et financièrement. Les sacrifices qu'ils ont consentis sont autant de preuves de leur amour : qu'ils sachent bien que cet amour est réciproque.

Enfin, ce travail est bien entendu dédié à Mélyssa, Elza et Déborah qui ont été mon moteur et qui, elles aussi, ont dû consentir à de nombreux sacrifices pendant cette thèse. Sans ma femme et mes filles, je n'en serais pas là...

“Les enfants aiment ce que tu leur donnes à aimer”

Poétesse qui s'ignore (2002)





## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>6</b>
<b>I.A DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DU COMPORTEMENT DES JOINTS DE GRAINS AU CONTACT D'UN METAL LIQUIDE</b>	<b>7</b>
<b>I.A.1 Morphologies générales des sillons</b>	<b>8</b>
<u>I.A.1.1 Sillons de gravage thermique</u>	8
<u>I.A.1.2 Originalité des sillons de gravage liquide</u>	9
<u>I.A.1.3 Température de transition de mouillage</u>	10
<b>I.A.2 Mouillage partiel</b>	<b>12</b>
<u>I.A.2.1 Gravage intergranulaire</u>	12
<u>I.A.2.2 Diffusion intergranulaire</u>	12
<b>I.A.3 Mouillage parfait</b>	<b>14</b>
<b>I.A.4 Définitions</b>	<b>16</b>
<u>I.A.4.1 Pénétration intergranulaire</u>	16
<u>I.A.4.2 Fragilisation induite par les métaux liquides</u>	16
<u>I.A.4.3 Fragilisation par les métaux liquides</u>	17
<i>I.A Récapitulatif des phénomènes créés par les interactions matériau solide / métal liquide</i>	<i>19</i>
<b>I.B DONNEES CONCERNANT LE SYSTEME CUIVRE / BISMUTH</b>	<b>20</b>
<b>I.B.1 Matériaux</b>	<b>21</b>
<u>I.B.1.1 Le diagramme de phase cuivre / bismuth</u>	21
<u>I.B.1.2 L'alliage plomb-bismuth 45Pb-55Bi</u>	22
<b>I.B.2 Ségrégation du bismuth aux joints de grains du cuivre</b>	<b>25</b>
<u>I.B.2.1 Données expérimentales</u>	25
<u>I.B.2.2 Isotherme de ségrégation intergranulaire de Fowler-Guggenheim</u>	27
<b>I.B.3 Pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide</b>	<b>29</b>
<b>I.B.4 Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide</b>	<b>32</b>
<b>I.B.5 Diffusion du bismuth dans le cuivre</b>	<b>35</b>
<u>I.B.5.1 Diffusion volumique</u>	35
<u>I.B.5.2 Diffusion intergranulaire</u>	36
<i>I.B Synthèse des données relatives au système cuivre / bismuth</i>	<i>39</i>
<b>I.C OBJECTIFS DE L'ETUDE</b>	<b>40</b>

<b>CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES</b>	<b>43</b>
<b>II.A PENETRATION INTERGRANULAIRE DE Cu PAR Bi LIQUIDE</b>	<b>44</b>
<b>II.A.1 Préparation des éprouvettes de cuivre</b>	<b>45</b>
<u>II.A.1.1 Echantillons bicristallins</u>	45
<u>II.A.1.2 Echantillons polycristallins</u>	49
<b>II.A.2 Contact direct entre le cuivre et le bismuth liquide (CD)</b>	<b>51</b>
<b>II.A.3 Contact entre le cuivre et la vapeur de bismuth (CV)</b>	<b>53</b>
<u>II.A.3.1 Description de la procédure expérimentale</u>	53
<u>II.A.3.2 Epaisseur déposée</u>	54
<u>II.A.3.3 Evolution du dépôt avec la durée du traitement sous ampoule</u>	56
<b>II.A.4 Rupture in-situ des éprouvettes de cuivre</b>	<b>57</b>
<b>II.A.5 Equivalence entre les deux procédures (CD et CV)</b>	<b>58</b>
<b>II.B ANALYSES DES SURFACES DE RUPTURE</b>	<b>60</b>
<b>II.B.1 Analyse fractographique des surfaces par MEB</b>	<b>61</b>
<b>II.B.2 Analyses par spectroscopie d'électrons Auger</b>	<b>64</b>
<u>II.B.2.1 Description de la technique</u>	64
<u>II.B.2.2 Caractéristiques technologiques</u>	66
<u>II.B.2.3 Méthode de quantification utilisée</u>	67
<b>II.B.3 Analyses par spectrométrie de photoélectrons XPS</b>	<b>68</b>
<u>II.B.3.1 Présentation de la technique</u>	68
<u>II.B.3.2 Exploitation des spectres XPS</u>	70
<b>II.B.4 Analyses par rétrodiffusion Rutherford d'ions légers RBS</b>	<b>71</b>
<u>II.B.4.1 Description de la technique</u>	71
<u>II.B.4.2 Analyse des échantillons</u>	72
<u>II.B.4.3 Dépouillement des spectres RBS obtenus</u>	74
<i>II.B Schéma illustrant les différentes analyses réalisées sur les surfaces de rupture d'échantillons de cuivre pénétrés par le bismuth liquide</i>	<b>76</b>
<b>II.C ETUDE DES EFFETS DE LA CONTRAINTE SUR LA PENETRATION INTERGRANULAIRE FRAGILISANTE</b>	<b>77</b>
<b>II.C.1 Préparation de l'essai</b>	<b>77</b>
<u>II.C.1.1 Préparation des éprouvettes de cuivre</u>	77
<u>II.C.1.2 Mise en contact avec le métal liquide</u>	78
<b>II.C.2 Essais de traction</b>	<b>79</b>



## SOMMAIRE

<b>II.C.3 Essais de maintien sous charge</b>	<b>81</b>
<u>II.C.3.1 Réalisation de l'essai</u>	81
<u>II.C.3.2 Exploitation de l'essai</u>	82
<i>II.C Schéma illustrant les différents types de résultats attendus pour les essais mécaniques en présence de métal liquide</i>	<b>84</b>
<b>CHAPITRE III : ETUDE DE LA PENETRATION INTERGRANULAIRE DU CUIVRE PAR LE BISMUTH LIQUIDE</b>	<b>85</b>
<hr/>	
<b>III.A CINETIQUE DE PENETRATION INTERGRANULAIRE A 500°C</b>	<b>87</b>
<b>III.A.1 Résultats</b>	<b>88</b>
<b>III.A.2 Exploitation des résultats</b>	<b>89</b>
<b>III.A.3 Confrontation aux résultats de Joseph</b>	<b>92</b>
<i>III.A Synthèse des résultats concernant la cinétique de pénétration du bicristal de cuivre par le bismuth liquide à 500°C</i>	<b>95</b>
<b>III.B EPAISSEURS INTERGRANULAIRES A 500°C</b>	<b>96</b>
<b>III.B.1 Description du modèle utilisé</b>	<b>96</b>
<b>III.B.2 Comparaison des résultats obtenus par AES, XPS et RBS</b>	<b>97</b>
<b>III.B.3 Validation des hypothèses du modèle</b>	<b>98</b>
<b>III.B.4 Confrontation aux résultats obtenus par ségrégation intergranulaire</b>	<b>100</b>
<i>III.B Synthèse des résultats concernant l'épaisseur intergranulaire de bismuth mesurée après pénétration intergranulaire du cuivre à 500°C</i>	<b>101</b>
<b>III.C PENETRATION INTERGRANULAIRE CONTROLEE PAR LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE ?</b>	<b>102</b>
<b>III.C.1 Passage bicristal / polycristal à 500°C</b>	<b>102</b>
<b>III.C.2 Etude de la pénétration intergranulaire à 600°C</b>	<b>105</b>
<i>III.C Synthèse des résultats sur les polycristaux</i>	<b>109</b>
<b>CHAPITRE III : CONCLUSIONS</b>	<b>110</b>

<b>CHAPITRE IV : PROFILS DE CONCENTRATION INTERGRANULAIRE EN BISMUTH OBTENUS A 500°C</b>	<b>111</b>
<b>IV.A PROFILS THEORIQUES DE DIFFUSION INTERGRANULAIRE</b>	<b>112</b>
IV.A.1 Profils obtenus en régime C	113
IV.A.2 Profils obtenus en régime B	115
IV.A.3 Récapitulatif	119
<b>IV.B PROFILS EXPERIMENTAUX</b>	<b>120</b>
<b>IV.C MODELISATIONS</b>	<b>125</b>
IV.C.1 Modélisation basée sur l'utilisation de l'isotherme de Fowler-Guggenheim	125
IV.C.2 Modélisation alternative : régime C avec $D_{GB} = f(C_{GB})$	128
IV.C.3 Ségrégation multicouche ?	132
<b>CHAPITRE IV : CONCLUSIONS</b>	<b>134</b>
<b>CHAPITRE V : DIFFUSION, PENETRATION INTERGRANULAIRE ET FRAGILISATION</b>	<b>135</b>
<b>V.A ETUDE DES INTERACTIONS GRAVAGE / DIFFUSION</b>	<b>136</b>
V.A.1 Influence du gravage sur la diffusion	137
V.A.2 Influence de la diffusion sur le gravage	137
V.A.3 Illustration comparative des deux phénomènes	140
<b>V.B EFFETS DE LA CONTRAINTE APPLIQUEE</b>	<b>142</b>
V.B.1 Influence de la contrainte sur le gravage intergranulaire	142
<u>V.B.1.1 Contrainte faible</u>	142
<u>V.B.1.2 Influence de la plasticité</u>	144
V.B.2 Influence de la contrainte sur la diffusion intergranulaire	146
<u>V.B.2.1 Généralités</u>	146
<u>V.B.2.2 Application à la pénétration intergranulaire</u>	147
V.B.3 Résultats expérimentaux	149

## SOMMAIRE

<b>V.B.4 Conclusions</b>	<b>151</b>
<b>V.B.5 Perspectives expérimentales</b>	<b>152</b>
<b>V.C MOUILAGE INTERGRANULAIRE DANS LE SYSTEME Cu/Bi</b>	<b>153</b>
<b>V.C.1 Mouillage obtenu à partir d'alliages Cu-Bi</b>	<b>154</b>
<b>V.C.2 Mouillage obtenu à partir du contact avec Bi liquide</b>	<b>157</b>
<b>V.C.3 Conclusions</b>	<b>159</b>
<b>V.D CONSEQUENCES INDUSTRIELLES</b>	<b>160</b>
<b>V.D.1 Fragilisation induite par les métaux liquides</b>	<b>160</b>
<b>V.D.2 Choix du métal liquide</b>	<b>162</b>
<b>V.D.3 Dimensionnement des installations</b>	<b>165</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>167</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>170</b>
ANNEXE 1 : Article soumis à « Surface and Interface Analysis »	
ANNEXE 2 : Article publié dans « Defect and Diffusion Forum »	



# INTRODUCTION

## Contexte politique

En ce début de 21<sup>ème</sup> siècle, la production d'énergie peut être considérée comme le défi majeur que l'humanité doit relever, et cela à plusieurs titres. Tout d'abord, la demande mondiale en énergie ne cesse de croître dans le même temps que les réserves en énergie fossile s'amenuisent. Les pays industrialisés doivent donc élaborer des politiques énergétiques visant à disposer de toujours plus d'énergie tout en limitant leur dépendance énergétique envers ces énergies fossiles. Il en va non seulement de la survie économique actuelle des états, mais également de leur survie future. En effet, sachant que les ressources en énergie fossile seront épuisées dans quelques décennies, il apparaît inconscient de continuer à consommer sans réfléchir à des solutions alternatives de production d'énergie. Ensuite, l'écologie prend une part de plus en plus importante dans nos vies quotidiennes et la santé de la planète est devenue un souci permanent (ou est en passe de le devenir selon que l'on est optimiste ou pessimiste sur la nature de l'homme). Les solutions d'avenir de production d'énergie doivent donc limiter au maximum les impacts négatifs sur l'environnement, notamment à travers la réduction de l'émission des gaz à effet de serre que l'on sait responsable du réchauffement climatique actuellement constaté. Ce n'est donc pas seulement un enjeu économique mais également un problème écologique auquel nous sommes confrontés.

Dans ce contexte et étant donné que tous les spécialistes s'accordent à dire que les énergies renouvelables (éoliennes, panneaux solaires, bio-carburants, géothermie) ne peuvent à elles seules (et loin de là) couvrir la demande énergétique, l'énergie nucléaire apparaît bien comme la moins mauvaise des solutions (sinon la meilleure). Ainsi, un bon nombre des états ayant accès à cette technologie (France, Finlande, Chine, Japon, Canada, Etats-Unis, etc.) optent-ils pour la poursuite d'un programme nucléaire ambitieux pour les années futures. Le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) en est la preuve et lorsque la fusion nucléaire sera maîtrisée et applicable à l'échelle industrielle (car elle le sera un jour, vraisemblablement le siècle prochain), une énergie propre et bon marché inondera la planète. En attendant ce jour, la production d'énergie par fission nucléaire doit nous permettre de répondre aux différentes exigences mentionnées auparavant en veillant à assurer la sûreté des installations ainsi que la sécurité des personnes.

En France, en 1991, le député socialiste Christian Bataille avait fait voter un moratoire de 15 ans visant à permettre à la recherche scientifique de statuer sur le sort des déchets radioactifs produits par les centrales nucléaires. En effet, la production de déchets de haute toxicité est le corollaire négatif de l'énergie nucléaire. L'article premier de cette loi illustre bien le contexte de responsabilité envers les générations futures dans lequel cette loi s'inscrit :

« La gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue doit être assurée dans le respect de la protection de la nature, de l'environnement et de la santé, en prenant en considération les droits des générations futures. »

L'article 4 de cette loi présente, lui, les directions vers lesquelles la recherche doit s'orienter afin d'apporter au monde politique les éléments nécessaires à l'analyse des options proposées :

« Le Gouvernement adresse chaque année au Parlement un rapport faisant état de l'avancement des recherches sur la gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue et des travaux qui sont menés simultanément pour :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets,
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains,
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets. »

A quelques mois de la fin de ce moratoire (un projet de loi doit être présenté début 2006), cette thèse s'inscrit dans les recherches concernant le premier axe défini par la loi : « séparation et transmutation des éléments radioactifs à vie longue ». La gestion de cet axe a été confié à un groupement de recherche appelé GEDEPEON (« gestion des déchets et production d'énergie par des options nouvelles ») regroupant le CEA, le CNRS, EDF et FRAMATOME. Par ailleurs, le projet européen MEGAPIE test (« megawatt pilot target experiment » réalisé au sein du Paul Scherrer Institut) vise à expérimenter les possibilités de transmutation des éléments radioactifs à l'aide d'une cible de spallation constituée de métal liquide [BAU-2004].

## **La fragilisation par les métaux liquides**

Le processus de spallation est une réaction nucléaire mettant en jeu un noyau cible et une particule, le plus souvent un proton, accélérée jusqu'à une énergie de quelques centaines de MeV à quelques GeV. Au cours des collisions entre le nucléon incident et les nucléons de la cible, certains de ces derniers sont éjectés et le noyau cible est laissé dans un état excité. Il se désexcite en émettant des particules qui s'avèrent être préférentiellement des neutrons. Ce sont ces neutrons produits par la spallation qui sont ensuite utilisés pour interagir avec les éléments radioactifs afin de conduire à leur transmutation en éléments de moindre toxicité.

Cette cible de spallation doit donc être une source efficace de production de neutrons mais elle doit également pouvoir évacuer la chaleur produite lors de la réaction de spallation. Les métaux lourds possédant un bas point de fusion tels que le plomb ou le bismuth apparaissent alors comme de bons candidats. Leur masse élevée est, en effet, synonyme d'un bon rendement pour la réaction de spallation et leur capacité thermique à l'état liquide permet également d'évacuer rapidement la chaleur produite. Cependant, leur utilisation suppose une bonne connaissance des mécanismes d'endommagement des matériaux de structures dont ils peuvent être responsables. C'est ainsi que le phénomène de fragilisation par les métaux liquides (FML) a connu un regain d'intérêt de la part de la communauté scientifique et a donc fait l'objet d'études expérimentales, au même titre d'ailleurs que la corrosion par les métaux liquides ou l'irradiation qui sont d'autres phénomènes pouvant conduire à la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux de structure.

Le système industriel envisagé pour la réalisation de MEGAPIE comprend l'eutectique plomb-bismuth à l'état liquide contenu dans une enceinte métallique construite en acier. L'étude de la fragilisation des aciers par le plomb liquide fait donc l'objet de recherches intensives au sein de différentes équipes [AUG-2004, GLA-2004, GUE-2003, LEG-2000, SCH-2001, VOG-2004]. Toutefois, ces études relatives aux systèmes matériau solide / métal liquide d'intérêt technologique sont confrontées à des difficultés majeures liées essentiellement à la complexité des aciers envisagés. Elles risquent donc de ne conduire « qu'à » une caractérisation du comportement mécanique du matériau solide envisagé en présence de métal liquide sans pouvoir donner de réelles indications sur les mécanismes associés au phénomène de FML. Réaliser le dimensionnement d'installations industrielles sur

la base de caractérisations mécaniques représente ainsi un risque en absence d'une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement sous-jacents potentiels.

Cette compréhension de la FML passe par l'utilisation de systèmes matériau solide / métal liquide plus simples et communément appelés « systèmes modèles ». En effet, le phénomène de FML, quoique largement étudié [FER-1997, JOS-1999r], ne dispose pas de modélisations satisfaisantes.

Le but de cette thèse était donc d'aboutir à une meilleure compréhension de la FML à travers l'étude d'un système modèle : cuivre / bismuth et notamment en s'attachant à explorer expérimentalement les mécanismes mis en jeu lors du contact entre un bicristal de cuivre et le bismuth liquide en l'absence de toute contrainte appliquée, avant d'analyser les possibles effets d'une contrainte appliquée sur ces mécanismes préalablement identifiés.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Krzysztof Wolski au sein du département Mécanique Physique et Interfaces du centre Sciences des Matériaux et des Structures de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Ce département fait partie intégrante de l'Unité Mixte de Recherche « Plasticité, Endommagement et Corrosion des Matériaux » (UMR 5146) du département des Sciences Pour l'Ingénieur du CNRS. D'autre part, cette thèse s'est également déroulée dans le cadre d'une collaboration scientifique avec le Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement du CEA – Saclay. Ce travail a également bénéficié du soutien financier de la part du GEDEPEON en 2003 et en 2004.

Le premier chapitre de cette thèse vise à introduire les différentes notions relatives au contact entre un matériau solide et un métal liquide, et notamment celle de mouillage intergranulaire. Un état des connaissances relatives au système cuivre / bismuth (ségrégation, pénétration, diffusion) est ensuite présenté pour conduire aux objectifs expérimentaux de l'étude.

Le deuxième chapitre décrit les différentes procédures expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Nous nous sommes attachés à le faire de façon relativement détaillée afin de ne plus y revenir lors des chapitres suivants qui présentent les différents résultats expérimentaux obtenus à l'aide de ces procédures.



Le troisième chapitre présente les résultats obtenus pour la pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre en l'absence de contrainte appliquée. Les résultats obtenus concernent à la fois la cinétique de pénétration intergranulaire et la concentration intergranulaire en bismuth obtenues. Ces résultats nous permettent d'identifier les mécanismes responsables de cette pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre en l'absence de contrainte appliquée.

L'objectif du quatrième chapitre est d'obtenir une modélisation des profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus après pénétration intergranulaire dans un bicristal de cuivre à 500°C. Il s'agit donc de confronter les mécanismes identifiés dans le chapitre précédent aux profils de concentration obtenus expérimentalement afin de voir dans quelle mesure ils peuvent intervenir dans la modélisation.

Le cinquième et dernier chapitre est une discussion relative à la pénétration intergranulaire et au phénomène de mouillage intergranulaire, à la lumière des résultats obtenus au cours de cette thèse. Ce chapitre comporte de nombreuses réflexions relatives au problème du dimensionnement des différents composants de la cible de spallation et vise donc à apporter des éléments de réponse à la problématique industrielle à l'origine de cette thèse.

Enfin, la conclusion nous donnera l'occasion de présenter un récapitulatif des résultats obtenus au cours de cette thèse et des différents enseignements qui peuvent en être déduits.



## **CHAPITRE I :**

### **INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE**

Ce premier chapitre va nous permettre d'introduire les différents concepts, terminologies et phénomènes abordés durant cette thèse. Notre but n'est pas d'être exhaustif en présentant tout ce qui a pu déjà être publié sur les interactions métal solide / métal liquide (notamment en terme de modélisations), mais plutôt d'être synthétique en donnant au lecteur toutes les armes jugées nécessaires à la bonne compréhension et surtout à une analyse critique des résultats qui sont présentés dans les chapitres suivants.

Dans une première partie, les conséquences du contact entre un matériau solide et un métal liquide sont évoquées en insistant sur la distinction que l'on peut faire entre le mouillage partiel et le mouillage parfait d'un joint de grains. Ensuite, la pénétration intergranulaire, la fragilisation induite par les métaux liquides et la fragilisation par les métaux liquides y sont clairement définies afin d'éviter toute possible confusion entre ces phénomènes, sachant qu'ils ont été l'objet des recherches menées au cours de cette thèse.

La deuxième partie présente les différentes données bibliographiques concernant le système cuivre / bismuth (ségrégation, endommagement, diffusion...). Un certain nombre d'applications numériques y sont présentées afin de permettre au lecteur de s'y reporter facilement lorsque le besoin s'en fera sentir au cours de la lecture des chapitres suivants.

Enfin, la dernière partie aborde les différents objectifs relatifs à cette étude, objectifs déduits des deux parties précédentes dans le cadre de la thématique annoncée en introduction.

## I.A DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DU COMPORTEMENT DES JOINTS DE GRAINS AU CONTACT D'UN METAL LIQUIDE

Que se passe-t-il au niveau des joints de grains d'un matériau solide placé en contact avec un métal liquide ? Nous allons voir dans cette partie que les diverses réponses que l'on peut apporter à une telle question sont encore très controversées. Pourtant, ce n'est pas un sujet d'intérêt très récent puisque de nombreux ouvrages ont été consacrés aux différents phénomènes relatifs au contact entre un matériau solide et un métal liquide dans la deuxième moitié du vingtième siècle [KAM-1973, KAM-1984, ROS-1960]. Malgré tout, ces phénomènes restent très mal compris encore de nos jours par la communauté scientifique s'y consacrant [CONF-1998]. Néanmoins, l'aspect thermodynamique du contact entre le matériau solide et le métal liquide peut être correctement défini ; il est représenté schématiquement sur la figure I.A.1. Il est, en effet, régi par l'équilibre entre les tensions interfaciales  $\gamma_{GB}$  (énergie du joint de grains) et  $\gamma_{SL}$  (énergie de l'interface solide / liquide) et conduit à la formation d'un sillon intergranulaire caractérisé par son angle dièdre  $\theta$  donné par l'équation E.I.A.1. C'est l'évolution de cet angle dièdre (notamment en fonction de la température, de la composition du métal liquide et de la nature du joint de grains) qui cristallise tous les efforts de compréhension entrepris.

$$\gamma_{GB} = 2\gamma_{SL} \times \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{E.I.A.1})$$

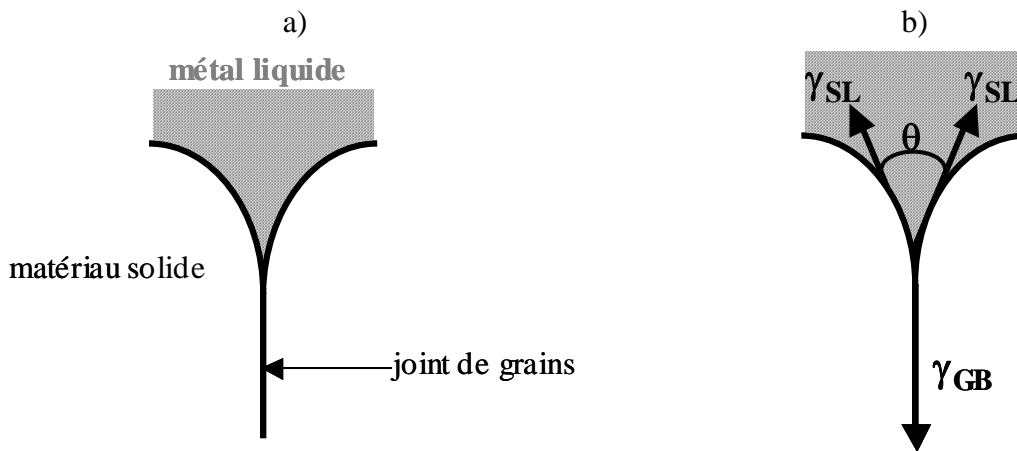


Figure I.A.1

*Equilibre interfacial à l'origine de la naissance de sillons à l'émergence des joints de grains du matériau solide .*

## **I.A.1 Morphologies générales des sillons**

Avant de discuter du comportement des joints de grains en présence d'un métal liquide, nous avons souhaité présenter le gravage thermique. Cela nous permet ensuite de souligner les différences entre ce phénomène et les phénomènes consécutifs au contact entre le matériau solide et le métal liquide.

### I.A.1.1 Sillons de gravage thermique

C'est Mullins qui, à la fin des années 50 [MUL-1957, MUL-1960], posa les bases des différents formalismes diffusionnels applicables à la cinétique de croissance du sillon thermique sous atmosphère gazeuse. Les différents mécanismes envisageables pour cette croissance sont la diffusion par évaporation-condensation, la diffusion de surface et la diffusion de volume. Les sillons calculés d'après chacun des mécanismes mentionnés ci-dessus présentent alors certaines différences notamment en terme de morphologie (figure I.A.2).

D'autre part, les cinétiques de croissance des sillons sont également différentes selon le mécanisme envisagé :

- (i) proportionnelles à  $t^{1/2}$  pour le mécanisme d'évaporation-condensation,
- (ii) proportionnelles à  $t^{1/4}$  pour le mécanisme de diffusion de surface,
- (iii) proportionnelles à  $t^{1/3}$  pour le mécanisme de diffusion de volume.

On peut noter que, depuis Mullins et avec l'avènement de nouvelles techniques, de nombreuses études ont utilisé ce phénomène de gravage thermique. La mesure de l'angle dièdre  $\theta$  du sillon apparaît, en effet, comme une méthode directe de caractérisation du joint de grains considéré par son énergie interfaciale. Exploitant, par exemple, les possibilités de la microscopie à force atomique (AFM) concernant la mesure de cet angle dièdre, certaines études [RAB-2001] se basent sur l'analyse de l'évolution des sillons (au cours de traitements thermiques) pour accéder à l'évolution des microstructures (migration des joints, croissance des grains, apparition de texture, etc...).

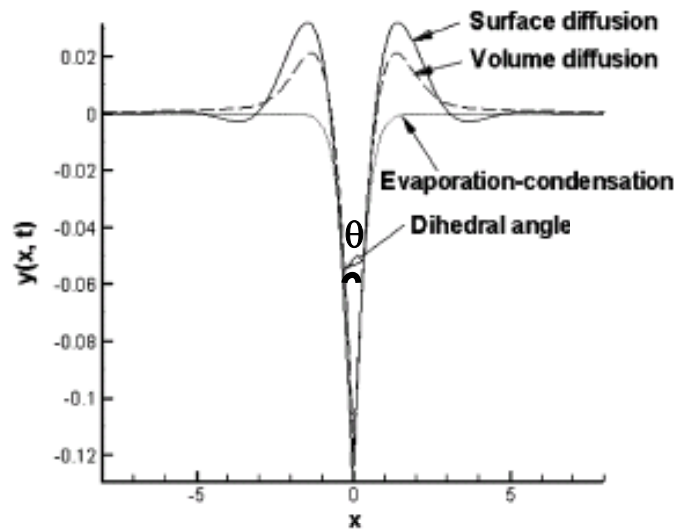


Figure I.A.2 Comparaison des profils calculés des sillons intergranulaires obtenus par gravage thermique en fonction du mécanisme envisagé (d'après [ZHA-2004]).

#### I.A.1.2 Originalité des sillons de gravage liquide

Les calculs réalisés pour décrire les sillons de gravage thermique peuvent être exploités afin d'obtenir les sillons de gravage liquide. Cependant, alors que des mécanismes d'évaporation-condensation ou de diffusion de surface peuvent être invoqués pour expliquer la croissance des sillons thermiques [MUL-1957], la croissance des sillons obtenus après contact avec un métal liquide est contrôlée par la diffusion en volume des atomes du matériau solide dans le métal liquide [MUL-1960]. Les dimensions géométriques du sillon (largeur et profondeur) sont donc proportionnelles à  $t^{1/3}$ . D'autre part, la diffusion dans le métal liquide étant rapide (comparée, par exemple, à la diffusion en surface), le gravage liquide conduira à des cinétiques de formation de sillons plus rapides que celles observées en l'absence de milieu liquide (1 à 2 ordres de grandeur plus élevées selon [BOK-1995]).

Il n'en demeure pas moins que la principale originalité du gravage liquide est qu'il peut conduire au mouillage parfait des joints de grains. Deux situations doivent donc être distinguées dans le cas du gravage liquide :

- (i) mouillage partiel du joint de grains : l'angle dièdre  $\theta$  du sillon est donné par l'équation E.A.I.1 (figure I.A.3a),

- (ii) mouillage parfait du joint de grains : le joint de grains est remplacé par un film de métal liquide et l'angle dièdre  $\theta$  est nul (figure I.A.3b).

Ces deux termes sont ainsi employés par analogie avec le phénomène de mouillage de surface pour lequel un mouillage parfait est caractérisé par l'étalement du liquide sur la surface.

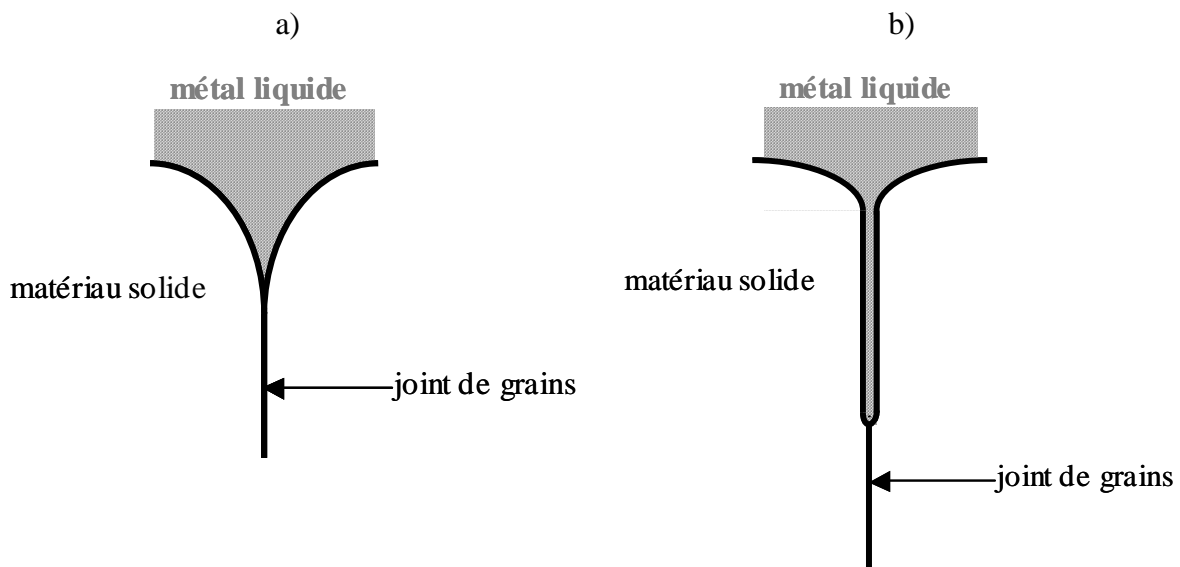


Figure I.A.3 Description schématique des deux situations rencontrées lors du contact entre un matériau solide et un métal liquide :  
a) mouillage partiel,  
b) mouillage parfait.

### I.A.1.3 Température de transition de mouillage

L'équation E.I.A.1 est censée régir l'équilibre interfacial présent à l'émergence d'un joint de grains d'un matériau en contact avec un métal liquide. Cependant, s'il existe un domaine de température pour lequel  $\gamma_{SL}$  décroît plus fortement que  $\gamma_{GB}$  (étant données les fortes dépendances de  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{GB}$  en fonction de la température), alors il peut exister une température pour laquelle  $2\gamma_{SL} = \gamma_{GB}$  [STR-1992w] (figure I.A.4). Cette température est appelée température de transition de mouillage  $T_{TM}$  (ou  $T_W$  pour les anglophones), et au delà de cette dernière, le remplacement du joint de grains par un film liquide est énergétiquement

favorisé, le sillon de gravage laissant la place au film liquide, conduisant ainsi au phénomène de mouillage intergranulaire parfait (figure I.A.3b).

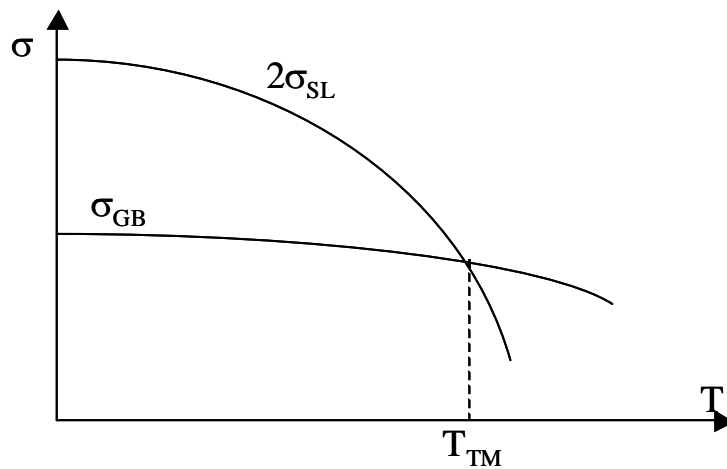


Figure I.A.4 Variations des énergies interfaciales en fonction de la température : existence d'une température de transition de mouillage  $T_{TM}$  au-delà de laquelle le mouillage intergranulaire parfait est énergétiquement favorisé.

On peut alors en déduire une courbe représentant l'évolution de l'angle dièdre  $\theta$  en fonction de la température (figure I.A.5). Sur cette courbe, deux domaines de température peuvent être clairement distingués :

1. Le premier domaine correspond aux températures inférieures à la température de transition de mouillage  $T_{TM}$  : le mouillage des joints de grains est partiel. Dans ce domaine, le gravage liquide ressemble à s'y méprendre au gravage thermique aux différences suivantes près : les cinétiques de formation du sillon sont plus rapides, l'angle dièdre  $\theta$  est plus faible et la diffusion intergranulaire peut avoir lieu en avant du sillon (§ I.A.2).

2. Le second domaine correspond aux températures supérieures à  $T_{TM}$ . Dans ce domaine, le joint de grains initial est remplacé par un film liquide et le système est le siège du phénomène de mouillage intergranulaire parfait (§ I.A.3). Nous considérons ce phénomène comme une des originalités du contact entre un matériau solide et un métal à l'état liquide, par opposition à la diffusion intergranulaire qui, elle, ne nécessite pas que le métal soit à l'état liquide pour avoir lieu.



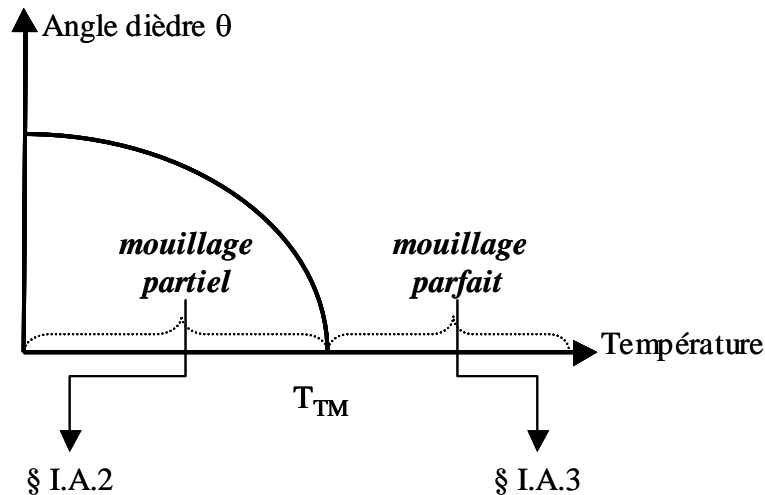


Figure I.A.5 Courbe représentant l'angle dièdre  $\theta$  en fonction de la température : existence d'une température de transition de mouillage  $T_{TM}$ .

## I.A.2 Mouillage partiel

### I.A.2.1 Gravage intergranulaire

Dans le cas du mouillage partiel, nous avons vu que les dimensions caractéristiques du sillon suivaient une loi en  $t^{1/3}$  analogue à celle obtenue dans le cas des sillons de gravage thermique contrôlés par la diffusion en volume des atomes du matériau solide (§ I.A.1.2). Une telle évolution implique que la cinétique de croissance du sillon est très rapide durant les premiers temps du contact avant de décroître rapidement lorsque le sillon croît avec le temps. Les longueurs de sillons auxquels nous pouvons nous attendre sont typiquement de l'ordre de quelques dizaines de microns, avec des épaisseurs comparables. Enfin, les atomes constituant du métal liquide peuvent également diffuser au cœur du matériau solide, et cela notamment à travers les courts-circuits de diffusion que représentent les joints de grains.

### I.A.2.2 Diffusion intergranulaire

Concernant cette possibilité de diffusion intergranulaire, celle-ci a une double importance :

(i) la diffusion intergranulaire d'atomes du métal liquide doit être prise en compte si l'on veut modéliser correctement l'évolution du sillon intergranulaire [VOG-1991] (alors que l'absence de diffusion intergranulaire en avant du sillon est une des hypothèses fortes de la description de Mullins [MUL-1960]),

(ii) la diffusion intergranulaire d'atomes du métal liquide peut affecter les propriétés du joint de grains sur des distances bien supérieures à celles du sillon intergranulaire [WOL-2001n] (notamment en terme de fragilité intergranulaire induite par la présence d'impuretés dans les joints de grains). Autrement dit, dans le cas du mouillage partiel, le sillon peut être considéré comme la partie émergée d'un iceberg, la partie immergée de cet iceberg étant représentée par la diffusion intergranulaire des atomes du métal liquide.

Les différents régimes cinétiques de diffusion intergranulaire ont été classifiés par Harrison en 1961 [HAR-1961] en fonction de la température et sont représentés sur la figure I.A.6. Ils sont caractérisés par des cinétiques paraboliques pour les faibles températures (régime C) et évoluent vers des cinétiques en  $t^{1/4}$  quand la température augmente pour atteindre le régime B (le régime A étant hors de notre intérêt car valable pour des températures proches de la température de fusion du matériau solide).

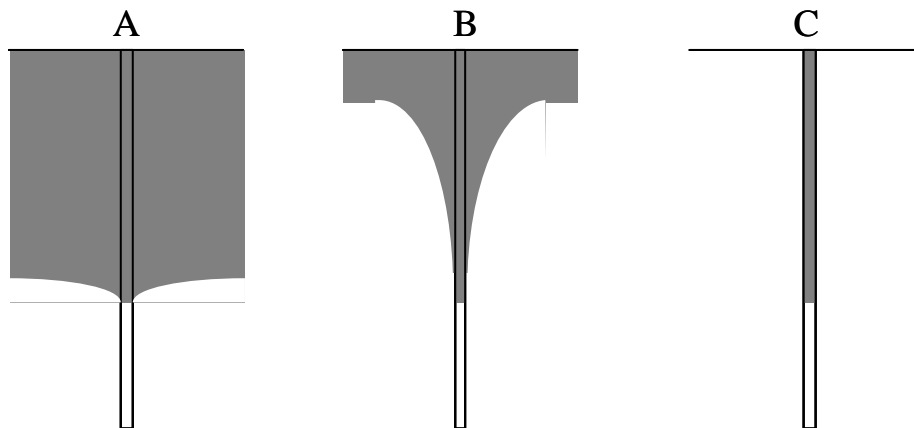


Figure I.A.6 Description schématique des trois types de cinétique de diffusion intergranulaire selon la température (d'après[HAR-1961]) :

A (hautes températures) : quasi-équivalence entre la diffusion intergranulaire et la diffusion volumique, cinétique globale en  $t^{1/2}$ ,  
B (régime mixte) : cinétique de diffusion intergranulaire en  $t^{1/4}$ ,  
C (basses températures) : diffusion volumique négligeable devant la diffusion intergranulaire, cinétique de diffusion intergranulaire en  $t^{1/2}$ .

D'un autre côté, le nombre d'atomes étrangers susceptibles de pénétrer par diffusion au sein des joints de grains est du même ordre de grandeur que celui obtenu après des traitements de ségrégation intergranulaire. En effet, les concentrations intergranulaires obtenues à l'équilibre après diffusion intergranulaire sont données par les isothermes de ségrégation intergranulaire relatives au système étudié. Ce sont donc typiquement des valeurs comprises entre quelques pourcentages atomiques d'une monocouche et 2 monocouches équivalentes.

### **I.A.3 Mouillage parfait**

Dans le cas (envisageable) où  $2\gamma_{SL} < \gamma_{GB}$ , le remplacement du joint de grains par un film liquide est donc thermodynamiquement favorisé (cf. équation E.I.A.1). Cette situation correspond au mouillage parfait des joints de grains. La présence de film liquide au niveau des joints de grains est un phénomène bien connu des céramistes chez lesquels le frittage à haute température peut conduire à la présence de films liquides résiduels aux interfaces des anciennes particules constitutives des poudres [CLA-1987, CLA-1999, SHA-1991]. Néanmoins, le mouillage intergranulaire à partir du contact entre un matériau solide et un métal liquide a également fait l'objet de nombreuses investigations au cours de la dernière décennie.

La mise en évidence expérimentale du mouillage intergranulaire repose essentiellement sur l'observation de l'évolution de l'angle dièdre  $\theta$  des sillons de gravage en fonction de la température. En effet, étant données les fortes dépendances de  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{GB}$  en fonction de la température,  $\theta$  dépend lui aussi fortement de la température. A titre d'exemple, la figure I.A.7 présente les résultats obtenus par le groupe de Straumal (qui est vraisemblablement le plus actif dans ce domaine) dans le cas de bicristaux de zinc en contact avec l'étain liquide [STR-2004]. La température de transition de mouillage (notée  $T_W$  sur la figure I.A.7) dépend de l'énergie du joint de grains considéré. Pour les températures supérieures à cette température de transition de mouillage, le joint de grains est remplacé par un film liquide. Les auteurs introduisent ainsi la notion de transition de phase au joint de grains.

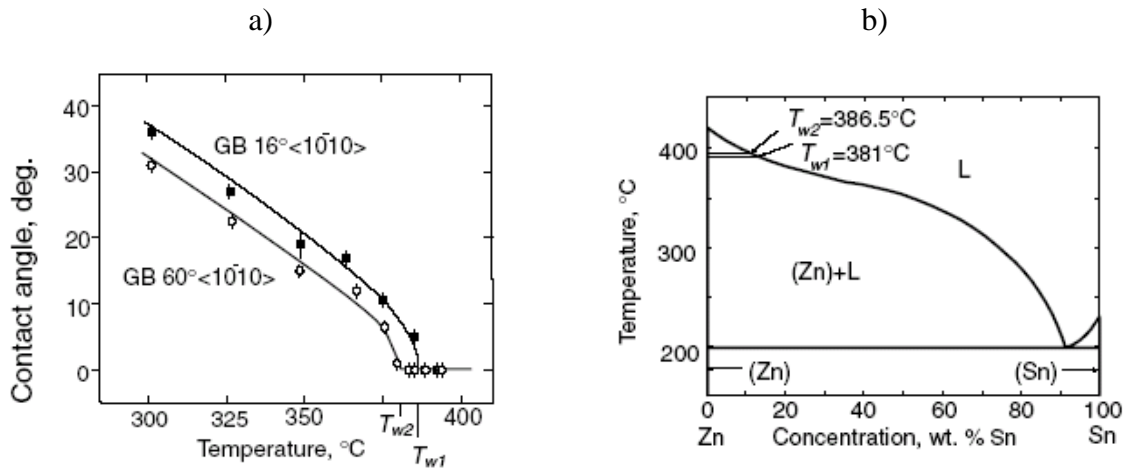


Figure I.A.7 *Bicristaux de zinc en contact avec un alliage liquide riche en étain :*  
 a) *évolution de l'angle dièdre pour deux joints de flexion,*  
 b) *diagramme de phase correspondant Zn-Sn .*

De telles évolutions de l'angle dièdre en fonction de la température ont également été obtenues pour d'autres systèmes matériau solide / métal liquide tels que : Al / Sn [STR-1994], Al / Sn-Ga [STR-1995], Cu / In [STR-1992w] ou encore Fe-Si / Zn [NOS-1991]. La validité de telles expériences suppose toutefois d'éviter tout phénomène de dissolution. Cela ne peut se faire qu'en utilisant un métal liquide sursaturé en élément du matériau solide. En effet, l'utilisation d'un métal liquide pur (ou même sous-saturé en élément du matériau solide) conduit inmanquablement à la corrosion intergranulaire (ou encore dissolution préférentielle aux joints de grains) de l'échantillon [CONF-1998].

On peut postuler qu'une phase liquide aux joints de grains peut exister à partir d'une épaisseur clairement supérieure à 6 monocouches (environ 2nm, [SUT-1995] page 411), soit une quantité supérieure à celle obtenue par diffusion intergranulaire. La connaissance de la quantité d'atomes du métal liquide présents aux joints de grains peut donc nous permettre d'affirmer si le mouillage est partiel ou parfait. D'un autre côté, la cinétique de pénétration peut également différer de part et d'autre de la température de mouillage. Cependant, si les cinétiques de diffusion intergranulaire sont relativement bien connues (cf. § I.A.2), la cinétique de pénétration intergranulaire liée au mouillage parfait reste très controversée. Par exemple, pour le système nickel / bismuth, une cinétique linéaire [CHE-1961] et une cinétique parabolique [BIS-1968] ont été obtenues par deux équipes différentes dans les années 60.

## **I.A.4 Définitions**

### I.A.4.1 Pénétration intergranulaire

Dans tout ce qui suit, le terme de pénétration intergranulaire correspond à toutes les situations conduisant à la présence d'atomes du métal liquide aux joints de grains d'un matériau solide mis en contact avec le métal liquide en l'absence de contrainte appliquée. Selon la température, cette pénétration intergranulaire peut donc conduire au mouillage partiel ou au mouillage parfait des joints de grains en absence de contrainte appliquée (cf. figure I.A.5 et paragraphes précédents). D'autre part, si cette pénétration intergranulaire en absence de contrainte appliquée est fragilisante, la fragilisation induite par les métaux liquides peut être utilisée pour révéler la composition des joints de grains (§ I.A.4.2). Enfin, cette pénétration intergranulaire peut également se dérouler en présence d'une contrainte appliquée suffisamment faible pour qu'elle ne conduise pas à l'ouverture mécanique des joints de grains pénétrés et donc au déplacement de l'interface matériau solide / métal liquide. Sous de telles faibles contraintes appliquées (typiquement inférieures à 20 à 30 % de la limite d'élasticité), on parlera donc toujours de pénétration intergranulaire (dont on peut même imaginer que la cinétique pourrait être affectée par cette contrainte appliquée), alors que pour des contraintes appliquées plus élevées conduisant à l'ouverture des joints de grains pénétrés en cours d'essai, on parlera de la fragilisation par les métaux liquides (§ I.A.4.3).

### I.A.4.2 Fragilisation induite par les métaux liquides

La fragilisation induite par les métaux liquides peut être définie comme la succession des deux séquences suivantes :

1. Pénétration intergranulaire des atomes du métal liquide dans le matériau solide suite au contact métal solide / métal liquide et en l'absence de contrainte appliquée ou en présence d'une faible contrainte (inférieures à 20 à 30 % de la limite d'élasticité).

2. Réduction des propriétés mécaniques du matériau solide constatée lors de l'application d'une contrainte à température ambiante. Cette étape n'est consécutive à la pénétration intergranulaire qu'à la condition que les atomes pénétrants conduisent à une fragilité à la température ambiante des joints de grains pénétrés à haute température.

Il apparaît intéressant de noter que la fragilisation induite par les métaux liquides peut se produire que l'on se place d'un côté ou de l'autre de la température de transition de mouillage. En effet, pour  $T < T_{TM}$  et dans le cas où les atomes du métal liquide diffuseraient en avant du sillon de gravage liquide, si ces atomes ont un effet fragilisant sur le matériau solide, cette diffusion intergranulaire peut donner naissance à la fragilité intergranulaire du matériau solide. D'autre part, pour  $T > T_{TM}$ , le film liquide solidifié créé par le mouillage intergranulaire parfait peut réduire fortement la cohésion intergranulaire du matériau solide. C'est, par exemple, le cas du système nickel / bismuth pour lequel le film intergranulaire obtenu après contact entre le nickel et le bismuth liquide à 700°C reste fragile à la température ambiante [MAR-2001]. Enfin, le mouillage intergranulaire parfait ne conduit pas forcément à la fragilisation induite par les métaux liquides. Il suffirait par exemple que le film intergranulaire liquide solidifié possède des propriétés mécaniques comparables à celles du matériau solide pour que le mouillage intergranulaire parfait ne conduise pas à la fragilisation induite par les métaux liquides (par exemple : système nickel / plomb [FOU-1998]).

#### I.A.4.3 Fragilisation par les métaux liquides

Nous appelons fragilisation par les métaux liquides toute dégradation des propriétés mécaniques d'un matériau lorsqu'il est sollicité par une contrainte mécanique alors qu'il est en contact avec un métal liquide. La fragilisation par les métaux liquides résulte donc bien de l'action simultanée d'une contrainte extérieure et du contact avec une phase métallique liquide. C'est dans l'expression « action simultanée » que l'on peut ainsi séparer la fragilisation par les métaux liquides de la fragilisation induite par les métaux liquides décrite au paragraphe précédent et pour laquelle l'application d'une contrainte s'effectue à la température ambiante après que le contact avec le métal liquide (conduisant à la pénétration intergranulaire) ait eu lieu à haute température.

La réduction de l'allongement à rupture lors d'essais de traction en présence d'une phase liquide est une manifestation typique de la fragilisation par les métaux liquides. Par exemple, sur la figure I.A.8, on peut constater que les éprouvettes de cuivre voient leurs propriétés mécaniques considérablement réduites lorsqu'elles sont sollicitées en présence de différents alliages plomb-bismuth liquides. Ces résultats permettent également de visualiser l'importance de la composition de la phase métallique liquide sur l'apparition de la fragilisation par les métaux liquides.

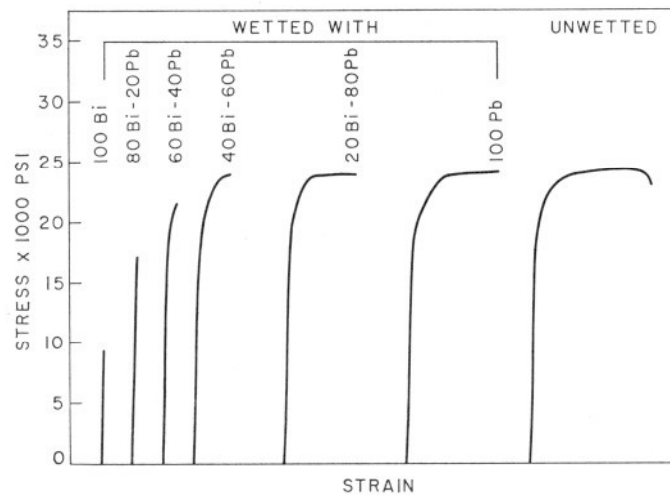


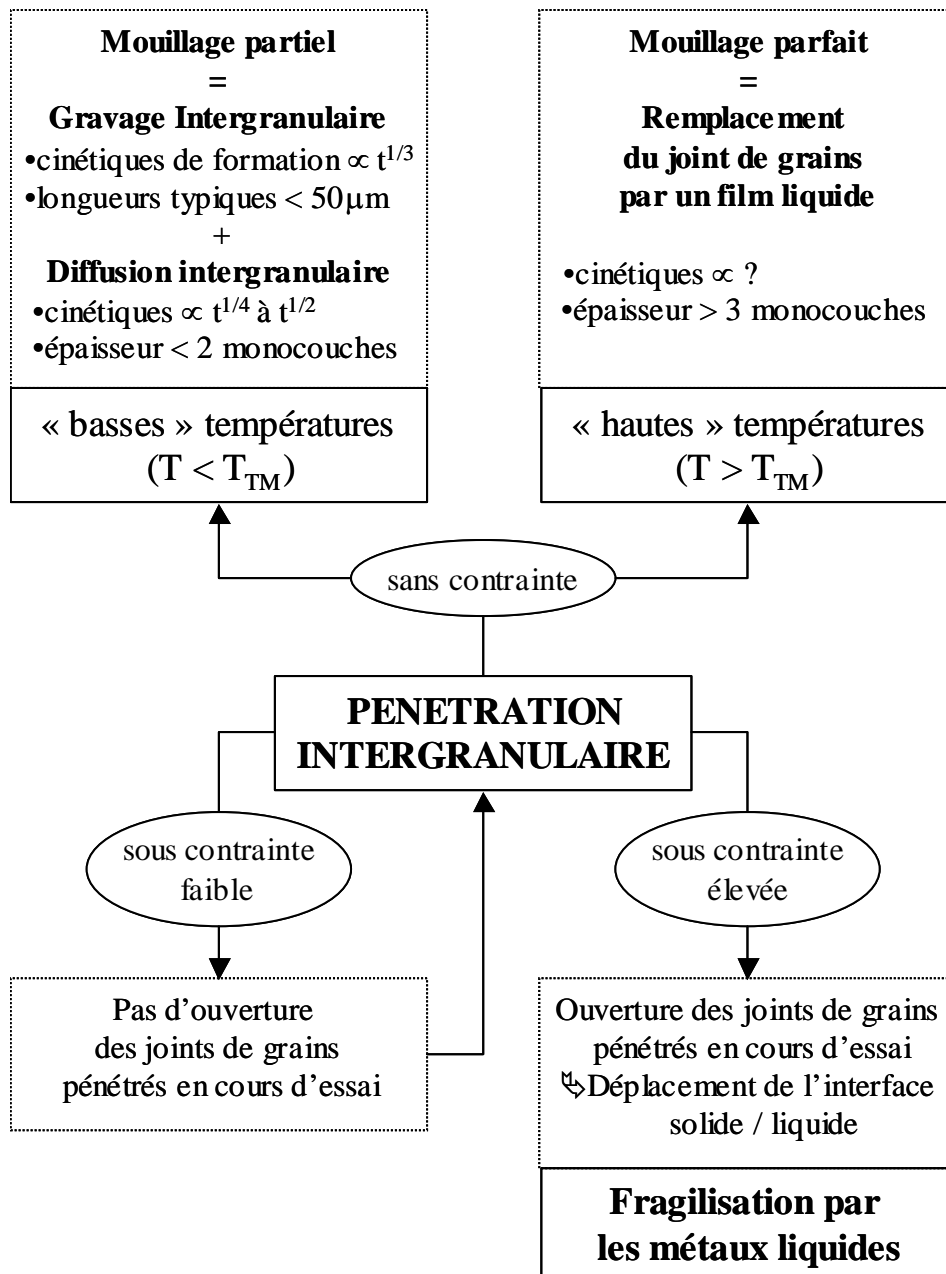
Figure I.A.8 Courbes de traction obtenues à 350°C pour des échantillons de cuivre sollicités en contact avec différents alliages liquides Bi-Pb d'après [ROS-1960].

La fragilisation par les métaux liquides conduit, dans la grande majorité des systèmes matériau solide / métal liquide étudiés, à une rupture intergranulaire du matériau solide. C'est ainsi le cas, par exemple, pour les systèmes cuivre / bismuth, cuivre / plomb-bismuth, cuivre / mercure, nickel / bismuth, aluminium / gallium. Si certains cas de rupture transgranulaire ont également pu être constatés ([NIC-2001] par exemple et notamment sur des monocristaux [JOS-1999r]), on peut penser que l'application de la contrainte conduit à une déformation plastique suffisante pour créer des structures pouvant s'apparenter à des joints de grains de faible énergie tels que des sous-grains ou des murs de dislocations qui seront les chemins de la rupture (hypothèse avancée dans [RAB-1999]). Nous considérons donc la fragilisation par les métaux liquides comme un phénomène conduisant à la rupture intergranulaire du matériau solide.

Dans les paragraphes précédents concernant le contact matériau solide / métal liquide en l'absence de contrainte appliquée, nous avons mis en évidence une séparation nette entre le phénomène de gravage liquide accompagné par la diffusion intergranulaire d'atomes en avant du sillon et le phénomène de mouillage intergranulaire parfait qui conduit à la formation d'un film liquide en remplacement du joint de grains. Lorsque le contact matériau solide / métal liquide a lieu en présence d'une contrainte appliquée, on pourrait s'attendre à ce que cette séparation persiste et se retrouve notamment au niveau des modélisations proposées dans la littérature. C'est loin d'être le cas, puisqu'il n'existe pas de modélisation de la fragilisation

par les métaux liquides qui s'appuie réellement sur l'hypothèse du mouillage intergranulaire pour décrire le phénomène de fragilisation par les métaux liquides (voir les revues [FER-1997, JOS-1999r]).

***1.A Récapitulatif des phénomènes créés par les interactions matériau solide / métal liquide***

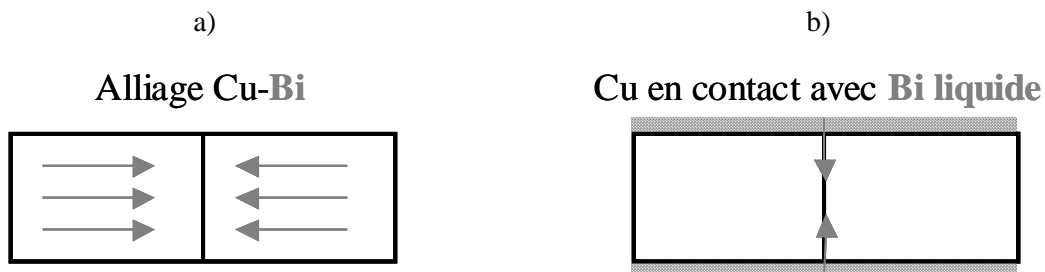




## I.B DONNEES CONCERNANT LE SYSTEME CUIVRE/ BISMUTH

Cette partie a pour but de présenter les différentes données expérimentales et thermodynamiques concernant les deux matériaux utilisés au cours de cette thèse : le cuivre et le bismuth. Elle nous donnera également l'opportunité d'insister sur l'état des connaissances sur l'endommagement intergranulaire du cuivre provoqué par le bismuth. Cet endommagement intergranulaire peut être obtenu de deux façons différentes :

- (i) ségrégation intergranulaire du bismuth à partir d'alliages cuivre – bismuth : cet aspect sera évoqué dans le paragraphe I.B.2 et correspond à la figure I.B.1a,
- (ii) pénétration intergranulaire du bismuth à partir d'une couche liquide en surface du cuivre : cet aspect sera évoqué dans le paragraphe I.B.3 (en absence et en présence d'une contrainte appliquée) et correspond à la figure I.B.1b).



*Figure I.B.1 Représentation schématique des deux situations qui conduisent à l'endommagement intergranulaire du cuivre (vue en coupe d'un bicristal) : a) ségrégation intergranulaire du bismuth dans des alliages Cu-Bi, b) pénétration intergranulaire à partir du bismuth liquide.*

Enfin, étant donné que nous avons vu dans la partie I.A que la diffusion intergranulaire du bismuth pouvait intervenir lors de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide, le paragraphe I.B.4 présentera les données dont nous disposons concernant la diffusion du bismuth dans le cuivre (données très récemment obtenues par Divinski [DIV-2004]).

## I.B.1 Matériaux

Le système cuivre / bismuth étant l'objet de cette étude, les matériaux cuivre et bismuth utilisés au cours de cette thèse sont présentés dans les paragraphes suivants. De plus, un alliage plomb-bismuth a également été utilisé comme métal liquide dans quelques unes des expériences menées lors de cette étude (voir § II.C.3). Certaines caractéristiques du système cuivre / plomb-bismuth sont donc évoquées dans le paragraphe I.B.1.2, notamment dans le but de déterminer ce qui peut distinguer ce système du système cuivre / bismuth.

### I.B.1.1 Le diagramme de phase cuivre / bismuth

Le cuivre ( $Z = 29$ ) est un métal qui possède une structure cristallographique de type cubique à faces centrées à l'état solide et une température de fusion d'environ  $1085^{\circ}\text{C}$ . Le bismuth ( $Z = 83$ ) est un métal qui possède une structure cristallographique de type rhomboédrique à l'état solide. Il est fragile à la température ambiante et sa température de fusion est environ  $271^{\circ}\text{C}$ . Le bismuth utilisé lors de cette étude est un bismuth pur se présentant sous la forme de granulés (fournisseur Cerac). La pureté est certifiée d'au moins 99,999%.

A l'état solide, le cuivre et le bismuth admettent une solubilité mutuelle très faible (figure I.B.2a). La solubilité du cuivre dans le bismuth liquide est indiquée pour quelques températures dans le tableau T.I.B.1. De plus, Chang [CHA-1997p] a pu récemment déterminer la limite de solubilité du bismuth dans le cuivre (figure I.B.2b). A titre d'illustration, cette dernière vaut une dizaine de ppm à  $600^{\circ}\text{C}$  et environ 200 ppm à  $975^{\circ}\text{C}$  lorsqu'elle atteint sa valeur maximale.

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	400	500	600	700	800
$C_S$ (% at.)	0,7	2,3	5,6	11,5	22	41,3
$C_S$ (% wt.)	0,2	0,7	1,7	3,8	7,9	17,6

*Tableau T.I.B.1 Valeurs de la solubilité  $C_S$  du cuivre dans le bismuth liquide en fonction de la température (d'après [CHA-1997p]).*

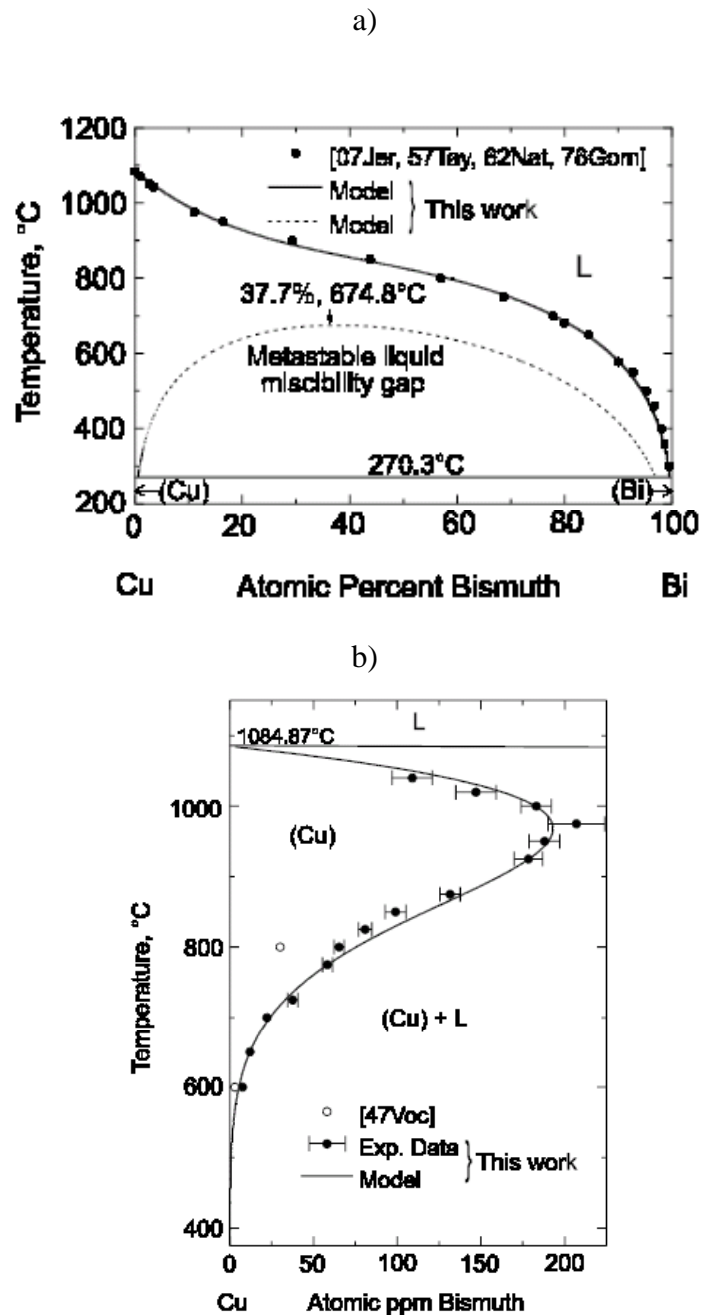


Figure I.B.2 Diagramme binaire cuivre / bismuth d'après [CHA-1997p].

### I.B.1.2 L'alliage plomb-bismuth 45Pb-55Bi

Cet alliage nous a été fourni par le CEA et possède une composition atomique (45Pb-55Bi) proche de celle de l'alliage eutectique (figure I.B.3). L'alliage plomb-bismuth 45Pb-55Bi possède le double avantage d'avoir une température de fusion très basse (proche de celle de l'alliage eutectique : 125°C) et d'admettre une solubilité du cuivre réduite. En effet, si les données précises manquent, il est établi que la solubilité du cuivre dans l'alliage plomb-

bismuth est intermédiaire entre la solubilité du cuivre dans le plomb et dans le bismuth [ROS-1969, WEE-1969]. La solubilité du cuivre dans le plomb étant inférieure à celle dans le bismuth, la dissolution du cuivre dans l'alliage plomb-bismuth eutectique pur est donc moindre, comparée à la dissolution du cuivre dans le bismuth pur. A titre d'exemple, les solubilités du cuivre dans le bismuth liquide, le plomb-bismuth liquide et le plomb liquide sont indiquées dans le tableau T.I.B.2 à la température de 500°C.

500°C	Bi	Pb-Bi eutectique		Pb
Référence :	[CHA-1997p]	[WEE-1969]	[ROS-1969]	[WEE-1969]
$C_S$ (% wt.)	1,7	0,72	0,85	entre 0,3 et 0,4

Tableau T.I.B.2 Valeurs de la solubilité  $C_S$  du cuivre dans le bismuth, l'alliage plomb-bismuth eutectique et le plomb liquides à 500°C.

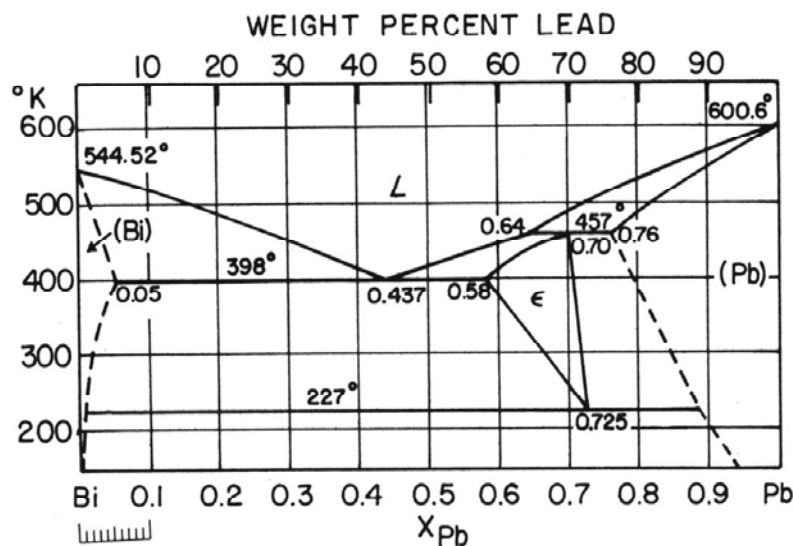


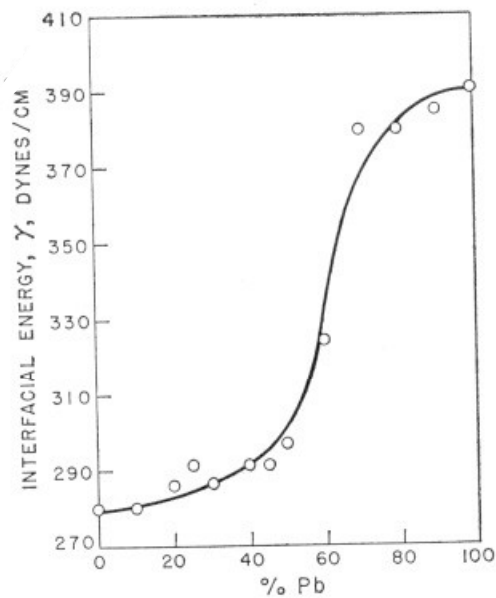
Figure I.B.3 Diagramme binaire bismuth / plomb.

D'un autre côté, on peut également noter que la solubilité du plomb dans le cuivre solide est bien supérieure à celle du bismuth : environ 0,4 % au maximum pour le plomb à 955°C, à comparer aux 200 ppm obtenus à 950°C pour le bismuth.

L'alliage plomb-bismuth a ainsi été utilisé ponctuellement pour certaines expériences, notamment pour la réalisation d'essais mécaniques (cf. § II.B). Cela nous a permis d'évaluer l'influence de l'énergie d'interface solide / liquide  $\gamma_{SL}$  sur les phénomènes étudiés. En effet, l'énergie d'interface entre le cuivre solide et l'alliage plomb-bismuth liquide augmente

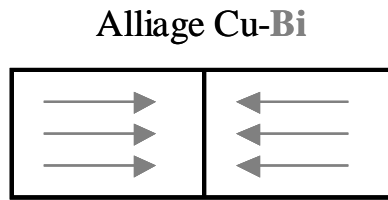
lorsque la teneur en plomb augmente (figure I.B.4). On peut donc s'attendre à ce que le phénomène de mouillage intergranulaire (favorisé par des faibles valeurs de  $\gamma_{SL}$ ) soit décalé vers des températures plus hautes lorsque la teneur en plomb augmente.

En l'absence d'indications précises concernant la procédure expérimentale utilisée pour mesurer cette énergie d'interface (nous n'avons, en effet, pas été en mesure de nous procurer la thèse mentionnée sur la figure I.B.4), nous invitons le lecteur à faire preuve de prudence concernant l'échelle des valeurs absolues mentionnées sur la figure I.B.4. Néanmoins, l'aspect qualitatif de cette évolution nous apparaît satisfaisant.



*Figure I.B.4 Evolution à 350°C de l'énergie d'interface  $\gamma_{SL}$  entre le cuivre solide et l'alliage liquide Plomb-Bismuth en fonction de la teneur en plomb (d'après [MOR-1954u] cité par [JOS-1999r]).*

## I.B.2 Ségrégation du bismuth aux joints de grains du cuivre



*Figure I.B.5 Représentation schématique de la situation conduisant à la ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre.*

Le système cuivre / bismuth est considéré comme un système modèle présentant une très forte ségrégation intergranulaire conduisant à la fragilité du cuivre (figure I.B.5). Encore une fois, nous n'avons pas souhaité présenter tous les travaux dédiés à l'étude des différents aspects de ce phénomène, mais plutôt en donner les principales caractéristiques. Le lecteur intéressé pourra se reporter à [FRA-1985, FRA-1986] pour prendre connaissance des travaux « pionniers » réalisés à l'ENSM-SE et à [SIG-2002] afin d'acquérir la vision la plus récente relative notamment aux liens entre la ségrégation intergranulaire, le facettage des joints de grains ségrégués et la fragilité intergranulaire dans les alliages de cuivre dopés en bismuth.

### I.B.2.1 Données expérimentales

C'est un euphémisme d'affirmer que de nombreux auteurs ont étudié la ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre, tant la fragilité intergranulaire du cuivre due à l'impureté bismuth peut être considérée comme « modèle ». La première étude publiée remonte ainsi à 1947 [VOC-1947] dans laquelle les auteurs mettaient déjà en évidence l'effet fragilisant du bismuth en tant qu'impureté dans le cuivre. A partir des années 1970 et avec l'avènement de nouvelles techniques telles que la spectroscopie d'électrons Auger par exemple, les études se sont succédées sur ce sujet et ont permis de conclure que le facteur de ségrégation intergranulaire  $s$  peut être très grand (supérieur à  $10^4$ ) et dépend des paramètres cristallographiques du joint de grains (les joints de faible désorientation étant l'objet d'une faible ségrégation intergranulaire).

Très récemment, Chang a consacré sa thèse à ce sujet [CHA-1998u]. Il a notamment obtenu des résultats concernant la limite de solubilité du bismuth dans le cuivre [CHA-1997p] et les cinétiques de ségrégation intergranulaire [CHA-1999k]. Mais son travail a essentiellement porté sur la quantification (par spectroscopie d'électrons Auger) des teneurs

en bismuth obtenues aux joints de grains du cuivre après un traitement de ségrégation [CHA-1999t]. Sa première conclusion majeure est la suivante : à basses températures ( $T < 700^{\circ}\text{C}$  environ), la ségrégation intergranulaire du bismuth peut conduire jusqu'à la présence de 2 monocouches équivalentes de bismuth pur aux joints de grains du cuivre avec seulement quelques dizaines de ppm de bismuth en volume au départ (figure I.B.6). Cela donnerait ainsi un facteur de ségrégation intergranulaire  $s$  de l'ordre de  $10^5$ . De plus, il constate que ce taux de bismuth présent aux joints de grains du cuivre chute très brusquement vers des valeurs plus faibles (environ 1 monocouche équivalente : voir figure I.B.6) en augmentant la température à partir de  $700^{\circ}\text{C}$  environ [CHA-1997s].

Cette brusque variation ne pouvant pas s'expliquer à l'aide d'isothermes de ségrégation classiques (du type McLean), Chang a imaginé un modèle de pré-mouillage selon lequel une transformation de phase aurait lieu au sein même des joints de grains présentant une forte ségrégation en bismuth. Si cette modélisation a le mérite d'être originale, il n'en demeure pas moins qu'on peut lui opposer un certain nombre de remarques.

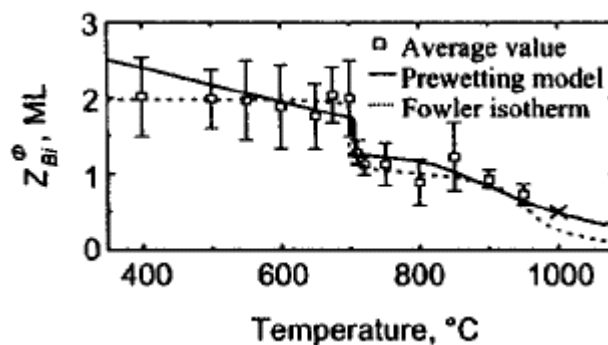


Figure I.B.6 Concentration intergranulaire en bismuth (exprimée en monocouches équivalentes) aux joints de grains du cuivre en fonction de la température (alliage de départ : Cu-25at.ppmBi) [CHA-1997s].

La première remarque est sémantique . Le nom de son modèle de « pré-mouillage » nous paraît relativement ambigu dans le sens où il semble faire référence à un état précédant le mouillage intergranulaire discuté dans la partie I.A. On pourrait ainsi s'attendre à ce qu'en augmentant la température, le mouillage apparaisse, car c'est un phénomène apparaissant à haute température. Or, la figure I.B.6 montre bien que ce « pré-mouillage » intervient à basses températures mais est suivi par une décroissance de la concentration intergranulaire en bismuth quand la température augmente (figure I.B.7). En fait, il s'agit bien d'un « pré-mouillage » mais relativement aux valeurs de concentrations volumiques en bismuth :

lorsqu'on augmente cette concentration volumique, à température constante, on passe alors du « pré-mouillage » au mouillage.

La seconde remarque que l'on peut opposer au modèle de pré-mouillage concerne sa justification physique. Dans sa publication, Chang fait également référence aux résultats plus anciens de Menyhard [MEN-1989] qui avait observé un comportement identique du système cuivre/bismuth et l'avait expliqué à l'aide de l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim. La figure I.B.6 montre qu'une telle isotherme de ségrégation peut parfaitement décrire les résultats observés expérimentalement et il devient donc difficile de justifier l'introduction d'une autre description telle que le modèle de pré-mouillage. L'utilisation de l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim permettant de décrire correctement les résultats les plus récents obtenus sur le système cuivre/bismuth (cf. figure I.B.6), nous jugeons opportun de la présenter de manière détaillée dans le paragraphe suivant.

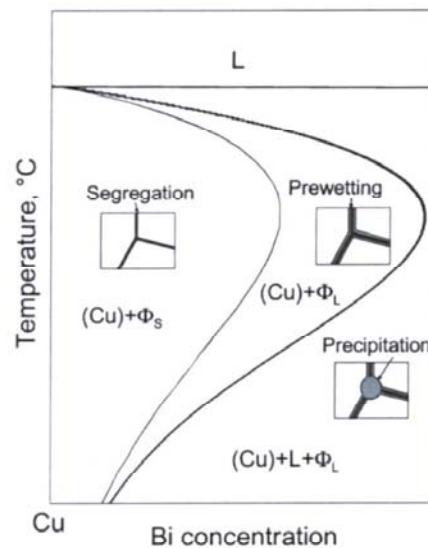


Figure I.B.7 Diagramme binaire cuivre / bismuth selon Chang à proximité de la limite de solubilité du bismuth dans le cuivre [CHA-1998u].

### I.B.2.2 Isotherme de ségrégation intergranulaire de Fowler-Guggenheim

A la différence d'une isotherme de McLean [MCL-1957], cette isotherme introduit un coefficient d'interaction  $\alpha$  (homogène à une énergie) qui prend en compte les interactions potentielles entre atomes ségrégés aux joints de grains. L'équation s'écrit ainsi de la manière suivante :



$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} = \frac{C_V}{1 - C_V} \times \exp \left[ -\frac{\Delta G_s + \alpha \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT} \right] \quad (\text{E.I.B.1})$$

avec  $C_{GB}$  : concentration intergranulaire en élément ségrégeant,  $C_{GB}^0$  : concentration intergranulaire maximale en élément ségrégeant,  $C_V$  : concentration volumique de l'élément ségrégeant et  $\Delta G_s$  : énergie libre de ségrégation intergranulaire.

Dans le cas du système cuivre / bismuth, l'interaction entre atomes de bismuth est attractive au sein des joints de grains du cuivre [ALB-1999, MEN-1989] et  $\alpha$  est donc négatif. Les variations de  $c_{GB}$  en fonction de la température quand  $\alpha$  varie, à  $c_V$  constante, sont présentées sur la figure I.B.8. On constate ainsi, que la brusque variation de concentration intergranulaire en bismuth constatée par Chang peut être interprétée à l'aide d'une isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim introduisant une forte énergie d'attraction entre les atomes de bismuth ségrégés aux joints de grains du cuivre (évaluée entre  $-13$  et  $-43$  kJ/mol dans [ALB-1999]). C'est donc cette isotherme qui sera utilisée dans nos modélisations qui nécessiteront la prise en compte de la ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre.

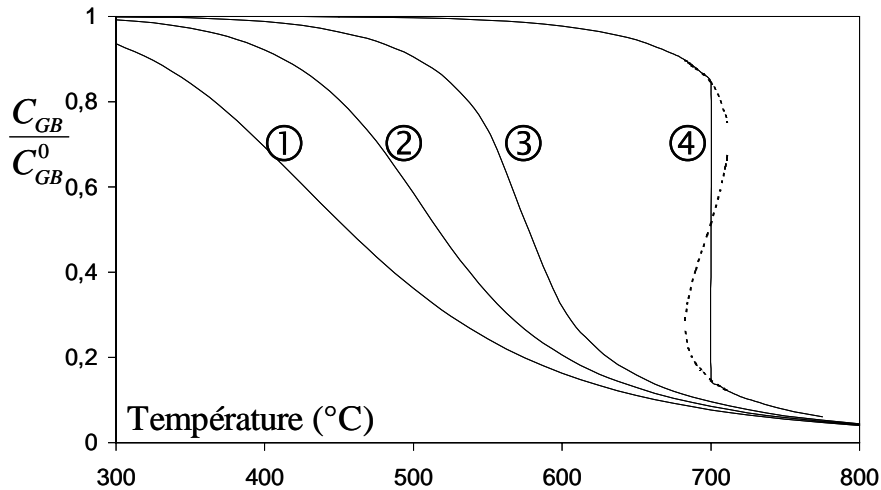
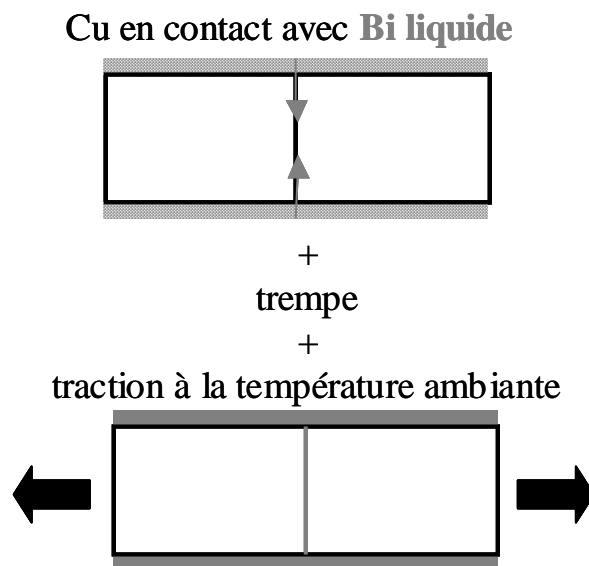


Figure I.B.8 Représentation schématique de l'évolution de la concentration intergranulaire en fonction de la température d'après l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim (équation I.B.1) avec :  
 $\Delta G_s = -60$  kJ/mol,  $c_V = 50$  at.ppm et  
 ①  $\alpha = 0$  kJ/mol (isotherme de McLean), ②  $\alpha = -16$  kJ/mol,  
 ③  $\alpha = -26$  kJ/mol et ④  $\alpha = -39$  kJ/mol

Sur la figure I.B.8, on constate bien que la ségrégation intergranulaire diminue lorsque la température augmente. On peut noter qu'une telle évolution est en forte contradiction avec le phénomène de mouillage intergranulaire qui prédit la formation d'un film liquide « épais » à haute température.

### I.B.3 Pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide

Deux situations peuvent être distinguées selon que la contrainte est appliquée à la température ambiante après une pénétration intergranulaire du bismuth à haute température ou durant la pénétration intergranulaire du bismuth à haute température, ce dernier cas étant associé au terme de « fragilisation par les métaux liquides » (figure I.B.9).



*Figure I.B.9 Représentation schématique de la procédure utilisée pour étudier la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide : pénétration intergranulaire en l'absence de contrainte appliquée, trempe, puis application de la contrainte à la température ambiante (fragilisation induite par les métaux liquides).*

Dans ce paragraphe, nous recensons les études concernant la fragilisation du cuivre constatée après avoir maintenu l'échantillon de cuivre en contact avec le bismuth liquide en l'absence de contrainte appliquée. En effet, ce contact conduit à la pénétration intergranulaire fragilisante du cuivre par les atomes de bismuth qui peut être révélée à la température ambiante (figue I.B.9).

Dès 1959, Yukawa et Sinott ont étudié l'influence de la structure du joint de grains sur la fragilisation de bicristaux de cuivre par le bismuth liquide pendant 12 heures à 649°C [YUK-1959]. Il apparaît clairement que la fragilité constatée après retour à la température ambiante (à l'aide d'essais de flexion) est fortement liée à l'angle de désorientation relative des bicristaux.

[On peut noter au passage que le bicristal prochainement évoqué au paragraphe II.A.1.1 et sur lequel de nombreux résultats ont été obtenus au cours de cette thèse, fait partie des bicristaux présentant une fragilité intergranulaire importante dans les résultats de Yukawa et Sinott.]

C'est la thèse de Joseph soutenue en 1998 qui nous apporte néanmoins le plus d'informations sur la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide [JOS-1998u]. Sa thèse peut ainsi être considérée comme la base de notre travail (et a d'ailleurs constitué notre première lecture sur le sujet). Joseph s'est intéressé, dans un premier temps, au gravage intergranulaire du cuivre en présence de bismuth liquide. En absence de saturation du bismuth liquide en cuivre, la dissolution est suffisamment rapide pour empêcher la formation de sillons (figure I.B.10a). En saturant le bismuth, Joseph a pu obtenir des sillons d'une dizaine de microns de longueur après un traitement de 4 heures à 600°C en présence de bismuth saturé en cuivre (figures I.B.10b et I.B.10c). Cette valeur est en accord avec la valeur obtenue par la théorie de Mullins du gravage contrôlé par la diffusion en volume [MUL-1960].

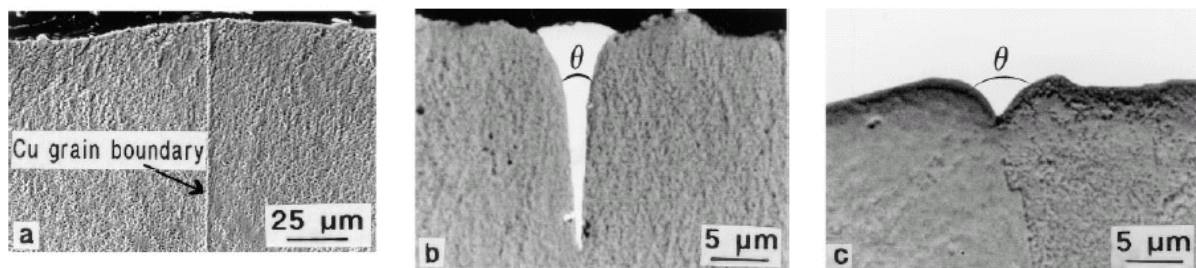


Figure I.B.10 Sillons intergranulaires obtenus sur des éprouvettes polycristallines de cuivre exposées à 600°C (d'après [JOS-1998k]):  
a) au bismuth liquide pur pendant 15 minutes,  
b) et c) au bismuth saturé en cuivre pendant 4 heures (deux joints de grains différents).

Joseph [JOS-1999k] a également étudié la profondeur moyenne de pénétration intergranulaire du bismuth dans du cuivre polycristallin en fonction de la température, à l'aide d'essais consistant en une immersion hors contrainte des éprouvettes de cuivre dans un bain de bismuth liquide saturé en cuivre, immersion suivie d'une trempe avant l'ouverture par traction interrompue des joints de grains fragilisés (exploitant ainsi la fragilisation du cuivre induite par le bismuth liquide). La cinétique linéaire obtenue est présentée sur la figure I.B.11. Sur la base de cette cinétique linéaire et en adaptant le formalisme proposé auparavant par Desré [DES-1997], Joseph a développé un modèle pour la pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre (en absence de contrainte appliquée) conduisant au mouillage intergranulaire parfait [JOS-2000]

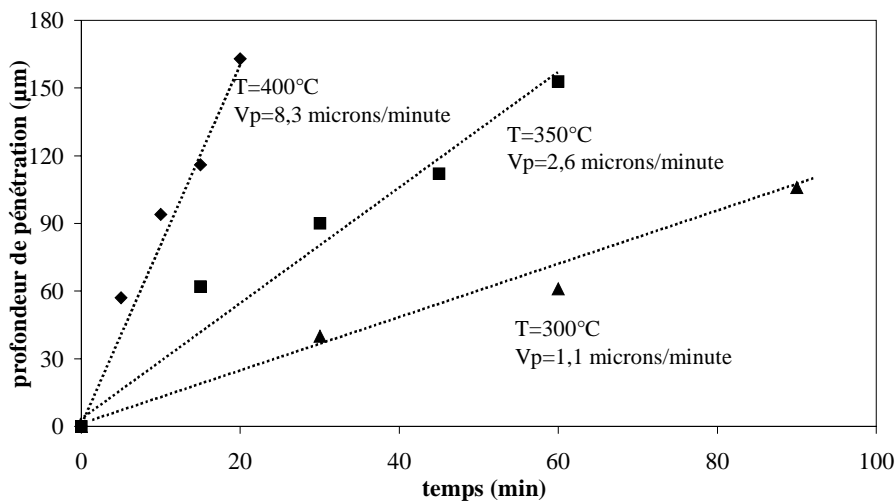


Figure I.B.11 *Cinétiques linéaires de pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre à 300°C, 350°C et 400°C en l'absence de contraintes appliquée (d'après [JOS-1999k])*

Etant donnée la rareté des résultats expérimentaux relatifs à la cinétique de pénétration intergranulaire conduisant au mouillage parfait, cette cinétique linéaire constitue un résultat fort servant de base à de nombreux modèles proposés aussi bien pour la pénétration intergranulaire que pour la fragilisation par les métaux liquides, dans le cas supposé du mouillage parfait. Elle exclut, en particulier, que la diffusion intergranulaire soit l'étape limitante de la pénétration intergranulaire.

### I.B.4 Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide

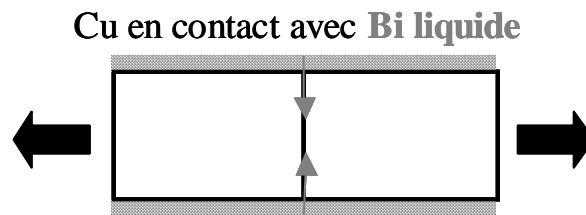


Figure I.B.12 Représentation schématique de la fragilisation par les métaux liquides.

Là encore, Joseph a réalisé un certain nombre d'essais illustrant la fragilisation du cuivre par le bismuth liquide (figure I.B.12). Ainsi, à 300°C, l'allongement à rupture d'éprouvettes polycristallines de cuivre soumises à des essais de traction en présence de bismuth liquide (vitesses de déformation comprises entre  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) est réduit d'un facteur 20 à 40 par rapport à des essais réalisés dans les mêmes conditions mais sous atmosphère d'argon [JOS-1999e]. La rupture en milieu liquide s'effectue pour des déformations plastiques très faibles (allongement autour de 1%) sans modification des lois de comportement du cuivre dans la partie élastique, la rupture étant ensuite très rapide. Malheureusement, ces essais ne lui ont pas permis d'obtenir une réelle cinétique de fragilisation du cuivre par le bismuth liquide à comparer aux cinétiques linéaires obtenues en l'absence de contrainte.

De son côté, Glickman a mené entre 1970 et 1990 toute une série d'essais visant à déterminer le lien entre la charge imposée et la durée de vie d'éprouvettes polycristallines de cuivre soumises à des essais de maintien sous charge en présence de bismuth liquide [GLI-1978, GLI-1980, GLI-1985, GLI-1987]. La figure I.B.13 présente, par exemple, la dépendance de ce temps à rupture en fonction de la contrainte imposée (en milieu bismuth liquide ou sous atmosphère d'argon). L'effet fragilisant de la présence du bismuth liquide est, encore une fois, clairement démontré avec une réduction considérable du temps à rupture. On peut noter également que des valeurs relativement faibles de contraintes imposées causent une ruine très rapide des éprouvettes : ces contraintes sont, en effet, du même ordre de grandeur que la limite d'élasticité (que l'on peut estimer à une vingtaine de MPa pour de tels échantillons).

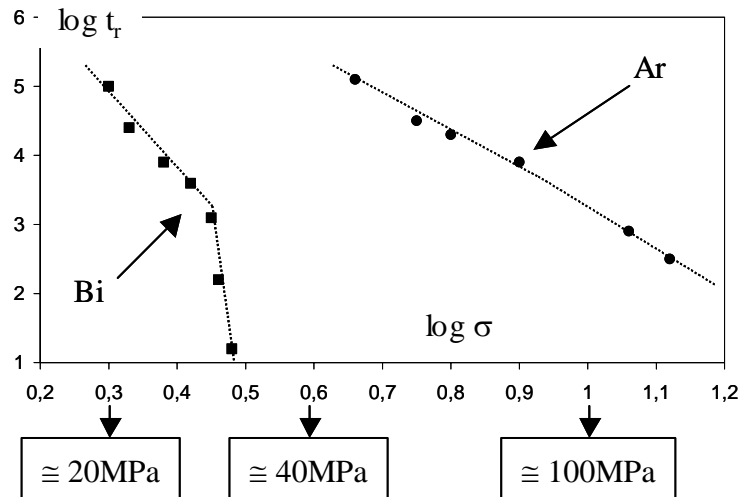


Figure I.B.13 Evolution du temps à la rupture  $t_r$  (s) avec la charge  $\sigma$  (kg/mm<sup>2</sup>) pour les éprouvettes polycristallines de cuivre (taille moyenne de grains : 120 $\mu\text{m}$ ) testées en fluage à 300°C d'après [GLI-1980]

Les surfaces de rupture obtenues en milieu bismuth liquide sont intergranulaires et ne présentent aucune striction. L'analyse fractographique de telles surfaces de rupture reste délicate étant donnée la présence de bismuth solidifié sur celles-ci. Cependant, Glickman parvient à déduire de ses résultats que la fragilisation du cuivre par le bismuth liquide est contrôlé par une étape de croissance de fissures sous-critiques, l'amorçage de la rupture conduisant ensuite à une propagation très rapide.

D'autre part, Glickman a également étudié les effets d'un changement de composition du métal liquide et du joint de grains. Ses conclusions sont les suivantes :

- (i) dans le cas d'un changement de composition du métal liquide (alliages Pb-Bi), l'augmentation de l'énergie d'interface solide / liquide  $\gamma_{SL}$  conduit à une diminution de l'effet fragilisant du métal liquide (figure I.B.14)

[Il faut, en effet, se reporter à la figure I.B.4 introduite dans le paragraphe I.B.1.2 qui montre que l'énergie d'interface entre le cuivre solide et l'alliage plomb-bismuth liquide augmente avec la teneur en plomb de l'alliage.]

- (ii) dans le cas d'un changement de composition du joint de grains de cuivre (alliage Cu+0,25%Sb), la diminution de l'énergie du joint de grains  $\gamma_{GB}$  liée à la ségrégation intergranulaire d'antimoine conduit à une diminution de l'effet fragilisant du métal liquide (figure I.B.15).

Etant donné que les valeurs des énergies  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{GB}$  contrôlent le gravage intergranulaire et étant donné qu'elles ont également une action sur la fragilisation par les métaux liquides, Glickman en conclut que le phénomène de gravage joue un rôle prépondérant dans la fragilisation par les métaux liquides et doit être pris en compte dans la modélisation [GLI-2003].

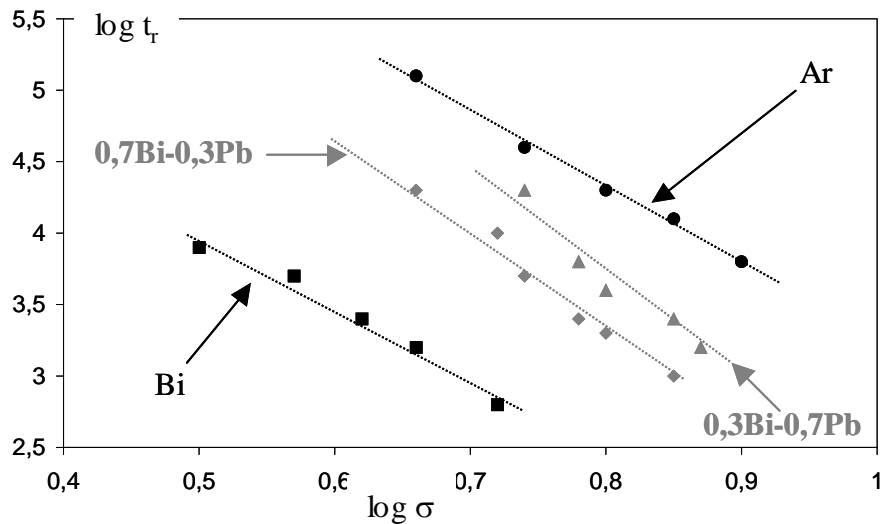


Figure I.B.14 Evolution du temps à la rupture  $t_r$  (s) avec la charge  $\sigma$  (kg/mm<sup>2</sup>) pour les éprouvettes polycristallines de cuivre (taille moyenne de grains : 50 $\mu$ m) testées en fluage à 300°C d'après [GLI-1980].

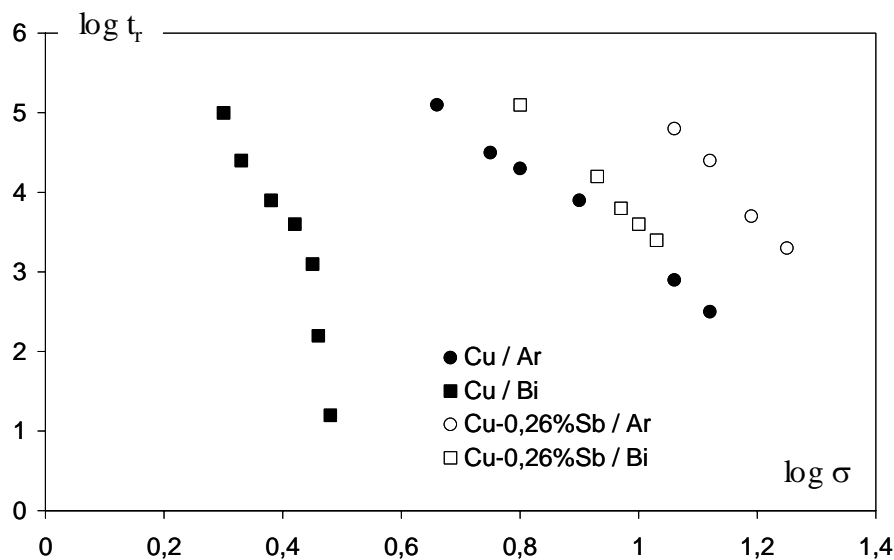


Figure I.B.15 Evolution du temps à la rupture  $t_r$  (s) avec la charge  $\sigma$  (kg/mm<sup>2</sup>) pour les éprouvettes polycristallines de l'alliage cuivre + 0,26% d'antimoine (taille moyenne de grains : 120 $\mu$ m) testées en fluage d'après [GLI-1980].

## I.B.5 Diffusion du bismuth dans le cuivre

Les études de diffusion font intervenir le dépôt d'une fine couche de bismuth radioactif par évaporation. La situation obtenue est schématisée sur la figure I.B.16. La diffusion est caractérisée principalement par la connaissance des valeurs des coefficients de diffusion (intergranulaire et volumique). Cependant, il ne faut pas perdre de vue que, selon la température, le régime de diffusion peut changer (cf. classification de Harrison présentée au I.A.3).

Cu en contact avec une  
fine couche de **bismuth**

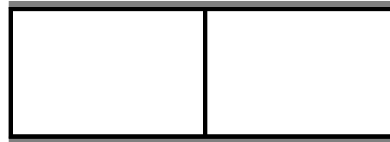


Figure I.B.16 Représentation schématique des conditions expérimentales relatives aux études de diffusion à l'aide de la technique des radiotraceurs.

### I.B.5.1 Diffusion volumique

Les coefficients de diffusion volumique  $D_v$  du bismuth dans le cuivre communément utilisés dans le cadre des études concernant le système cuivre/bismuth datent de 1977 [GOR-1977] et sont donnés par l'expression E.I.B.2 :

$$D_v \approx 7,66 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{-178,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{E.I.B.2})$$

Ces données ont été obtenues pour l'intervalle de température [801°C ; 1075°C] mais peuvent être extrapolées à des températures plus basses si l'on suppose que l'énergie d'activation de la diffusion volumique ne dépend pas de la température. Les valeurs obtenues à 300, 400, 500, 600, 700 et 800°C sont ainsi présentées dans le tableau T.I.B.3 suivant afin de donner une idée sur les ordres de grandeur à considérer.



T (°C)	300	400	500	600	700	800
$D_V$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$4,5 \times 10^{-21}$	$1,2 \times 10^{-18}$	$7,1 \times 10^{-17}$	$1,7 \times 10^{-15}$	$2,1 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-13}$

Tableau T.I.B.3 Valeurs du coefficient de diffusion volumique du bismuth dans le cuivre en fonction de la température (d'après [GOR-1977]).

### I.B.5.2 Diffusion intergranulaire

La diffusion du bismuth dans différents joints de grains de cuivre a été étudiée à 950°C par Monzen [MON-1999d]. Une bonne corrélation est obtenue entre la diffusivité au joint de grains et l'énergie du joint de grains, soulignant le rôle joué par la cristallographie des joints de grains dans la diffusion intergranulaire. Cependant, une telle étude ne permet pas d'apporter des renseignements quantitatifs sur les valeurs de coefficient de diffusion intergranulaire.

Ce n'est que très récemment [DIV-2004] que nous avons pu disposer de données concernant les coefficients de diffusion intergranulaire  $D_{GB}$  du bismuth dans le cuivre (données qui seront utilisées dans le chapitre IV). Ces données ont été obtenues à l'aide de la technique utilisant des radiotraceurs  $^{207}\text{Bi}$ . Cela a permis aux auteurs d'explorer deux régimes cinétiques de diffusion intergranulaire mentionnés au I.A.3. Les résultats obtenus dans le régime C de diffusion intergranulaire pure permettent d'accéder au coefficient de diffusion intergranulaire  $D_{GB}$ . Connaissant  $D_{GB}$ , les résultats obtenus dans le régime B permettent d'accéder à la ségrégation intergranulaire.

Entre 263°C et 386°C, la diffusion intergranulaire est beaucoup plus rapide que la diffusion volumique et le système est dans un régime C pur, pour lequel  $D_{GB}$  peut être déduit des mesures d'activités. La loi d'Arrhenius ainsi déduite est représentée par l'équation E.I.B.3. On peut alors l'extrapoler à des valeurs de température supérieures et ainsi obtenir les valeurs pour  $D_{GB}$  comprise entre 300°C et 800°C ( tableau T.I.B.4).

$$D_{GB} \approx 0,24 \times \exp\left(\frac{-156,2 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) m^2.s^{-1} \quad (\text{E.I.B.3})$$

T (°C)	300	400	500	600	700	800
D <sub>GB</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,4×10 <sup>-15</sup>	1,8×10 <sup>-13</sup>	6,7×10 <sup>-12</sup>	1,1×10 <sup>-10</sup>	9,9×10 <sup>-10</sup>	6,0×10 <sup>-9</sup>

*Tableau T.I.B.4 Valeurs du coefficient de diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre en fonction de la température (d'après [DIV-2004]).*

D'un autre côté, entre 570°C et 925°C, le système évolue dans un régime mixte B où la diffusion volumique ne peut être négligée dans l'exploitation des résultats expérimentaux. Ainsi, seul le triple produit D<sub>GB</sub> × δ × s (coefficient de diffusion intergranulaire × épaisseur du joint de grains × facteur de ségrégation) peut être déterminé expérimentalement. En supposant que la relation obtenue pour D<sub>GB</sub> en régime C reste valable à plus haute température et en donnant la valeur de 0,5 nm pour l'épaisseur des joints de grains (valeur communément attribuée), les auteurs en déduisent la valeur du facteur de ségrégation, qui suit lui aussi une loi d'Arrhenius (E.I.B.4) et dont les valeurs obtenues entre 300 et 800°C sont présentées sur le tableau T.I.B.5.

$$s \approx 0,054 \times \exp\left(\frac{53,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{E.I.B.4})$$

T (°C)	300	400	500	600	700	800
s	3986	754	219	85	40	22

*Tableau T.I.B.5 Valeurs du facteur de ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre en fonction de la température (d'après [DIV-2004]).*

Ces valeurs du facteur de ségrégation intergranulaire sont obtenues à l'aide d'une exploitation mathématique des profils de concentration obtenus par la technique des radiotraceurs. Cette technique utilisant très peu d'atomes, l'exploitation mathématique repose sur l'utilisation de la loi de Henry (valable pour les solutions diluées) pour décrire le comportement de la ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre. L'isotherme de Henry s'écrit :

$$C_{GB} = s \times C_V \quad (\text{E.I.B.5})$$

Cette description est très éloignée de celle de Fowler-Guggenheim (E.I.B.1) puisque cette dernière s'applique aux éléments présentant une très forte ségrégation intergranulaire en prenant en compte la non-linéarité de la ségrégation intergranulaire (qui est liée au caractère non dilué des solutions) ainsi que les interactions entre atomes ségrégés. Il est donc utile de garder à l'esprit que le facteur s déterminé par de telles expériences peut fortement différer de l'enrichissement mesuré par des méthodes directes d'observation de la ségrégation intergranulaire (comme la spectroscopie d'électrons Auger, par exemple)

Il ressort donc des différentes données disponibles concernant la diffusion du bismuth dans le cuivre que le coefficient de diffusion intergranulaire est supérieur de 5 ordres de grandeur environ au coefficient de diffusion volumique dans l'intervalle de température [300°C ; 800°C] (figure I.B.17).

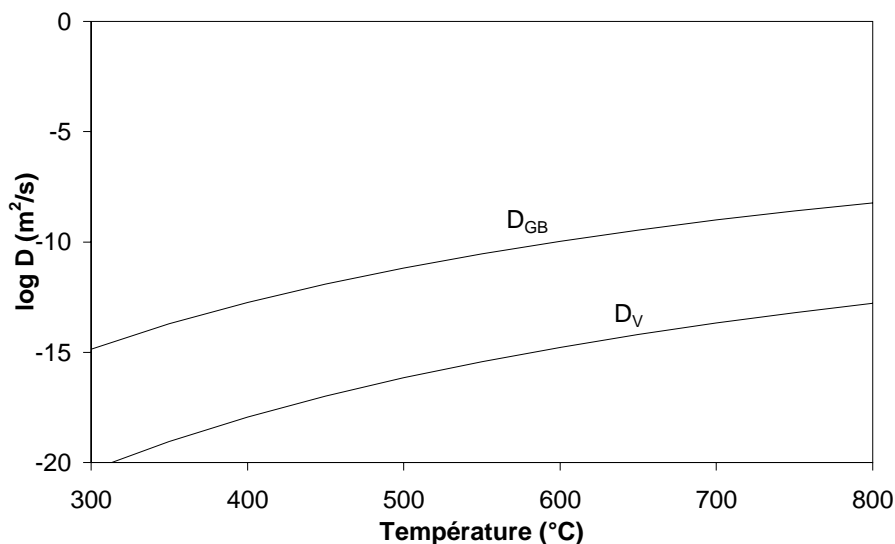
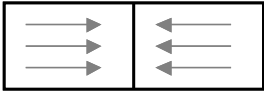
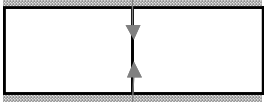
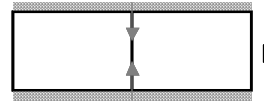



Figure I.B.17 Evolution des coefficients de diffusion intergranulaire  $D_{GB}$  et volumique  $D_V$  du bismuth dans le cuivre en fonction de la température [DIV-2004].

***I.B Synthèse des données relatives au système cuivre / bismuth***

<p>Ségrégation Intergranulaire</p>		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>C_{GB}^{max} \approx 2 \text{ monocouches}</math></li> <li>2. Comportement décrit par l'isotherme de Fowler-Guggenheim</li> </ol>
<p>Pénétration Intergranulaire</p> <p><del><math>\sigma_{appliquée}</math></del></p>		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Cinétique linéaire entre 300 et 400°C</li> <li>2. Mouillage intergranulaire à 600°C</li> </ol>
<p>Fragilisation par les Métaux Liquides</p>		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dégradation des propriétés mécaniques</li> <li>2. Pb-Bi moins sévère que Bi</li> <li>3. Pré-ségrégation intergranulaire <math>\Rightarrow</math> protection</li> </ol>
<p>Diffusion Intergranulaire</p>		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Régime C pour <math>T &lt; 386^\circ\text{C}</math></li> <li>2. Régime B pour <math>T &gt; 570^\circ\text{C}</math></li> </ol>

## I.C OBJECTIFS DE L'ETUDE

Cette partie s'appuie à la fois sur les idées générales relatives aux phénomènes associés au contact matériau solide / métal liquide et sur les résultats disponibles pour le système cuivre / bismuth pour énoncer les objectifs de cette thèse.

L'objectif de départ de cette thèse était une meilleure connaissance du phénomène de fragilisation par les métaux liquides (FML) dans le cadre de la problématique de la conception de la cible de spallation. Cependant, on peut se demander si c'est bien le phénomène de fragilisation par les métaux liquides qu'il est pertinent d'étudier et non pas la pénétration intergranulaire fragilisante. Un premier élément de réponse est apporté par les valeurs des contraintes en service envisagées pour les matériaux de structure : ceux-ci seront soumis à des contraintes de l'ordre de 20% de leur limite d'élasticité [KIR-2003], donc relativement faibles. Cela tendrait donc plutôt vers un besoin de caractérisation de la pénétration intergranulaire fragilisante sous faible charge.

D'autre part, si l'on représente la vitesse de propagation des fissures en fonction du facteur d'intensité de contrainte en FML [GLI-2003], on s'aperçoit que cette vitesse atteint des valeurs inacceptables : environ 1  $\mu\text{m/s}$  pour le système cuivre / bismuth par exemple (figure I.C.1). La phase de propagation des fissures engendrées par le contact avec un métal liquide n'est donc pas, à proprement parler, une phase intéressante pour l'industriel car elle doit être absolument évitée. Le dimensionnement de l'installation repose plutôt sur un meilleur contrôle de la phase précédant l'amorçage de la propagation des fissures (figure I.C.1). C'est donc bien pour un domaine de faibles facteurs d'intensité de contraintes (donc de faibles contraintes) qu'il s'agit de réaliser cette étude.

En d'autres termes, tout doit être pensé pour éviter l'apparition de la fragilisation par les métaux liquides. Cela signifie donc que la pénétration intergranulaire fragilisante sous faible contrainte doit être correctement modélisée afin de pouvoir s'assurer qu'elle ne conduise pas, en situation industrielle, à l'apparition de la FML.

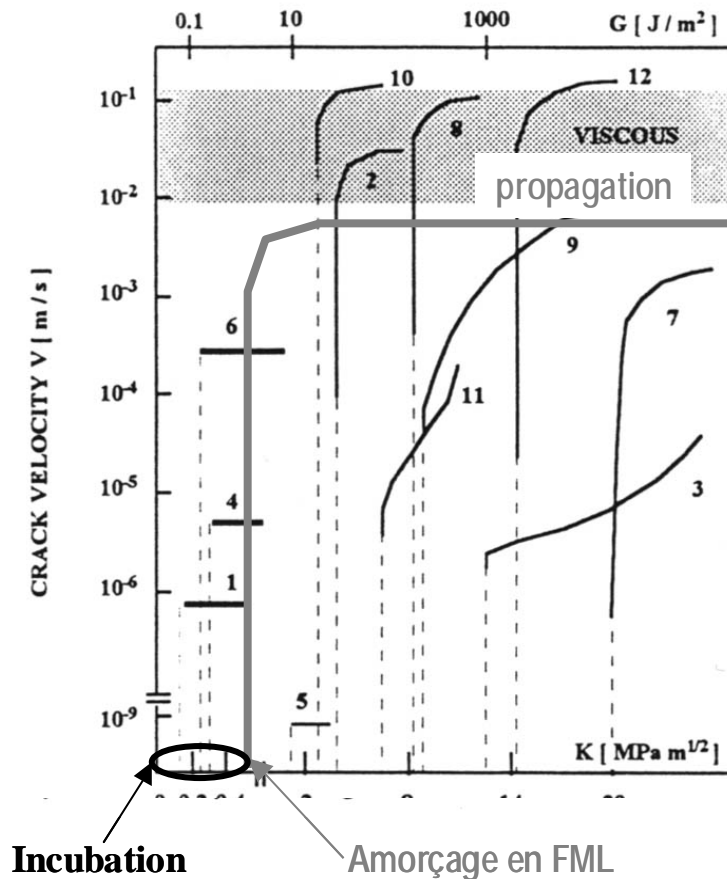


Figure I.C.1 Vitesse de fissuration en fonction du facteur d'intensité de contrainte en fragilisation par les métaux liquides [GLI-2003] (1 correspond au système cuivre / bismuth).

Les conclusions suivantes ont pu être tirées de l'étude des données relatives au système cuivre / bismuth :

- (i) le phénomène de pénétration intergranulaire intervient, comme son nom l'indique, au niveau des joints de grains dont l'énergie d'interface peut jouer un rôle sur les mécanismes d'endommagement.
- (ii) en l'absence de contrainte, la pénétration intergranulaire à partir du métal liquide conduit au phénomène de mouillage intergranulaire (partiel ou parfait) dont certaines des caractéristiques sont encore méconnues.
- (iii) la fragilisation induite par les métaux liquides peut être utilisée dans le cas du système cuivre / bismuth.

A partir de ces trois conclusions majeures, nous avons donc décidé de consacrer une grande partie de nos efforts sur la caractérisation du phénomène de pénétration intergranulaire en absence de contrainte appliquée. Nous pensons, en effet, que l'identification des mécanismes responsables de la pénétration intergranulaire en absence de contrainte appliquée est une étape nécessaire précédant l'investigation des effets de la contrainte sur ces mécanismes.

Le contact entre le cuivre et le bismuth liquide conduisant à la pénétration intergranulaire fragilisante des atomes de bismuth, nous allons donc utiliser la fragilisation induite par les métaux liquides pour accéder aux deux paramètres clefs suivants : la cinétique de pénétration intergranulaire et la concentration intergranulaire maximale en bismuth. La connaissance de ces deux paramètres nous permettra, en effet, de statuer sur la « qualité » du mouillage obtenu après pénétration intergranulaire : partiel ou parfait.

Compte tenu des informations disponibles dans la littérature (notamment les cinétiques linéaires obtenues entre 300 et 400°C pour la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide et reliées au phénomène de mouillage intergranulaire parfait [JOS-1999k]), le système cuivre / bismuth devrait être le siège d'un mouillage parfait dès 300°C (figure I.C.2). Cet a priori sera vérifié à l'aide d'un bicristal de cuivre qui doit nous permettre de nous affranchir des problèmes liés à la dispersion des valeurs des énergies des joints de grains dans un échantillon polycristallin.

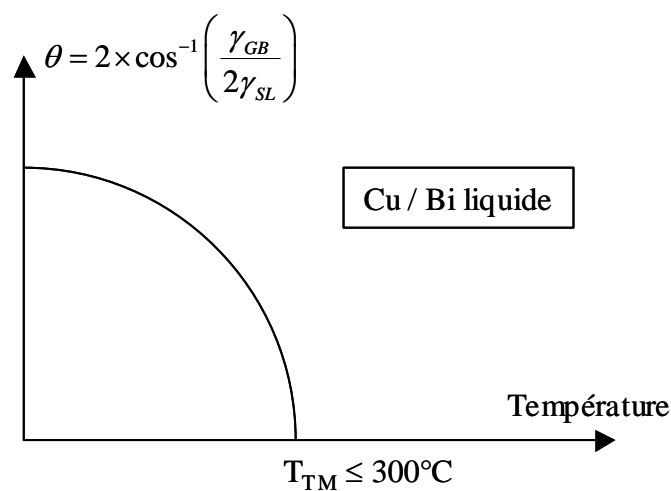


Figure I.C.2 Représentation hypothétique de l'évolution de l'angle dièdre en fonction de la température (suggérée par les résultats issus de [JOS-1998u]).





## **CHAPITRE II :**

### **METHODES EXPERIMENTALES**

Ce deuxième chapitre traite des différentes méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Nous avons souhaité les présenter de façon détaillée car elles représentent la clef de voûte de notre travail et possèdent, pour certaines, un caractère original susceptible d'attirer l'attention du lecteur intéressé. Par contre, nous ne reviendrons plus sur ces procédures dans les chapitres suivants (qui présentent les résultats obtenus au cours de cette thèse) afin de rendre leur lecture plus facile.

Les deux premières parties (II.A et II.B) de ce chapitre concernent, toutes deux, l'étude de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide dont les résultats seront présentés dans les chapitres III et IV et pour laquelle aucune contrainte extérieure n'est appliquée. La partie II.A détaille les différentes procédures mises en œuvre dans la réalisation de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth, la mise en place de telles procédures ayant notamment pour origine le souci d'éviter tout phénomène de dissolution généralisée des échantillons. Les procédures détaillées dans la partie II.B exploitent le phénomène de fragilisation du cuivre induite par le bismuth liquide pour dévoiler les caractéristiques de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide et se basent ainsi sur l'analyse physico-chimique de surfaces de rupture intergranulaires.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre (II.C) présente les procédures expérimentales utilisées pour étudier l'effet d'une contrainte appliquée sur la pénétration intergranulaire fragilisante du cuivre par le bismuth liquide. Il s'agit d'essais mécaniques réalisés dans un environnement constitué de métal liquide. Les différents résultats obtenus à l'aide de ces procédures seront évoqués dans le chapitre V.

## II.A PENETRATION INTERGRANULAIRE DE Cu PAR Bi LIQUIDE

Cette partie décrit la succession des procédures expérimentales mises en œuvre afin de mettre le bismuth liquide en contact avec les éprouvettes de cuivre, qu'il s'agisse d'éprouvettes bicristallines ou polycristallines dont les préparations sont décrites dans le paragraphe II.A.1. Les deux procédures décrites dans les paragraphes II.A.2 et II.A.3 utilisent toutes deux le travail en ampoules scellées sous atmosphère contrôlée afin de mettre en contact du cuivre avec le bismuth liquide. Ces deux procédures ont été mises en place afin d'éviter l'oxydation du cuivre à haute température qui pourrait constituer une menace pour la réalisation du « contact intime » entre le cuivre et le bismuth liquide. Le paragraphe II.A.4 présente les aménagements nécessaires à la réalisation des ruptures sous ultra-vide des différents échantillons de cuivre utilisés. Enfin, le paragraphe II.A.5 illustre l'équivalence entre les deux procédures précédemment évoquées. La figure II.A.1 présente une synthèse des procédures présentées dans cette partie.

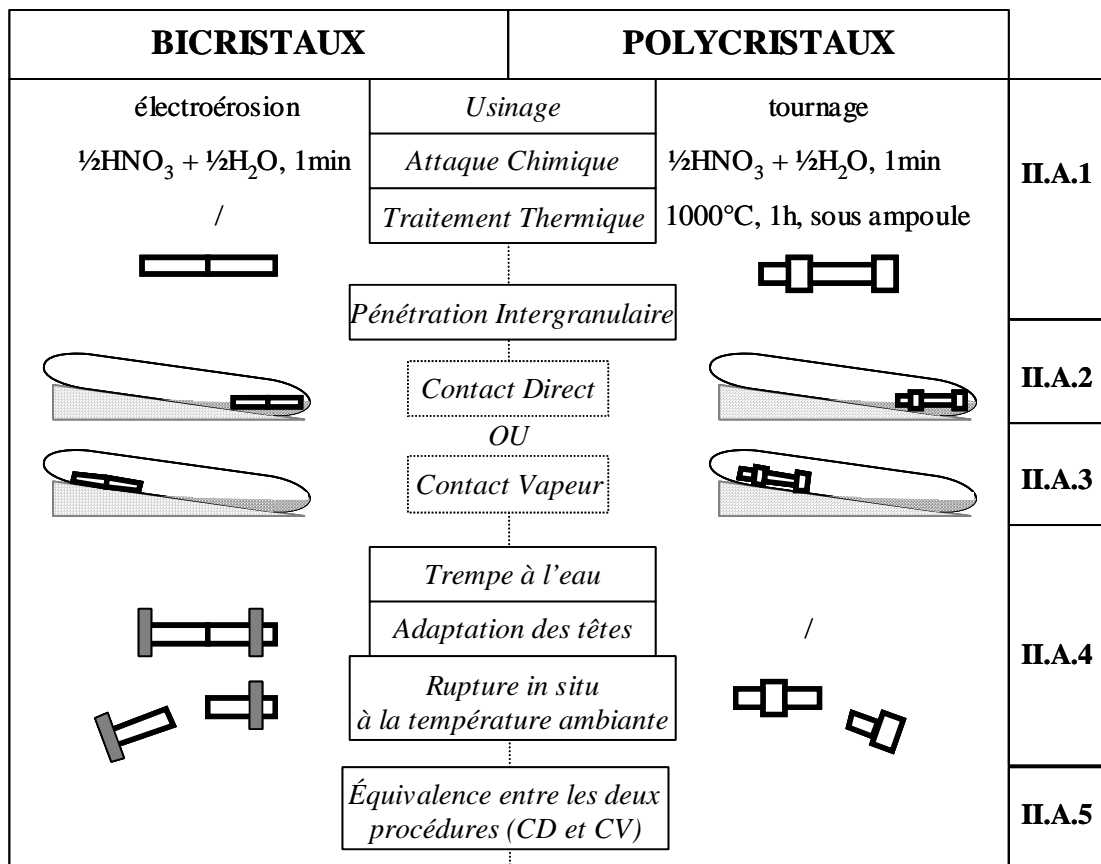


Figure II.A.1 Schéma illustrant les différentes étapes conduisant à l'obtention d'éprouvettes de cuivre pénétrées par le bismuth.

## II.A.1 Préparation des éprouvettes de cuivre

Deux types d'éprouvettes de cuivre ont été utilisées : bicristallines et polycristallines. Nous verrons dans le chapitre III consacré aux résultats concernant la pénétration intergranulaire que ces deux types ont chacun leurs avantages. En effet, l'utilisation d'éprouvettes bicristallines permet d'obtenir des résultats que l'utilisation d'éprouvettes polycristallines rendrait impossibles à obtenir, notamment à cause de la grande variété des joints de grains. Il n'en demeure pas moins que les résultats issus de l'utilisation d'éprouvettes bicristallines ne peuvent être, a priori, appliqués qu'au bicristal utilisé. L'utilisation d'éprouvettes polycristallines permet ainsi de généraliser un certain nombre de résultats obtenus sur les éprouvettes bicristallines.

### II.A.1.1 Echantillons bicristallins

Le bicristal qui a été utilisé est un bicristal de flexion symétrique dont la désorientation relative est de  $50^\circ$  autour de l'axe  $[100]$ . Ce joint de grains possède une énergie suffisamment élevée (aux alentours de  $1 \text{ J/m}^2$ ) pour qu'il puisse être considéré comme représentatif d'un joint de grains général, par opposition aux joints de grains spéciaux (figure II.A.2).

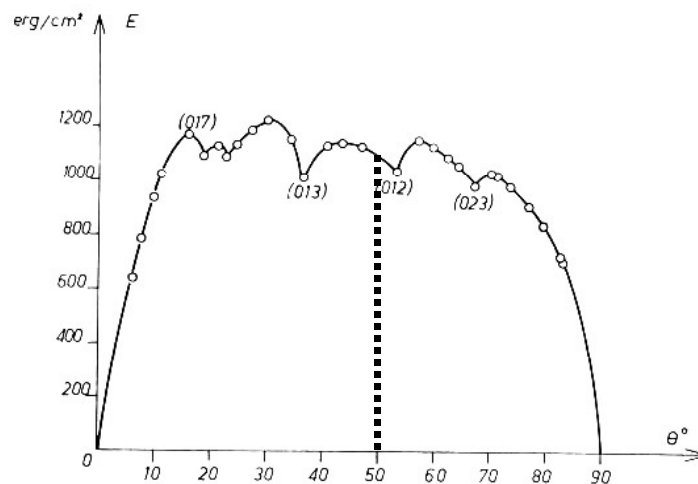


Figure II.A.2 *Energie calculée des joints de grains de flexion symétrique dans Cu selon leur désorientation relative autour de l'axe  $[100]$  ( d'après [HAS-1972]).*

Du cuivre de haute pureté (99,99%) est utilisé pour élaborer le bicristal par fusion directionnelle contrôlée à partir de germes monocristallins au sein du département R3M du centre SMS de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Le monocristal

utilisé pour étudier l'efficacité de la procédure de dépôt par la phase vapeur a également été réalisé au sein de ce département qui comporte une équipe dédiée à la réalisation de métaux de très haute pureté et qui possède un savoir-faire historique dans la réalisation d'échantillons mono- et bicristallins. Les dimensions initiales du bicristal sont représentées sur la figure II.A.3.

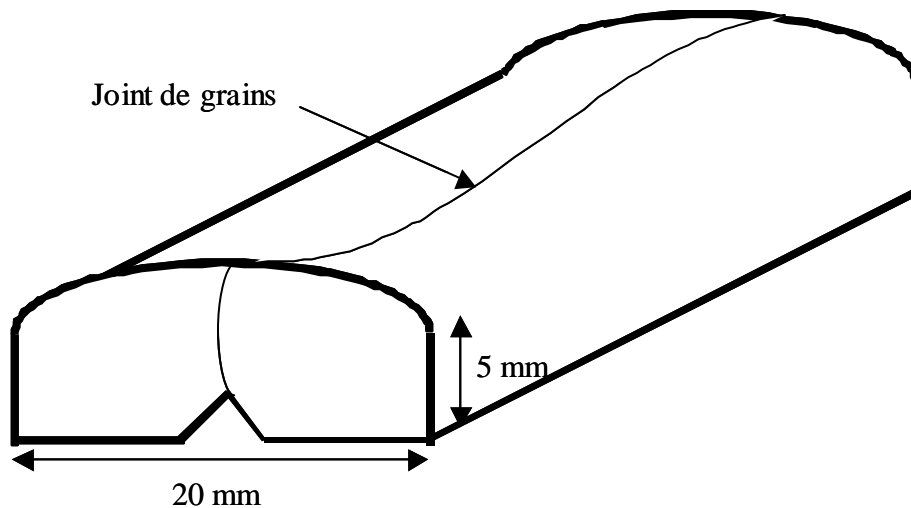


Figure II.A.3 Représentation schématique de la forme du bicristal de cuivre utilisé lors de notre étude : bicristal ayant un joint de flexion symétrique d'angle de désorientation relative  $50^\circ$  autour de l'axe  $[100]$ .

Le dimensionnement des éprouvettes que nous souhaitons obtenir à partir de ce bicristal a été conditionné par les contraintes géométriques liées à la rupture dans la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS (voir paragraphe II.B). D'autre part, nous avons eu le souci de minimiser les contraintes résiduelles introduites lors de la découpe. En effet, de telles contraintes résiduelles peuvent être à l'origine d'une recristallisation des échantillons bicristallins, recristallisation qui viendrait donc perturber la réalisation de nos essais. De plus, la présence de contraintes résiduelles pourrait également affecter la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide, phénomène qui se veut étudié, dans un premier temps, en absence de toute contrainte extérieure.

Cela nous a conduit à utiliser l'électroérosion comme technique de découpe des échantillons. Elle a été réalisée par la société Soprefil basée au Chambon-Feugerolles dans la région stéphanoise. L'électroérosion est un procédé d'usinage qui consiste à enlever de la matière dans une pièce en utilisant des décharges électriques comme moyen d'usinage (figure

II.A.4). Le processus d'usinage par électroérosion comprend six phases successives schématisées sur la figure II.A.5.

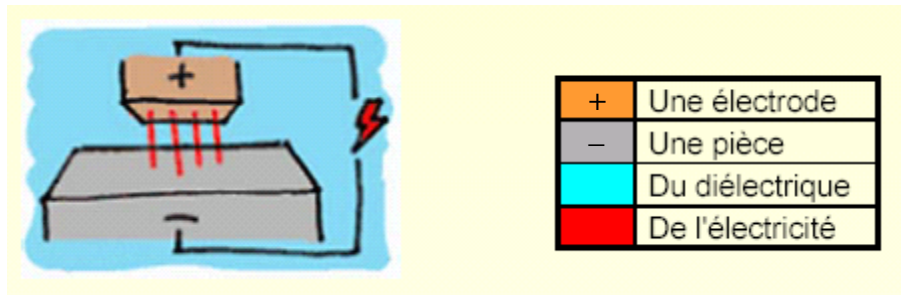


Figure II.A.4 Eléments nécessaires au procédé d'électroérosion (document CNRS).

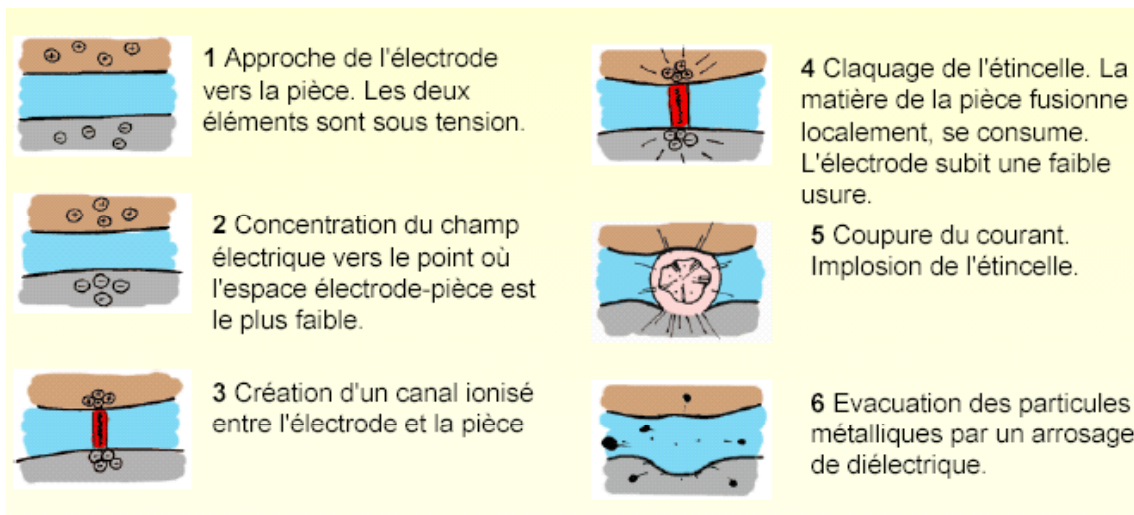


Figure II.A.5 Description schématique du procédé d'usinage par électroérosion (document CNRS).

Cette technique se caractérise par son aptitude à usiner tous les matériaux conducteurs de l'électricité, mais aussi la possibilité d'usiner des angles vifs ainsi que l'absence de contact mécanique entre l'électrode et la pièce. Cet absence de contact a ainsi pour conséquence l'absence de contraintes mécaniques, introduites par un système de fixation de l'échantillon par exemple, contraintes qui seraient préjudiciables à la stabilité du bicristal en température.

Les seules contraintes introduites par l'électroérosion sont donc imputables à la température dégagée lors de la création de l'étincelle (température qui est de l'ordre de 10000°C). L'épaisseur de la zone affectée par cette température peut cependant être estimée à quelques microns étant données les très faibles durées d'étincelage. Cette zone affectée thermiquement est donc retirée à l'aide d'une simple dissolution chimique faisant intervenir

une solution d'acide nitrique concentré diluée dans son volume d'eau ( $\frac{1}{2}\text{HNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  pendant 1 minute). Cette dissolution homogène de l'échantillon (conduisant à une perte de volume de quelques %) nous permet de conserver un excellent état de surface des échantillons avant leur mise en contact avec le bismuth liquide, tout en garantissant la stabilité du bicristal en température. Les échantillons ont d'ailleurs été systématiquement introduits sous ampoule scellée quelques minutes seulement après avoir été ainsi préparés, afin de limiter au maximum les possibilités de constitution d'une couche passive sur leurs surfaces.

La découpe du bicristal a été effectuée selon la séquence représentée sur la figure II.A.6. Elle a conduit à l'obtention de trois types d'échantillons impliqués dans l'obtention des résultats expérimentaux issus de cette thèse :

- l'échantillon supérieur :  $1,5 \times 4 \times 20 \text{mm}^3$ , soit une surface intergranulaire de  $1,5 \times 4 \text{mm}^2$ ,
- l'échantillon central :  $1,5 \times 1,5 \times 20 \text{mm}^3$ , soit une surface intergranulaire de  $1,5 \times 1,5 \text{mm}^2$ ,
- l'échantillon inférieur :  $1,5 \times 0,2 \times 20 \text{mm}^3$ , soit une surface intergranulaire de  $1,5 \times 0,2 \text{mm}^2$ .

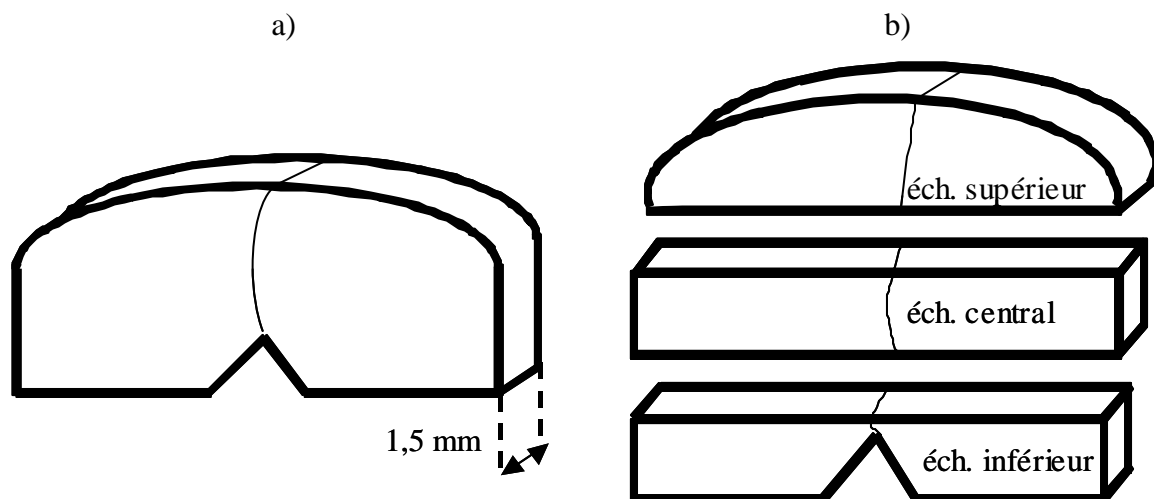


Figure II.A.6 Séquence de découpe du bicristal par électroérosion conduisant à l'obtention des 3 types d'échantillons décrits ci-dessus :  
a) première découpe d'une « tranche » de 1,5 mm d'épaisseur,  
b) deux coupes finales pour obtenir les 3 types d'échantillons.

Les échantillons supérieurs ont été utilisés pour l'évaluation de la cinétique de pénétration intergranulaire (pénétration incomplète) et la grande majorité de ces échantillons a

été rompue par flexion (que ce soit à l'air ou sous ultravide à l'intérieur de la chambre d'analyse AES / XPS). D'un autre côté, les échantillons centraux ont été utilisés pour l'évaluation de la concentration intergranulaire de bismuth en étant rompus par traction à l'intérieur de l'enceinte ultravide du spectromètre AES / XPS (pénétration complète). Certains de ces échantillons centraux ont également subis des traitements conduisant à des pénétrations incomplètes afin d'évaluer l'évolution des profils de concentrations par AES et RBS. Enfin, les échantillons inférieurs nous ont servis pour réaliser des essais de préparation afin de valider les procédures mises en place. Ces trois types d'échantillons sont donc ensuite mis sous ampoules en présence de bismuth liquide à l'aide d'une des deux procédures décrites dans les deux paragraphes suivants (II.A.2 et II.A.3).

De plus, une petite série d'échantillons bicristallins de taille plus importante a également été réalisée afin de disposer d'une surface intergranulaire plus importante ( $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ) pour des essais de longue durée pour lesquels nous souhaitons obtenir une pénétration incomplète du bismuth. De tels échantillons ont été rompus par traction à l'aide d'un dispositif adapté à leurs taille et morphologie (mors d'amarrage usinés spécialement).

#### II.A.1.2 Echantillons polycristallins

Le cuivre utilisé pour les échantillons polycristallins est un cuivre OFHC dont l'analyse chimique donne une teneur en oxygène inférieure à 10 ppm massique. Les résultats des analyses complémentaires (concernant les principaux éléments potentiellement fragilisants du cuivre) sont consignés dans le tableau T.I.B.1.

Elément dosé	S	Sb	As	P
Concentration massique (ppm)	< 10	< 100	< 10	≈ 100

*Tableau T.I.B.1 Composition en soufre S, antimoine Sb, arsenic As et phosphore P du cuivre OFHC utilisé au cours de cette étude.*

A la différence des éprouvettes bicristallines, les éprouvettes polycristallines ont été usinées de façon mécanique par tournage à partir de barres de ce cuivre OFHC. Les dimensions de ces éprouvettes étaient, elles aussi, imposées par les contraintes géométriques liées à leur future rupture par traction in-situ au sein de la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS. Ces dimensions sont présentées sur la figure II.A.7.

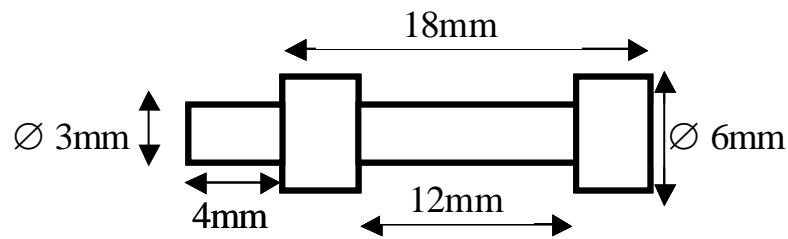


Figure II.A.7 Eprouvettes polycristallines utilisées pour l'étude de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide.

A la suite de leur usinage, les éprouvettes subissent un nettoyage chimique ( $\frac{1}{2}\text{HNO}_3$  5N +  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  pendant 1 minute) éliminant toute trace du lubrifiant utilisé pendant l'usinage et pouvant contenir des impuretés telles que le carbone ou l'oxygène. Ces éprouvettes « nettoyées » sont alors soumises à un traitement thermique sous ampoule visant à contrôler la taille de grains des éprouvettes. De plus, ce traitement permet au matériau de libérer d'éventuelles contraintes résiduelles liées à l'usinage mécanique des éprouvettes. Un traitement de 1 heure à  $1000^\circ\text{C}$  (réalisé sous ampoule scellée) nous a permis d'obtenir une taille de grains moyenne de l'ordre de  $200\mu\text{m}$  (figure II.A.8). On peut noter la présence de nombreuses macles dans la microstructure obtenue. Ces macles sont autant de joints de grains de faible énergie pour lesquels la venue éventuelle de bismuth ne présente pas un grand intérêt d'un point de vue thermodynamique en terme de réduction potentielle d'énergie.

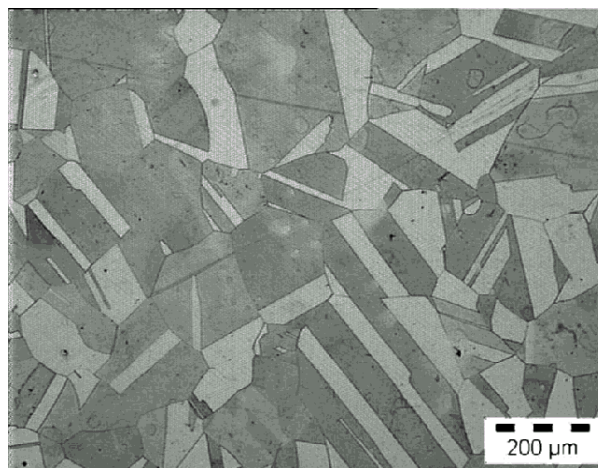


Figure II.A.8 Micrographie optique présentant la microstructure des échantillons de cuivre OFHC obtenue après un traitement thermique de 1 heure à  $1000^\circ\text{C}$ .

Aucun polissage mécanique n'est réalisé sur ces éprouvettes dans la mesure où leur utilisation vise à obtenir des renseignements uniquement sur la quantité de bismuth présent



sur les surfaces de rupture intergranulaire et non sur une cinétique éventuelle (ce qui aurait nécessité la présence d'une interface de départ contrôlée entre le cuivre et le bismuth liquide). Après la trempe, de telles éprouvettes sont donc directement prêtes à être mises en contact avec le bismuth liquide à l'aide d'une des deux procédures décrites dans les deux paragraphes II.A.2 et II.A.3 suivants.

## II.A.2 Contact direct entre le cuivre et le bismuth liquide

La première procédure utilisée pour réaliser le contact entre le cuivre et le bismuth est appelée CD (pour : contact direct) dans la suite de cette thèse. Elle consiste simplement à mettre en contact le bismuth liquide avec les éprouvettes de cuivre préparées selon les procédures décrites dans le paragraphe II.A.1. La seule préoccupation concerne l'état de saturation en cuivre du bismuth liquide. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (cf. paragraphes I.A.1 et I.C.4), la mise en contact du cuivre avec le bismuth liquide pur conduit à une dissolution générale du cuivre dans le bismuth liquide avec une cinétique pouvant atteindre quelques dizaines de microns par heure à 600°C. Il est donc nécessaire de travailler avec un alliage Bi-Cu sursaturé en cuivre à la température de l'essai.

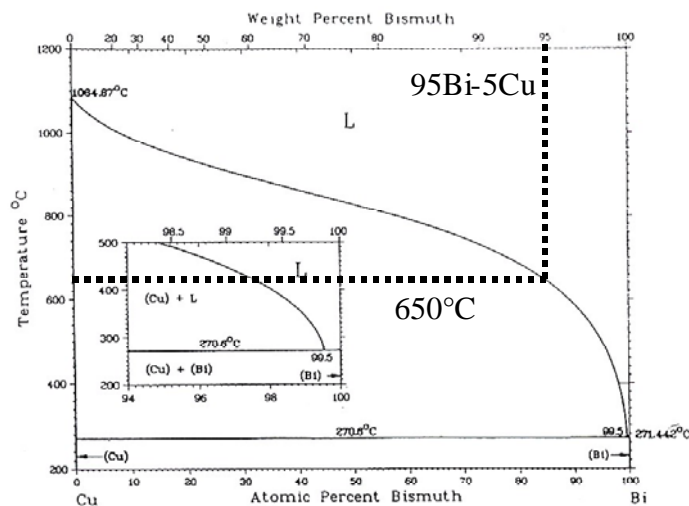
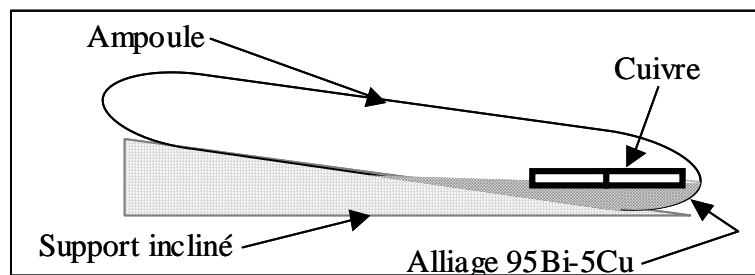


Figure II.A.9 Diagramme de phase du binaire Bi-Cu : l'alliage 95Bi-5Cu correspond à la composition d'équilibre à 650°C.

Nous avons ainsi réalisé, par fusion sous ampoule à 1000°C du mélange des constituants, un alliage possédant la composition (massique) suivante : 95Bi-5Cu. Cet alliage correspond à la composition d'équilibre obtenue à 650°C selon le diagramme de phase Bi-Cu

(figure II.A.9). De cette façon, nous sommes donc assurés de la sursaturation en cuivre du bain métallique liquide jusqu'à la température de 650°C. La majorité des essais ayant été réalisés à la température de 500°C, l'utilisation d'un tel alliage nous permet donc d'éviter la dissolution généralisée du cuivre lorsqu'il se trouve en contact avec le métal liquide.

Le contact entre cet alliage et les éprouvettes de cuivre est ensuite réalisé en ampoule de quartz scellée sous atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation du cuivre en température. Une quantité suffisante de l'alliage doit être introduite en compagnie de la (ou des) éprouvette(s) de cuivre afin d'être assuré de leur contact après la fusion de l'alliage suite à la montée en température et au passage de la température de fusion du bismuth. A cet effet, l'ampoule est placée dans le four horizontal avec une inclinaison qui conduit l'alliage liquide à venir baigner la (ou les) éprouvette(s) de cuivre (figure II.A.10).



*Figure II.A.10 Représentation schématique du contact direct entre le bismuth liquide (sursaturé en cuivre) et les éprouvettes de cuivre sous ampoule (sur cette figure, une éprouvette bicristalline est représentée, mais le même type de procédure est utilisée pour les éprouvettes polycristallines).*

Nous avons remarqué qu'avec cette procédure, les échantillons de cuivre avaient tendance à flotter en surface de l'alliage liquide. En effet, la densité du cuivre est inférieure à celle du bismuth liquide :  $8,9 \text{ kg/m}^3$  pour le cuivre contre  $9,8 \text{ kg/m}^3$  pour le bismuth. Ainsi, une partie seulement de ces échantillons se retrouve immergée dans l'alliage liquide. On pourrait donc s'attendre à constater des différences de comportement entre les surfaces de cuivre immergées dans le milieu liquide et celles émergées, en équilibre avec la pression de vapeur saturante du milieu liquide. Cependant, aucune différence n'a pu être mise en évidence expérimentalement (voir § II.A.5). Cette absence de différence est un des paramètres (avec les études similaires préalablement effectuées par Marié sur le système nickel / bismuth [MAR-2001]) qui nous ont conduits à envisager le contact avec la vapeur de bismuth comme source efficace d'élément fragilisant pour le cuivre.

### II.A.3 Contact entre le cuivre et la vapeur de bismuth

Lorsqu'un échantillon de cuivre est placé dans une atmosphère de bismuth, il se recouvre d'une couche de bismuth qui peut constituer la source pour la pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre. Cette couche possédant une épaisseur limitée (quelques nanomètres d'après des analyses par spectroscopie de décharge lumineuse), elle est rapidement saturée en cuivre et limite ainsi tout phénomène de dissolution.

#### II.A.3.1 Description de la procédure expérimentale

Cette procédure appelée CV (pour : contact par l'intermédiaire de la vapeur) consiste à placer l'échantillon de cuivre et la source de bismuth pur de part et d'autre de l'ampoule dont la longueur est inférieure à 10 cm (figure II.A.11). Une telle longueur de l'ampoule nous permet de supposer l'homogénéité de température au sein de l'ampoule. En effet, les fours horizontaux utilisés au cours de cette thèse présentent une zone centrale d'une dizaine de centimètres environ dans laquelle la température est uniforme et égale à la consigne affichée. L'échantillon de cuivre et la source de bismuth liquide sont donc tous deux à la même température durant le traitement thermique.

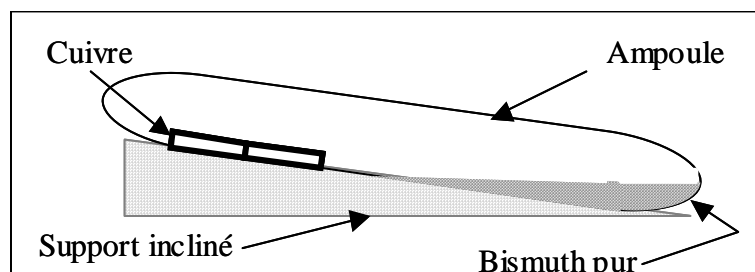


Figure II.A.11 Représentation schématique du contact entre la vapeur de bismuth et les éprouvettes de cuivre sous ampoule.

Cette fois-ci, l'utilisation d'un plan incliné nous permet d'éviter le contact direct entre la source de bismuth et l'échantillon de cuivre (figure II.A.11). Une grande attention doit être observée lors de la trempe afin de ne pas mettre en contact le bismuth liquide avec l'éprouvette de cuivre lors de cette opération. Dans cette procédure, le bismuth peut être utilisé sous sa forme pure car l'échantillon ne court aucun risque de dissolution étant données les faibles quantités de bismuth engagées dans la couche formée sur les surfaces extérieures de l'échantillon de cuivre (voir § II.A.3.3).

Le principal avantage lié à l'utilisation d'une telle procédure est lié à l'absence d'introduction de quantités macroscopiques de bismuth dans la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS. En effet, si la forte valeur de la pression de vapeur saturante du bismuth est un avantage pour le dépôt par phase vapeur, elle devient un danger potentiel lors de l'introduction de particules macroscopiques de bismuth dans une enceinte à ultravide qui doit être étuvée régulièrement. Or, la rupture d'éprouvettes enrobées de bismuth macroscopique solidifié pourrait conduire à la dispersion de particules de bismuth dans l'enceinte. Ces particules seraient ensuite susceptibles de constituer un problème lors des étuvages d'entretien qui impliquent des températures supérieures à la température de fusion du bismuth : évaporation du bismuth, puis re-dépôt quelque part dans l'enceinte. Cela nous a ainsi conduit à utiliser cette procédure de dépôt par l'intermédiaire de la phase vapeur dans une très grande majorité des essais réalisés au cours de cette thèse.

#### II.A.3.2 Epaisseur déposée

Nous avons étudié l'efficacité du dépôt à 600°C sur des monocristaux de cuivre afin d'évaluer la quantité de bismuth déposée sur les surfaces externes des échantillons. L'utilisation d'échantillons monocristallins permet, en effet, de s'affranchir de tout problème de perte de bismuth aux joints de grains. Avant le traitement sous ampoule en présence de vapeur de bismuth, ces échantillons monocristallins ont fait l'objet d'un polissage mécanique progressif jusqu'au quart de microns afin d'obtenir un état de surface plan régulier sans entraîner de recristallisation du monocristal en température.

L'efficacité de la procédure de dépôt par la phase vapeur repose sur la forte valeur de la pression de vapeur saturante du bismuth (environ  $5,1 \times 10^{-5}$  torr à 500°C et environ  $1,4 \times 10^{-3}$  torr à 600°C). Cela conduit au dépôt d'atomes de bismuth sur les surfaces des échantillons de cuivre comme en attestent les analyses par spectroscopie de décharge lumineuse (SDL) effectuées sur de telles surfaces (figure II.A.12). Le pic de bismuth présent en début d'analyse atteste, en effet, de la présence d'une couche de bismuth sur un substrat de cuivre.

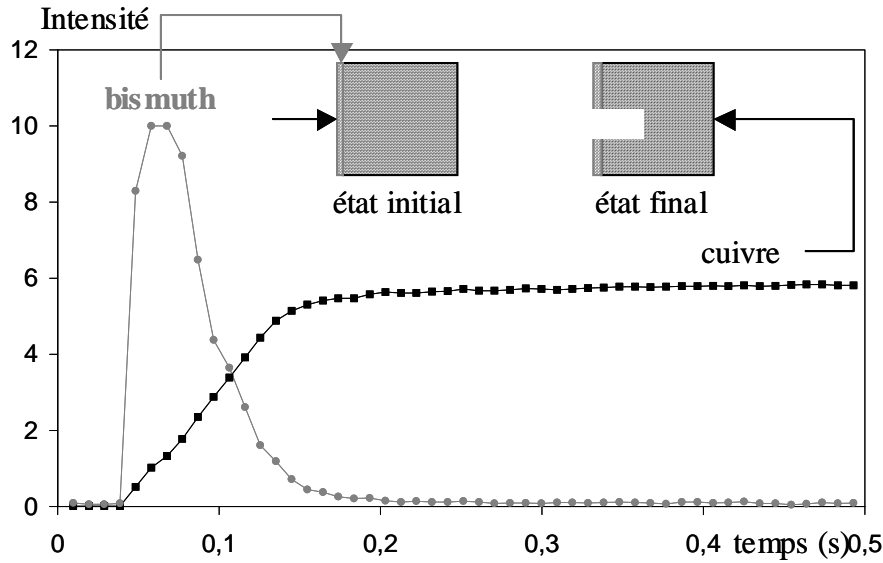


Figure II.A.12 Profil SDL obtenu sur un monocristal de cuivre ayant été en contact avec la vapeur de bismuth pendant 122 heures à 600°C : l'analyse se lit de gauche à droite et correspond à l'abrasion progressive de l'échantillon.

De plus, l'épaisseur de la couche de bismuth peut être évaluée approximativement à l'aide d'une estimation de la vitesse d'érosion du matériau. Cette dernière vaut quelques microns par minute pour des matériaux tels que le cuivre, le nickel ou le fer dans les conditions expérimentales utilisées (intensité : 30mA, tension : 600V) [CHA-TI]. Sur le spectre de la figure II.A.12, on constate que le pic de bismuth disparaît au bout de 0,1 seconde environ. Si l'on considère la couche de bismuth comme une couche uniforme et si l'on suppose la vitesse d'érosion du bismuth égale à celle du cuivre, ce pic atteste de la présence d'environ 2 nanomètres de bismuth. La vitesse d'érosion du bismuth étant vraisemblablement plus importante que celle du cuivre (elle augmente avec le numéro atomique de l'élément), nous pouvons donc conclure à la présence d'une couche de bismuth de quelques nanomètres sur la surface du cuivre d'après le profil de la figure II.A.12.

On peut penser également qu'il est possible que la couche de bismuth ne soit pas une couche d'épaisseur uniforme étant donné que le signal du cuivre commence à croître dès les premiers temps de l'analyse (figure II.A.12) : cela veut dire que l'on commence à abraser le substrat avant d'avoir fini d'abraser le bismuth en surface. Un tel profil pourrait être ainsi relié à la présence de lentilles de bismuth sur un substrat de cuivre (mouillage de surface partiel). Il n'en demeure pas moins que cette situation (ségrégation de surface + lentilles dispersées) peut être considérée comme suffisante en tant que source d'atomes de bismuth

susceptibles de pénétrer dans les joints de grains du cuivre. En effet, les cinétiques de diffusion sont très rapides, que ce soit dans le gaz (transport des atomes de bismuth de la source de bismuth liquide vers les surfaces de l'échantillon de cuivre) ou en surface des échantillons de cuivre. Avec de telles hypothèses, la source deviendrait alors une source instantanée qui alimenterait constamment la couche de surface au fur et à mesure que les atomes de bismuth sont consommés par la pénétration intergranulaire. Une telle source instantanée serait différente d'une source constante macroscopique (cas du contact direct avec le bismuth liquide), mais elle demeurerait une source efficace. L'équivalence entre les deux procédures CD et CV, qui est démontrée dans le paragraphe II.A.5, atteste, mieux que toute explication, de l'efficacité de la procédure CV.

### II.A.3.3 Evolution du dépôt avec la durée du traitement sous ampoule

L'épaisseur de cette couche étant directement reliée à l'aire comprise sous le pic SDL de bismuth, nous avons étudié l'évolution de cette aire en fonction du temps de maintien sous ampoule, afin de nous assurer de la reproductibilité d'une telle procédure. Après une période transitoire, l'aire comprise sous le pic de bismuth est relativement stable avec la durée de l'essai, comme peut l'attester la figure II.A.13 qui présente l'évolution de cette aire en fonction du temps de traitement.

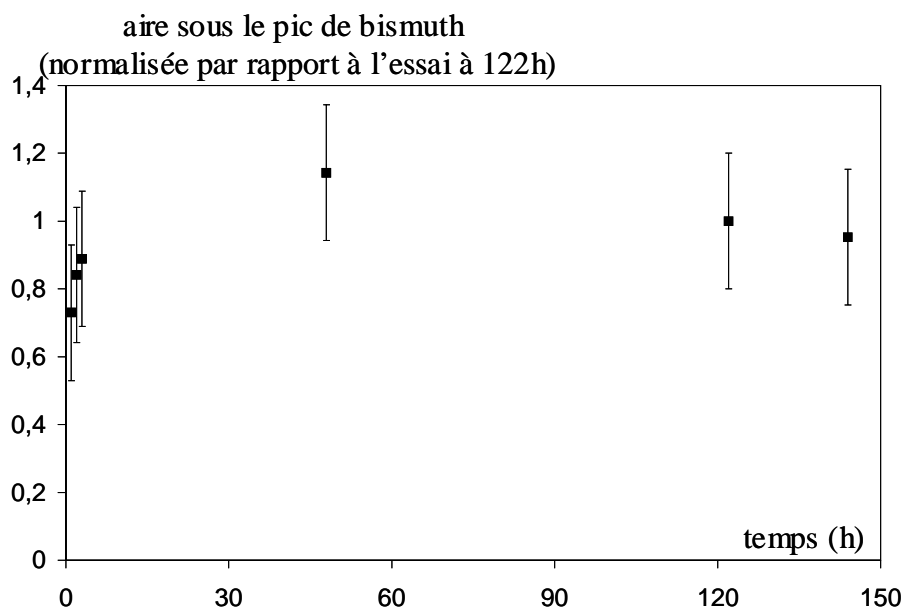


Figure II.A.13 Evolution de la quantité de bismuth déposée sur un monocristal de cuivre par l'intermédiaire de la vapeur de bismuth à 600°C.

Afin de relativiser les écarts constatés, les aires ont été normalisées par rapport à l'aire obtenue pour l'essai à 122 heures qui correspond au pic de bismuth constaté sur la figure II.A.12. Il est bien entendu que ces aires ont également été normalisées, au préalable, par rapport à l'intensité du signal du cuivre. Nous pouvons donc estimer que ces quelques nanomètres de bismuth sont déjà présents sur la surface du cuivre au bout d'une heure à la température de 600°C et peuvent ainsi jouer leur rôle de source pour la pénétration intergranulaire du bismuth dans des éprouvettes de cuivre possédant des joints de grains.

#### II.A.4 Rupture in-situ des éprouvettes de cuivre

La rupture des éprouvettes de cuivre ayant subi un traitement thermique en contact avec le bismuth liquide est effectuée à la température ambiante, par flexion ou traction, la plupart du temps à l'intérieur de la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS afin de permettre les analyses des joints de grains. Cette rupture est donc précédée par une trempe dans un bac à eau. Cette trempe dure quelques secondes et conduit donc à figer le système dans l'état qui est le sien à haute température. Les ampoules ne sont brisées que juste avant l'introduction dans le spectromètre AES / XPS afin de maintenir les échantillons sous une atmosphère d'argon et d'éviter toute oxydation superficielle.

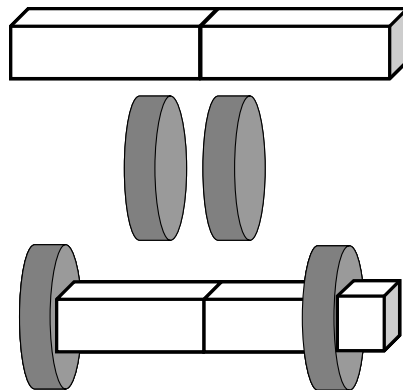


Figure II.A.14 Représentation schématique des éprouvettes de cuivre bicristallines avec leurs têtes d'arrimage.

Les échantillons bicristallins supérieurs et inférieurs (figure II.A.6b) étant rompus à l'aide d'un dispositif de rupture par flexion à l'intérieur de la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS, ils ne nécessitent pas d'aménagement particulier. Cependant, les échantillons centraux (figure II.A.6b) sont rompus à l'aide d'un dispositif de traction. La

rupture de ces éprouvettes bicristallines a ainsi nécessité la réalisation de têtes d'amarrage adaptables. Une fois de plus, c'est l'électroérosion qui a été utilisée afin d'usiner des ouvertures carrées dans les têtes cylindriques (figure II.A.14). La fixation tête-éprouvette est alors assurée à l'aide d'une vis traversant la tête et venant « écraser » le bicristal de cuivre sur une de ses surfaces planes.

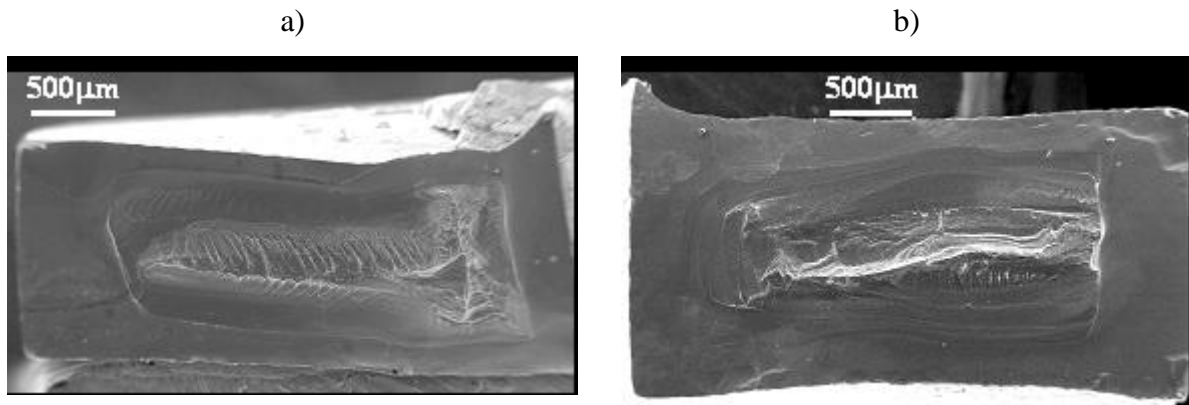
### **II.A.5 Equivalence entre les deux procédures (CD et CV)**

Comme écrit précédemment, la majeure partie des essais a été réalisée sur des échantillons mis en contact avec la vapeur de bismuth. Cette procédure possède en effet le double avantage de supprimer à la fois tout effet éventuel de la dissolution du cuivre et l'introduction de bismuth « macroscopique » dans la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS. Il nous apparaît donc nécessaire d'établir l'équivalence entre les procédures de contact direct (CD) et de contact par la vapeur (CV). La démonstration qui suit nous permet ainsi de contrer toute remarque liée, en particulier, à la quantité de bismuth disponible en surface obtenue par l'intermédiaire de la procédure de dépôt par la phase vapeur. En effet, nous avons vu précédemment (paragraphe II.A.3) que cette procédure conduisait à la présence de quelques nanomètres de bismuth liquide en surface des échantillons de cuivre. On pourrait donc, a priori, s'interroger sur le bien-fondé de l'utilisation d'une telle procédure pour remplacer le contact avec le bismuth liquide. Cette interrogation, somme toute légitime, trouve une première réponse dans les deux paragraphes suivants qui suggèrent fortement l'équivalence des deux procédures. L'équivalence entre ces deux procédures (aussi bien en terme de longueur de pénétration qu'en terme d'épaisseur de bismuth obtenues) sera démontrée au cours des chapitres III et IV.

Nous avons réalisé deux essais de mise en contact d'un bicristal de cuivre avec le bismuth liquide pendant 3h30 à 500°C. Ces deux essais ne diffèrent que par la procédure qui a été utilisée pour réaliser le contact avec le bismuth liquide (CD ou CV). Un tel traitement conduit à une pénétration partielle du bismuth au joint de grains du cuivre et les surfaces de rupture (obtenues après traction des bicristaux à la température ambiante) présentent donc un cœur ductile entouré d'une zone fragile (figure II.A.15).



En utilisant la procédure décrite au paragraphe II.B.1, nous avons pu déterminer la « distance fragile » pour chacun de ces deux échantillons. Elle vaut  $425 \mu\text{m} \pm 45 \mu\text{m}$  après la procédure de contact direct avec l'alliage 95Bi-5Cu (figure II.A.15a), et  $414 \mu\text{m} \pm 22 \mu\text{m}$  avec la procédure de contact par la vapeur de bismuth pur (figure II.A.15b). Ces deux valeurs présentent un excellent accord (étant donnée l'incertitude de la mesure) et attestent bien de l'équivalence entre les deux procédures utilisées en terme de distance fragile obtenue.



*Figure II.A.15* Surfaces de rupture d'un bicristal de cuivre ayant été en contact pendant 3,5 heures à  $500^{\circ}\text{C}$  avec :  
a) l'alliage 95Bi-5Cu liquide,  
b) la vapeur de bismuth pur.

Les deux procédures utilisées pour mettre le cuivre et le bismuth liquide en contact (CD ou CV) donnent donc des résultats équivalents en terme de distance fragile obtenue après pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre. Nous verrons dans les chapitres III et IV consacrés aux résultats qu'il en est de même pour ce qui est de la teneur en bismuth dans les joints de grains.

## II.B ANALYSES DES SURFACES DE RUPTURE

Une fois que les éprouvettes de cuivre ont été fracturées, les surfaces de rupture obtenues sont analysées à l'aide de 4 techniques différentes : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la spectrométrie de photoélectrons (XPS) et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford des ions légers (RBS). Ces différentes analyses visent à obtenir les deux paramètres jugés utiles à la connaissance des mécanismes régissant la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide : la cinétique de pénétration intergranulaire et la concentration en bismuth dans le joint de grains du cuivre après pénétration intergranulaire.

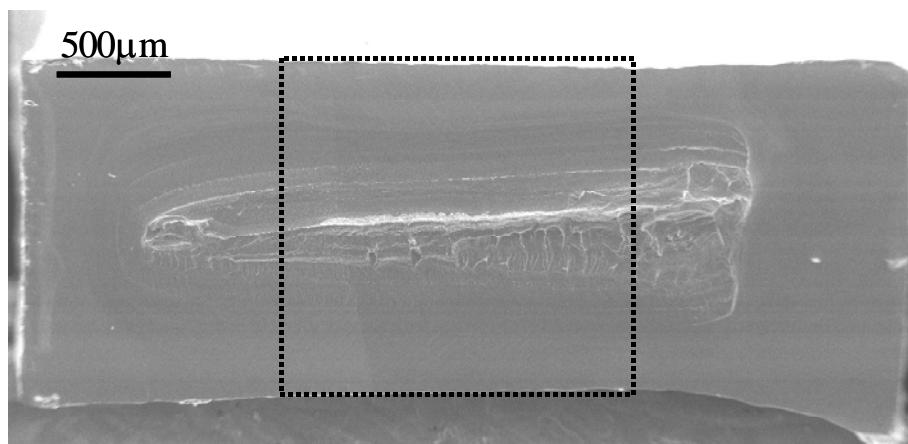
La microscopie électronique à balayage est utilisée pour déterminer la distance pénétrée obtenue, correspondant à la limite entre la zone fragile et le cœur ductile constatée sur les surfaces de rupture des éprouvettes bicristallines de cuivre partiellement pénétrées par le bismuth. La spectrométrie d'électrons Auger et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford des ions légers ont également été utilisées afin d'accéder aux profils de concentration intergranulaire obtenus sur de telles surfaces de rupture.

L'épaisseur intergranulaire de bismuth a été étudiée à l'aide d'analyses par la spectrométrie d'électrons Auger, la spectrométrie de photoélectrons et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford des ions légers. Ces 3 techniques, quantitatives, ont permis, grâce à l'analyse des mêmes surfaces de rupture (obtenues suite à des pénétrations complètes) de converger vers une valeur absolue de l'épaisseur de bismuth dans les joints de grains. Le lecteur intéressé pourra se reporter à l'annexe 1 qui présente un projet d'article détaillant les méthodes de quantification et démontrant la convergence des résultats issus de ces trois techniques vers une valeur unique de l'épaisseur.

Il faut préciser que la rupture à l'intérieur de la chambre d'analyse sous ultravide ne nous permet de pratiquer des analyses de surface du type AES ou XPS que sur une seule des surfaces de rupture. Cependant la deuxième partie non analysée peut être récupérée afin de réaliser des analyses ex situ par microscopie électronique à balayage (pour l'estimation des distances pénétrées) et par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford des ions légers (pour l'estimation des épaisseurs de bismuth).

### II.B.1 Analyse fractographique des surfaces par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin de déterminer la distance fragile sur les surfaces de rupture d'échantillons bicristallins de cuivre ayant été placés en contact avec le bismuth liquide. Nous rappelons que les échantillons utilisés possèdent une surface intergranulaire de  $1,5 \times 4 \text{ mm}^2$  (échantillons supérieurs de la figure II.A.3). Les durées de contact ont été sélectionnées de telle sorte que la surface de rupture présente un cœur ductile entouré d'une zone fragile. Nous rappelons également que, dans cette procédure, le contact a lieu en température (sous ampoule) et la rupture s'effectue par flexion à la température ambiante après une trempe à l'eau. La limite entre la zone fragile et le cœur ductile correspond donc à une concentration intergranulaire en bismuth limite conduisant à la rupture intergranulaire du bicristal à la température ambiante. La figure II.B.1 présente un exemple de surface de rupture obtenue après un contact à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 heures (procédure CV).



*Figure II.B.1* Surface de rupture obtenue après flexion à la température ambiante d'un échantillon bicristallin de cuivre ayant été en contact avec la vapeur de bismuth pendant 2 heures à  $500^\circ\text{C}$ .

Le carré tracé en trait pointillé sur cette surface de rupture représente la zone sur laquelle notre analyse est effectuée. Nous avons donc choisi de mesurer la distance fragile sur la zone centrale de la plus grande longueur de l'échantillon afin d'éviter les effets liés à la pénétration dans la direction perpendiculaire à celle considérée pour la mesure. Une série de cinq mesures est alors réalisée sur chaque côté de cette zone. Cela nous donne donc vingt mesures pour chaque échantillon bicristallin, car les deux surfaces de rupture connaissent la même exploitation. De plus, pour chaque durée, plusieurs échantillons bicristallins (entre 2 et 4) sont employés, ce qui nous permet d'obtenir une moyenne jugée représentative de la

pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre à la température donnée et pour la durée choisie.

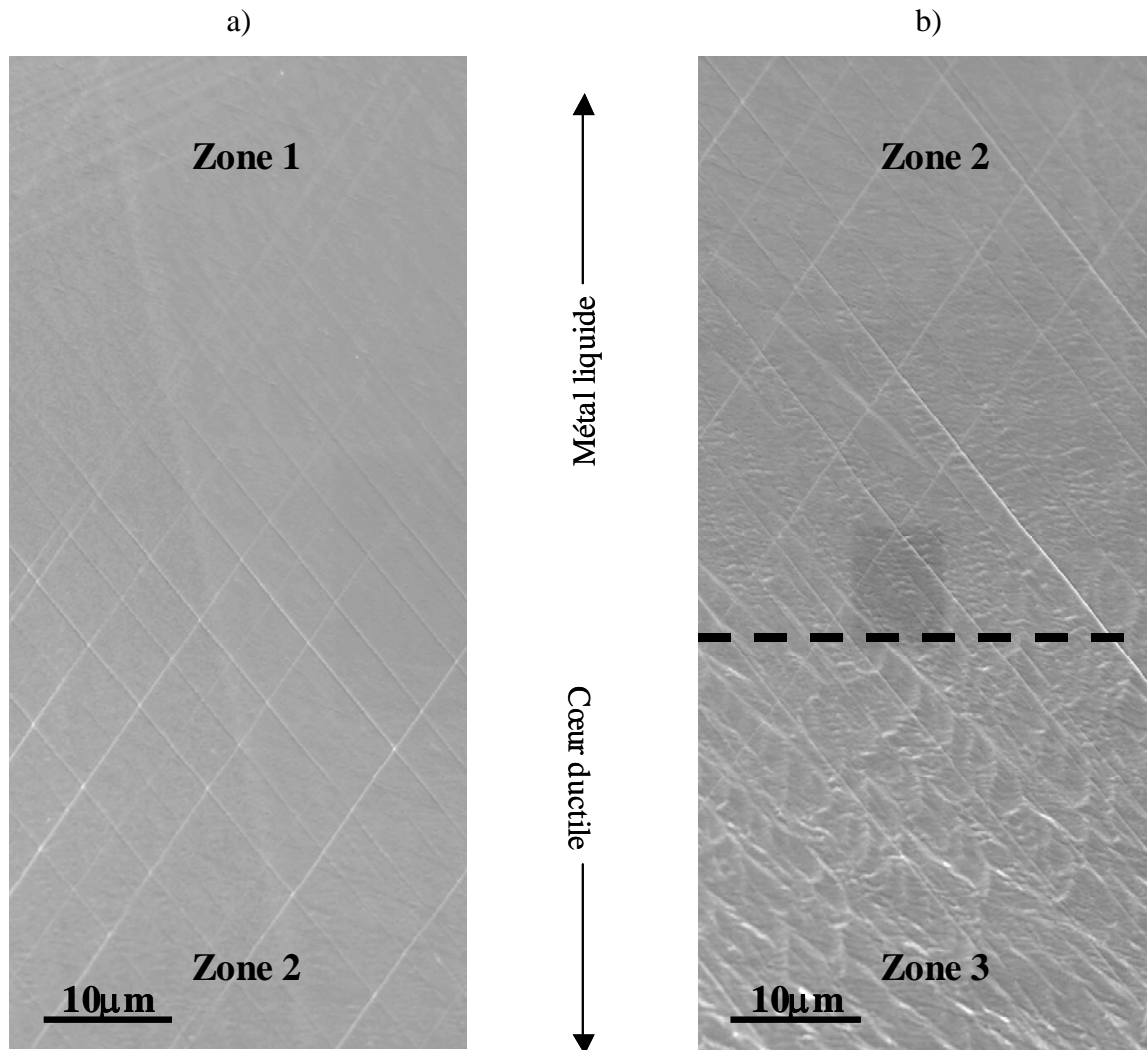
L'observation de la surface de rupture à partir de la surface extérieure jusqu'au cœur ductile révèle l'évolution suivante (cela correspond à une analyse de la partie supérieure du carré tracé en pointillé sur la figure II.B.1 : on se déplace donc de haut en bas avec l'interface initiale cuivre / bismuth situé en haut) :

- une première zone dans laquelle la rupture a eu lieu sans nécessiter de déformation comme en atteste l'absence de traces de lignes de glissement (zone 1 de la figure II.B.2a),
- ensuite, les lignes de glissement sont de plus en plus nombreuses, mais la rupture peut toujours être considérée comme fragile : la rupture s'est faite de façon moins aisée que précédemment (zone 2 des figures II.B.2a et II.B.2b),
- enfin, des traces de microductilité apparaissent (zone 3 de la figure II.B.2b).

C'est au début de l'apparition des traces de microductilité que nous avons fixé la limite pour la distance fragile. Ce choix repose sur le fait que cette limite est celle qui s'est avérée être la plus aisée à distinguer sur la surface de rupture. Nous sommes cependant conscients que cela ne correspond pas à la limite de pénétration du bismuth. En effet, il est tout à fait probable que les atomes de bismuth soient présents au delà de cette limite. Cependant, disposer d'une limite facilement mesurable sur chaque échantillon nous permet d'obtenir la cinétique de déplacement d'une ligne d'isoconcentration intergranulaire en bismuth. De plus, on peut estimer que pour tous les essais réalisés, la transition entre la zone 2 et la zone 3 sus-mentionnées se fera pour la même concentration intergranulaire en bismuth, et cela quelles que soient la durée et la température de l'essai, puisque la rupture est réalisée à la température ambiante après une trempe rapide.

Le trait indiqué en pointillés sur la figure II.B.2 correspond donc à la limite prise pour la distance fragile mesurée. C'est cette distance qui est utilisée dans l'établissement de la cinétique de pénétration intergranulaire présentée au paragraphe III.A. La mesure de cette distance introduit une erreur systématique de l'ordre d'une dizaine de microns étant donné qu'elle repose sur une évaluation « visuelle ». D'autre part, le fait de réaliser une moyenne sur plusieurs mesures réalisées à des endroits différents de la surface de rupture mais également pour différents échantillons nous permet d'obtenir un intervalle de confiance de la mesure.

Par exemple, pour un contact de 2 heures à 500°C, la mesure obtenue est :  $402 \mu\text{m} \pm 54 \mu\text{m}$ . La valeur de  $\pm 54 \mu\text{m}$  provient donc, à la fois, de l'incertitude relative à la distinction de la limite entre la zone fragile et le cœur ductile mais également de la moyenne effectuée sur plusieurs mesures sur les surfaces de rupture de 4 échantillons bicristallins.



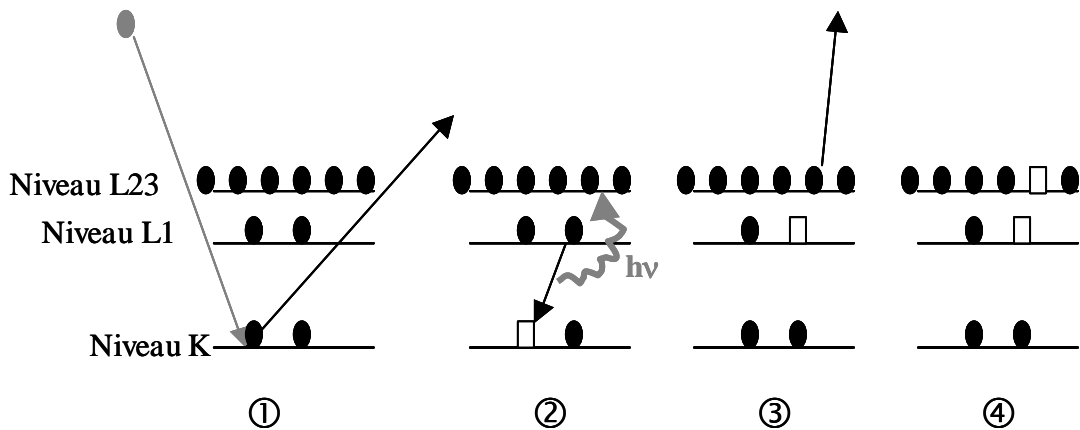
*Figure II.B.2* Détails de la surface de rupture obtenue sur la figure II.B.1 :  
a) rupture fragile avec apparition progressive des traces des lignes de glissement attestant de la déformation nécessaire avant la rupture,  
b) transition entre la rupture fragile et l'apparition des premiers signes de microductilité.

## II.B.2 Analyses par spectroscopie d'électrons Auger

La spectroscopie d'électrons Auger se caractérise par une très grande sensibilité aux couches situées en extrême surface de l'échantillon : on peut estimer la profondeur d'analyse d'une telle technique à quelques nanomètres seulement. Elle s'applique donc tout à fait, a priori, aux surfaces de notre étude qui sont constituées d'un substrat de cuivre recouvert d'une certaine quantité (à déterminer) de bismuth. Elle a donc été utilisée afin d'accéder à cette quantité de bismuth et d'obtenir la concentration intergranulaire en bismuth avant la rupture.

### II.B.2.1 Description de la technique

Cette technique repose sur l'utilisation d'une des interactions possibles entre un faisceau d'électrons primaires et les électrons des atomes de l'échantillon à analyser. En effet, un électron d'un niveau profond peut être éjecté sous l'effet d'un faisceau d'électrons incidents et conduire ainsi à un état ionisé. Une des voies possibles de relaxation de cette ionisation est alors l'émission d'un électron Auger selon l'enchaînement décrit dans l'exemple de la figure II.B.3.



- ① éjection d'un électron de cœur par un électron primaire incident
- ② compensation par un électron d'un niveau supérieur de la perte d'énergie générée par ① accompagnée de l'émission d'un photon
- ③ éjection d'un électron Auger suite à l'interaction avec le photon produit en ②
- ④ état deux fois ionisé

*Figure II.B.3 Enchaînement d'actes élémentaires électroniques conduisant à l'éjection d'un électron Auger sous l'effet d'un faisceau d'électrons primaires incidents.*

Chaque électron Auger émis possède alors une énergie cinétique bien définie, dépendant des niveaux d'énergie impliqués dans le processus et donc du matériau analysé. Dans l'exemple de la figure ci-dessus, on obtient :  $E_c \approx E_K - E_{L1} - E_{L23}$  et la transition ainsi obtenue est nommée  $KL_1L_{23}$ . Pour un même matériau, on peut ainsi observer plusieurs émissions Auger caractéristiques.

Concernant le choix des pics utilisés dans notre système cuivre / bismuth, celui-ci est relativement aisé concernant le bismuth puisque seul le doublet  $N_6O_{45}O_{45}$  ( $E_c=100eV$ ),  $N_7O_{45}O_{45}$  ( $E_c=103,5eV$ ) apparaît sur les spectres : nous avons donc choisi d'utiliser la transition  $N_6O_{45}O_{45}$  qui est la première et la plus intense du doublet. La transition du cuivre utilisée est la transition basse énergie  $M_{23}VV$  ( $E_c=60eV$ ) qui s'est avérée présenter le meilleur rapport signal sur bruit parmi les différentes transitions du cuivre a priori exploitables. Etant donnée la grande difficulté à obtenir une soustraction de fond continu reproductible sur les spectres directs (figure II.B.4 : le fond est très intense et fortement décroissant avec  $E_c$ ), nous avons choisi d'utiliser les spectres dérivés (obtenus après lissage puis dérivation des spectres directs) comme base de notre quantification, et cela en se servant de la mesure des hauteurs pics à pics des spectres ainsi obtenus (figure II.B.5).

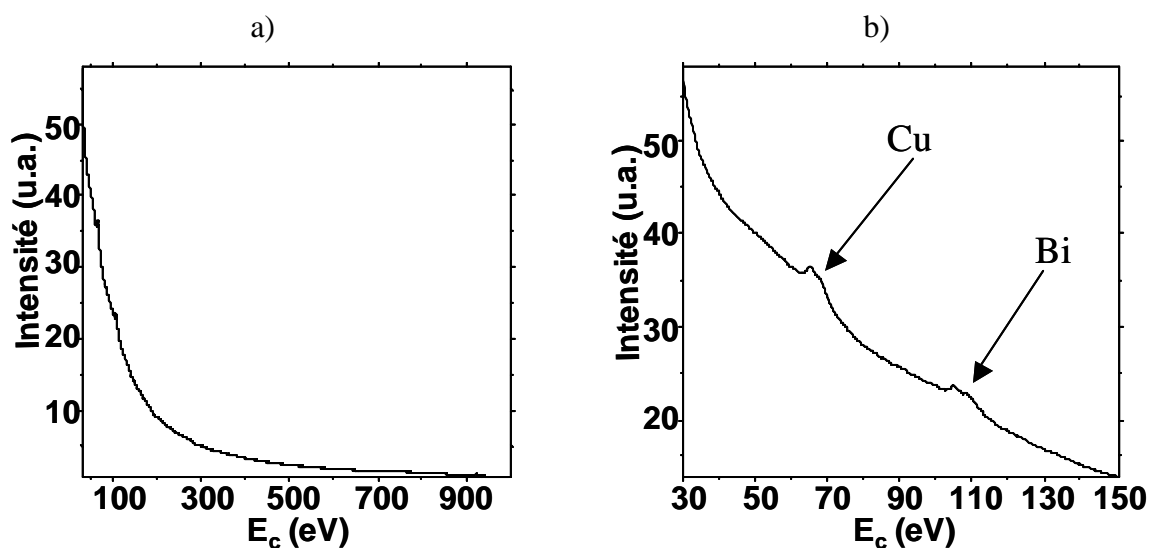


Figure II.B.4 Spectres Auger obtenus sur une surface de rupture bicristalline de cuivre préalablement pénétré par le bismuth (48h contact vapeur à 500°C) :  
 a) spectre direct expérimental ( $20 < E_c < 990 eV$ ),  
 b) zoom du spectre précédent ( $30 < E_c < 150 eV$ ).

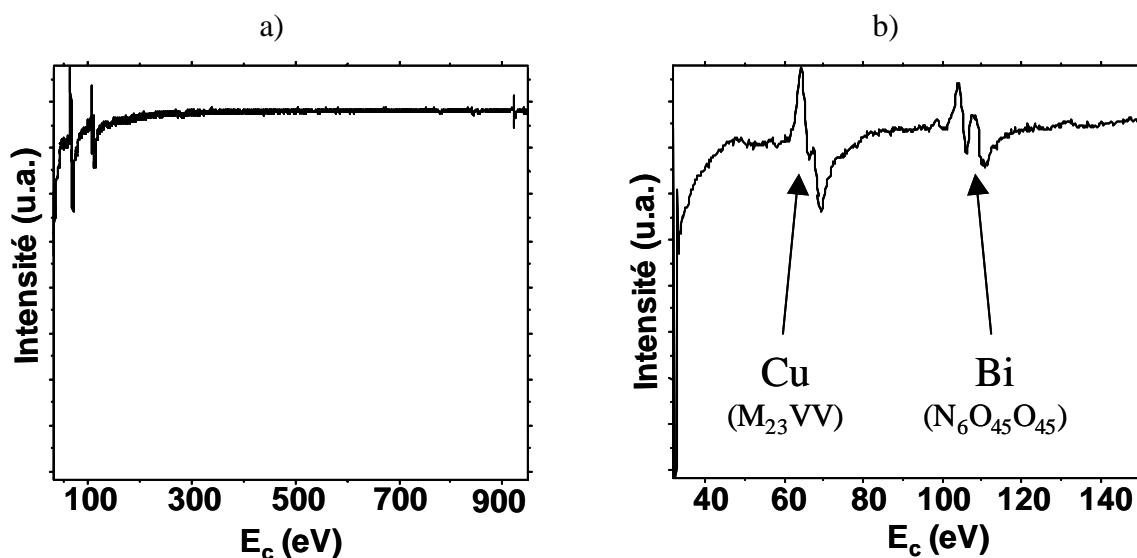


Figure II.B.5 Spectres Auger obtenus sur une surface de rupture bicristalline de cuivre préalablement pénétré par le bismuth (48h contact vapeur à 500°C) :  
 a) spectre dérivé expérimental ( $20 < E_c < 990$  eV),  
 b) zoom du spectre précédent ( $30 < E_c < 150$  eV).

### II.B.2.2 Caractéristiques technologiques

En situation d'analyse, le vide à l'intérieur de l'enceinte est inférieur à  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar et permet donc des séries d'analyses pouvant s'étaler sur une période de 48 heures sans pollution significative des échantillons. Le faisceau d'électrons primaires est fourni par un canon VG LEG 200 disposant d'un filament en tungstène. La tension d'accélération des électrons primaires qui a été systématiquement utilisée est : 5 keV. Un détecteur d'électrons secondaires nous permet de visualiser la surface de rupture afin de cibler les zones à analyser. L'appareil dispose d'un analyseur cylindrique CAMECA (MAC III) permettant une acquisition directe avec une résolution de 1 eV et un pas de 0,25 eV. La calibration du spectromètre est effectuée régulièrement à l'aide d'un échantillon de cuivre étalon de telle sorte que les pics Auger des transitions Cu  $M_{2,3}VV$  et Cu  $L_3VV$  apparaissent pour les énergies cinétiques  $E_c = 61,1$  eV et  $E_c = 918,6$  eV respectivement. La surface d'analyse peut être choisie entre quelques  $\mu m^2$  et plusieurs centaines de  $\mu m^2$ .



### II.B.2.3 Méthode de quantification utilisée

Le rapport d'intensité  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  expérimental obtenu sur les spectres Auger peut être relié à la quantité de bismuth  $\tau_{Bi}$  présent sur le substrat de cuivre. Le modèle de quantification utilisé suppose que le bismuth est sous la forme d'une fraction de monocouche de bismuth pur. La relation entre  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  et  $\tau_{Bi}$  fait intervenir le rapport expérimental obtenu sur des étalons (cuivre et bismuth pur) et un certain nombre de paramètres expérimentaux liés à la spectroscopie d'électrons Auger. Une démonstration détaillée est présentée dans l'annexe 1 qui conduit à l'expression suivante :

$$\tau_{Bi} \approx \frac{\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}}{0,49 \times \frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} + 0,38} \quad (\text{E.II.B.1})$$

avec  $\tau_{Bi}$  exprimé en fraction de monocouche de bismuth pur.

Ensuite, si l'on suppose que la rupture a conduit à une équirépartition du bismuth sur les deux surfaces de rupture, l'épaisseur de bismuth  $e_{Bi}$  au joint de grains avant la rupture est donnée par la relation suivante :

$$e_{Bi} = 2 \times \tau_{Bi} \approx \frac{2 \times \frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}}{0,49 \times \frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} + 0,38} \quad (\text{E.II.B.2})$$

avec  $e_{Bi}$  exprimé en monocouche de bismuth pur. L'hypothèse sous-jacente d'équirépartition du bismuth sur les deux surfaces obtenues après la rupture a été vérifiée par ailleurs (cf. § III.B.3 et annexe 1).

Ainsi, par exemple, un rapport expérimental  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} \approx 0,5$  conduit à un taux de recouvrement  $\tau_{Bi} \approx 0,80$  (soit 80% de monocouche de Bi) et donc à une épaisseur de bismuth

présent initialement  $e_{Bi} \approx 1,6$  monocouches de bismuth. Cette valeur peut être convertie en nanomètres à l'aide de la valeur de l'épaisseur d'une monocouche de bismuth :  $d_{Bi} \approx 0,329nm$ . On obtient donc une épaisseur de bismuth d'environ 0,5 nm dans l'exemple mentionné précédemment.

### **II.B.3 Analyses par spectrométrie de photoélectrons XPS**

Tout comme la spectroscopie d'électrons Auger, la spectrométrie de photoélectrons n'est sensible qu'aux toutes premières couches des surfaces analysées et nous est ainsi apparu comme un bon complément aux analyses par AES afin de confronter les résultats obtenus sur des mêmes surfaces de rupture. Elle n'a cependant pas été utilisée de façon exhaustive étant donnée la taille du spot de photons (quelques  $mm^2$ ) qui a limité son utilisation à des pénétrations complètes et homogènes. Les surfaces de rupture partiellement pénétrées et présentant donc des différences de répartition du bismuth n'ont pas pu être analysées par XPS.

#### II.B.3.1 Présentation de la technique

Cette technique repose sur l'interaction entre les photons d'un faisceau primaire et les électrons des atomes de l'échantillon à analyser. En effet, un électron d'un niveau donné peut être éjecté sous l'effet d'un photon incident. Chaque électron émis après absorption du photon d'énergie  $h\nu$  possède alors une énergie cinétique  $E_C$  bien définie, dépendant du niveau d'énergie initial de l'électron (énergie de liaison  $E_L$ ) et donc du matériau analysé :  $h\nu \approx E_C + E_L$ . Pour un même matériau, on observe également plusieurs émissions caractéristiques. Le fond continu des spectres obtenus par XPS étant beaucoup moins prononcé que celui des spectres Auger, la quantification se base cette fois-ci sur l'évaluation des aires des pics sélectionnés.

La principale limitation de la spectrométrie de photoélectrons est liée à la focalisation du faisceau de photons. En d'autres termes, la zone d'analyse ne peut être réduite à quelques dizaines de microns comme cela peut être le cas pour le faisceau d'électrons utilisé en AES. Dans la configuration de notre spectromètre, la taille de la zone d'analyse est ainsi de quelques  $mm^2$  (source X utilisée : raie  $K\alpha$  du magnésium d'énergie 1253,6eV). Etant donnée la surface intergranulaire à analyser sur les échantillons bicristallins ( $1,5 \times 1,5 mm^2$ ), il y a un

risque non négligeable que les surfaces latérales des échantillons analysés contribuent au signal obtenu par XPS. Or ces surfaces sont recouvertes de bismuth (quelques nm dans le cas du contact par la phase vapeur : cf. paragraphe II.A.4) et cela peut donc affecter de façon significative les résultats obtenus. Nous avons opté pour un dépôt d'or sur les quelques échantillons concernés par la spectrométrie de photoélectrons. Ce dépôt d'or est réalisé après la trempe effectuée à la fin du traitement sous ampoule conduisant à la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth donc avant l'introduction de l'échantillon dans la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS.

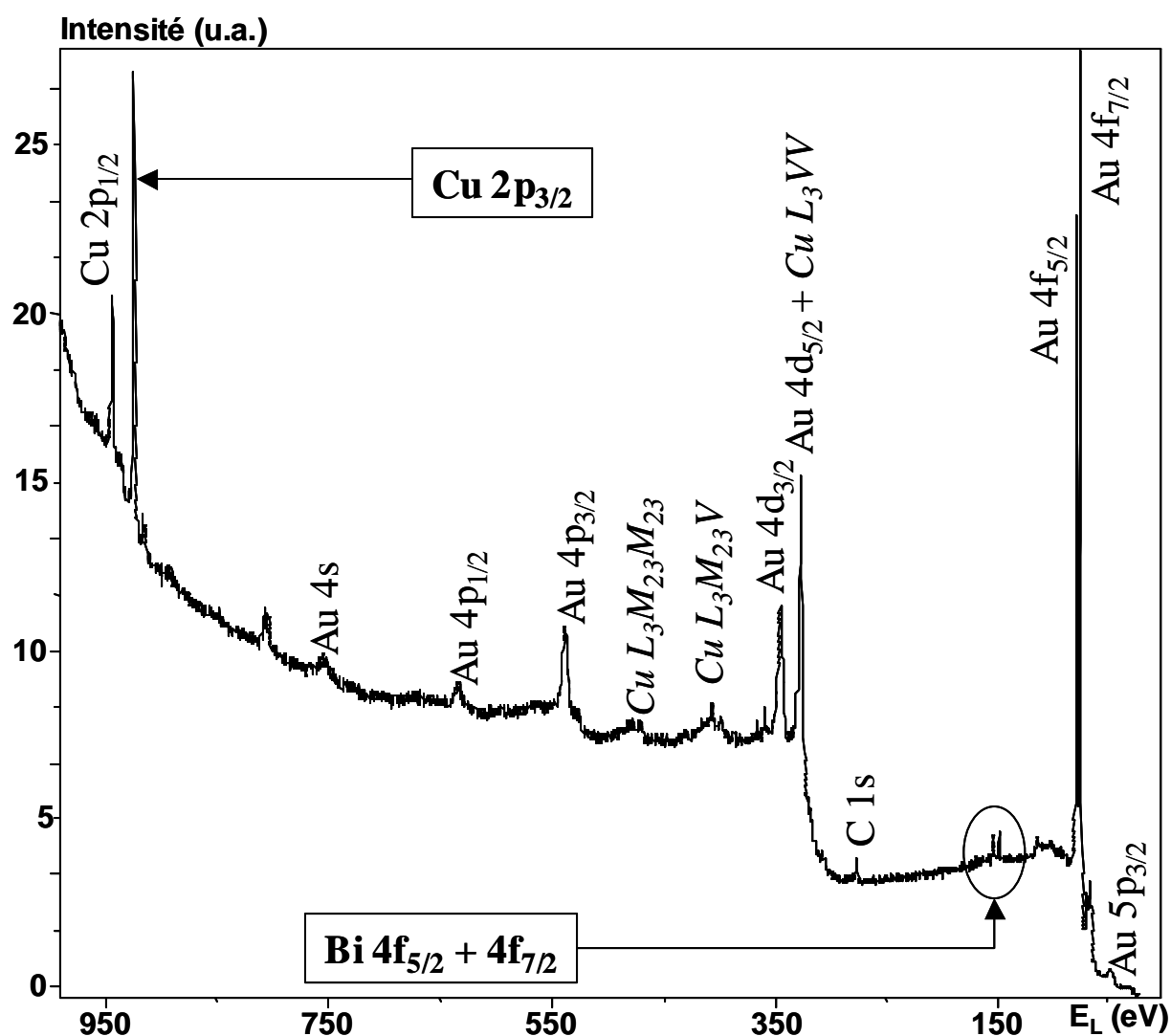


Figure II.B.6 Spectre XPS obtenu sur une surface de rupture bicristalline de cuivre préalablement pénétré par le bismuth (48h contact vapeur à 500°C).

La figure II.B.6 présente le spectre XPS obtenu sur une surface de rupture d'un bicristal de cuivre ayant été mis en présence de la vapeur de bismuth pendant 48h (cela

correspond aux spectres Auger obtenus précédemment). Sur cette figure, on peut constater que la forte présence des pics relatifs à l'or justifie a posteriori la réalisation du dépôt afin de « masquer » le bismuth présent sur les faces latérales de l'échantillon de cuivre.

### II.B.3.2 Exploitation des spectres XPS

La transition  $2p_{3/2}$  du cuivre et le doublet  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  du bismuth ont été utilisés pour évaluer le rapport expérimental  $\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}$ . Ce choix nous est apparu comme étant le meilleur dans la mesure où ces transitions sont les plus intenses pour chacun des deux éléments étudiés et possèdent donc le meilleur rapport signal sur bruit pouvant être obtenu.

De la même façon que pour les analyses par AES, le rapport d'aire expérimental  $\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}$  obtenu sur les spectres XPS peut être relié à la fraction de monocouche de bismuth  $\tau_{Bi}$  recouvrant le substrat de cuivre et subséquentement à la quantité de bismuth  $e_{Bi}$  présent initialement au joint de grains du cuivre. L'équation reliant  $e_{Bi}$  à  $\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}$  est alors la suivante (cf. annexe 1) :

$$e_{Bi} \approx \frac{2 \times \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}}{0,28 \times \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}} + 0,10} \quad (\text{E.II.B.3})$$

avec  $e_{Bi}$  exprimé en monocouche de bismuth pur.

Ainsi, par exemple, un rapport expérimental  $\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}} \approx 0,1$  conduit à un taux de recouvrement  $\tau_{Bi} \approx 0,78$  (soit 78% de monocouche de Bi) et donc à une épaisseur de bismuth présent initialement  $e_{Bi} \approx 1,6$  monocouches de bismuth.

## II.B.4 Analyses par rétrodiffusion Rutherford d'ions légers RBS

Les analyses par RBS ont été effectuées à l'aide de la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe (LPS) au CEA Saclay sous la direction bienveillante de Pascal Berger que nous tenons à remercier encore chaleureusement pour la disponibilité et l'enthousiasme dont il a pu faire preuve au cours de cette collaboration. Le but de ce paragraphe est de présenter les caractéristiques principales des analyses par RBS appliquées à nos échantillons présentant une couche de bismuth sur un substrat de cuivre, l'annexe 1 contenant une présentation plus complète de cette technique.

### II.B.4.1 Description de la technique

La figure II.B.7 décrit schématiquement la microsonde nucléaire utilisée pour réaliser les analyses par RBS. Cette technique est basée sur la diffusion élastique (conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement) d'un faisceau d'ions légers (dans notre cas : hélions  $^4\text{He}^+$  d'énergie  $E_0 = 2,5 \text{ MeV}$  produits par un accélérateur Van de Graaf par les noyaux des atomes de l'échantillon à analyser. Sous l'effet de la répulsion coulombienne entre le noyau projectile et celui de la cible, la collision élastique conduit à la diffusion dans toutes les directions des ions du faisceau. Certains d'entre eux sont diffusés vers l'arrière (rétrodiffusion) et peuvent être collectés par un détecteur de particules (ici détecteur annulaire, avec une angle moyen de détection de  $170^\circ$ ,  $0^\circ$  correspondant à la transmission directe des ions incidents, sans changement de trajectoire).

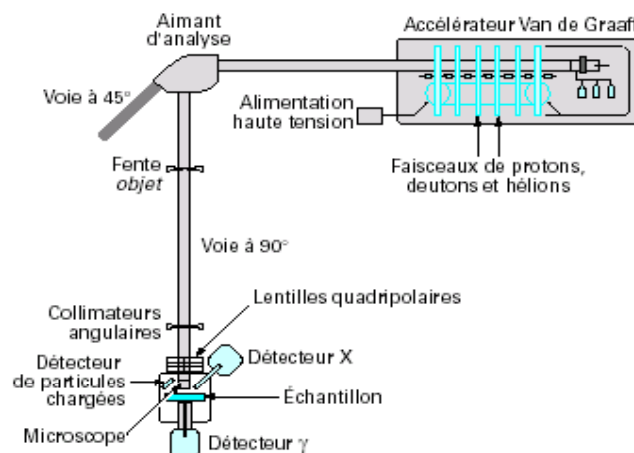
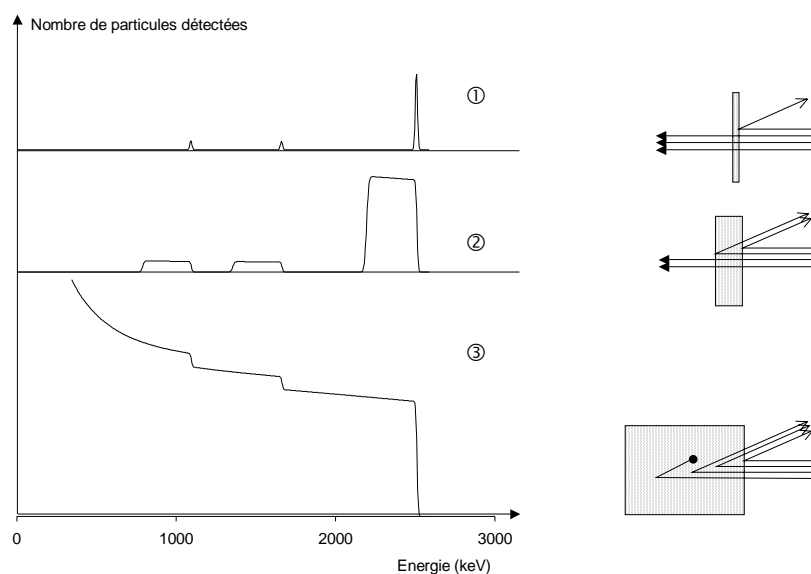


Figure II.B.7 Représentation schématique de la microsonde nucléaire disponible au LPS (d'après [BER-TI]).

Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'analyse d'une « fine » couche d'un élément lourd sur un substrat léger, aucune interférence n'existant dans ce cas entre les signaux RBS respectifs des deux éléments, du fait de leurs facteurs cinématiques très différents (figure II.B.8). Le facteur cinématique, noté  $K$ , est le rapport entre les énergies respectives des hélions rétrodiffusés et incidents. Il ne dépend que du rapport des masses ion projectile/noyau cible et de l'angle de diffusion (déterminé par l'angle de détection). Dans notre cas, le signal du bismuth ( $M_{\text{Bi}} = 209 \text{ g/mol}$ ,  $K_{\text{Bi}} = 0,927$ ) apparaît comme un petit pic à haute énergie ( $K_{\text{Bi}} \times E_0 = 2,32 \text{ MeV}$ ) alors que la marche du substrat de cuivre ( $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$ ,  $K_{\text{Cu}} = 0,778$ ) est plus basse ( $K_{\text{Cu}} \times E_0 = 1,94 \text{ MeV}$ ) (cf. figure II.B.11). De plus, l'intensité d'un pic RBS étant proportionnelle au carré du numéro atomique de l'élément considéré, de faibles concentrations de bismuth ( $Z_{\text{Bi}} = 83$ ) sont donc « visibles » à l'aide de cette technique.



*Figure II.B.8 Représentation schématique des spectres RBS obtenus pour des hélions de 3 MeV sur différentes cibles de  $\text{YAlO}_3$  (d'après [BER-TI]):*  
 ① film mince (quelques monocouches)  
 ② film épais (quelques 100 nm)  
 ③ échantillon massif ( $> 1 \mu\text{m}$ ).

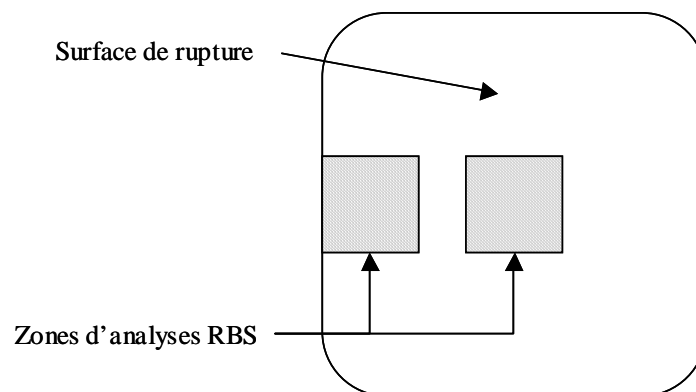
#### II.B.4.2 Analyse des échantillons

Cette technique présente l'originalité (par rapport aux deux techniques, AES et XPS, présentées précédemment) de ne pas être sensible à la pollution de surface due aux éléments légers, en particulier oxygène et carbone. Elle peut donc être réalisée sur des surfaces ayant

déjà été en contact avec l'air. Nous avons donc pu réaliser un certain nombre d'analyses sur des échantillons ayant été préalablement analysés par AES et XPS, afin d'obtenir :

- l'épaisseur de bismuth après des pénétrations complètes, ceci pour la comparer aux épaisseurs évaluées à l'aide de analyses par AES et XPS,
- la validation de l'hypothèse d'équirépartition du bismuth sur les deux surfaces créées par la rupture,
- les profils de concentration obtenus après des pénétrations incomplètes, cela afin de les comparer aux profils obtenus par AES, sachant que la résolution latérale de la RBS est de l'ordre de quelques microns (donc meilleure que pour l'AES utilisé au cours de cette étude).

D'autre part, nous avons également profité de l'absence de contraintes géométriques importantes dues à l'obligation de rupture in-situ sous ultravide pour analyser les profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus sur des échantillons bicristallins ayant été en contact avec le bismuth liquide pendant des durées supérieures ou égales à 24 heures. Ces échantillons ont été découpés par électroérosion afin d'obtenir une surface intergranulaire de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ . Ils ont ensuite été placés en contact avec le bismuth liquide (procédure CD ou CV) pendant la durée choisie à  $500^\circ\text{C}$ , puis rompus à la température ambiante par un dispositif de traction adapté à leur morphologie.

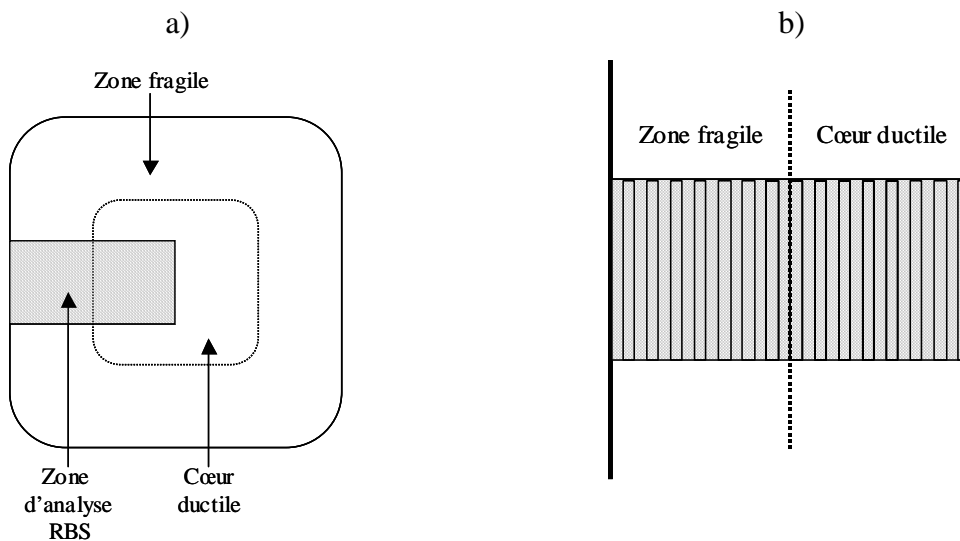


*Figure II.B.9 Description schématique d'une surface de rupture et des analyses RBS effectuées sur celle-ci lorsque le traitement de mise en contact avec le bismuth a conduit à une pénétration complète du bismuth.*

Il faut ensuite choisir une zone d'analyse sur laquelle nous souhaitons balayer le faisceau d'ions (taille d'un spot d'analyse :  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ). Après analyse, nous obtenons alors une carte sur laquelle nous pouvons sélectionner une plage afin d'y obtenir la quantité de bismuth

présent. Pour les échantillons présentant une pénétration complète et homogène, la zone complète d'analyse est utilisée afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. L'homogénéité de la présence du bismuth est alors vérifiée à l'aide de la comparaison des résultats issus de deux zones d'analyse différentes (figure II.B.9).

Par contre, pour les échantillons présentant une pénétration incomplète, après analyse d'une zone s'étendant de la surface extérieure au cœur ductile du bicristal, nous avons sélectionné des bandes parallèles à la surface extérieure afin de rendre compte de l'évolution de la concentration intergranulaire en bismuth quand on se déplace sur la surface de rupture de l'échantillon (figure II.B.10). Le découpage en bandes parallèles (figure II.B.10b) repose sur l'hypothèse d'une concentration intergranulaire en bismuth homogène dans cette bande et nous permet d'obtenir un bon rapport signal sur bruit pour des durées de comptage raisonnables (il s'agit bien d'un traitement hors ligne d'une carte résolue à l'échelle de 3  $\mu\text{m}$ ).



*Figure II.B.10 Description schématique d'une surface de rupture et des analyses RBS effectuées sur celle-ci lorsque le traitement de mise en contact avec le bismuth a conduit à une pénétration incomplète du bismuth :*  
 a) *vue générale,*  
 b) *découpage de la zone d'analyse en bandes parallèles.*

#### II.B.4.3 Dépouillement des spectres RBS obtenus

La figure II.B.11 présente le spectre RBS obtenu sur une zone d'analyse de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  de la surface de rupture d'un bicristal de cuivre ayant été en contact avec la vapeur de bismuth à  $500^\circ\text{C}$  pendant 48 heures (échantillon identique à celui présenté dans les



paragraphe II.B.2 et II.B.3 pour les analyses par AES et XPS respectivement). La présence de bismuth sur la surface de rupture est indiquée par l'existence d'un pic de bismuth. Celui-ci précède une haute « marche » relative à la présence d'un substrat de cuivre.

Le logiciel SIMNRA (programme semi-commercial dont le LPS possède la licence) est ensuite utilisé afin de simuler la situation physique rencontrée (une couche de bismuth sur un substrat de cuivre) afin d'accéder à l'épaisseur de bismuth susceptible de conduire à un tel spectre. L'utilisation de la simulation n'est pas obligatoire dans notre cas : c'est un confort, et le dépouillement manuel du spectre, prenant en compte les paramètres physiques sections efficaces de diffusion élastique et pouvoir de ralentissement dans le cuivre, conduit au même résultat (cf. annexe 1). Dans l'exemple de la figure II.B.11, le meilleur accord est obtenu en supposant la présence de 85% de monocouche de bismuth pur sur un substrat de cuivre (figure II.B.12). La figure II.B.12 est concentrée autour du pic de bismuth, mais il ne faut pas oublier pour autant que la quantification s'appuie également sur la marche relative au cuivre afin d'ajuster certains paramètres critiques de la simulation (cf. annexe 1). L'analyse RBS d'un tel échantillon nous indique donc la présence de  $2 \times 0,85 = 1,7$  monocouches de bismuth au joint de grains du cuivre avant la rupture.

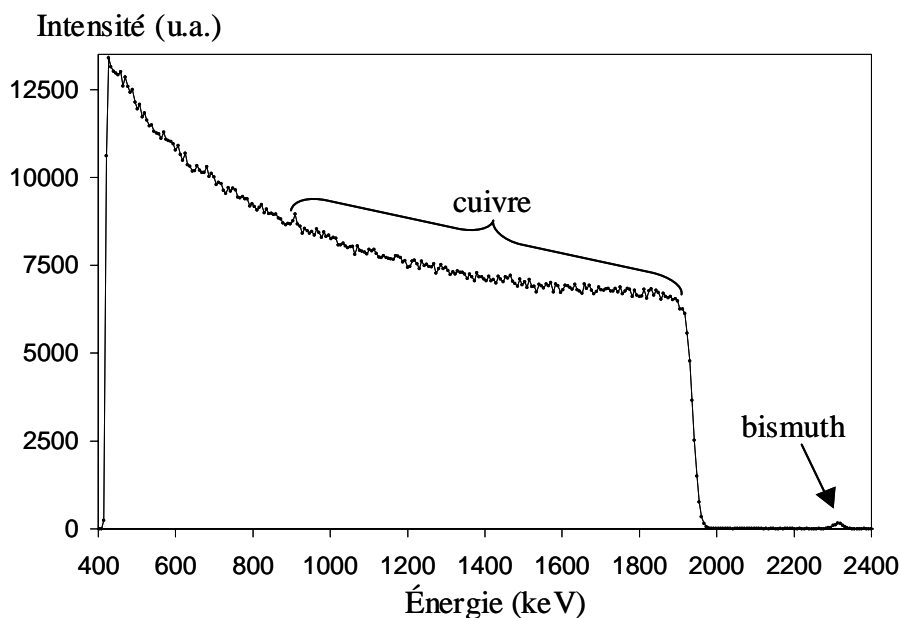


Figure II.B.11 Spectre RBS obtenu sur une surface de rupture d'un bicristal de cuivre ayant été en contact avec la vapeur de bismuth à 500°C pendant 48 heures.

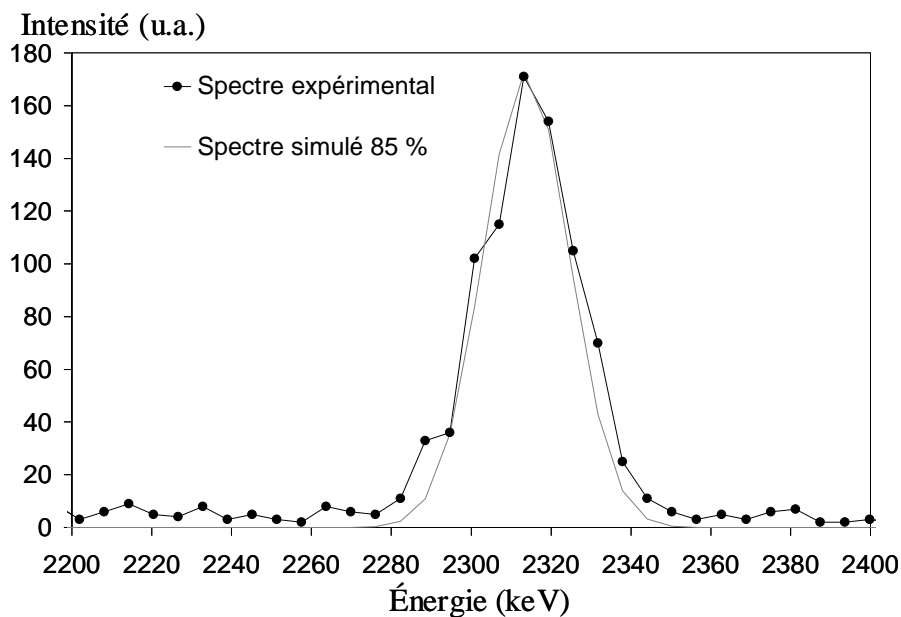
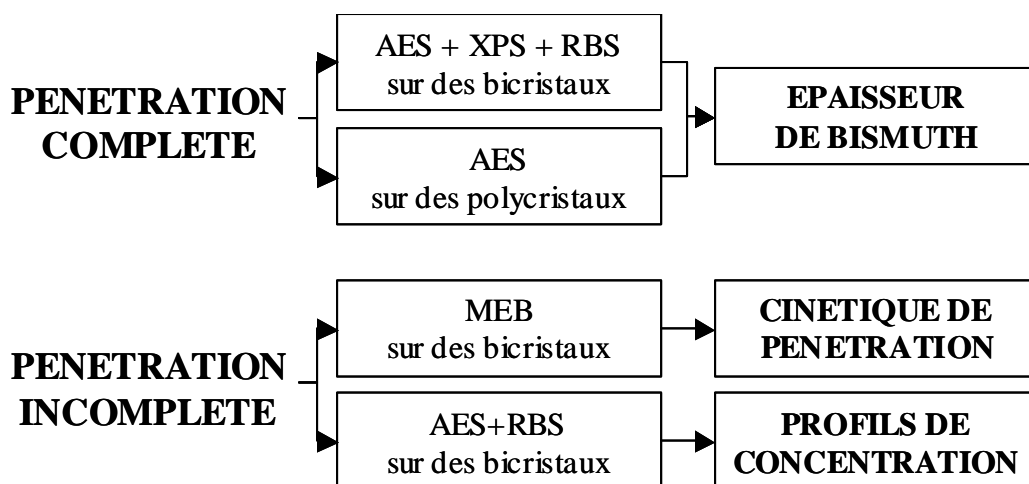


Figure II.B.12 Zoom du spectre présenté sur la figure II.B.11 : comparaison du pic de bismuth obtenu expérimentalement avec le spectre RBS simulant la présence de 85% de monocouche de bismuth sur un substrat de cuivre.

**II.B Schéma illustrant les différentes analyses réalisées sur les surfaces de rupture d'échantillons de cuivre pénétrés par le bismuth liquide**



## **II.C ETUDE DES EFFETS DE LA CONTRAINTE SUR LA PENETRATION INTERGRANULAIRE FRAGILISANTE**

Les parties II.A et II.B nous ont permis de présenter les différentes procédures relatives à l'étude de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide, en l'absence de contrainte appliquée. La partie II.C introduit, elle, les procédures utilisées pour étudier les effets de l'application d'une contrainte sur des éprouvettes de cuivre en contact avec le métal liquide (bismuth pur ou alliage eutectique plomb-bismuth). Deux types d'essai mécanique ont ainsi été réalisés : essais de traction et essais de maintien sous charge en utilisant les éprouvettes de cuivre polycristallines.

### **II.C.1 Préparation de l'essai**

Notre souci a été, une fois de plus, d'obtenir un contact « intime » entre les éprouvettes de cuivre et le métal liquide. Pour ce faire, nous avons développé une procédure originale présentée dans ce qui suit.

#### II.C.1.1 Préparation des éprouvettes de cuivre

Les éprouvettes de traction utilisées sont des éprouvettes cylindriques M12 Ø5 (figure II.C.1) usinées dans une barre de cuivre de diamètre initial 19 mm. Ces éprouvettes possèdent la particularité d'être trouées dans l'une des têtes sur toute la longueur du filetage afin de laisser le passage à un thermocouple (figure II.C.1). Cette tête est la tête supérieure de l'éprouvette à l'intérieur de laquelle le thermocouple permettra la régulation du four. La régulation du four à l'aide du thermocouple présent dans la tête supérieure de l'éprouvette peut être considérée comme fiable dans la mesure où le cuivre possède une excellente conductivité thermique et où le gradient de température existant au sein de l'éprouvette est négligeable. Cela a été vérifié à l'aide d'une éprouvette trouée sur toute sa longueur et dans laquelle on a mesuré la température en fonction de la profondeur. On a alors obtenu, à 300°C, une différence de température de  $\pm 2^\circ\text{C}$  sur la profondeur totale. Cette caractéristique nous permet donc de ne pas avoir à souder de thermocouple sur l'échantillon. Sachant que la soudure par étincelle sur le cuivre est une opération délicate et sachant également que cet échantillon doit être plongé dans le métal liquide, c'est une contrainte expérimentale importante qui disparaît ainsi.

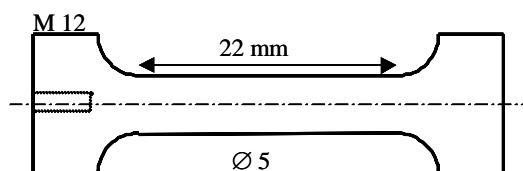


Figure II.C.1 Représentation en coupe des éprouvettes de traction M12 Ø5.

Ces éprouvettes sont ensuite dégraissées par une solution d'acide nitrique diluée à 50%, puis polies. Le polissage de la longueur utile des éprouvettes est réalisé manuellement sur un tour à l'aide de papiers SiC de granulométries différentes avant une finition sur feutre avec pâte diamantée de 1  $\mu\text{m}$ . Les éprouvettes sont ensuite mises sous ampoule afin de subir le traitement thermique sélectionné. Les traitements thermiques réalisés sont au nombre de deux : à savoir, 1000°C pendant 1 heure (taille de grains obtenue  $\approx 200\mu\text{m}$ ) et 600°C pendant 6 heures (taille de grains obtenue  $\approx 50\mu\text{m}$ ). Les différents essais mécaniques étant ensuite réalisés à la température de 300°C, la microstructure obtenue après ces traitements thermiques peut être considérée comme stable durant l'essai.

### II.C.1.2 Mise en contact avec le métal liquide

N'ayant pas la possibilité de travailler sous atmosphère contrôlée, nous étions donc confrontés au problème de l'oxydation superficielle du cuivre en température qui risquait de perturber nos essais. Une procédure de mise en contact préalable à la traction fut donc envisagée afin de supprimer ce problème. Elle est décrite sur la figure III.C.2.

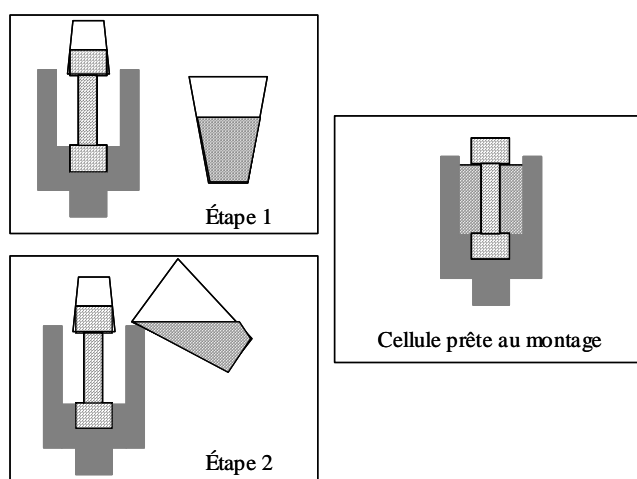


Figure II.C.2 Description schématique de la procédure utilisée pour mettre en contact les éprouvettes de cuivre avec le métal liquide avant de réaliser les essais mécaniques.

L'étape 1 consiste à faire fondre le métal choisi pour la fragilisation dans un creuset en silice après avoir vissé l'éprouvette de traction dans un récipient adéquat. Ce récipient a été réalisé en acier inoxydable. Il a subi un traitement thermique « d'oxydation » d'une durée d'un jour à 700°C à l'air suivi d'une trempe à l'eau, ce qui garantit un état stable pour les essais envisagés. Le filetage supérieur de l'éprouvette de cuivre est protégé pour interdire tout contact avec le métal liquide par projection. Le filetage inférieur est protégé par du téflon enroulé autour afin d'éviter l'infiltration du métal liquide.

L'étape 2 est la coulée, dans le récipient, du métal liquide qui se solidifie quasi-instantanément autour de l'éprouvette. Cette étape se termine par la trempe de l'ensemble (appelé « cellule ») sous l'eau du robinet afin de limiter le contact en température entre le cuivre et le métal liquide solidifié. La « cellule » est alors prête à être installée sur le montage correspondant à l'essai mécanique envisagé : traction ou maintien sous charge.

## II.C.2 Essais de traction

La cellule de traction obtenue lors de l'étape précédente de préparation des échantillons est ainsi arrimée par vissage sur le montage de traction. Le thermocouple de régulation du four est introduit dans son emplacement (tête supérieure de l'éprouvette) et le four (cylindrique) est placé autour du montage. La situation est schématisée sur la figure III.C.3.

La température de consigne du four est alors augmentée jusqu'à atteindre la valeur de 300°C. La mise sous tension (enclenchement de la goupille et traction) est effectuée environ 1 minute après l'obtention de cette valeur. L'acquisition de la force et du temps au cours de l'essai est réalisée à l'aide d'une interface Labview. La déformation de l'éprouvette est assurée à l'aide du déplacement d'un vérin. Si  $V$  est la vitesse de déplacement du vérin (réglable manuellement), la vitesse de déformation imposée aux éprouvettes de longueur utile  $L$  est alors  $\dot{\epsilon} = \frac{V}{L}$  : c'est cette valeur qui est donc annoncé sur les courbes de traction obtenues.

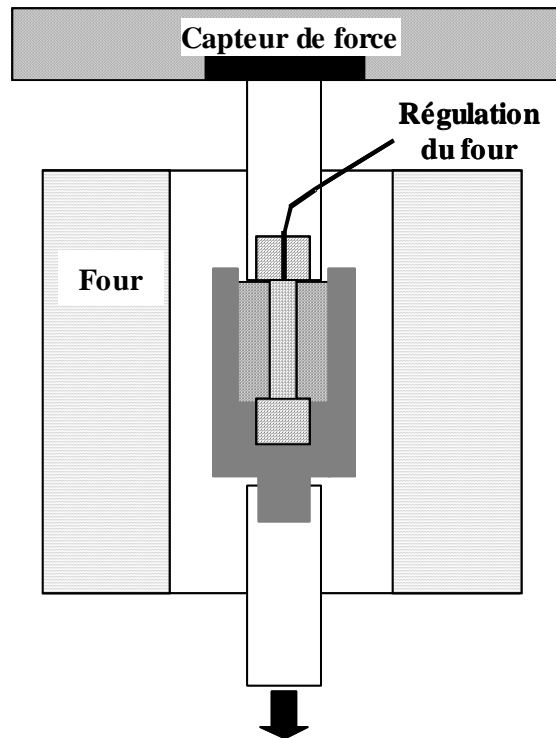


Figure II.C.3 Description schématique du montage utilisé pour les essais de traction.

Les essais de traction ont tous été menés jusqu'à la rupture complète des échantillons. Après la rupture, la partie haute de l'éprouvette est rapidement tirée hors du bain liquide avant la descente en température afin d'éviter qu'elle se retrouve prisonnière du métal liquide solidifié. La récupération de la partie inférieure de l'éprouvette est effectuée en refondant l'alliage contenu dans le récipient sur un bec Bunsen.

En se basant sur une vitesse de pénétration du bismuth sans contrainte de  $1 \mu\text{m}/\text{min}$  à  $300^\circ\text{C}$  [JOS-1998k], on peut estimer que les deux transitoires introduits par cette procédure (solidification de l'alliage après la coulée et stabilisation en température lors de l'essai : durée totale cumulée inférieure à 10 minutes) influent sur seulement une dizaine de microns en surface et ne sont donc pas préjudiciables à l'exploitation quantitative des données.

### II.C.3 Essais de maintien sous charge

A la différence des essais de traction, les essais de maintien sous charge n'ont pas été menés jusqu'à la rupture des éprouvettes. En effet, ces essais ont été entrepris avec la volonté de caractériser la cinétique de fragilisation intergranulaire du cuivre par le bismuth sous une charge constante imposée.

#### II.C.3.1 Réalisation de l'essai

Ces essais utilisent la procédure développée pour les essais de traction. Une seule charge a été utilisée : une masse de **19,4 kg** en acier inoxydable et de forme cylindrique. Cette masse correspond à une contrainte d'environ 10MPa pour les éprouvettes utilisées (M12Ø5). Elle est taraudée afin de pouvoir la raccorder au montage de traction et usinée de manière à être déplacée à l'aide du vérin servant usuellement en traction. Cette charge est vissée sur la tige inférieure du montage de traction par l'intermédiaire d'une double vis : le vérin supporte alors tout le poids du cylindre. Cette procédure permet de ne pas induire de pré-écrouissage sur l'éprouvette.

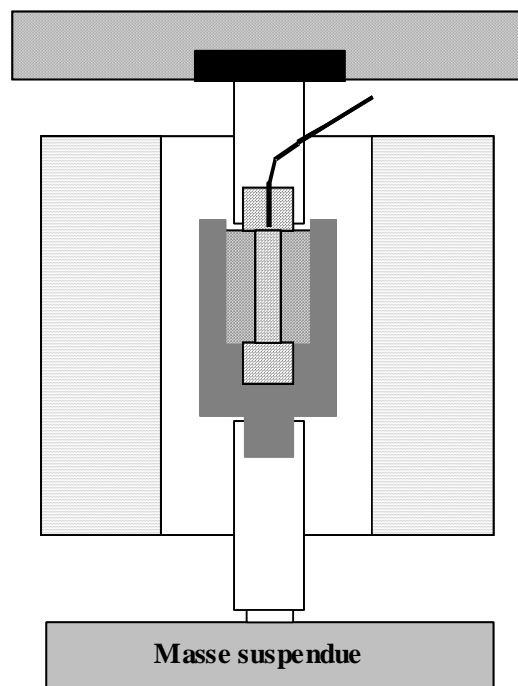


Figure II.C.4 Description schématique du montage utilisé pour les essais de maintien sous charge.

La température est ensuite progressivement augmentée jusqu'à atteindre 300°C en prenant soin de compenser la dilatation du montage par un déplacement du cylindre à l'aide du vérin qui le soutient toujours. Une fois la stabilisation en température effectuée, le vérin est retiré à la vitesse de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et l'éprouvette se retrouve alors sous tension (figure III.C.4). Cela correspond au temps « zéro » utilisé pour ces essais. Pour la fin de l'essai, le chemin inverse est utilisé en rapprochant le vérin pour venir « soulager » l'éprouvette. Quand le poids du cylindre ne s'applique plus sur l'éprouvette, il est dévissé du montage et la « cellule » est trempée à l'aide d'un récipient contenant de l'eau glacée afin de figer l'état obtenu.

### II.C.3.2 Exploitation de l'essai

Après l'essai, la profondeur moyenne des joints de grains pénétrés par le bismuth est déterminée à l'aide d'une procédure qui s'apparente à celle développée par Joseph pour évaluer la cinétique de pénétration intergranulaire, donc sans contrainte appliquée [JOS-1998k].

La procédure a fait l'objet d'une mise au point nous ayant incité à réaliser les séries de mesure sur des éprouvettes de cuivre en contact avec l'alliage plomb-bismuth eutectique. En effet, cet alliage possède la particularité d'avoir une température de fusion valant 125°C et donc notablement inférieure à celle du bismuth qui vaut, elle, 271°C. Ainsi, la différence entre la température de préparation de la cellule et d'extraction de l'éprouvette après essai (qui correspondent, toutes deux, environ à la température de fusion du métal liquide utilisé) et la température de l'essai mécanique (300°C) s'en trouve fortement augmentée. Cela nous autorise ainsi à envisager des essais de maintien sous charge pendant des durées courtes (inférieures à 30 minutes typiquement).

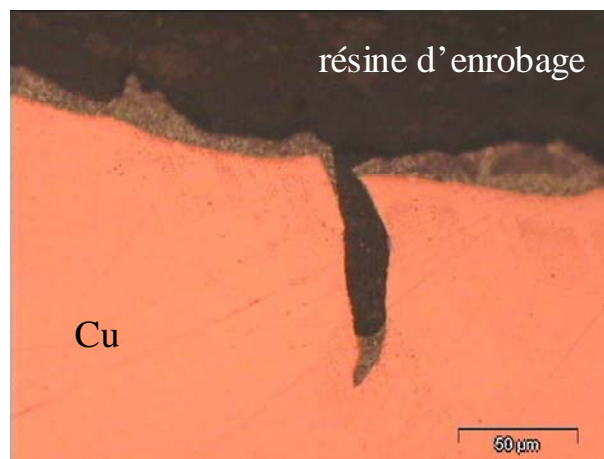
La première étape consiste à récupérer l'éprouvette. En effet, à la fin de l'essai de maintien sous charge, celle-ci est « emprisonnée » dans l'alliage liquide. Une refonte de l'alliage est donc nécessaire afin de dévisser manuellement cette éprouvette. Cette refonte est effectuée à l'aide de la flamme d'un bec Bunsen.

La seconde étape consiste à ouvrir les joints de grains fragilisés par la présence du bismuth. Cette ouverture est réalisée à la température ambiante à l'aide d'un essai de traction interrompu au bout d'environ 20% de déformation (et avec une vitesse de déformation de  $10^{-4}$



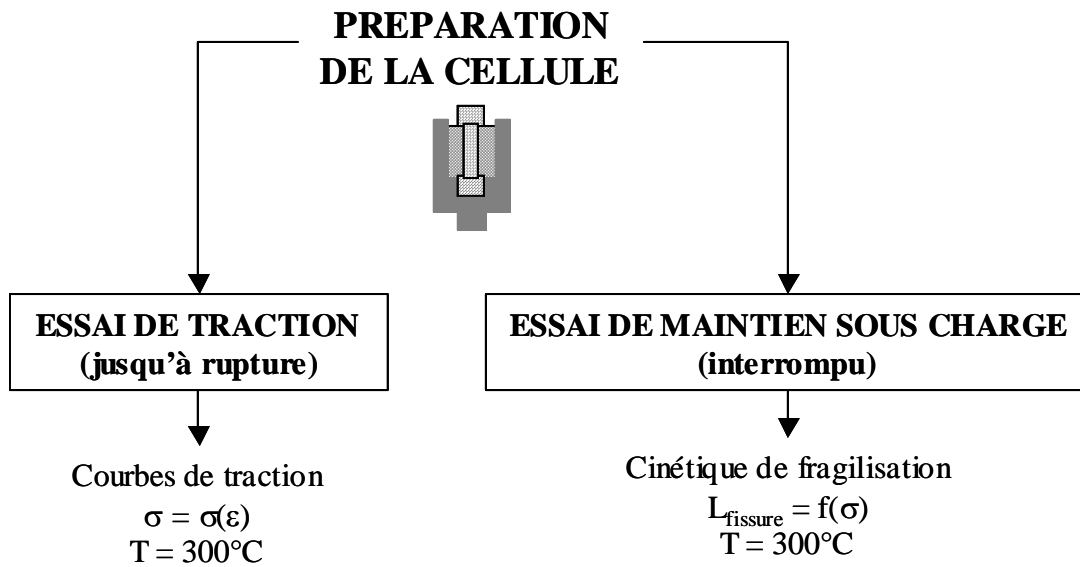
$s^{-1}$ ). Cette traction interrompue conduit à l'ouverture des joints de grains de cuivre sur une distance correspondant à la présence de bismuth en quantité suffisante pour provoquer la rupture à température ambiante.

La troisième étape consiste à visualiser ces fissures ainsi créées. Il faut donc réaliser une coupe longitudinale des éprouvettes puis découper les têtes à chaque extrémité, passer par une étape d'enrobage des échantillons obtenus après découpe (2 par éprouvettes) afin de faciliter le polissage ultérieur des deux surfaces obtenues. Cet enrobage est réalisé à l'aide de résine époxy conductrice de l'électricité et facilitant donc les analyses par microscopie électronique. Le polissage des surfaces est ensuite réalisé à l'aide d'une polisseuse automatique selon une succession de papiers abrasifs jusqu'à une finition  $1\mu\text{m}$  avec pâte diamantée. Enfin, il ne reste plus qu'à caractériser (par microscopie optique ou électronique) les fissures afin d'obtenir une profondeur moyenne. Un exemple de fissure ainsi obtenue est présenté sur la figure II.C.5. Deux essais ont été réalisés pour chaque durée sélectionnée afin de vérifier la reproductibilité d'une telle procédure. Les valeurs de longueur de fissures annoncées pour chaque durée correspondent donc à une moyenne réalisée sur quatre découpes longitudinales. Cela représente environ une cinquantaine de fissures exploitables.



*Figure II.C.5* Observation par microscopie optique de la section longitudinale d'une éprouvette de cuivre ayant été en contact 20 minutes avec le bismuth liquide à  $300^{\circ}\text{C}$  et sous la contrainte de  $10\text{MPa}$ , et après une traction à la température ambiante jusqu'à 20% de déformation servant à ouvrir les joints de grains fragilisés.

*II.C Schéma illustrant les différents types de résultats attendus pour les essais mécaniques en présence de métal liquide*



## **CHAPITRE III :**

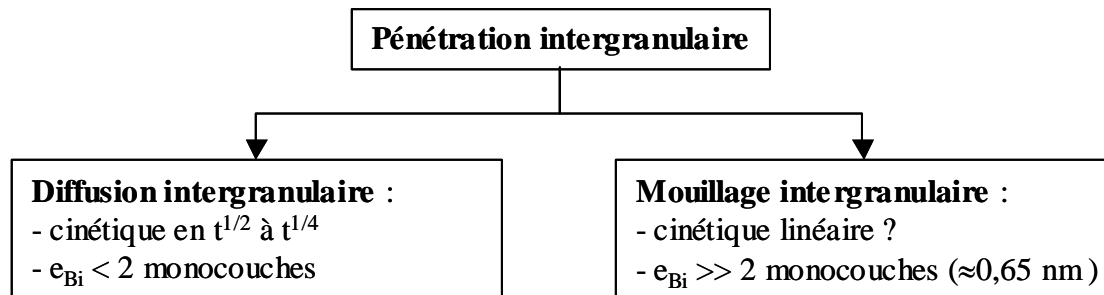
### **ETUDE DE LA PENETRATION INTERGRANULAIRE DU CUIVRE PAR LE BISMUTH LIQUIDE**

Ce troisième chapitre présente les résultats obtenus au cours de cette thèse relatifs à la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide. Nous avons, en effet, jugé pertinent de consacrer de l'énergie et du temps à l'utilisation de la fragilisation du cuivre induite par le bismuth liquide et en l'absence de contrainte appliquée afin d'identifier clairement le mécanisme impliqué dans le phénomène de pénétration intergranulaire. Une telle connaissance nous semble, en effet, un pré-requis nécessaire à une meilleure compréhension des mécanismes susceptibles d'intervenir lors de l'application d'une contrainte.

Nous nous sommes ainsi attachés à évaluer les deux paramètres suivants :

- ① la cinétique qui régit l'avancée des atomes de bismuth dans les joints de grains du cuivre,
- ② l'épaisseur de bismuth présent aux joints de grains du cuivre et responsable de la fragilité constatée à température ambiante.

La connaissance de ces deux paramètres nous permettra ainsi de déterminer lequel des mécanismes : diffusion intergranulaire ou mouillage intergranulaire est le responsable de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide.



Les deux premières parties (III.A et III.B) présentent les résultats obtenus à 500°C sur un bicristal de cuivre, température pour laquelle une étude complète a été menée. La partie III.C constitue une tentative de généralisation à l'aide d'essais plus « ponctuels » réalisés avec les conditions expérimentales suivantes :

- à 500°C sur des polycristaux, afin de généraliser les résultats obtenus à 500°C sur le bicristal,
- à 600°C sur le bicristal et des polycristaux, afin de généraliser les résultats obtenus à 500°C,

### III.A CINETIQUE DE PENETRATION INTERGRANULAIRE A 500°C

Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'essais effectués sur un bicristal de cuivre (joint symétrique de flexion possédant une désorientation relative de 50° autour de l'axe [100]) en contact à 500°C, soit avec un alliage liquide Bi-Cu sursaturé en cuivre, soit avec la vapeur de bismuth (procédures CD et CV décrites aux § II.A.2 et II.A.3). Après trempe, le bicristal partiellement pénétré est rompu à la température ambiante.

Les surfaces de rupture présentent alors un cœur demeuré ductile entouré d'une zone fragile attestant de l'effet fragilisant de la pénétration intergranulaire du bismuth (figure III.A.1). La distance fragile est alors évaluée sur la surface de rupture à l'aide de la microscopie électronique à balayage (cf. § II.B.1). Etant donné que la rupture est réalisée à la température ambiante, la limite entre la zone fragile et le cœur ductile correspond à la concentration intergranulaire en bismuth minimale qui conduit à la rupture intergranulaire fragile du bicristal de cuivre à cette température (et n'est donc pas liée à la température de l'essai). La cinétique explorée est donc la cinétique d'avancée d'une surface d'isoconcentration intergranulaire en bismuth.

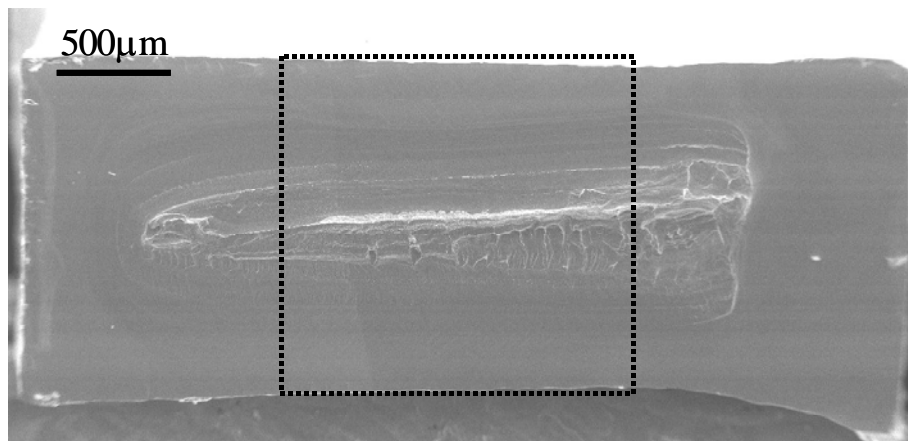


Figure III.A.1 *Evaluation de la distance fragile sur les surfaces de rupture d'un bicristal de cuivre (50° [100]) ayant été maintenu en contact avec le bismuth liquide à 500°C (procédure décrite au § II.B.1).*

### III.A.1 Résultats

La figure III.A.2 présente les résultats « bruts » obtenus sur ce bicristal avec des essais conduisant à des pénétrations intergranulaires allant jusqu'à 1,5 mm. Le temps représenté en abscisse sur cette figure (ainsi que sur toutes les figures suivantes illustrant la cinétique) correspond au temps que les échantillons ont passé dans le four : de leur entrée dans le four à leur sortie du four. Si cette dernière coïncide, à quelques secondes près dues au temps nécessaire à la trempe, avec la fin du traitement thermique à 500°C, l'entrée de l'échantillon dans le four ne correspond pas exactement au début du traitement thermique à 500°C. En effet, le temps nécessaire à la montée en température est à prendre en compte et la définition du « temps zéro » des essais fait l'objet d'une discussion dans les paragraphes suivants.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'orienter l'analyse de ces résultats vers des commentaires concernant les différentes procédures expérimentales utilisées, commentaires que nous avons jugés importants de présenter avant toute étude des résultats. Toutefois, le lecteur pressé d'obtenir une exploitation mathématique de ces résultats afin d'accéder à la cinétique de pénétration intergranulaire peut se reporter au paragraphe III.A.2 suivant.

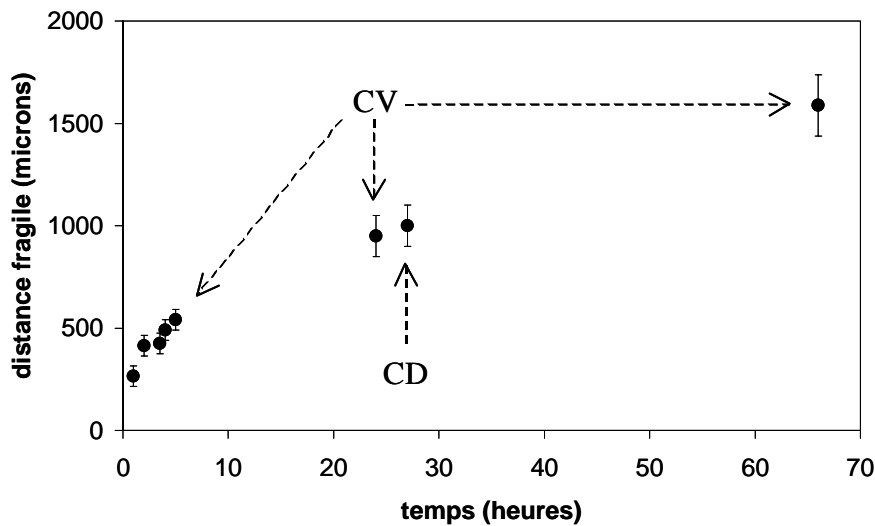


Figure III.A.2 Evolution de la distance fragile mesurée sur les surfaces de rupture d'un bicristal de cuivre ( $50^\circ [100]$ ) en fonction du temps de maintien dans le four en présence de bismuth liquide à 500°C (procédure décrite au § II.B.1).

1<sup>er</sup> commentaire :

Les trois derniers points de cette courbe (durées de traitement respectives de 24h, 27h et 66h) ont été obtenus grâce à l'utilisation d'échantillons bicristallins de taille notablement supérieure à ceux utilisés pour les premiers essais (dont la durée de traitement est restée inférieure ou égale à 5 heures). Leur surface intergranulaire était ainsi égale à  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  (à comparer avec  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$  pour les premiers essais). De telles dimensions nous ont donc permis d'explorer des distances fragiles supérieures au millimètre, ce qui n'est rendu possible que par l'utilisation d'échantillons bicristallins.

2<sup>nd</sup> commentaire :

L'équivalence entre le contact par la phase vapeur et le contact direct avec l'alliage liquide Bi-Cu sursaturé en cuivre est, une fois de plus (cf. § II.A.5), bien vérifiée sur la figure III.A.2. En effet, les deux points intermédiaires représentés sur cette figure correspondent à des durées de traitement respectives de 24h pour la procédure par contact vapeur et 27h pour la procédure par contact direct. Or, ils conduisent à des distances fragiles cohérentes entre elles (950  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  respectivement).

### **III.A.2 Exploitation des résultats**

S'il est immédiat de constater que cette cinétique n'est pas linéaire, il y a plusieurs manières d'exploiter de tels résultats afin d'accéder à cette cinétique. Dans un premier temps et compte tenu de la procédure de mise en température dans le four, ce sont les essais les plus longs qui peuvent être considérés comme les plus fiables. La première manière d'exploiter les résultats présentés sur la figure III.A.2 consiste donc à rechercher la meilleure interpolation possible en se basant sur les trois derniers points expérimentaux obtenus (pour les durées de 24, 27 et 66 heures). C'est alors une fonction parabolique ( $d \propto t^{0.5}$ ) qui décrit le mieux l'évolution de la distance fragile en fonction du temps de contact (figure III.A.3).

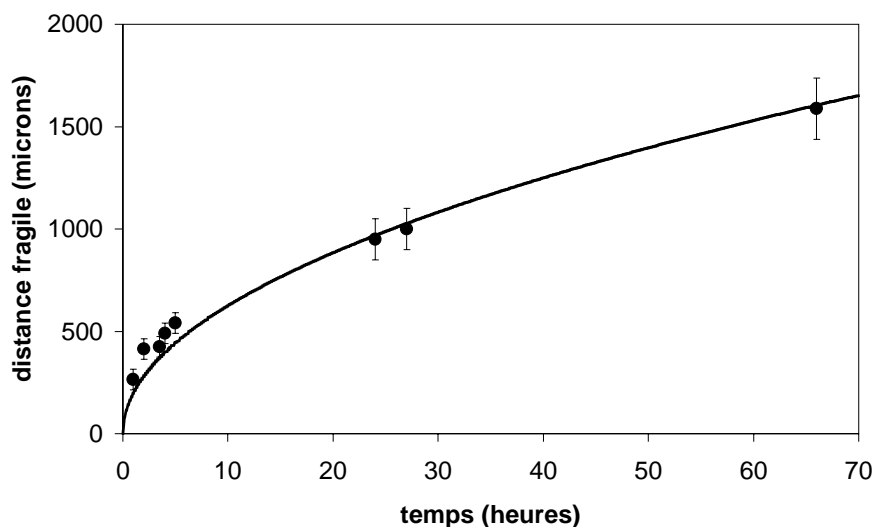


Figure III.A.3 Cinétique de pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre ( $50^\circ [100]$ ) par le bismuth liquide à  $500^\circ\text{C}$  : la courbe en trait plein a été obtenue par interpolation des 3 derniers points par une parabole  $d \propto t^{0,5}$ .

Cet excellent accord présenté sur la figure III.A.3 semblerait donc indiquer que la cinétique obtenue est parabolique. On peut remarquer cependant sur cette même figure que les premiers points expérimentaux (durée de traitement inférieure à 5 heures) sont au dessus de la parabole interpolée à l'aide de ces trois derniers points. Ceci peut se justifier par la procédure utilisée qui implique une montée en température de l'échantillon introduisant une période de transition pendant laquelle l'échantillon commence à être déjà entouré de bismuth avant d'atteindre la température de l'essai. Pendant cette période de transition, le système est le siège de divers phénomènes difficilement quantifiables (tels que le gravage intergranulaire par exemple) et cela ne nous permet pas de déterminer avec une grande précision le « temps zéro » des essais, même s'il est probable que la durée de la montée en température ne dépasse pas 20 minutes étant données la faible taille des échantillons et la bonne conductivité thermique du cuivre.

Il est ainsi possible de réaliser d'autres interpolations en introduisant dans l'équation recherchée ce « temps zéro » : temps correspondant à la montée en température de l'échantillon. Aucune interpolation n'étant jugée plus pertinente que les autres, nous avons choisi de présenter deux exemples de courbes interpolées sur la figure III.A.4 susceptibles de donner une bonne évaluation, à la fois du « temps zéro » et de l'exposant cinétique déduits.



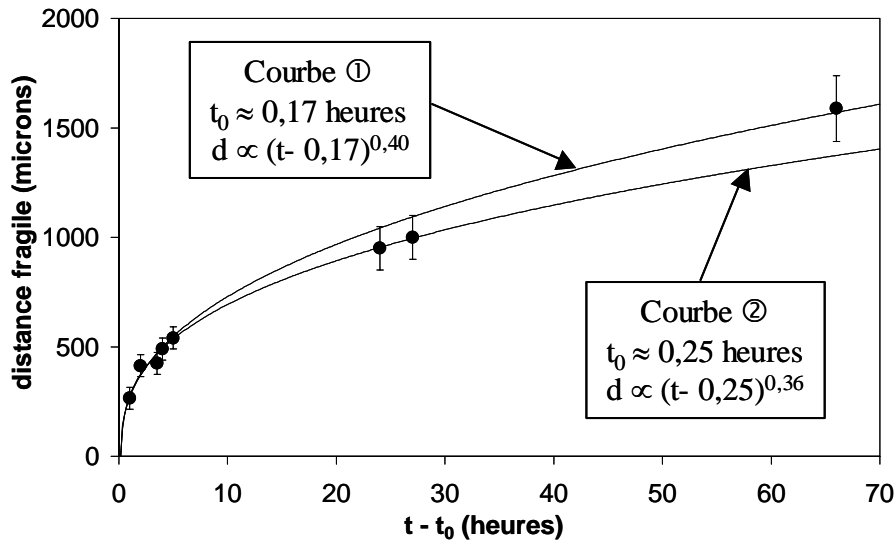


Figure III.A.4 Cinétique de pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre ( $50^\circ [100]$ ) par le bismuth liquide à  $500^\circ\text{C}$  avec deux interpolations différentes :  
 Courbe ① basée sur les premiers points ( $t \leq 5\text{h}$ ) + dernier point ( $t = 66\text{h}$ )  
 $\hookrightarrow t_0 \approx 0,17$  heures (10 minutes) et  $d \propto (t - 0,17)^{0,40}$   
 Courbe ② basée sur les points ( $t \leq 27\text{h}$ )  
 $\hookrightarrow t_0 \approx 0,25$  heures (15 minutes) et  $d \propto (t - 0,25)^{0,36}$

La courbe ① a été obtenue en effectuant une interpolation des points correspondant aux durées courtes ( $t \leq 5\text{h}$ ) et du point correspondant à la durée la plus longue (66 h). L'interpolation conduit à un « temps zéro » valant 10 minutes et à un exposant cinétique d'environ 0,40. La courbe ② a, quant à elle, été obtenue en effectuant une interpolation de tous les points sauf le dernier. L'interpolation conduit, cette fois-ci, à un « temps zéro » valant 15 minutes et à un exposant cinétique d'environ 0,36.

Le but de ces différents calculs n'étant pas de rechercher un exposant précis pour la cinétique, ils nous permettent cependant de conclure que la cinétique observée expérimentalement témoigne d'une évolution de la distance pénétrée par le bismuth avec un exposant qui peut être considéré comme compris entre  $1/3$  et  $1/2$ . D'autre part, les valeurs de  $t_0$  trouvées (10 et 15 minutes) sont en accord avec ce que l'on pouvait attendre au vu des caractéristiques des échantillons ( $t_0 \leq 20$  minutes).

Or, selon Divinski [DIV-2004], à  $500^\circ\text{C}$ , la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre se trouve dans un régime cinétique compris entre le régime B ( $T > 570^\circ\text{C}$ ) et le régime C ( $T < 360^\circ\text{C}$ ). Cela conduirait ainsi à une évolution temporelle des surfaces d'isoconcentration intergranulaire en bismuth avec un exposant compris entre  $1/4$  (régime B)

et 1/2 (régime C). Cela est donc en bon accord avec les résultats observés expérimentalement qui suggèrent donc fortement la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth dans le cuivre comme le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide et donc responsable de la fragilisation du cuivre induite par le bismuth liquide à 500°C.

### III.A.3 Confrontation aux résultats de Joseph

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude et correspondant à des durées de traitement inférieures à 5h sont illustrés sur la figure III.A.5 où ils sont confrontés à la cinétique linéaire extrapolée à partir des résultats de Joseph [JOS-1999k]. L'extrapolation à 500°C des résultats de Joseph obtenus à 300°C, 350°C et 400°C [JOS-1999k] a été réalisée sur la base de l'énergie d'activation calculée par l'auteur. Elle conduit à une vitesse de pénétration de l'ordre de 34  $\mu\text{m}/\text{min}$  à 500°C. Les longueurs de pénétration (correspondant aux distances fragiles) obtenues lors de notre étude sont bien inférieures à ce que prévoit une telle cinétique linéaire extrapolée pour les durées de contact réalisées sur notre bicristal.

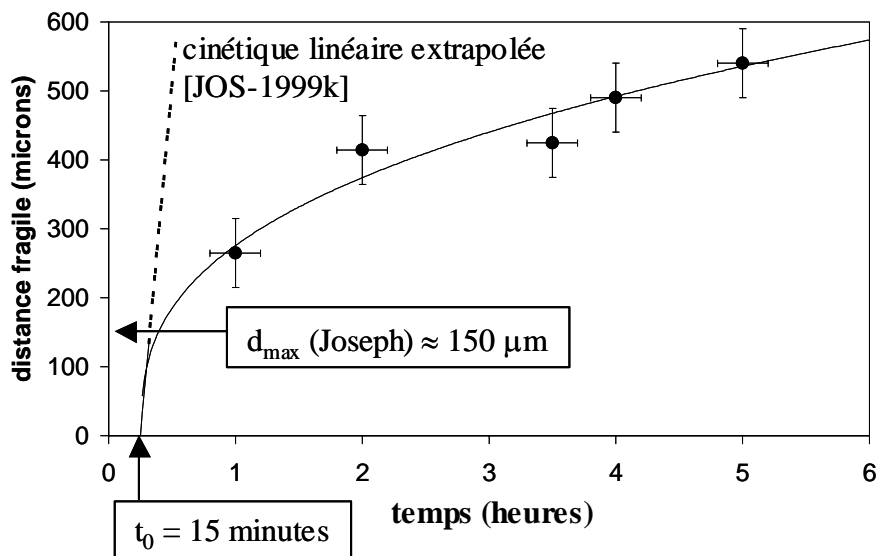


Figure III.A.5 Résultats concernant la cinétique de pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre ( $50^\circ [100]$ ) par le bismuth liquide à 500°C pour des durées inférieures ou égales à 5 h :

- la cinétique linéaire indiquée sur cette figure a été extrapolée à partir de [JOS-1999k] avec un « temps zéro » de 15 minutes,
- l'interpolation des résultats expérimentaux est basée sur la courbe © présentée sur la figure III.A.4.

Il faut cependant noter que les résultats de Joseph concernent des polycristaux. Ainsi, la distance fragile maximale qu'il a pu mesurer au cours de son étude est restée inférieure à la taille de grains de ses échantillons : de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ . En effet, au delà de cette longueur, les jonctions entre joints de grains (et lignes triples) ne peuvent plus être négligées. Ainsi, à 400°C, l'essai le plus long réalisé par Joseph a duré 20 minutes. L'utilisation d'un bicristal autorise l'exploration de durées de traitement conduisant à des pénétrations bien supérieures puisque ces premiers résultats (pour  $t < 5\text{h}$ ) illustrent des fragilisations sur des longueurs déjà supérieures à 500  $\mu\text{m}$ .

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la distance pénétrée mesurée expérimentalement lors de notre étude suivait une loi en  $t^{1/3}$  à  $t^{1/2}$ . Ce résultat est en complète contradiction avec la cinétique linéaire affichée par Joseph, et cela même si les résultats ont été obtenus à des températures différentes. En effet, Joseph a interprété cette cinétique linéaire comme une manifestation du phénomène de mouillage intergranulaire parfait par opposition aux cinétiques caractéristiques de la diffusion intergranulaire. Or, si l'on suppose le mouillage parfait entre 300°C et 400°C, il doit toujours y avoir un mouillage parfait à 500°C, étant donné que le mouillage intergranulaire parfait est un phénomène apparaissant à haute température (au delà de la température de transition de mouillage  $T_{\text{TM}}$ ) par opposition à la diffusion intergranulaire qui contrôle la pénétration intergranulaire en deçà de  $T_{\text{TM}}$ . Comment peut-on expliquer une telle contradiction entre nos résultats concluant à une cinétique caractéristique de la diffusion intergranulaire à 500°C et la thèse de Joseph aboutissant à des cinétiques linéaires entre 300°C et 400°C sur le même système ? Trois explications peuvent être avancées, toutes trois basées sur le fait que notre étude concerne un bicristal là où celle de Joseph concernait des polycristaux :

1. Les longueurs pénétrées maximales obtenues par Joseph ne dépassait pas 150  $\mu\text{m}$ . Si l'on se réfère à la courbe de la figure III.A.5, cela correspond au tout premier stade de notre étude. Cela suggère fortement que le fait d'être limité par la taille des grains en utilisant les polycristaux ne permet pas d'obtenir des longueurs pénétrées suffisantes pour discerner une cinétique linéaire du début d'une cinétique parabolique. On peut également noter que l'utilisation de polycristaux introduit une dispersion importante.

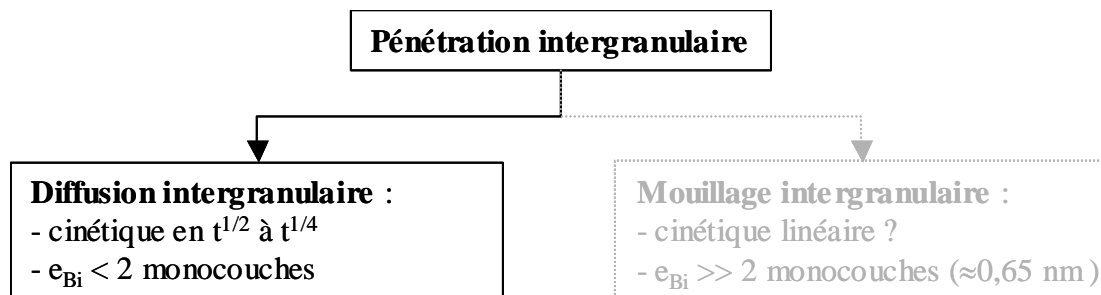
2. Une première limite concernant l'utilisation d'un bicristal est, elle, liée à la validité de son caractère représentatif des joints de grains du cuivre. On pourrait ainsi en conclure que ce joint de grains est suffisamment « spécial » (dans le sens opposé à « général ») pour présenter des caractères différents de ceux d'un ensemble de joints de grains constituant un polycristal. Même s'il a déjà été noté que ce joint de grains possédait une énergie suffisamment élevée pour être considéré comme représentatif des joints de grains généraux, force est de constater que cette deuxième explication pour les différences constatées entre nos résultats et ceux de Joseph ne peut pas être totalement exclue, du moins à ce stade de la réflexion (cf. paragraphe III.C).

3. Une seconde limite concernant l'utilisation des bicristaux est l'absence des lignes triples dans de tels échantillons. Sachant que les conditions de mouillage des lignes triples peuvent être remplies « avant » celles des joints de grains [EUS-1983], il est possible qu'elles constituent, en cas de mouillage très rapide, autant de réservoirs à l'intérieur du matériau pour la diffusion dans les joints de grains adjacents. Cela pourrait ainsi affecter fortement les cinétiques de pénétration intergranulaire observées.

La diffusion intergranulaire semble être le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du joint de grains de cuivre de flexion symétrique ayant une désorientation relative de  $50^\circ$  autour de l'axe [100] par le bismuth liquide à  $500^\circ\text{C}$ . Il n'en demeure pas moins que les deux remarques précédemment exposées concernant les limitations liées à l'utilisation d'un bicristal pour caractériser les phénomènes intervenant sur des matériaux polycristallins ne nous permettent pas, à ce stade de notre étude, d'exclure définitivement la possibilité d'un changement de régime cinétique pour de tels échantillons. Néanmoins, les résultats obtenus sur les polycristaux au cours de cette étude et qui sont présentés dans la partie III.C nous permettront d'exclure de telles hypothèses afin de conclure plus nettement sur le mécanisme responsable de la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide.

### ***III.A Synthèse des résultats concernant la cinétique de pénétration du bicristal de cuivre par le bismuth liquide à 500°C***

*La pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre par le bismuth liquide à 500°C évolue avec une puissance du temps comprise entre 1/3 et 1/2. Cette évolution est en accord avec une cinétique de diffusion intergranulaire dans un domaine de température tel que le système se trouve dans un régime cinétique intermédiaire entre le régime C ( $T < 360^\circ\text{C}$ ,  $y \propto t^{1/2}$ ) et le régime B ( $T > 570^\circ\text{C}$ ,  $y \propto t^{1/4}$ ). Avant d'aborder les résultats concernant les épaisseurs intergranulaires de bismuth, ce premier résultat suggère déjà fortement la diffusion intergranulaire comme le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide.*



### **III.B EPAISSEURS INTERGRANULAIRES A 500°C**

Les épaisseurs intergranulaires de bismuth ont été obtenues à l'aide de 3 techniques d'analyses de surface : la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la spectrométrie de photoélectrons (XPS) et la spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford d'ions légers (RBS). Ce paragraphe fait ainsi appel à des procédures sommairement décrites dans le paragraphe II.A.3 et qui font l'objet d'un projet d'article détaillé et présenté en annexe 1. Notre choix s'est volontairement porté vers une présentation directe des résultats sans entrer dans les détails de ces procédures afin de ne pas surcharger la lecture.

Alors que la partie III.A précédente a introduit les résultats issus de pénétrations partielles obtenues sur des bicristaux de cuivre mis en contact avec le bismuth liquide à 500°C afin d'établir la cinétique de pénétration intergranulaire, cette partie considère des épaisseurs obtenues après des pénétrations complètes afin d'évaluer l'épaisseur maximale de bismuth présent au joint de grains de cuivre.

Avant de présenter les résultats obtenus concernant les épaisseurs de bismuth présentes au joint de grains du bicristal de cuivre pénétré complètement par le bismuth à 500°C, nous allons rappeler succinctement le modèle utilisé qui nous permet d'accéder à cette épaisseur à partir des analyses de surface entreprises sur les surfaces de rupture. Nous allons également consacrer une partie de ce paragraphe à exposer les résultats nous permettant de valider les différentes hypothèses introduites dans le modèle utilisé.

#### **III.B.1 Description du modèle utilisé**

Les pénétrations complètes ont été obtenues sur des bicristaux de cuivre ayant été en contact avec le bismuth liquide (par l'une ou l'autre des deux procédures CD ou CV détaillées aux §§ II.A.2 et II.A.3) à 500°C pendant des durées de 48 heures et 137 heures. Après trempe, le cuivre est complètement fragile. La rupture in-situ (par flexion ou traction dans une enceinte à ultra-vide) conduit à une surface de rupture totalement intergranulaire, mais ne nous permet d'analyser qu'une seule des deux surfaces intergranulaires créées (l'autre pouvant cependant être récupérée pour une analyse RBS ultérieure).

Le dépouillement des spectres obtenus (par AES ou XPS) nous permet ensuite de relier le rapport expérimental d'intensité bismuth sur cuivre ( $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  pour les analyses par AES et  $\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}$  pour les analyses par XPS) au taux de recouvrement  $\tau_{Bi}$  en bismuth du substrat de cuivre à l'aide de formules introduisant les différents facteurs relatifs à l'utilisation de telles techniques (cf. annexe 1). Ensuite, les analyses par RBS peuvent être envisagées afin de confronter les résultats obtenus par ces trois techniques sur un même échantillon. Enfin, l'épaisseur de bismuth  $e_{Bi}$  initialement présent dans le joint de grains de cuivre (avant la rupture) est évaluée comme le double de  $\tau_{Bi}$  en supposant que le bismuth s'est réparti équitablement entre les deux surfaces créées lors de la rupture. L'épaisseur  $e_{Bi}$  est ainsi exprimée en monocouche de bismuth pur, mais peut être convertie en nanomètres en multipliant par  $d_{Bi} = 0,329$  nm qui représente l'épaisseur d'une monocouche de bismuth.

Au premier abord, le fait d'envisager un modèle supposant la présence d'une fraction de monocouche de bismuth seulement peut paraître un a priori fort, signe d'un expérimentateur qui ne souhaiterait pas constater la présence d'un film de bismuth liquide. Cependant, nous tenons à souligner que cette modélisation est le dernier maillon d'une chaîne de modélisations dont le premier maillon était justement basé sur la présence d'un film de bismuth liquide. Ce sont bien les résultats qui ont dicté notre choix de modèle, et non le contraire.

### III.B.2 Comparaison des résultats obtenus par AES, XPS et RBS

Les valeurs déterminées à l'aide des trois techniques d'analyse de surface (AES, XPS et RBS) sont présentées dans le tableau T.III.B.1. Elles s'accordent remarquablement bien et indiquent que le bismuth pénètre ce bicristal de cuivre pour conduire à environ 1,6 monocouches équivalentes de bismuth (soit environ 0,5 nm). Il nous paraît utile d'insister ici sur ce remarquable accord obtenu entre ces trois techniques mettant en jeu des faisceaux incidents complètement différents : des électrons pour AES, des photons pour XPS et des ions pour RBS (cf. § II.B.2, § II.B.3 et § II.B.4). De plus, les dépouillements des spectres obtenus sont également totalement indépendants les uns des autres (cf. annexe 1). C'est donc avec une

grande certitude que nous pouvons annoncer la présence de ces 1,6 monocouches équivalentes de bismuth pur dans ce joint de grains de cuivre après qu'il ait été exposé suffisamment longtemps au bismuth liquide à 500°C.

		AES	XPS	RBS
Bicristal de Cu (48h par la vapeur de Bi à 500°C)	$\tau_{Bi}$ (monocouche)	0,81 ± 0,06	0,81 ± 0,06	0,80 ± 0,05
	$e_{Bi} = 2 \times \tau_{Bi} \times d_{Bi}$ (nm)	0,53 ± 0,04	0,53 ± 0,04	0,53 ± 0,03
Bicristal de Cu (137h par la vapeur de Bi à 500°C)	$\tau_{Bi}$ (monocouche)	0,81 ± 0,12	/	0,80 ± 0,05
	$e_{Bi} = 2 \times \tau_{Bi} \times d_{Bi}$ (nm)	0,53 ± 0,08	/	0,53 ± 0,03

Tableau T.III.B.1 Comparaison des épaisseurs de bismuth mesurées par les trois techniques d'analyse de surface utilisées lors de la thèse : AES, XPS et RBS.

### III.B.3 Validation des hypothèses du modèle

Les deux hypothèses fortes du modèle présenté précédemment sont :

(i) l'homogénéité de l'épaisseur de bismuth présent qui est notamment nécessaire à l'analyse par XPS (qui concerne la totalité de la surface de rupture) mais également afin de s'affranchir des éventuels problèmes liés à l'utilisation de zones d'analyses différentes en AES ou RBS,

(ii) l'équirépartition du bismuth sur les deux surfaces créées lors de la rupture qui nous permet d'accéder à l'épaisseur intergranulaire initialement présente dans le joint de grains du cuivre avant la rupture à partir de la connaissance de la quantité de bismuth présent sur une des deux surfaces créées lors de la rupture.

Dans un premier temps, afin de s'assurer de l'homogénéité de l'épaisseur de bismuth présente sur cette surface de rupture, de nombreuses analyses par AES sur des zones d'emplacement et de taille différentes (figure III.B.1) ont été réalisées afin d'obtenir les rapports expérimentaux d'intensité bismuth sur cuivre  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  (tableau T.III.B.2). Il en ressort

la conclusion suivante : les rapports d'intensité  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  étant relativement proches quels que



soient l'emplacement et le type d'analyse effectuée, le bismuth est bien présent sous la forme d'une couche d'épaisseur constante sur un substrat de cuivre dont on peut évaluer l'épaisseur  $e_{Bi}$  en nanomètres à l'aide de la formule E.III.B.1 :

$$e_{Bi} = 2 \times \tau_{Bi} \times d_{Bi} = 2 \times \frac{\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}}{0,49 \times \frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} + 0,38} \times d_{Bi} \quad (E.III.B.1)$$

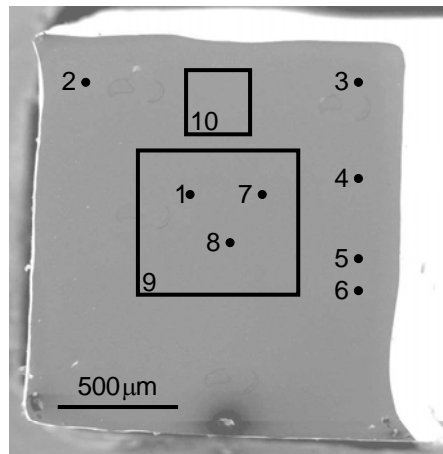


Figure III.B.1 Surface de rupture d'un bicristal ayant été au contact de la vapeur de bismuth à 500°C pendant 48 heures (les différents zones – ponctuelles ou carrées – mentionnées sur cette image correspondent aux différentes analyses AES effectuées sur cette surface de rupture et dont les résultats sont mentionnés dans le tableau T.III.B.2).

Analyse AES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$	0,52	0,48	0,46	0,48	0,52	0,51	0,53	0,51	0,55	0,54
$\tau_{Bi}$ (monocouche)	0,78	0,82	0,76	0,78	0,82	0,81	0,83	0,81	0,85	0,84
$e_{Bi} = 2 \times \tau_{Bi} \times d_{Bi}$ (nm)	0,51	0,54	0,50	0,54	0,51	0,53	0,55	0,53	0,56	0,55

Tableau T.III.B.2 Evolution du rapport expérimental  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  en fonction de l'analyse réalisée sur la surface de rupture présentée sur la figure III.B.1. Les taux de recouvrement  $\tau_{Bi}$  (exprimés en pourcentage de monocouche) et épaisseurs intergranulaires totales  $e_{Bi}$  (exprimées en nm) sont obtenues à l'aide de la procédure décrite au § II.B.2 et détaillée en annexe 1 qui conduit à l'équation E.III.B.1.

Dans un second temps, l'hypothèse d'équirépartition a été démontrée à l'aide des analyses RBS qui permettent d'analyser les deux surfaces correspondantes obtenues après rupture. La figure III.B.2 montre deux fenêtres de spectres RBS centrées sur le pic correspondant à l'élément bismuth. Les deux courbes expérimentales ont été obtenues sur deux surfaces de rupture correspondant à un même échantillon. La concordance des aires sous les pics nous autorise donc à valider l'hypothèse d'équirépartition du bismuth sur les deux surfaces intergranulaires lors de la rupture à température ambiante des échantillons de cuivre fragilisés par le bismuth liquide.

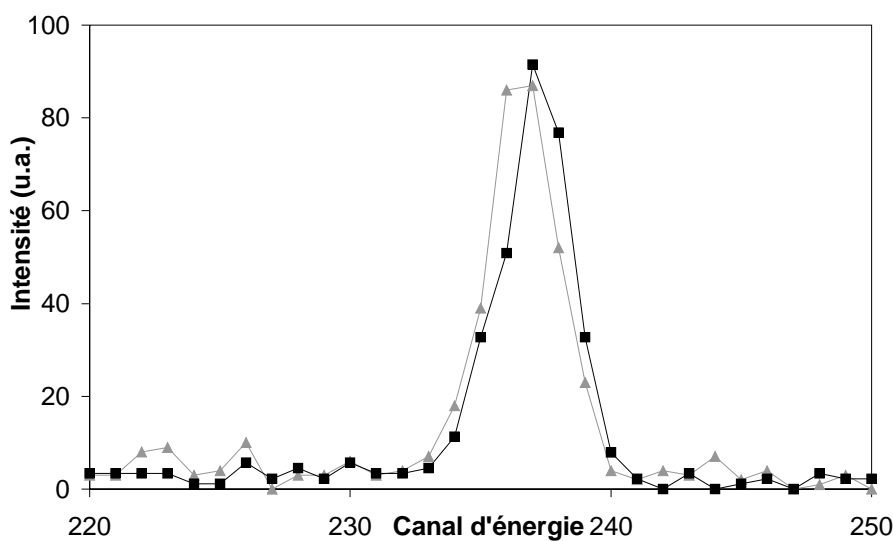


Figure III.B.2 *Pics de bismuth des spectres RBS obtenus sur deux surfaces de rupture intergranulaire correspondant à un même bicristal initial (ayant été maintenu pendant 48 heures à 500°C en présence de vapeur de bismuth).*

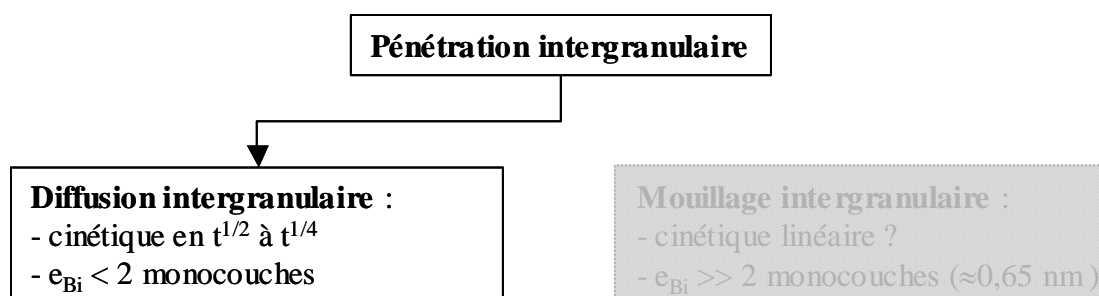
### III.B.4 Confrontation aux résultats de ségrégation intergranulaire

Les résultats obtenus par ségrégation intergranulaire du bismuth à partir d'alliages polycristallins Cu-Bi ont été présentés dans le paragraphe I.B.2 et concluent à la présence de bismuth en quantité comprise entre 1,5 et 2 monocouches à 500°C selon les auteurs [CHA-1999t, MEN-1989]. La valeur de 1,6 monocouches obtenue dans notre étude appartient donc à l'intervalle admis pour les études de ségrégation. La teneur en bismuth présent au joint de grains du bicristal de cuivre est donc vraisemblablement contrôlée par les mêmes phénomènes thermodynamiques qui régissent la ségrégation intergranulaire de ce joint de grains par les atomes de bismuth. En particulier, cette quantité de bismuth ne peut, en aucun cas, être associé à un phénomène de mouillage intergranulaire. En effet, même s'il est difficile

d'évaluer une épaisseur limite de bismuth à partir de laquelle la présence d'un film de bismuth liquide deviendrait indubitable (à partir de combien de couches atomiques un tel film peut-il être considéré comme liquide ?), ces 1,6 monocouches équivalentes demeurent nettement insuffisantes. Tous les résultats obtenus (relatifs à la cinétique et à l'épaisseur) indiquent donc que la diffusion intergranulaire du bismuth est le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre par le bismuth liquide à 500°C. Enfin, si le comportement du système cuivre / bismuth en ségrégation intergranulaire peut être décrit par l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim [CHA-1999t, MEN-1989], il faut s'attendre à ce que cette isotherme intervienne, elle aussi, dans l'établissement du régime permanent lors de la diffusion intergranulaire du bismuth dans le joint de grains du cuivre (dans le régime B).

### ***III.B Synthèse des résultats concernant l'épaisseur intergranulaire de bismuth mesurée après pénétration intergranulaire du cuivre à 500°C***

*La pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre par le bismuth liquide à 500°C conduit à la présence d'environ 1,6 monocouches de bismuth (soit environ 0,5 nm) au joint de grains du cuivre. Cette valeur a été obtenue à l'aide de trois techniques d'analyse de surface différentes : la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la spectrométrie de photoélectrons (XPS) et la spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford d'ions légers (RBS). Les résultats issus de ces trois techniques sur un même échantillon présentent un accord remarquable qui nous permet d'annoncer la valeur de 1,6 monocouches de bismuth avec beaucoup de confiance. Cette valeur est en accord avec les valeurs obtenues après des traitements de ségrégation intergranulaire d'alliages Cu – Bi. Cette valeur, associée à la cinétique observée précédemment (partie III.A), indique que la diffusion intergranulaire est, sans ambiguïté, le mécanisme responsable de la pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre par le bismuth liquide à 500°C.*



### **III.C PENETRATION INTERGRANULAIRE CONTROLEE PAR LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE ?**

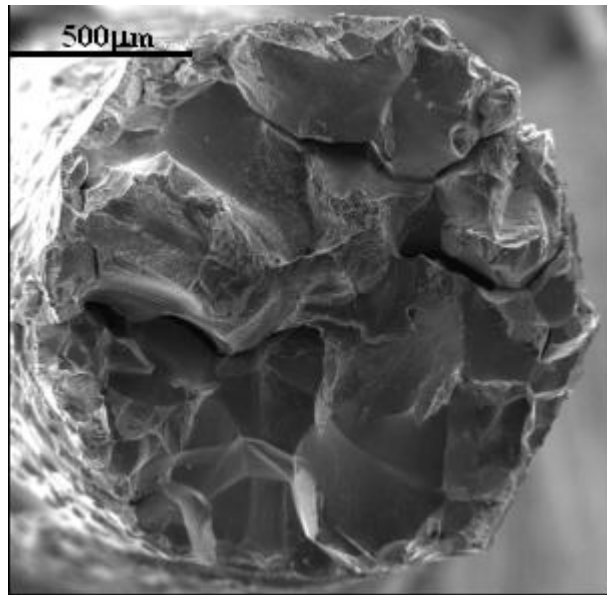
Les deux parties précédentes de ce chapitre nous ont permis de conclure sur le mécanisme impliqué dans la pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre utilisé dans cette étude par le bismuth liquide à 500°C : il s'agit indubitablement de la diffusion intergranulaire. Si ce résultat est, en lui-même, un résultat original, de nombreuses questions restent en suspens, concernant, en particulier la représentativité du comportement d'un tel bicristal par rapport au comportement d'échantillons polycristallins placés dans les mêmes conditions expérimentales.

Cette partie va ainsi nous permettre de justifier en quoi les résultats obtenus sur ce bicristal peuvent être appliqués aux polycristaux, et cela sur la base d'analyses de surface par spectroscopie d'électrons Auger (AES). D'autre part, cette partie nous permettra également de déterminer dans quelle mesure les résultats obtenus à 500°C peuvent être considérés comme valables à 600°C.

#### **III.C.1 Passage bicristal / polycristal à 500°C**

La cinétique de pénétration intergranulaire d'échantillons polycristallins de cuivre par le bismuth liquide à 500°C n'a pas fait l'objet de nos différentes recherches, essentiellement pour les raisons évoquées précédemment liées aux limites en terme de distance intergranulaire disponible pour une telle étude. Cependant, de nombreux essais ont été entrepris afin d'accéder aux épaisseurs de bismuth présent aux joints de grains du cuivre après pénétration intergranulaire à 500°C, trempe et rupture in-situ à la température ambiante sous ultra vide dans la chambre d'analyse du spectromètre Auger.

La figure III.C.1 présente, par exemple, la surface de rupture obtenue à température ambiante après avoir maintenu pendant 116 h l'éprouvette polycristalline de cuivre en contact direct avec l'alliage 95Bi-5Cu sursaturé en cuivre à 500° C. La rupture apparaît alors très majoritairement intergranulaire et autorise de nombreuses analyses par AES sur les surfaces créées lors de la rupture.



*Figure III.C.1* Surface de rupture d'un polycristal resté pendant 116h en contact direct avec l'alliage 95Bi-5Cu sursaturé en cuivre à 500°C et rompu par traction à la température ambiante sous ultra vide.

La quantification de l'épaisseur de bismuth présent sur le cuivre est toutefois plus incertaine lorsqu'il s'agit de polycristaux. En effet, l'orientation des surfaces analysées par rapport à la direction de l'analyseur doit être prise en compte (cf. annexe1). Si celle-ci est « parfaitement » connue (et optimisée pour avoir un meilleur comptage des électrons à analyser) dans le cas des surfaces de rupture bicristallines, l'analyse de surfaces de rupture polycristallines introduit une incertitude qui se retrouve dans l'évaluation de l'épaisseur intergranulaire de bismuth. On peut ainsi tracer deux courbes limites représentant  $\tau_{Bi}$  en fonction du rapport expérimental  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  (figure III.C.2).

Expérimentalement, le rapport  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  maximal obtenu sur des surfaces de rupture intergranulaire polycristallines vaut 0,70 (valeur annoncée sur la base de nombreux essais). Sur la figure III.C.2, on peut constater qu'il conduit à une estimation du taux de recouvrement  $\tau_{Bi}$  en bismuth entre 0,7 monocouche et 1 monocouche, soit une épaisseur intergranulaire  $e_{Bi}$  comprise entre 1,4 et 2 monocouches équivalentes de bismuth pur.

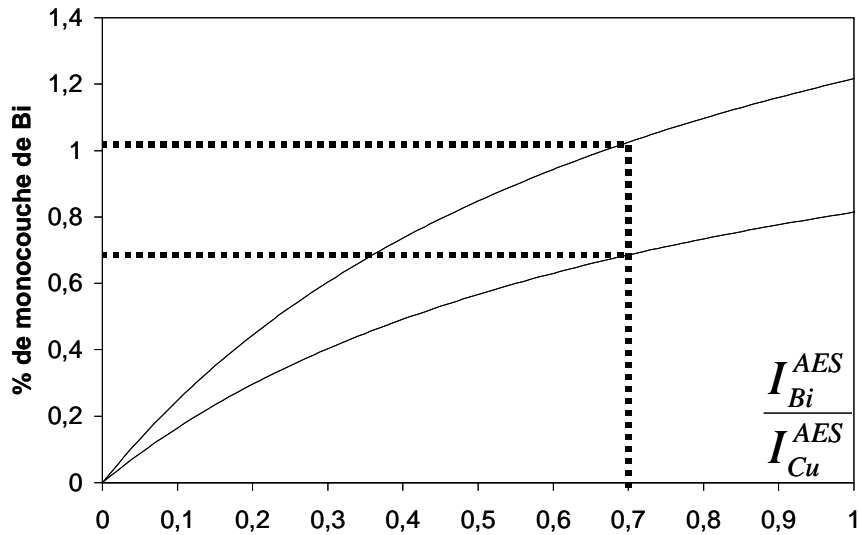


Figure III.C.2 Courbes représentant la fraction de monocouche de bismuth présente sur un substrat de cuivre en fonction du rapport expérimental d'intensités  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$ . Les deux courbes présentées correspondent aux deux valeurs extrêmes évaluées pour l'angle de collecte des électrons sur des surfaces de rupture d'échantillons polycristallins (cf. annexe 1).

Etant donné que la procédure utilisée est le contact direct avec l'alliage 95Bi-5Cu, cet essai nous permet de valider, une fois encore, l'équivalence entre les deux procédures CV et CD. En effet, on obtient donc, à 500°C, des épaisseurs intergranulaires  $e_{Bi}$  équivalentes lorsqu'on met un bicristal de cuivre en présence de la vapeur de bismuth et lorsqu'on met un polycristal de cuivre en contact direct avec un alliage Bi-Cu sursaturé en cuivre. Nous jugeons cette équivalence comme vraisemblablement celle qui est la plus à même de convaincre les sceptiques de la procédure de contact par l'intermédiaire de la vapeur. La quantité limitée de bismuth présent au joint de grains d'un bicristal de cuivre mis en contact avec la vapeur de bismuth ne peut donc pas être reliée à un apport limité dû à la procédure elle-même, mais est bien une réalité physique liée au comportement thermodynamique du système cuivre / bismuth.

De plus, les valeurs obtenues pour  $e_{Bi}$  sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues après des traitements de ségrégation intergranulaire à partir d'alliages Cu-Bi. Nous pouvons donc conclure que la quantité maximale de bismuth présent aux joints de grains du cuivre après pénétration intergranulaire à 500°C ne dépasse pas les deux monocouches que l'on peut obtenir également par un traitement de ségrégation intergranulaire, quel que soit le joint de grains considéré.

Ce résultat nous permet de rejeter les différentes limites avancées précédemment concernant la représentativité du joint de grains du bicristal utilisé au cours de notre étude (cf. § III.A.3). En effet, il s'avère que les analyses menées sur des polycristaux nous permettent de conclure à une absence de mouillage intergranulaire :  $e_{Bi} \leq 2$  monocouches. Ce résultat a deux conséquences immédiates :

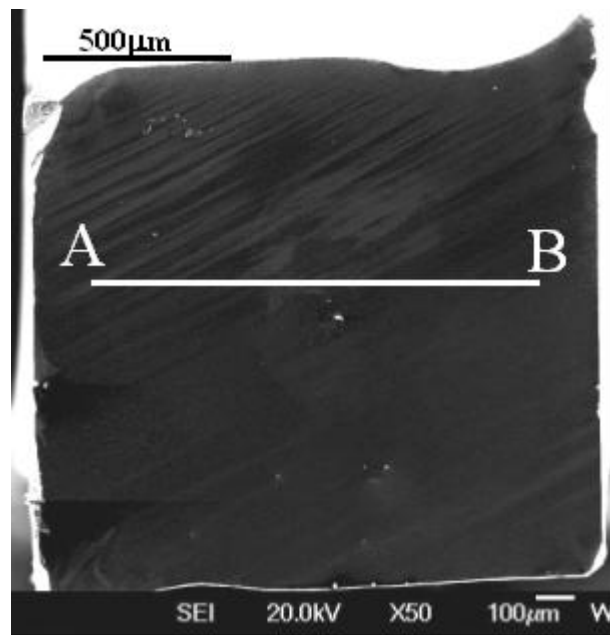
1. Les différences constatées entre nos résultats et ceux de Joseph concernant la cinétique de pénétration intergranulaire ne peuvent plus être interprétées en terme de non représentativité du bicristal utilisé lors de notre étude. La seule explication qui reste valable est donc celle qui s'appuie sur la différence des distances intergranulaires explorées lors de ces deux études : inférieures à 150  $\mu\text{m}$  dans le cas des polycristaux utilisés par Joseph à comparer aux 1500  $\mu\text{m}$  atteints au cours de notre étude à l'aide du bicristal. La cinétique linéaire de Joseph pourrait alors être considérée comme les premiers stades d'une cinétique parabolique de diffusion intergranulaire.

2. La pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide à 500°C est contrôlée par la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre. Ce qui n'était valable que pour le bicristal utilisé au cours de cette étude peut maintenant être considéré comme valable pour l'ensemble des joints de grains du cuivre. La température de 500°C se situe donc en-dessous de la température de transition de mouillage du système cuivre / bismuth.

### **III.C.2 Etude de la pénétration intergranulaire à 600°C**

Nous avons choisi de réaliser des essais complémentaires à 600°C afin de constater l'apparition éventuelle du mouillage intergranulaire à cette température. Une série limitée d'analyses par AES a ainsi été menée sur des échantillons bicristallins ayant été maintenus en contact avec la vapeur de bismuth à la température de 600°C. Les dimensions caractéristiques des échantillons bicristallins employés dans cette étude (surface intergranulaire :  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ ) ne nous ont pas permis d'obtenir la cinétique de pénétration intergranulaire comme cela a pu être fait à 500°C. En effet, lorsque la température augmente, le coefficient de diffusion intergranulaire augmente (d'un facteur 16 entre 500°C et 600°C [DIV-2004]) et la cinétique s'en trouve ainsi accélérée.

La figure III.C.3 présente la surface de rupture d'un échantillon bicristallin ayant été en contact avec la vapeur de bismuth à 600°C pendant 1,5 heures. Elle est totalement intergranulaire, laissant supposer une pénétration complète et une répartition homogène du bismuth sur la surface. Cependant, lorsque des analyses par AES sont effectuées suivant une ligne traversant l'échantillon d'un bord à l'autre, des différences apparaissent concernant les niveaux de teneur en bismuth présent sur la surface (figure III.C.4).



*Figure III.C.3* Surface de rupture d'un bicristal placé en contact avec la vapeur de bismuth pendant 1,5 h à 600°C et rompu par traction à la température ambiante sous ultra vide dans la chambre d'analyse du spectromètre AES.

La figure III.C.4 nous permet de constater qu'après un traitement de pénétration intergranulaire de 1,5 heures à 600°C, la pénétration des échantillons bicristallins possédant une surface intergranulaire de  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$  n'est pas homogène. Cette pénétration intergranulaire laisse apparaître une région centrale au sein de laquelle la teneur intergranulaire en bismuth est inférieure à celle constatée à proximité des bords. Toutefois, la teneur intergranulaire en bismuth reste suffisante pour provoquer la rupture intergranulaire du bicristal. Ce résultat nous indique donc que la présence de  $2 \times 0,3 = 0,6$  monocouche de bismuth au joint de grains du bicristal est suffisante pour provoquer la rupture intergranulaire du bicristal à la température ambiante.



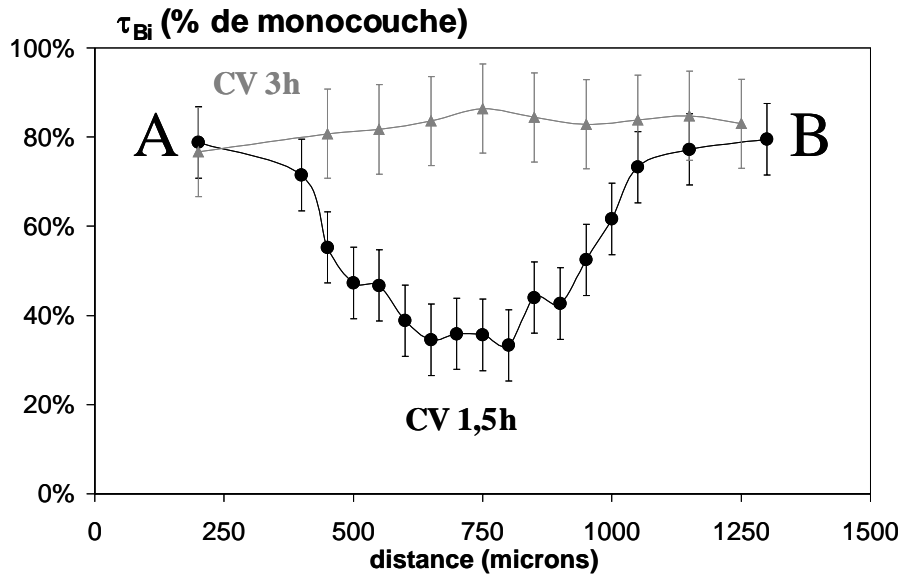
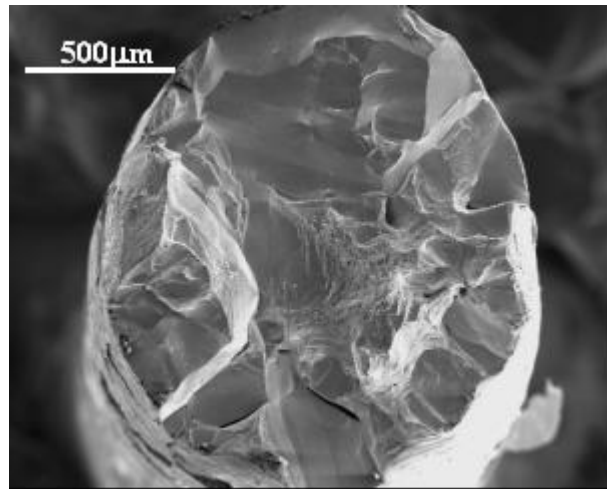


Figure III.C.4 Fraction de monocouche de bismuth (obtenue après quantification des analyses par AES) présente sur la surface de rupture de la figure III.C.3 : la série d'analyses ponctuelles a été réalisée suivant la ligne [A ; B] indiquée sur la figure III.C.3. A titre d'indication une traversée similaire à la ligne [A ; B] a également été réalisée sur la surface de rupture d'un bicristal de cuivre ayant été en contact avec la vapeur de bismuth pendant 3 heures à 600°C (représentée en gris sur la figure).

D'autre part, la figure III.C.4 nous indique également qu'une durée de maintien en présence de la vapeur de bismuth 3h à 600°C conduit à la pénétration complète et uniforme du bicristal. La quantité de bismuth présent au joint de grains du bicristal est alors du même ordre de grandeur que celle obtenue après pénétration totale à 500°C : environ 1,6 monocouches. Ce résultat a été confirmé par les résultats obtenus après 70 heures de maintien en présence de la vapeur de bismuth (non représenté sur la figure pour ne pas la surcharger). Ceci tend à indiquer que la température de 600°C n'est pas encore suffisamment élevée pour obtenir le mouillage intergranulaire du bicristal de cuivre. La pénétration intergranulaire du bismuth est toujours contrôlée par la diffusion intergranulaire du bismuth.

L'absence de mouillage intergranulaire du cuivre par le bismuth à cette température a été confirmée par les analyses effectuées par AES sur des éprouvettes polycristallines soumises à la vapeur de bismuth pendant 6 jours à 600°C. La rupture réalisée à la température ambiante sous ultra vide est, là encore, très majoritairement intergranulaire et autorise les analyses par AES (figure III.C.5). Une fois encore, les différentes analyses conduites sur de telles surfaces de rupture conduisent à la valeur maximale de 0,54 pour le rapport

expérimental  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$ . A l'aide de la courbe présentée sur la figure III.C 2, nous pouvons ainsi en conclure que la fraction de monocouche de bismuth présent sur les plages intergranulaires des surfaces de rupture ne dépasse pas 0,9 monocouche, soit une épaisseur de bismuth initialement présent aux joints de grains d'environ  $2 \times 0,9 = 1,8$  monocouches.



*Figure III.C.5* Surface de rupture d'un polycristal placé en contact avec la vapeur de bismuth pendant 6 jours à 600°C et rompu par traction à la température ambiante sous ultra vide dans la chambre d'analyse du spectromètre AES.

A la lumière des différents essais entrepris, nous n'avons donc pas pu constater de mouillage intergranulaire des différents échantillons de cuivre exposés à la pénétration intergranulaire du bismuth liquide à 600°C. Cela suggère donc que la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth est toujours le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide à 600°C. La température de transition de mouillage du système cuivre / bismuth se trouve donc au dessus de 600°C.

### ***III.C Synthèse des résultats sur les polycristaux***

*A l'aide d'analyses de surface par AES, nous avons montré qu'à 500°C, la pénétration intergranulaire du cuivre polycristallin par le bismuth liquide conduisait au maximum à la présence d'environ 2 monocouches de bismuth (soit environ 0,7 nm) aux joints de grains du cuivre. Cette valeur nous permet de généraliser les résultats obtenus à cette température pour le bicristal de cuivre étudié dans les parties III.A et III.B : à 500°C, la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide est contrôlée par la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre.*

*D'autre part, les différentes analyses de surface par AES réalisées sur des échantillons (bicristallins et polycristallins) à 600°C indiquent l'absence de mouillage intergranulaire à cette température. Cela nous permet également de conclure que le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth demeure la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre à 600°C.*

## CHAPITRE III : CONCLUSIONS

Les résultats présentés dans ce chapitre nous permettent d'affirmer que la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre est le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide jusqu'à 600°C (au moins). Cela implique que la température de transition de mouillage du système cuivre / bismuth est supérieure à 600°C. C'est un résultat qui s'oppose aux idées reçues que nous pouvions avoir en début de thèse. En effet, le système cuivre / bismuth était alors considéré comme un système qui était le siège du mouillage intergranulaire dès la fusion du bismuth (aux alentours de 271°C), notamment sur la base des différents résultats issus de la thèse de Joseph [JOS-1998u]. Cependant, nous avons montré que l'utilisation de procédures originales appliquées à un bicristal de cuivre nous avait permis de conclure clairement que la diffusion intergranulaire était bien le mécanisme recherché.

La diffusion intergranulaire étant le mécanisme responsable de la pénétration intergranulaire, nous pouvons en déduire les deux champs d'investigations suivants qui seront explorés dans les deux chapitres suivants :

(i) les profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus après pénétration intergranulaire incomplète peuvent être décrits à l'aide du formalisme diffusionnel appliqué au système cuivre / bismuth (chapitre IV),

(ii) la modélisation des effets d'une contrainte appliquée sur la pénétration intergranulaire fragilisante passe par l'étude des interactions entre les phénomènes de gravage intergranulaire et de diffusion intergranulaire (fragilisante), et l'application d'une contrainte extérieure (chapitre V).

## **CHAPITRE IV :**

### **PROFILS DE CONCENTRATION INTERGRANULAIRE EN BISMUTH OBTENUS A 500°C**

Le chapitre III précédent nous a permis de conclure que la diffusion intergranulaire est le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre à 500°C. Il doit donc être possible de décrire, à l'aide des équations de la diffusion, les profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus sur les surfaces de rupture des bicristaux de cuivre ayant subi une pénétration incomplète. C'est le but de cette partie qui a, par ailleurs, fait l'objet d'une publication suite à la conférence DIMAT 2004 : « Diffusion in MATerials » ayant eu lieu à Cracovie du 18 au 23 juillet 2004, publication que le lecteur pourra retrouver en annexe 2 [LAP-2005d].

Ce chapitre peut être considéré comme relativement annexe à notre réflexion qui concerne l'identification des mécanismes régissant la pénétration intergranulaire et la fragilisation par les métaux liquides. Cependant, l'originalité des résultats obtenus nous a conduit à mener plus en avant nos investigations sur la description de ces profils de concentration intergranulaire. De plus, certaines des conclusions issues de ce chapitre supportent des raisonnements qui seront présentés dans le chapitre V.

Avant de présenter les profils obtenus expérimentalement, un rappel est fait sur les profils « classiques » obtenus après diffusion intergranulaire et auxquels on pourrait donc s'attendre. Deux modélisations originales susceptibles de décrire correctement les résultats obtenus expérimentalement sont ensuite présentées. Il faut noter ici que tout ce qui suit ne tient aucunement compte du phénomène de gravage intergranulaire. Le point « zéro » des profils de concentration intergranulaire correspond donc à la concentration intergranulaire obtenue en pointe du sillon formé par gravage intergranulaire (cf. § V.A.1 pour une discussion de l'importance relative de la taille de ces sillons par rapport aux profondeurs pénétrées).

## IV.A PROFILS THEORIQUES DE DIFFUSION INTERGRANULAIRE

Ce paragraphe décrit, de façon synthétique, les différents profils de concentration intergranulaire auxquels nous pouvons nous attendre dans le cas de l'hétérodiffusion intergranulaire. Une distinction doit notamment être faite selon le régime cinétique considéré. En effet, d'après la classification de Harrison déjà évoquée auparavant [HAR-1961], trois régimes peuvent être distingués selon la température :

- à basses températures (régime C) : la diffusion volumique peut être totalement négligée par rapport à la diffusion intergranulaire,
- à hautes températures (régime A) : la diffusion volumique et la diffusion intergranulaire jouent des rôles sensiblement équivalents,
- à des températures intermédiaires (régime B) : la diffusion intergranulaire est prépondérante par rapport à la diffusion volumique, mais cette dernière est suffisamment importante pour ne plus être négligée.

A 500°C, le système cuivre / bismuth se trouve dans un domaine de température compris entre le régime C et le régime B [DIV-2004]. Nous avons donc choisi de présenter les caractéristiques générales de ces deux régimes, en terme de cinétique et de profils de concentration intergranulaire obtenus. Les différentes notations utilisées dans ce qui suit sont exposées dans la figure IV.A.1.

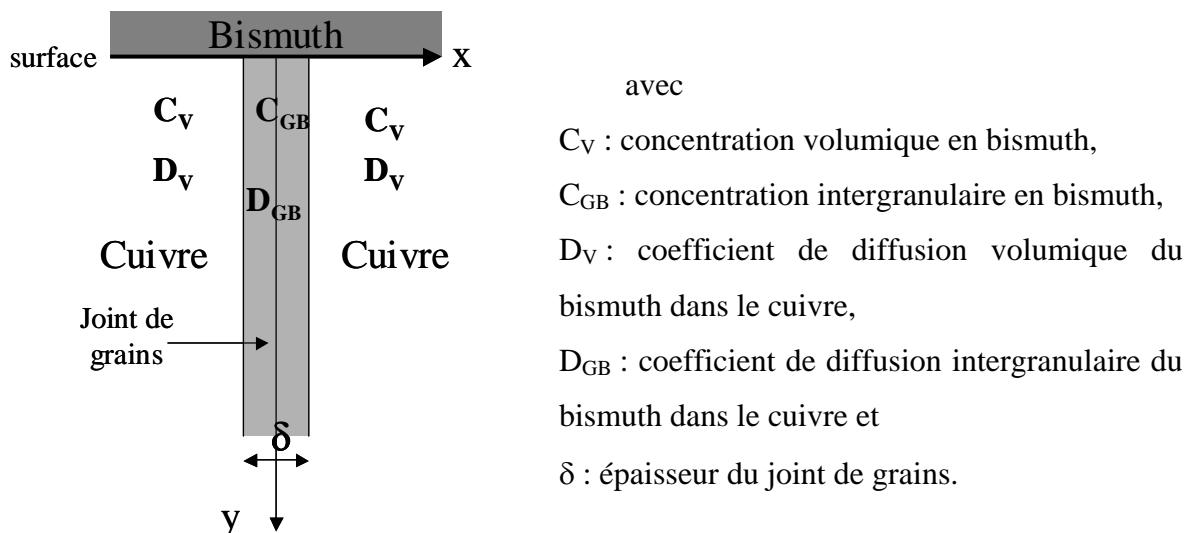


Figure IV.A.1 Description de la situation expérimentale correspondant au contact entre le bismuth liquide et le cuivre à l'émergence d'un joint de grains.

### IV.A.1 Profils obtenus en régime C

Ce régime est donc relatif aux températures pour lesquelles la diffusion volumique peut être négligée par rapport à la diffusion intergranulaire. Dans ce cas simple et moyennant certaines hypothèses simplificatrices [KAU-1995], la situation présentée sur la figure IV.A.1 peut être décrite à l'aide de la seule équation E.IV.A.1 (équation de Fick) :

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \times \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} \quad (\text{E.IV.A.1})$$

La solution de cette équation peut alors être écrite sous la forme suivante :

$$C_{GB} = C_{GB}^0 \times \operatorname{erfc} \left[ \frac{y}{2\sqrt{D_{GB}t}} \right] \quad (\text{E.IV.A.2})$$

La fonction erfc introduite dans l'équation IV.A.2 est définie par :

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \int_z^{+\infty} \exp(-u^2) du \quad (\text{E.IV.A.3})$$

Les cinétiques d'avancée des surfaces d'isoconcentration obtenues à partir de l'équation E.IV.A.2. correspondent alors à la condition suivante (avec k constante):

$$\left[ \frac{y}{2 \times \sqrt{D_{GB} \times t}} \right] = k \quad (\text{E.IV.A.4})$$

Cela implique donc que les cinétiques d'avancée des surfaces d'isoconcentration sont paraboliques. D'autre part, les profils de concentration intergranulaire peuvent également être tracés à partir de l'équation E.IV.A.2 en prenant pour  $D_{GB}$  la valeur obtenue par Divinski [DIV-2004] et pour différentes durées. La figure IV.A.2 présente, par exemple, les profils de concentration intergranulaire en bismuth que l'on obtiendrait à 500°C, dans l'hypothèse d'un régime C, pour la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre ( $D_{GB} \approx 6,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$ )

après différents temps de maintien du cuivre en contact avec une source de bismuth. Les temps de maintien utilisés pour illustrer l'évolution des profils ont été choisis en fonction des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Ces profils présentent une décroissance régulière à partir de la valeur maximale  $C_{GB}^0$  correspondant à la valeur d'équilibre de la concentration intergranulaire en bismuth dans le cuivre.

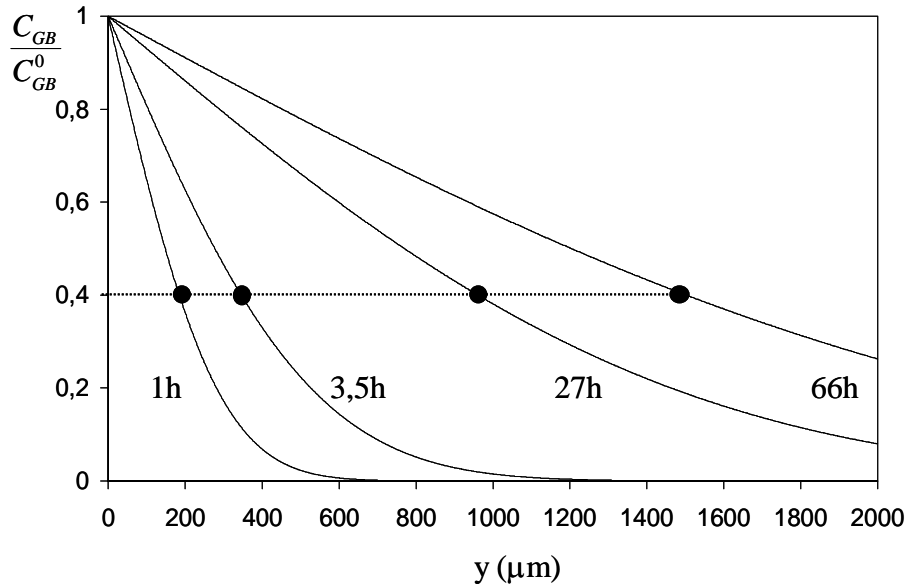


Figure IV.A.2 Profils de concentration intergranulaire en bismuth que l'on obtiendrait à 500°C dans un régime C de diffusion intergranulaire avec  $D_{GB} \approx 6,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{ s}$  et après des durées respectives de 1h, 3,5h, 27h et 66 h.

On peut également vérifier sur ces profils que la cinétique d'avancée d'une zone d'isoconcentration est bien parabolique. Si l'on représente, en effet, la distance nécessaire à l'obtention de la valeur (arbitraire) de  $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$  en fonction du temps, on obtient la parabole tracée sur la figure IV.A.3. Le régime C de diffusion intergranulaire est donc caractérisé par des profils de concentration décrits à l'aide de la fonction erfc et une cinétique parabolique d'avancée des zones d'isoconcentration.



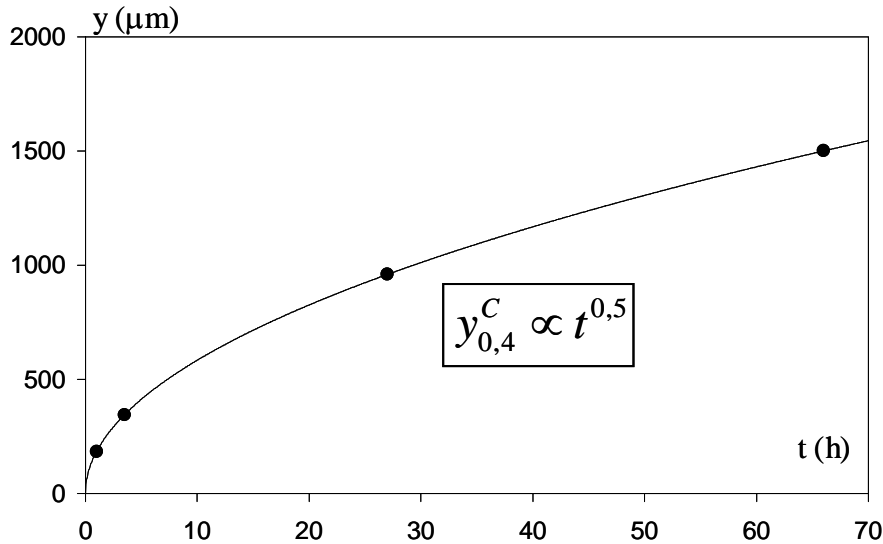


Figure IV.A.3 Cinétique d'avancée de la surface d'isoconcentration intergranulaire en bismuth ( $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$ ) que l'on obtiendrait dans un régime C de diffusion intergranulaire avec  $D_{GB} \approx 6,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$  et après des durées respectives de 1h, 3,5h, 27h et 66 h.

#### IV.A.2 Profils obtenus en régime B

Les profils de concentration intergranulaire obtenus dans un régime B de diffusion intergranulaire dépendent de l'isotherme de ségrégation utilisée pour décrire le système considéré. En effet, les concentrations (intergranulaire et volumique) sont obtenues par la résolution du système suivant [KAU-1995] :

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \times \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2 \cdot D_V}{\delta} \times \left( \frac{\partial C_V}{\partial x} \right)_{x=\delta/2} = 0 \quad (\text{E.IV.A.5})$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \times \left( \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right)$$

$$C_{GB} = f(C_V)$$

L'annulation du terme  $\frac{\partial C_{GB}}{\partial t}$  correspond à l'hypothèse de quasi-stationnarité de la concentration intergranulaire. Cette hypothèse est classiquement utilisée dans les exploitations des profils de diffusion intergranulaire obtenus à partir de la technique des radiotraceurs. Elle permet notamment d'obtenir des solutions exactes pour la résolution mathématique de ce

système et évite ainsi une résolution numérique du système. La fonction  $f$  reliant la concentration intergranulaire à la concentration volumique est donnée par l'isotherme de ségrégation. Celle-ci peut être :

- l'isotherme de Henry, valable pour les solutions diluées :

$$C_{GB} = s \times C_V,$$

avec  $s$ : facteur de ségrégation correspondant à l'enrichissement intergranulaire (obéissant à une loi d'Arrhenius : cf. §I.B)

- l'isotherme de McLean, tenant compte de la non-linéarité du phénomène de ségrégation, valable pour la plupart des systèmes présentant un important enrichissement intergranulaire :

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} = s \times \frac{C_V}{1 - C_V},$$

- l'isotherme de Fowler-Guggenheim, qui se distingue de l'isotherme de McLean par la prise en compte des interactions possibles entre atomes ségrégés aux joints de grains :

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

Nous avons vu auparavant (paragraphe I.C.2) que le comportement en ségrégation du système cuivre / bismuth pouvait être correctement décrit par l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim [ALB-1999, CHA-1999t, MEN-1989]. Il semble donc pertinent d'utiliser cette isotherme afin de décrire la situation physique rencontrée. Il nous faudrait donc résoudre le système :

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \times \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2 \cdot D_V}{\delta} \times \left(\frac{\partial C_V}{\partial x}\right)_{x=\delta/2} = 0 \quad (\text{E.IV.A.6})$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \times \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2}\right)$$

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

Une telle résolution a fait l'objet d'études dans le passé [BOK-1992, MIS-1997] mais il doit être précisé que ces études concernent l'exploitation des résultats issus de la technique des radiotraceurs. Ainsi, l'expression de la concentration intergranulaire n'est pas le but de telles études qui cherchent à relier l'intensité totale collectée : diffusion volumique + diffusion intergranulaire aux différents paramètres inconnus du système : facteur de ségrégation intergranulaire  $s$  et coefficients de diffusion volumique  $D_V$  et intergranulaire  $D_{GB}$ . A notre connaissance, il n'existe donc pas dans la littérature de résolution disponible d'un tel système et applicable à notre problème.

Nous pouvons toutefois obtenir une première idée de l'allure des profils de concentration intergranulaire du bismuth dans le cuivre dans un régime de type B à l'aide de la résolution du système plus simple (E.IV.A.7) qui fait appel à l'isotherme de ségrégation de McLean :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{GB}}{\partial t} &= D_{GB} \times \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2.D_V}{\delta} \times \left( \frac{\partial C_V}{\partial x} \right)_{x=\delta/2} = 0 & \text{(E.IV.A.7)} \\ \frac{\partial C_V}{\partial t} &= D_V \times \left( \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right) \\ \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} &= s \times \frac{C_V}{1 - C_V} \end{aligned}$$

La concentration intergranulaire  $C_{GB}$  peut alors être reliée à la distance à l'origine  $y$  et à la durée de l'essai  $t$  par l'équation E.IV.A.8 [MIS-1997].

$$\frac{y}{\sqrt{s \times \delta \times D_{GB}}} \times \left[ \frac{4 \times D_V}{\pi \times t} \right]^{1/4} = \int_{\frac{s-1}{s} \times \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}^{\frac{s-1}{s}} \frac{dc}{\sqrt{[-2 \times \ln(1-c) - 2 \times c]}} \quad \text{(E.IV.A.8)}$$

La figure IV.A.4 montre les profils de concentration intergranulaire obtenus à partir de l'équation E.IV.A.8 avec les valeurs des différents paramètres ( $s$ ,  $D_V$  et  $D_{GB}$ ) calculées à 500°C selon les données de Divinski [DIV-2004]. Ces profils ont la particularité de comporter une zone proche de la surface pour laquelle la concentration intergranulaire en bismuth ne varie quasiment pas : elle correspond à la saturation du joint de grains. Ensuite la concentration intergranulaire en bismuth décroît beaucoup plus rapidement de façon régulière.

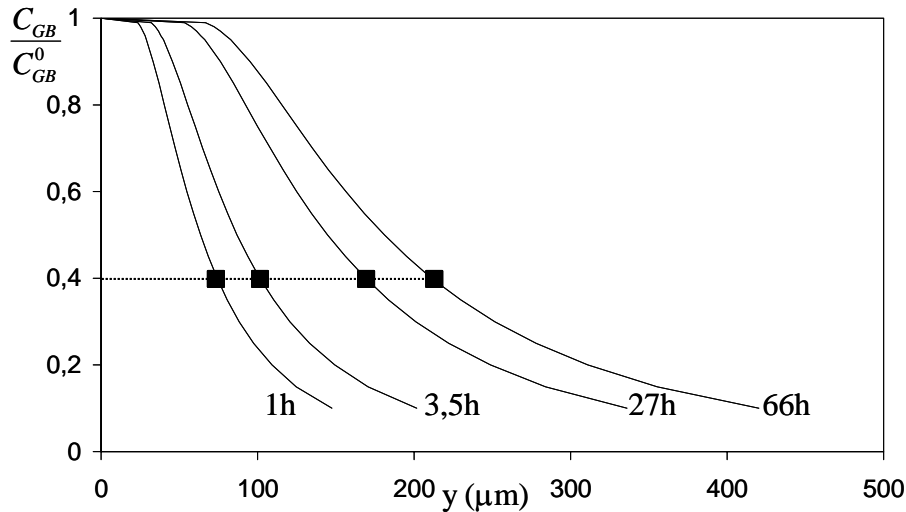


Figure IV.A.4 Profils de concentration intergranulaire en bismuth que l'on obtiendrait dans un régime B de diffusion intergranulaire avec l'isotherme de ségrégation de McLean et les valeurs suivantes (obtenues d'après [DIV-2004] :  $D_{GB} = 6,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$ ,  $D_V = 7,1 \times 10^{-17} \text{ m}^2 / \text{s}$ ,  $s = 219$ ,  $\delta = 5.10^{-10} \text{ m}$  et après des durées respectives de 1h, 3,5h, 27h et 66 h.

La cinétique d'avancée de la surface d'isoconcentration  $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$  est présentée sur la figure IV.A.5. Cette cinétique n'est plus une parabole (obtenue dans un régime C) mais présente une évolution en  $t^{1/4}$ .

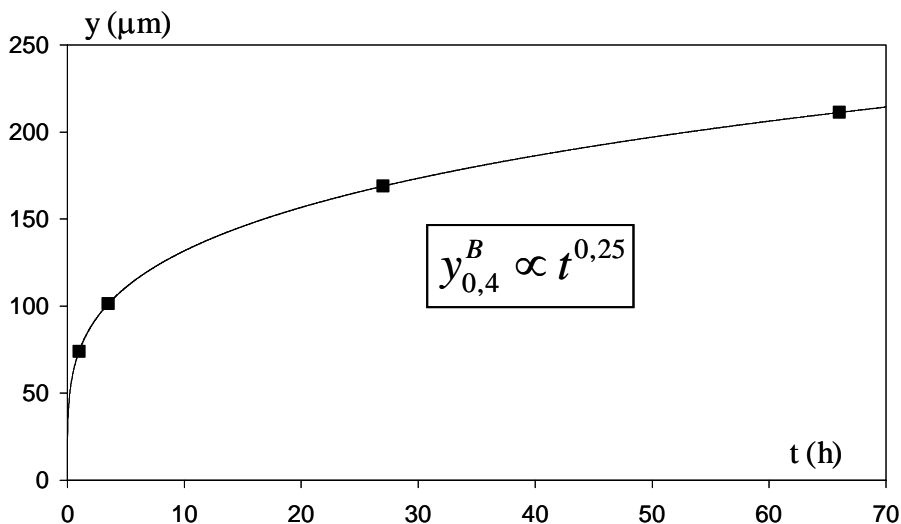


Figure IV.A.5 Cinétique d'avancée de la surface d'isoconcentration intergranulaire en bismuth ( $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$ ) que l'on obtiendrait dans un régime B de diffusion intergranulaire avec les conditions expérimentales décrites sur la figure IV.A.4.

Le régime B de diffusion intergranulaire pour un système dont le comportement en ségrégation peut être décrit à l'aide de l'isotherme de McLean est donc caractérisé par des profils de concentration présentant une zone saturée à proximité de l'interface et une cinétique d'avancée des zones d'isoconcentration en  $t^{1/4}$ .

### IV.A.3 Récapitulatif

Si l'on compare, pour un temps donné (27 heures), les profils de concentration intergranulaire (figure IV.A.6a) et les cinétiques d'avancée de la surface d'isoconcentration intergranulaire en bismuth  $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$  (figure IV.A.6b), on s'aperçoit que la prise en compte de la diffusion volumique ralentit bien la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth. D'autre part, les profils de concentration obtenus en régime B avec l'isotherme de ségrégation de McLean présentent une zone de saturation à proximité de la surface dans laquelle la concentration intergranulaire en bismuth est quasiment constante (figure IV.A.6a)

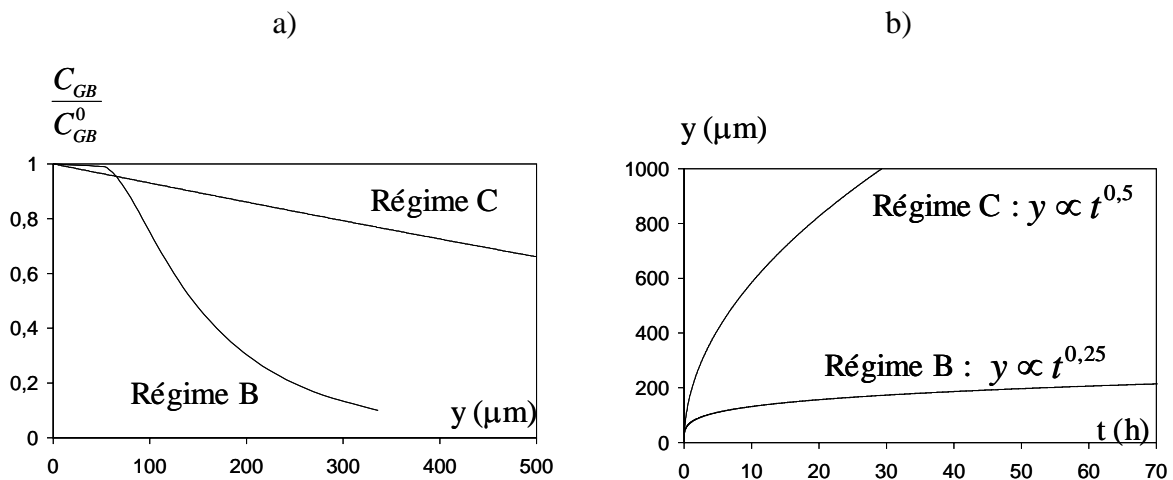


Figure IV.A.6 Comparaison des résultats calculés en régime B et en régime C d'après les données de Divinski [DIV-2004] et pour une durée de 27h à 500°C :

- a) profils théoriques de concentration intergranulaire en bismuth
  - b) cinétique d'avancée de la surface d'isoconcentration
- $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$ .

## IV.B PROFILS EXPERIMENTAUX

Les profils expérimentaux ont été obtenus par AES et RBS. Ces deux techniques disposent, en effet, d'une résolution latérale suffisante pour obtenir de tels profils de concentration. La figure IV.B.1 présente les résultats obtenus pour des durées de contact entre un bicristal de cuivre et le bismuth liquide de 1h, 3,5h, 27h et 66h à la température de 500°C. Le contact entre le bicristal de cuivre et le bismuth liquide a été assuré à l'aide d'une des deux procédures décrites au paragraphe II.A : contact direct entre le bicristal et le bismuth liquide sursaturé en cuivre (CD) ou contact avec la vapeur de bismuth (CV). La valeur 1 lue sur l'échelle des ordonnées de la figure IV.A.6 correspond à une concentration intergranulaire en bismuth  $C_{GB}$  égale à la concentration intergranulaire à l'équilibre  $C_{GB}^0$  calculée auparavant : 1,6 monocouches environ.

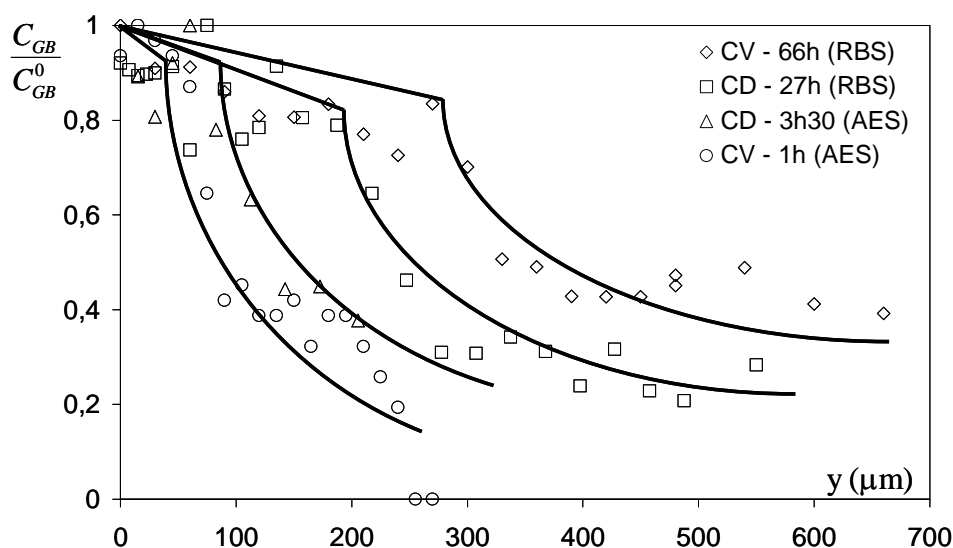


Figure IV.B.1 Profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus par AES et RBS après des durées respectives de 1h, 3,5h, 27h et 66h de contact entre un bicristal de cuivre et le bismuth liquide à 500°C (CV : contact vapeur et CD : contact direct). Les courbes tracées en trait plein représentent la tendance générale suivie par les points expérimentaux.

On peut noter, au passage, que l'équivalence entre les deux procédures de mise en contact est encore une fois illustrée par ce résultat (cf. § II.A.5), au même titre, d'ailleurs, que l'accord entre les quantifications de l'épaisseur de bismuth obtenue par AES et RBS (cf. annexe 1). Les profils correspondant aux durées les plus longues ont été obtenus par RBS car le dispositif de rupture in-situ disponible pour les analyses par AES n'est utilisable que pour des géométries limitées (cf. § II.A.4).

Ces profils semblent se découper en au moins deux parties distinctes :

- une première partie, que l'on appellera « palier » à partir de maintenant, à proximité de l'interface cuivre / bismuth liquide dans laquelle la concentration intergranulaire en bismuth  $C_{GB}$  décroît faiblement,
- une seconde partie où  $C_{GB}$  décroît de façon plus marquée.

La cinétique d'avancée de la transition entre ces deux parties (i.e. la cinétique d'évolution de la longueur du palier) est présentée sur la figure IV.B.2. De la même façon que nous avons souligné dans le paragraphe III.A la difficulté rencontrée pour obtenir une interpolation convaincante de la cinétique d'avancée de la zone fragile, nous nous sommes heurtés à cette même difficulté d'interpolation de la cinétique d'avancée du palier. La meilleure interpolation (présentée sur la figure IV.B.2) a été obtenue à l'aide d'une fonction du type :  $y_{palier} = k \times t^{0,45}$ . L'évaluation de cette longueur présente de nombreuses difficultés, puisqu'il ne s'agit pas d'une transition entre deux zones qui est visible sur les surfaces de rupture mais d'un changement de pente constaté sur les profils de concentration. Toujours est-il que l'on peut raisonnablement annoncer un exposant comparable à celui obtenu pour la cinétique d'avancée de la zone fragile étudiée au § III.A et donc proche de 0,5.

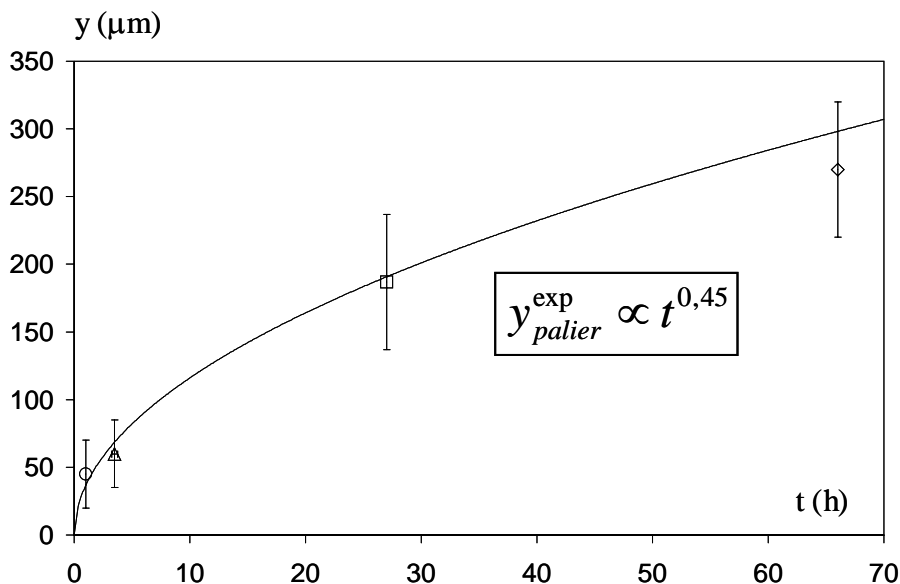


Figure IV.B.2 Cinétique d'avancée de zone de transition entre les deux parties constatées sur la figure IV.B.1.

Ces résultats sont finalement en bon accord avec les prédictions issues des données de Divinski [DIV-2004] qui nous indiquent que la température de 500°C ne correspond ni au régime C, ni au régime B. En effet, même si l'exposant est très proche de la valeur de 1/2 que l'on obtient dans un régime C, les profils de concentration présentent une allure que la seule application des équations classiques du régime C ne peut prévoir, mais qui ressemble par contre à celle que l'on pourrait obtenir dans un régime B avec l'isotherme de ségrégation de McLean (cf. figure IV.A.4). Toutefois, nous ne pouvons pas non plus considérer que le système évolue dans un régime de type B car la cinétique d'avancée des surfaces d'isoconcentration n'évolue pas en  $t^{1/4}$ .

Ces résultats présentent donc l'originalité de nous confronter à la transition entre deux domaines de température pour lesquels les comportements sont établis. Dans son analyse de la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre par la technique des radiotraceurs, Divinski considère que le régime C se situe en dessous de 386°C quand le régime B commence à partir de 570°C [DIV-2004]. Il existe donc bien un intervalle de température au sein duquel la cinétique évolue, vraisemblablement de façon continue (passage d'une fonction du type  $t^{1/2}$  à une fonction du type  $t^{1/4}$ ), en même temps que les profils de concentration évoluent également (passage d'une décroissance régulière du type erfc à une évolution plus complexe). La figure IV.B.3 présente une comparaison des profils théoriques calculés pour une durée de 27 heures à 500°C, dans les cas des régimes B et C de diffusion intergranulaire, avec le profil obtenu expérimentalement suite à une pénétration intergranulaire de 27h à 500°C. L'allure générale du profil expérimental est comparable avec celui calculé en régime B : palier à proximité de la surface suivi d'une décroissance de la concentration intergranulaire. Il est donc possible que la prise en compte du caractère non-linéaire de la ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre (à travers l'utilisation de l'isotherme de McLean) nous permette de rendre compte de la présence du palier sur les profils de concentration intergranulaire.

Cependant, on constate également sur la figure IV.B.3 que les profondeurs obtenues expérimentalement sont supérieures à celles obtenues dans le cas du régime B de diffusion intergranulaire (avec prise en compte de l'isotherme de ségrégation de McLean). D'autre part, le début du profil obtenu expérimentalement (palier) se rapproche fortement du profil de concentration obtenu dans le cas du régime C.



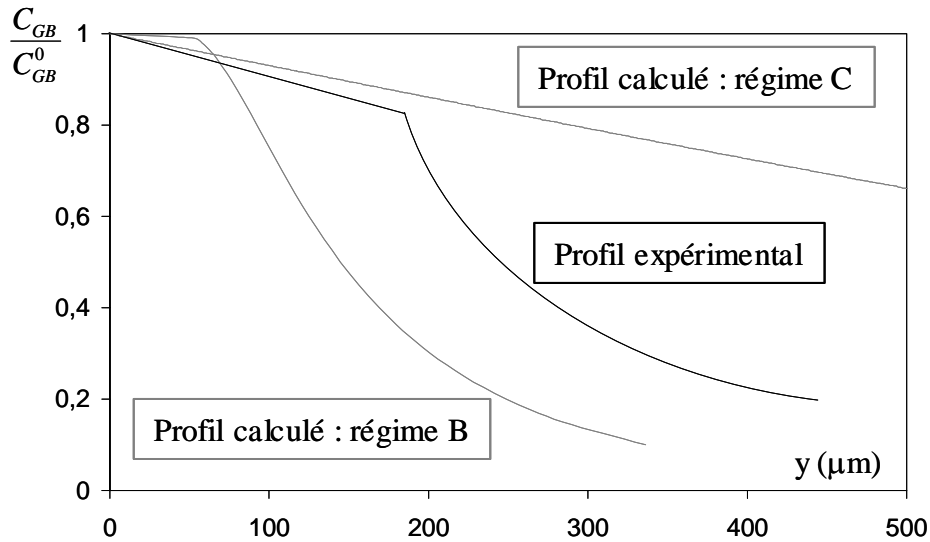


Figure IV.B.3 Comparaison du profil expérimental de concentration intergranulaire en bismuth obtenu suite à une pénétration intergranulaire de 27 heures à 500°C avec les profils théoriques en régime B et en régime C de diffusion intergranulaire calculés à partir des données de Divinski à 500°C [DIV-2004].

De manière analogue, la figure IV.B.4 présente les cinétiques d'avancée de la surface d'isoconcentration  $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$  obtenues dans les trois cas mentionnés ci-auparavant.

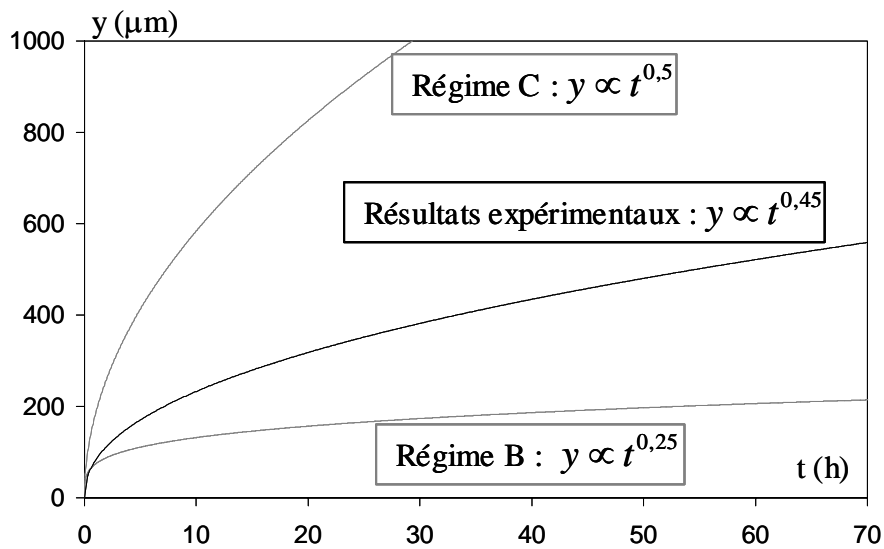


Figure IV.B.4 Cinétique d'avancée de la surface d'isoconcentration intergranulaire en bismuth ( $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$ ) dans les trois cas étudiés : régimes B et C de diffusion intergranulaire et résultats expérimentaux (système cuivre / bismuth à 500°C).

Encore une fois, cette figure illustre bien le caractère intermédiaire des résultats expérimentaux ( $y \propto t^{0,45}$ ) par rapport aux cinétiques de diffusion intergranulaire obtenues dans un régime B de diffusion intergranulaire ( $y \propto t^{0,25}$ ) et dans un régime C de diffusion intergranulaire ( $y \propto t^{0,5}$ ). Aucun traitement mathématique d'une telle situation n'étant disponible, à notre connaissance, dans la littérature, nous avons essayé, avec nos moyens limités en terme d'expertise sur les phénomènes de diffusion, d'obtenir une modélisation pouvant rendre compte de nos résultats expérimentaux.

## IV.C MODELISATIONS

Nous avons tenté de modéliser la situation physique pouvant être à l'origine des profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus expérimentalement et présentés dans la partie IV.B. Une première modélisation de ces profils est ainsi proposée dans le paragraphe IV.C.1 sur la base des interactions entre la diffusion intergranulaire et la ségrégation intergranulaire. Si cette modélisation nous semble la plus appropriée pour décrire les phénomènes mis en jeu lors de la pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre, nous proposons également une seconde modélisation dans le paragraphe IV.C.2, conduisant à une résolution numérique plus simple avant d'ouvrir une porte vers une troisième possibilité dans le paragraphe IV.C.3.

### IV.C.1 Modélisation basée sur l'utilisation de l'isotherme de Fowler-Guggenheim

Nous pensons que cette situation intermédiaire (entre un régime C et un régime B de diffusion intergranulaire) rencontrée sur nos résultats expérimentaux peut être interprétée en tenant compte des interactions possibles entre les atomes de bismuth aux joints de grains du cuivre. En effet, comme nous l'avons déjà indiqué auparavant (cf. paragraphe I.C.2), le comportement en ségrégation du système cuivre / bismuth peut être décrit à l'aide de l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim qui prend justement en compte les attractions entre atomes de bismuth aux joints de grains du cuivre [ALB-1999, MEN-1989]. La concentration intergranulaire en bismuth dans le cuivre est alors régie par le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{GB}}{\partial t} &= D_{GB} \times \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2.D_V}{\delta} \times \left( \frac{\partial C_V}{\partial x} \right)_{x=\delta/2} & \text{(E.IV.C.1)} \\ \frac{\partial C_V}{\partial t} &= D_V \times \left( \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right) \\ \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} &= s \times \frac{C_V}{1 - C_V} \times \exp \left( \frac{-\alpha \times \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT} \right) \end{aligned}$$

Le système E.IV.C.1 diffère du système E.IV.A.7 (relatif à un régime B de diffusion intergranulaire avec l'isotherme de ségrégation de McLean) par :

- l'introduction d'un terme lié aux interactions entre atomes de bismuth ségrégés aux joints de grains du cuivre, via l'utilisation de l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim en lieu et place de l'isotherme de ségrégation de McLean,
- la suppression de l'hypothèse de quasi-stationnarité de la concentration intergranulaire relative au régime B :  $\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} \neq 0$ .

Nous pensons donc ces deux modifications capables de conduire à une description correcte des profils expérimentaux obtenus. En effet, la prise en compte de la non-linéarité du phénomène de ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre (à travers l'utilisation de l'isotherme de McLean) conduit à des profils de concentration intergranulaire qualitativement comparables à ceux obtenus expérimentalement : ils peuvent être décomposés en un palier à proximité de la surface suivi d'une décroissance de la concentration intergranulaire.

L'utilisation de l'isotherme de Fowler-Guggenheim ne peut que conduire à une exacerbation de ce phénomène étant donné que l'introduction d'une attraction entre les atomes de bismuth ségrégés exacerbe le phénomène de non-linéarité de la ségrégation intergranulaire (figure IV.C.1). Sur cette figure, on constate ainsi que l'augmentation progressive des interactions attractives entre atomes de bismuth ségrégés conduit à l'apparition d'une transition de plus en plus abrupte pour l'évolution de la concentration intergranulaire en bismuth en fonction de sa concentration volumique. Nous pensons donc que, si la présence du palier de concentration intergranulaire est due au phénomène de non-linéarité de la ségrégation intergranulaire, celle-ci ne sera que plus marquée avec l'utilisation de l'isotherme de Fowler-Guggenheim.

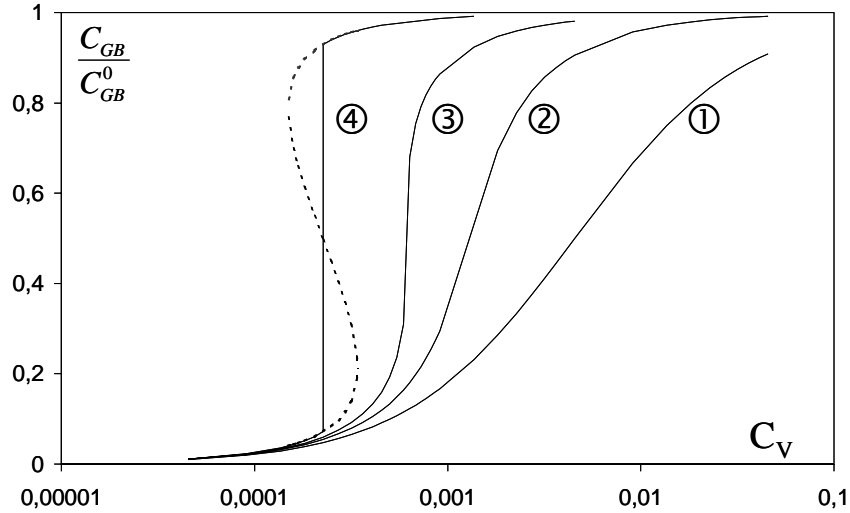


Figure IV.C.1 Représentation schématique de l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim à 500°C avec :  $\Delta G_s = -60$  kJ/mol et

- ①  $\alpha = 0$  kJ/mol (McLean)
- ②  $\alpha = -16$  kJ/mol
- ③  $\alpha = -26$  kJ/mol
- ④  $\alpha = -39$  kJ/mol

D'autre part, nous pensons également que l'introduction de l'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim est susceptible de déplacer les limites du régime C de diffusion intergranulaire pure vers des températures plus élevées que la valeur de 386°C annoncée par Divinski [DIV-2004]. En effet, le régime C est considéré comme opérant lorsque la condition E.IV.C.2 est valable :

$$\frac{s \times \delta}{\sqrt{D_V \times t}} \gg 1 \quad (\text{E.IV.C.2})$$

Or, utiliser l'isotherme de Fowler-Guggenheim (E.IV.C.3) peut revenir à remplacer le facteur d'enrichissement du joint de grains  $s$  par une fonction  $s_{FG} \left( \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} \right)$  de la concentration intergranulaire en bismuth.

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} = s \times \exp \left( \frac{-\alpha \times \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT} \right) \times \frac{C_V}{1 - C_V} = s_{FG} \left( \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} \right) \times \frac{C_V}{1 - C_V} \quad (\text{E.IV.C.3})$$

L'interaction entre atomes de bismuth étant attractive [ALB-1999, MEN-1989], le

terme  $\alpha$  de l'équation E.IV.C.3 est négatif,  $\exp\left(\frac{-\alpha \times \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT}\right) \geq 1$  et l'on s'aperçoit que la

fonction  $s_{FG}\left(\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}\right) = s \times \exp\left(\frac{-\alpha \times \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT}\right)$  peut devenir très rapidement (même pour des

concentrations intergranulaires en bismuth faibles) très supérieure à  $s$ . Cela peut ainsi conduire à étendre le domaine de température pour lequel le régime C de diffusion intergranulaire est valable et ainsi expliquer les cinétiques quasi-paraboliques observées expérimentalement.

Malheureusement, il ne nous a pas encore été possible d'aller au bout de simulations numériques afin de valider cette hypothèse. L'isotherme de ségrégation de Fowler-Guggenheim introduit, en effet, de nombreuses difficultés dans la résolution numérique du système E.IV.C.1. Cette résolution numérique est donc actuellement toujours en cours.

#### IV.C.2 Modélisation alternative : régime C avec $D_{GB} = f(C_{GB})$

Une interprétation alternative des profils expérimentaux pourrait reposer sur la variation du coefficient de diffusion intergranulaire en fonction de la concentration intergranulaire en bismuth. Nous sommes partis du principe que les cinétiques d'avancée des surfaces d'isoconcentration pouvaient être raisonnablement approchées par une parabole. En effet, nous avons vu, dans un premier temps, dans le paragraphe III.A que la longueur de la zone fragile pouvait être interpolée par une parabole (figure III.A.3). Nous venons de voir que l'évolution de la longueur du palier avec le temps pouvait être interpolée par une fonction du type :  $y_{palier} \propto t^{0,45}$ . Cet exposant est très proche de 0,5 et on peut constater sur la figure IV.C.2 que l'on peut obtenir un bon accord entre les points expérimentaux et une parabole, étant données les incertitudes expérimentales.

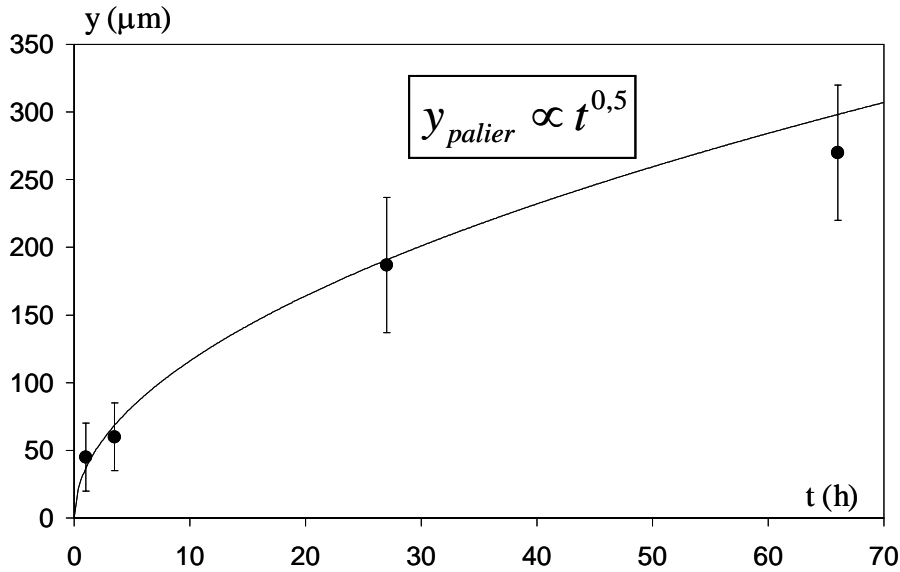


Figure IV.C.2 Cinétique d'avancée de zone de transition entre les deux parties constatées sur la figure IV.B.1 : approximation par une parabole.

A la lumière des cinétiques paraboliques observées expérimentalement, on pourrait ainsi considérer qu'à 500°C, le système cuivre / bismuth est encore dans un régime de diffusion de type C pour lequel la diffusion volumique peut être totalement négligée devant la diffusion intergranulaire. Cependant, les profils de concentration obtenus expérimentalement diffèrent fortement des profils obtenus dans le cas du régime C classique de diffusion intergranulaire (cf. figure IV.B.3), notamment à cause de la présence de ce palier à proximité de la surface. Dans l'hypothèse où la diffusion volumique n'intervient pas, la présence de ce palier peut être relié à la présence d'une phase formée aux joints de grains pour laquelle le coefficient de diffusion intergranulaire diffère de celui obtenu dans un joint de grains pur.

Or, l'invariance du coefficient de diffusion intergranulaire en fonction de la concentration intergranulaire en élément diffusant est une des hypothèses simplificatrices conduisant à l'expression E.IV.A.2 de la concentration intergranulaire en élément diffusant dans un régime C. Si le coefficient de diffusion intergranulaire dépend de la concentration en élément diffusant, l'équation de Fick (E.IV.A.1) devient :

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ D_{GB}(C_{GB}) \times \frac{\partial C_{GB}}{\partial y} \right] \quad (\text{E.IV.C.4})$$

En l'absence de données recensées concernant les possibles relations entre le coefficient de diffusion intergranulaire et la concentration intergranulaire en élément diffusant, nous avons choisi de nous baser sur des lois simples nous permettant de visualiser facilement et rapidement dans quelle mesure cette description pouvait rendre compte des résultats expérimentaux rencontrés. Par exemple, la figure IV.C.3 présente les résultats issus de la résolution numérique de l'équation E.IV.C.4 avec les conditions suivantes pour la dépendance du coefficient de diffusion intergranulaire en fonction de la concentration intergranulaire (conditions obtenues après de nombreuses itérations visant à obtenir des résultats de calcul cohérents avec les profils obtenus expérimentalement) :

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} \geq 0,8 \Rightarrow D_{GB} = 6,7 \times 10^{-12} m^2 / s \quad (\text{E.IV.C.5})$$

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} < 0,8 \Rightarrow D_{GB} = 1,1 \times 10^{-12} m^2 / s$$

D'aucuns pourraient s'étonner de constater que nous avons choisi de prendre un coefficient de diffusion intergranulaire croissant avec la concentration intergranulaire en bismuth, mais ce choix n'est pas dû au hasard. En effet, il procède d'une analogie réalisée avec la diffusion du bismuth sur la surface du cuivre [MOO-2004]. Dans cet article, les auteurs concluent ainsi que le coefficient de diffusion surfacique du bismuth augmente avec la teneur surfacique en bismuth.

La figure IV.C.3 illustre clairement la possibilité d'obtenir des profils de concentration similaires à ceux obtenus expérimentalement en introduisant une dépendance du coefficient de diffusion intergranulaire en fonction de la concentration intergranulaire en élément diffusant dans les équations de diffusion intergranulaire du régime C. Le palier constaté sur les profils expérimentaux pourrait donc correspondre à la formation d'une phase bidimensionnelle riche en bismuth au sein des joints de grains du cuivre. Cette phase bidimensionnelle peut être rapprochée des concepts de « pré-mouillage » du joint de grains qui relie l'apparition de nouvelles propriétés à la présence d'une phase riche en bismuth dans les joints de grains du cuivre [CHA-1998u]. De récentes études montrent ainsi que le coefficient de diffusion intergranulaire peut être augmenté de plusieurs ordres de grandeur si une transformation de phase a lieu au sein des joints de grains [DIV-2005].



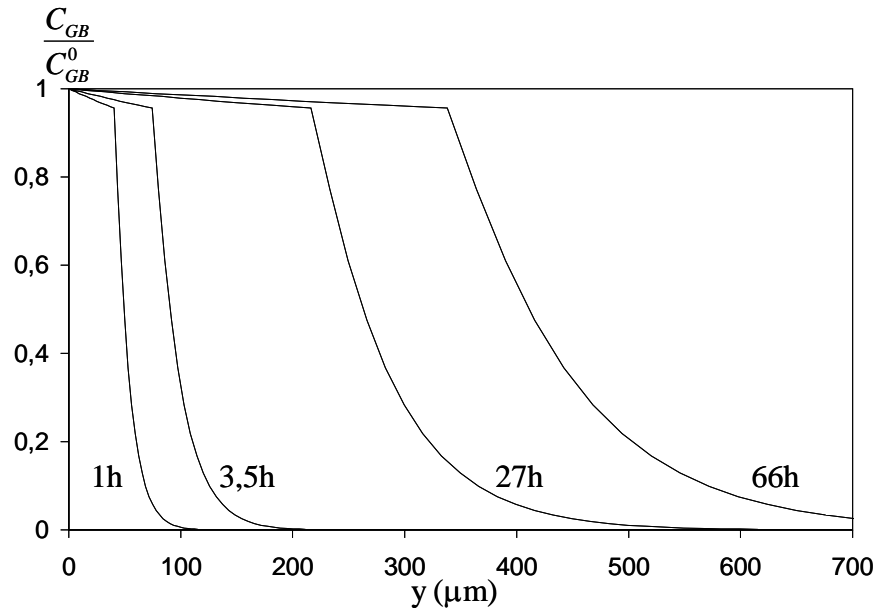


Figure IV.C.3 Profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus à partir de la résolution numérique de l'équation IV.A.10 avec les conditions IV.A.11.

Finalement, cette modélisation peut être reliée à la précédente en identifiant les interactions entre atomes de bismuth ségrégués (introduites dans la première modélisation) avec la présence d'une phase très riche en bismuth au joint de grains de cuivre (supposée, elle, dans la présente modélisation). La grande différence entre ces deux modélisations réside donc dans la prise en compte ou non de la diffusion d'atomes de bismuth dans la matrice. Or, étant donnée la très faible valeur de la solubilité du bismuth dans le cuivre à 500°C (0,8 at. ppm à 500°C d'après [CHA-1997p]), la diffusion volumique du bismuth dans le cuivre s'en trouve très limitée. Il faut donc considérer cette deuxième modélisation comme une variante simplifiée de la modélisation précédente, plus que comme une concurrente.

*N.B. : cette modélisation alternative nous a été suggérée de façon indépendante par M. Santarini du CEA-Saclay et M. Wynblatt de l'University of Pennsylvanie lors de deux réunions tenues au cours de l'année 2004. M. Wynblatt a notamment eu la gentillesse de nous fournir un fichier source grâce auquel nous avons pu réaliser la résolution numérique de la situation modélisée ci-auparavant. Nous tenons donc à remercier chaleureusement ces deux personnes pour leurs contributions majeures dans l'achèvement de cette partie.*

### IV.C.3 Ségrégation multicouche ?

Si l'on observe en détail les profils expérimentaux présentés, encore une fois, sur la figure IV.C.4, il semble que ce ne sont pas deux mais trois parties que l'on peut distinguer pour chaque profil :

- une première partie correspondant au palier précédemment évoqué et caractérisée par des concentrations intergranulaires en bismuth telles que :  $0,8 \leq \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} \leq 1$ ,
- une deuxième partie correspondant à des concentrations intergranulaires en bismuth telles que :  $0,4 \leq \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} \leq 0,8$  avec un deuxième palier autour de la valeur  $C_{GB} = 0,4 \times C_{GB}^0$ ,
- et une troisième partie correspondant à une décroissance (rapide) vers une concentration nulle.

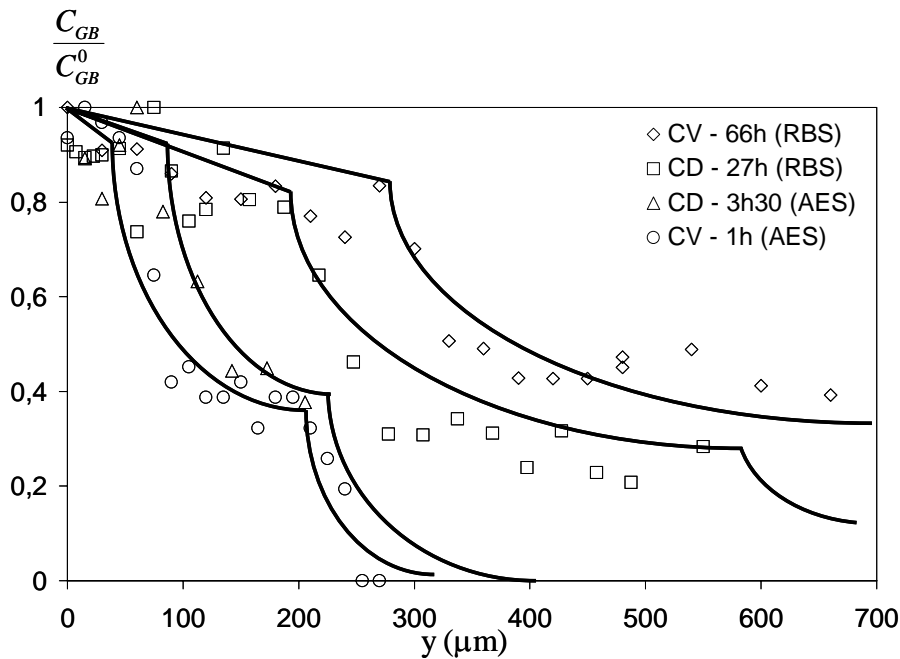


Figure IV.C.4 Profils de concentration intergranulaire en bismuth : les courbes tracées en trait plein illustrent les différentes transitions susceptibles d'apparaître.

Ce deuxième changement de pente observé sur les profils de concentration intergranulaire nous amène à la notion de ségrégation multicouche. La diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre pourrait donc être contrôlée par le « remplissage »

progressif des couches disponibles dans le voisinage des joints de grains. On pourrait ainsi imaginer une modélisation comparable à celle présentée dans le paragraphe IV.C.1 mais avec une description plus complexe encore du phénomène de ségrégation intergranulaire, ou encore une modélisation comparable à celle introduite dans le paragraphe IV.C.2 précédent mais faisant intervenir une variation plus complexe du coefficient de diffusion intergranulaire en fonction de la concentration intergranulaire en élément diffusant.

D'autre part, cette ségrégation intergranulaire multicouche peut également être reliée à la présence de sites intergranulaires dans lesquels les atomes de bismuth peuvent être « piégés ». Les atomes piégés ne participant plus à la diffusion intergranulaire, l'existence de tels pièges aurait donc pour conséquences de modifier les caractéristiques du milieu dans lequel les atomes de bismuth diffusent et ainsi les profils de concentration intergranulaire.

Toutefois, malgré l'aspect attractif de telles recherches, cela n'a pas été entrepris. En effet, le deuxième changement de pente que l'on peut observer sur la figure IV.C.4 se situe pour des concentrations intergranulaires faibles ( $C_{GB} \leq 0,4 \times C_{GB}^0 \approx 0,6 \text{ monocouche}$ ) donc relatives à des taux de recouvrement en bismuth sur les surfaces de rupture très faibles ( $\tau_{Bi} \leq 0,3 \text{ monocouche}$ ). L'analyse de tels résultats nous confronte ainsi aux limites de précisions de nos analyses (que ce soit par AES ou RBS). Nous avons donc jugé plus honnête de ne pas tenter d'exploiter plus en avant de tels résultats, tout en conservant cette impression visuelle qualitative selon laquelle la ségrégation du bismuth aux joints de grains du cuivre pourrait donner lieu à une ségrégation multicouche.

Cette notion de ségrégation multicouche est susceptible de décrire le comportement d'autres systèmes matériau solide / métal liquide pour lesquels la quantité de métal « liquide » aux joints de grains dépasse les 2 monocouches équivalentes couramment citées comme valeur limite pouvant être obtenue par ségrégation. Nous pensons notamment au système nickel / bismuth dont le comportement a été étudié en détail par Marié [MAR-2003u] qui conclut à la présence d'une dizaine de monocouches équivalentes de bismuth au joint de grains d'un bicristal de nickel après traitement à 700°C.

## CHAPITRE IV : CONCLUSIONS

Les profils expérimentaux de concentration intergranulaire en bismuth obtenus après pénétration intergranulaire du cuivre à 500°C présentent des caractéristiques intermédiaires entre ceux calculés dans un régime B et un régime C de diffusion intergranulaire. Ce résultat est en accord avec les données de Divinski [DIV-2004] qui considère que, pour le système cuivre / bismuth, 500°C est une température intermédiaire entre celles correspondant au régimes B et C. Nous avons donc été amenés à proposer deux modélisations (différentes mais cohérentes entre elles) s'appuyant sur le phénomène de diffusion intergranulaire pour rendre compte de tels résultats expérimentaux.

Les résultats présentés dans ce chapitre nous permettent également de revenir sur le mécanisme responsable de pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre. En parvenant à décrire les profils expérimentaux de concentration intergranulaire en bismuth à l'aide d'équations basées sur le formalisme diffusionnel, nous prouvons, une fois encore, que le contact entre le cuivre et le bismuth liquide, à 500°C et sans contrainte appliquée, ne conduit pas au mouillage intergranulaire parfait du cuivre, mais à la diffusion intergranulaire fragilisante du bismuth dans le cuivre. Enfin, la concentration intergranulaire maximale en bismuth est contrôlée par la ségrégation intergranulaire d'équilibre qui conduit à des profils de concentration intergranulaire en bismuth présentant une zone de saturation à proximité de la source de bismuth.

## **CHAPITRE V :**

# **DIFFUSION, PENETRATION INTERGRANULAIRE ET FRAGILISATION**

Les chapitres précédents III et IV nous ont permis de conclure que les deux phénomènes de : (i) gravage de sillons intergranulaires et (ii) de diffusion intergranulaire en avant du sillon, étaient à prendre en compte lors de la pénétration intergranulaire en absence de contrainte appliquée. Lorsqu'on cherche à modéliser la pénétration intergranulaire en présence d'une contrainte, il faut donc prendre en compte l'effet de la contrainte sur ces deux phénomènes ainsi que leurs interactions.

Ce dernier chapitre est également l'occasion de discuter les possibilités d'apparition du phénomène de mouillage parfait des joints de grains du cuivre au contact du bismuth liquide. Enfin, il conduira à revenir à la problématique industrielle en adressant un certain nombre de recommandations pouvant être déduites des résultats obtenus au cours de cette thèse.

## V.A ETUDE DES INTERACTIONS GRAVAGE / DIFFUSION

Avant de passer à l'étude des interactions entre gravage intergranulaire et diffusion intergranulaire, nous souhaitons présenter les sillons obtenus par gravage intergranulaire du cuivre par le bismuth liquide au cours de cette étude. Ces sillons n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique durant cette thèse car nous avons considéré qu'ils n'étaient pas représentatifs de la pénétration intergranulaire fragilisante du bismuth dans le cuivre, leurs dimensions caractéristiques (longueur et largeur) étant faibles (de l'ordre d'une dizaine de microns) devant les distances pénétrées par diffusion intergranulaire (pouvant dépasser le millimètre).

La figure V.A.1 présente toutefois deux exemples de sillons intergranulaires obtenus sur une éprouvette polycristalline de cuivre maintenue en contact direct avec l'alliage sursaturé 95Bi-5Cu pendant 46 heures à 500°C. Les angles dièdres pouvant être mesurés sur de telles coupes sont compris entre 50° et 65° et sont représentatifs des sillons observés sur l'échantillon dans sa globalité. Cela correspond à un rapport  $\frac{\gamma_{GB}}{2\gamma_{SL}} \approx 0,5 \pm 0,15$ .

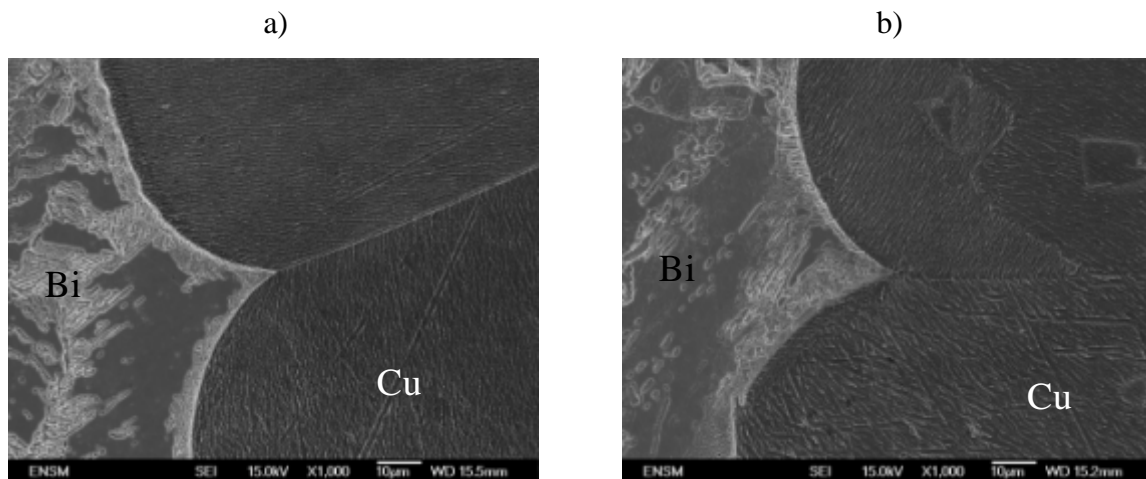


Figure V.A.1 *Sillons intergranulaires obtenus après contact direct entre un polycristal de cuivre et l'alliage sursaturé 95Bi-5Cu pendant 46 heures à 500°C (image d'une coupe polie obtenue par microscopie électronique à balayage) :*

- a)  $\theta \approx 51^\circ$ ,
- b)  $\theta \approx 64^\circ$ .

### **V.A.1 Influence du gravage sur la diffusion**

La formation et la croissance d'un sillon exercent une influence sur la diffusion intergranulaire en déplaçant, à chaque instant, l'interface solide / liquide à partir de laquelle les atomes de bismuth diffusent dans les joints de grains. On se retrouve avec une situation comparable à celle proposée pour décrire les profils de concentrations expérimentaux et pour laquelle nous avons introduit une dépendance du coefficient de diffusion intergranulaire en fonction de la concentration intergranulaire en élément diffusant (cf. § IV.C.2). Cependant, à la différence de nos profils expérimentaux, la phase qui croît à partir de l'interface initiale est cette fois-ci une phase microscopique composée de l'alliage bismuth – cuivre liquide (et non plus 1,6 monocouches de bismuth au joint de grains). Ainsi, le coefficient de diffusion à utiliser est le coefficient de diffusion dans le métal liquide ( $D_L \approx 5.10^{-9} m^2 / s$  [MIS-1997]) qui est bien supérieur aux coefficients de diffusion intergranulaire obtenus à des températures situées autour de  $0,5 \times T_f(Cu)$ .

On peut estimer finalement que la diffusion intergranulaire ne « voit » pas l'interface solide / liquide se déplacer et qu'elle n'est pas affectée par la croissance du sillon. Cela est d'autant plus vrai que la durée de l'essai devient longue puisque, si le gravage intergranulaire conduit à des sillons d'une dizaine de microns de longueur au bout de quelques heures (figure V.A.1), la diffusion intergranulaire peut, elle, s'étaler sur plusieurs centaines de microns pour cette même durée.

### **V.A.2 Influence de la diffusion sur le gravage**

La description du gravage intergranulaire proposée par Mullins et applicable au gravage par un métal liquide [MUL-1960] possède comme hypothèse principale l'absence de diffusion intergranulaire. Vogel et Ratke [VOG-1991] ont proposé une prise en compte de la diffusion intergranulaire dans la modélisation de l'évolution des sillons. Leur motivation reposait sur l'observation expérimentale de sillons pour lesquels la théorie de Mullins ne s'appliquait plus, dans les cas des systèmes Al / In et Cu / Bi. Les sillons observés présentaient, en effet, une longueur supérieure à celle prédite par Mullins et une extrémité concave (« finger-like ») alors que celle des sillons de Mullins est convexe.

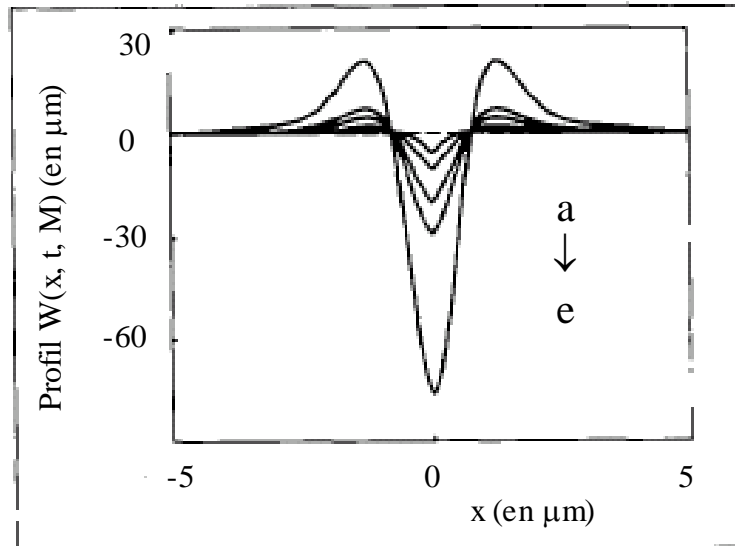


Figure V.A.2 Sillons calculés pour différentes valeurs du facteur  $M$  représentant l'importance de la diffusion intergranulaire à travers la relation suivante  $M = \sqrt{\frac{D_{GB}}{D_L}} \times C_{GB}^0$  avec  $M$  croissant de la situation a (pas de diffusion intergranulaire) à la situation e (diffusion intergranulaire rapide).

Leur traitement repose sur l'idée suivante : si la composition du métal liquide est supposée correspondre à la composition d'équilibre à la température donnée, la diffusion intergranulaire conduit à une sursaturation en élément du matériau solide à proximité du joint de grains. Un deuxième phénomène de diffusion impliquant les atomes du matériau solide va donc naître suite à la présence de ce gradient de concentration et se superposer à la diffusion des atomes du matériau solide due au phénomène de gravage intergranulaire. Leurs résultats sont présentés sur la figure V.A.2. Ces résultats leur permettent d'expliquer à la fois les longueurs supérieures obtenues par rapport aux sillons de Mullins mais aussi l'aspect concave de l'extrémité de ces sillons.

Cependant, Bokstein [BOK-1995] conteste cette approche et suggère que la sursaturation en élément du matériau solide dans le métal liquide suite à la diffusion intergranulaire n'aura pas tendance à accélérer le processus de gravage mais plutôt à le ralentir en diminuant la dissolution des atomes en pointe de sillon. Toujours selon Bokstein, seul le phénomène de dissolution peut être susceptible de conduire à une exacerbation du gravage intergranulaire. Cela est confirmé par l'analyse de Fradkov [FRA-1994] qui utilise la dissolution pour faire croître le sillon de gravage.



De notre côté, nos résultats ne nous ont pas permis d'observer des sillons de gravage anormalement longs et possédant une extrémité concave. En particulier, pour tous les essais impliquant le contact direct entre le bicristal de cuivre et l'alliage Bi-Cu sursaturé en cuivre, nous n'avons obtenu que des sillons de taille inférieure à une vingtaine de microns (figure V.A.1). Nos résultats ont donc tendance à aller dans le sens des analyses de Bokstein et Fradkov et nous conduisent à contester les conclusions de Vogel et Ratke issues de leurs résultats expérimentaux. Ce désaccord est d'autant plus fort que nos résultats ont été obtenus pour des températures de 500 et 600°C supérieures à celle utilisée par Vogel et Ratke (400°C pour le système Cu / Bi) et donc pour lesquelles la diffusion intergranulaire est plus rapide. Concernant en particulier les « sillons » qu'ils ont obtenus dans le cas du système cuivre / bismuth, leurs longueur et aspect pourraient s'expliquer par une sous-saturation locale en cuivre (ils ont travaillé avec l'alliage correspondant à la composition d'équilibre et non pas sursaturé) ou encore par une ouverture mécanique des joints de grains du bicristal de cuivre fragilisés par la diffusion intergranulaire du bismuth (sous l'effet de contraintes engendrées par leur procédure expérimentale) et subséquentement remplis de métal liquide.

Si l'on considère que la diffusion intergranulaire n'a pas d'effet accélérateur sur la croissance du sillon de gravage intergranulaire, peut-on pour autant affirmer qu'elle n'a aucune influence sur la formation de ces sillons ? Pour répondre à cette question, il est utile de remonter à l'origine des sillons. En effet, nous rappelons que l'angle dièdre  $\theta$  du sillon est donné par le rapport entre les énergies du joint de grains  $\gamma_{GB}$  et de l'interface solide / liquide  $\gamma_{SL}$  :

$$\theta = 2 \times \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{GB}}{2\gamma_{SL}} \right) \quad (\text{E.V.A.1})$$

Or, s'il y a diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre en avant du sillon, l'énergie du joint de grains à utiliser dans la formule E.V.A.1 va s'en trouver considérablement abaissée puisqu'elle correspond à l'énergie du joint de grains réduite par la présence d'une impureté. En conséquence l'angle dièdre  $\theta$  va augmenter. Une augmentation de l'angle dièdre conduit alors à une diminution de la profondeur  $h$  du sillon obtenue car cette dernière est proportionnelle à  $\cot\left(\frac{\theta}{2}\right)$  [MUL-1960]. D'un point de vue cinétique, la diffusion intergranulaire pourrait donc bien avoir un effet modérateur sur la formation des sillons de gravage intergranulaire.

### V.A.3 Illustration comparative des deux phénomènes

Nous venons de voir que la diffusion intergranulaire du bismuth devrait conduire à une augmentation de l'angle dièdre. Cela nous permet de négliger tout éventuel effet de confinement lié à un angle dièdre proche de zéro. D'un autre côté, la présence de sillons nous amène à translater les profils de concentration intergranulaire dus à la diffusion intergranulaire de la valeur de la longueur du sillon.

Afin de se rendre compte de l'importance relative de chacun de ces deux phénomènes, nous avons réalisé une application numérique pour le système cuivre / bismuth à la température de 350°C (température pour laquelle nous disposons des résultats de Glickman [GLI-1980] concernant la durée de vie en fluage d'éprouvettes de cuivre au contact de métal liquide et pour laquelle nous disposons également des résultats de Morgan [MOR-1954u] concernant l'évolution de l'énergie d'interface solide / liquide entre le cuivre et les alliages plomb-bismuth liquide). Les valeurs utilisées pour l'application numérique sont consignées dans le tableau T.V.A.1. La longueur  $h$  du sillon de gravage est donnée par la formule suivante [MUL-1960] :

$$h(t) \approx \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \times (At)^{1/3} \quad (\text{E.V.A.2})$$

D'autre part, la concentration intergranulaire en bismuth peut être approchée, en première approximation, par la fonction erfc, car la température de 350°C se situe dans le domaine du régime C de diffusion intergranulaire [DIV-2004]. La figure V.A.3 représente alors les situations obtenues après 1 heure, 10 heures et 100 heures afin de comparer la formation du sillon avec la diffusion intergranulaire en avant de ce sillon. Cette figure illustre bien que la croissance du sillon est moins rapide que la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth et que la distance affectée par le sillon est bien inférieure à celle obtenue par diffusion intergranulaire. Ainsi, ce sillon atteint 37 microns après 100 heures de contact avec le bismuth liquide alors que la diffusion intergranulaire du bismuth s'étale sur 500 microns environ. C'est donc dans les premiers temps du contact que le sillon se développe de façon non négligeable devant la diffusion intergranulaire du bismuth. Par exemple, au bout d'une demi-heure, ce sillon mesure déjà 6 microns et la diffusion intergranulaire ne s'étend « que » sur une trentaine de microns. Nous pensons donc que la diffusion intergranulaire du bismuth

ne peut être mise de côté dans la modélisation de la pénétration intergranulaire fragilisante du cuivre par le bismuth liquide.

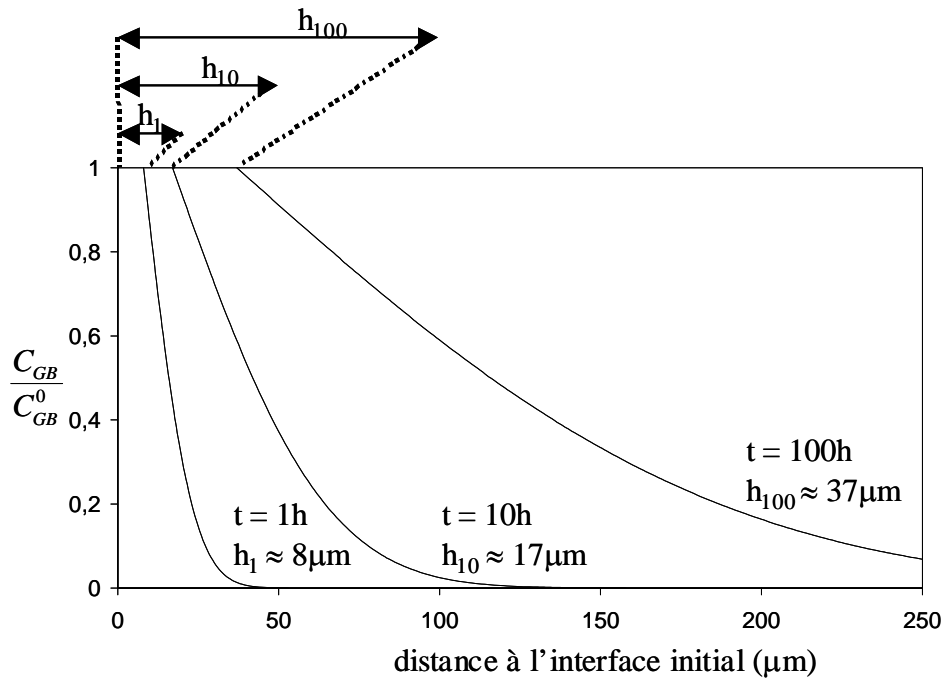


Figure V.A.3 Profils de concentration intergranulaire en bismuth calculés avec la fonction erfc et translatés de la valeur de la longueur du sillon.

Paramètre	Valeur	Référence
Température	$T = 623 \text{ K}$	
Constante de Boltzman	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	
Volume atomique des atomes de cuivre	$\Omega_{Cu} \approx 1,2 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$	
Coefficient de diffusion dans le métal liquide	$D_L \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	[MIS-1997]
Solubilité du cuivre dans le bismuth liquide	$C_{Cu} \approx 0,014$	[CHA-1997p]
Energie de l'interface solide / liquide	$\gamma_{SL} \approx 0,28 \text{ J/m}^2$	[MOR-1954u]
Angle dièdre du sillon	$\theta \approx 60^\circ$	cette étude
Energie du joint de grains de Cu en présence de Bi : $\gamma_{GB} = 2\gamma_{SL} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$\gamma_{GB} \approx 0,5 \text{ J/m}^2$	
$A = \frac{D_L C_{Cu} \Omega_{Cu} \gamma_{SL}}{k_B T}$	$A \approx 2,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$	
Coefficient de diffusion intergranulaire de Bi dans Cu	$D_{GB} \approx 1,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	[DIV-2004]

Tableau T.V.A.1 Paramètres utilisés pour les calculs relatifs au système cuivre / bismuth.

## V.B EFFETS DE LA CONTRAINTE APPLIQUEE

### V.B.1 Influence de la contrainte sur le gravage intergranulaire

La cinétique de gravage intergranulaire du sillon peut être affectée par la présence d'une contrainte appliquée sur le matériau. Nous avons choisi de présenter deux analyses différentes des interactions possibles entre une contrainte appliquée et la croissance d'un sillon de gravage intergranulaire. La première analyse [GEN-1993] néglige la plasticité et concerne donc des contraintes faibles (susceptible d'être applicable à la pénétration intergranulaire sous faible contrainte), alors que la seconde analyse [GLI-2003] se base sur la plasticité en fond de sillon pour modéliser la progression de ce sillon (applicable, cette fois-ci, à la fragilisation par les métaux liquides).

#### V.B.1.1 Contrainte faible

Génin et al. [GEN-1993] ont réalisé un traitement mathématique appliqué à cette étude, en négligeant la déformation plastique susceptible d'être associée à la présence d'une contrainte appliquée perpendiculairement au joint de grains et dans le cas d'un contrôle de l'évolution de l'interface par diffusion de surface. Nous rappelons que, dans le cas du gravage dû au contact avec un métal liquide, c'est la diffusion des atomes du matériau solide dans le métal liquide qui contrôle l'évolution du sillon (cf. § I.A.1). Toutefois, les résultats présentés ci-dessous nous permettent de donner des ordres de grandeur utiles à la réflexion générale entreprise.

Selon les auteurs, une contrainte de traction (resp. : de compression) conduit alors à des sillons plus (resp. : moins) profonds qu'en l'absence de contrainte (figure V.B.1). Cependant, la contribution de la contrainte appliquée à la croissance du sillon est initialement négligeable et ne devient du même ordre de grandeur qu'au bout d'un temps  $t_c$  donné par :

$$t_c \approx \frac{D_s \gamma_s kT}{9D_{GB}^2 a_0^4} \times \left( \frac{d}{\sigma_m} \right)^2 \times \cos^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (\text{E.V.B.1})$$

avec :

$D_s$ , coefficient de diffusion de surface,

$\gamma_s$ , énergie de surface (que l'on peut égaler à  $\gamma_{SL}$  dans notre cas),

$D_{GB}$ , coefficient de diffusion intergranulaire,

$a_0$ , distance interatomique,

$d$ , diamètre moyen du joint de grain,

$$\sigma_m \approx \sigma_a - \frac{\gamma_s \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d},$$

la contrainte moyenne exercée sur le joint de grains soumis à la

contrainte appliquée perpendiculaire  $\sigma_a$  et

$\theta$ , l'angle dièdre du sillon.

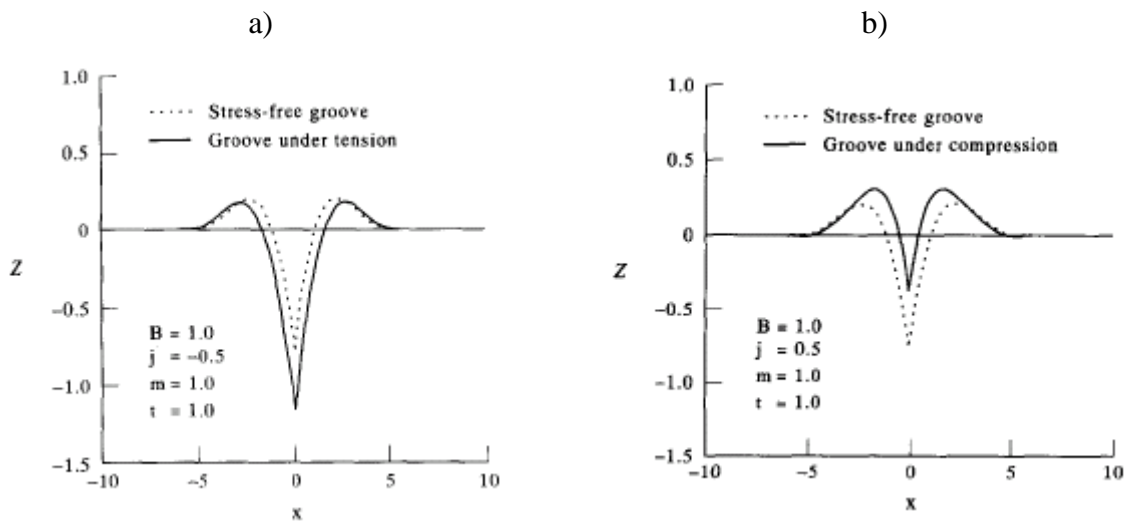


Figure V.B.1 Influence d'une contrainte sur le gravage intergranulaire (d'après [GEN-1993]) :

- a) contrainte de traction,
- b) contrainte de compression.

Avec les données du tableau T.V.B.1,  $t_c$  peut être estimé de l'ordre de  $10^5$  s (soit environ 1 jour) pour une contrainte appliquée de 10MPa. Ce calcul montre que les faibles contraintes appliquées ne jouent pas de rôle significatif avant que le sillon ne possède déjà une certaine longueur. Toujours dans l'approximation réalisée selon laquelle la diffusion de surface contrôle l'évolution du sillon, le sillon mesure alors quelques microns au bout du temps  $t_c$ , alors que la diffusion intergranulaire atteint déjà plusieurs dizaines de microns en avant de ce sillon. Même si ces résultats ne peuvent pas être directement appliqués au gravage de sillons en contact avec un métal liquide (contrôlé par la diffusion des atomes du matériau solide dans le métal liquide, et non pas par leur diffusion de surface), on peut raisonnablement conclure que l'accélération de la croissance du sillon sous l'effet de faibles contraintes peut être négligée devant les longueurs concernées par la diffusion intergranulaire des atomes du

métal liquide en avant de ce sillon pendant des durées équivalentes, ces longueurs étant plus appropriées pour décrire l'endommagement intergranulaire potentiel.

Diamètre moyen du joint de grains	$d \approx 10^{-5} \text{ m}$	
Température	$T = 623 \text{ K}$	
Constante de Boltzman	$k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J/K}$	
Distance interatomique	$a_0 \approx \Omega^{1/3}$ $\approx 2,3.10^{-10} \text{ m}$	
Energie de l'interface solide / liquide	$\gamma_{SL} \approx 0,28 \text{ J/m}^2$	[MOR-1954u]
Angle dièdre du sillon	$\theta \approx 60^\circ$	cette étude
Contrainte appliquée	$\sigma_a = 10^7 \text{ Pa}$	
Contrainte moyenne	$\sigma_m \approx 0,86.10^7 \text{ Pa}$	
Coefficient de diffusion intergranulaire de Bi dans Cu	$D_{GB} \approx 1,9.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	[DIV-2004]
Coefficient de diffusion en surface	$D_S \approx 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	[MIS-1997]

Tableau T.V.B.1 Paramètres utilisés pour les calculs relatifs au système cuivre / bismuth.

### V.B.1.2 Influence de la plasticité

D'un autre côté, Glickman [GLI-2003] a proposé un modèle pour expliquer la fissuration d'éprouvettes mises en contact avec un métal liquide et soumises à une charge constante. Son modèle repose sur les interactions entre le gravage intergranulaire et la déformation plastique associée à la concentration de contraintes en pointe du sillon. Lorsque le sillon croît, la concentration de contraintes qui résulte de cette croissance conduit à l'apparition de plasticité locale en point de sillon (figure V.B.2a), et ainsi à l'émoussement de ce sillon (figure V.B.2b). Ensuite, le sillon a tendance à se reformer à partir de la nouvelle interface créée et cette succession croissance / émoussement du sillon conduit à la propagation d'une fissure sous-critique (figures V.B.2c) jusqu'à ce que sa taille atteigne une valeur qui ne permette plus au matériau solide de supporter la charge imposée (V.B.2d). La valeur utilisée pour le déplacement de l'interface entre chaque acte élémentaire est le nanomètre ( $\Delta L^* = 1 \text{ nm}$ ), car c'est celle qui correspond à une meilleure description des résultats expérimentaux.

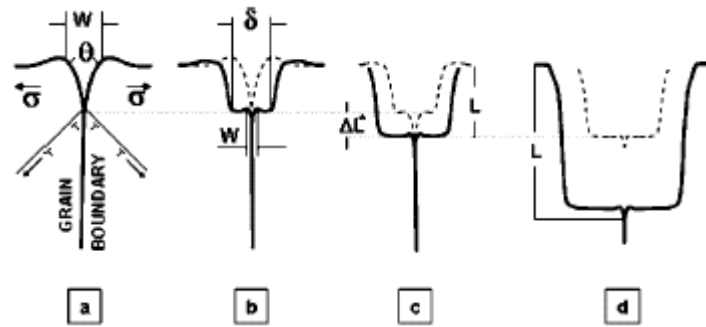


Figure V.B.2 Modèle GALOP (Grooving Accelerated by Local Plasticity [GLI-2003]) :  
 a) croissance du sillon, apparition de plasticité locale en pointe de sillon,  
 b) émoussement du sillon, création d'une nouvelle interface,  
 c) répétition des étapes a) et b), croissance d'une fissure sous-critique,  
 d) la « fissure » sous-critique est suffisamment longue pour conduire à la ruine du matériau.

L'idée selon laquelle le gravage du sillon intergranulaire peut conduire à une concentration de contraintes nous apparaît très séduisante, dans la mesure où ce phénomène de gravage est spécifique au contact entre un matériau solide et un métal liquide et où il pourrait donc rendre compte (au moins partiellement) de la spécificité du phénomène de fragilisation par les métaux liquides. Ce modèle [GLI-2003] peut donc nous permettre d'évaluer l'influence d'une contrainte sur le gravage intergranulaire en utilisant la plasticité locale associée au sillon. Néanmoins, il ne tient pas compte de la diffusion intergranulaire des atomes du métal liquide, pas plus d'ailleurs que le modèle évoqué au paragraphe précédent [GEN-1993]. En effet, ils se basent tous les deux sur les développements de la théorie de Mullins qui néglige cette diffusion intergranulaire pour aboutir à la cinétique de croissance du sillon. Or, étant donné que cette diffusion intergranulaire peut s'étendre sur des distances très supérieures à la taille du sillon et étant donné que cette diffusion intergranulaire conduit à une très grande fragilité dans le cas du système cuivre / bismuth, nous pensons qu'elle doit être effectivement prise en compte dans la modélisation de la Fragilisation par les Métaux Liquides. Enfin, on peut s'interroger sur la signification physique d'un sillon intergranulaire de la taille d'un nanomètre introduit par la modélisation de Glickman. D'une manière générale, nous verrons que la plupart des modélisations (dites) « physiques » proposées pour décrire le phénomène de la fragilisation par les métaux liquides contiennent un paramètre ajustable qui permet, certes, aux auteurs de ces modélisations d'obtenir une description satisfaisante de leurs résultats mais qui peut également être source de critiques.

## V.B.2 Influence de la contrainte sur la diffusion intergranulaire

Nous allons présenter, dans un premier temps, quelques généralités concernant l'influence de la contrainte sur la diffusion avant de nous intéresser aux modélisations disponibles prenant en compte les interactions entre un gradient de contrainte et un gradient de concentration en élément fragilisant.

### V.B.2.1 Généralités

L'étude des effets de la contrainte sur le phénomène de diffusion est un domaine de recherche à part entière qui donne régulièrement lieu à des conférences au cours desquels les résultats expérimentaux côtoient les aspects plus théoriques [CONF-1995, CONF-2002]. L'idée générale qualitative que l'on peut retenir de ces diverses publications est que le flux de diffusion engendrée par la présence d'un champ de contrainte est dirigé depuis les zones en compression vers les zones en tension. De plus, la contrainte pourrait également avoir un effet indirect en modifiant les propriétés des joints de grains dans lesquels les atomes diffusent, modifiant ainsi les coefficients de diffusion intergranulaire. Toutefois, de tels effets de la contrainte supposeraient des valeurs de contrainte très élevées, ce qui n'est pas le cas de notre étude pour laquelle les contraintes appliquées se situent dans le domaine élastique.

En effet, les effets de la contrainte peuvent être modélisés, en première approximation, par l'ajout d'un terme dans l'énergie d'activation introduite dans la loi d'Arrhenius du coefficient de diffusion [PHI-1996]. L'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire  $E_{GB}$  peut alors s'écrire :

$$E_{GB} = E_{GB}^0 - \eta \times \text{trace} \left( \frac{\sigma_a}{3} \right) \quad (\text{E.V.B.2})$$

avec :

$E_{GB}^0$ , énergie d'activation en l'absence de contrainte appliquée,

$\eta$ , volume d'activation de la diffusion intergranulaire et

$\sigma_a$ , contrainte appliquée.

Etant données les valeurs de  $E_{GB}^0$  ( $\approx 1,5 \cdot 10^5$  J/mol [DIV-2004]) et  $\eta$  ( $\equiv$  volume atomique  $\approx 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol [MEH-1996]), le terme de droite de l'équation E.V.B.2 n'est comparable au terme de gauche qu'à partir de contraintes de l'ordre du GPa. Afin d'illustrer



ce raisonnement, nous pouvons, par exemple, constater les différences relativement faibles obtenues par Lojkowski [LOJ-1996] concernant les valeurs des coefficients de diffusion intergranulaire des atomes d'indium dans des bicristaux de cuivre en fonction de la pression (figure V.B.3). Les effets de la contrainte sur les coefficients de diffusion intergranulaire peuvent donc être négligés lorsqu'on s'intéresse à des contraintes faibles.

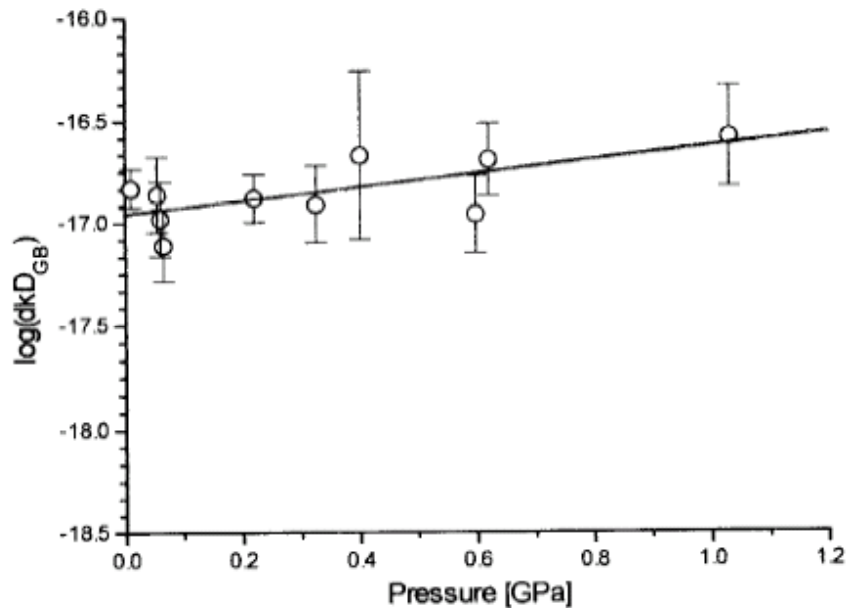
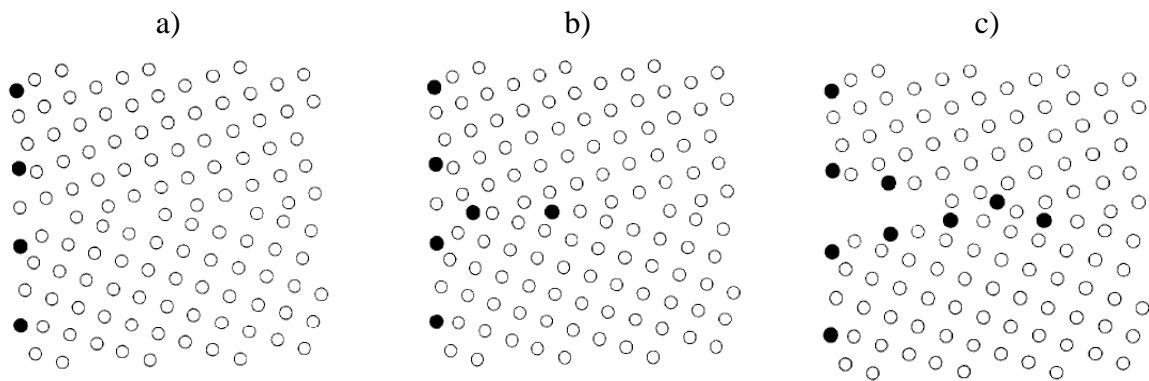


Figure V.B.3 Influence de la pression sur la diffusion des atomes d'indium dans un bicristal de cuivre (joint de grains de flexion symétrique  $45^\circ$  autour de  $[100]$ ) à  $650^\circ$  (d'après [LOJ-1996]).

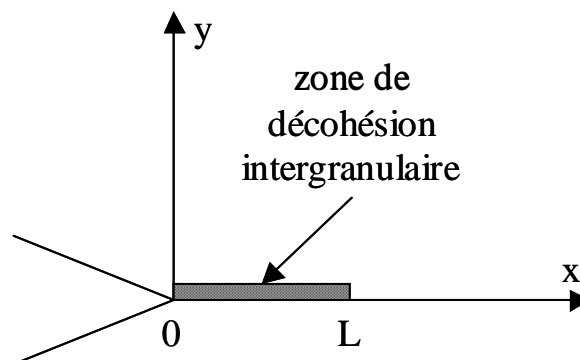
### V.B.2.2 Application à la pénétration intergranulaire

D'un autre côté, en présence d'un gradient de contrainte (initié par le gravage intergranulaire d'un sillon par exemple), la diffusion intergranulaire peut bien être affectée. C'est l'idée de base du modèle proposé par Bika et McMahon [BIK-1995] (appelé « dynamic embrittlement ») et qui, selon ses auteurs, peut être appliqué à la fragilisation par les métaux liquides. Ce modèle se base sur la diffusion intergranulaire de l'espèce fragilisante sous l'effet de la contrainte pour obtenir la vitesse de propagation de fissures qui est supposée discontinue (figure V.B.4). Néanmoins, les auteurs reconnaissent que de nombreuses hypothèses doivent être formulées pour obtenir cette vitesse, en particulier concernant le profil de contrainte en pointe de fissure ainsi que la dépendance de la contrainte de décohésion en fonction de la concentration intergranulaire en élément fragilisant [PFA-1999].



*Figure V.B.4 Représentation schématique du « dynamic embrittlement » [BIK-1995] :*  
*a) contact au niveau du joint de grains entre le matériau solide et les atomes du métal liquide (représentés en noir),*  
*b) diffusion intergranulaire des atomes du métal liquide sous l'effet de la contrainte,*  
*c) décohésion intergranulaire.*

Enfin, Xu a proposé une variation de ce modèle comportant une propagation quasi-statique des fissures [XU-1999]. Selon elle, la diffusion intergranulaire de l'élément fragilisant en pointe de fissure peut conduire à une décohésion intergranulaire quasi-statique, donc avec une vitesse de propagation de fissure constante. La confrontation de cette modélisation aux données expérimentales conduit à une taille de zone de décohésion intergranulaire (dans laquelle la rupture se propage) de l'ordre du nanomètre (figure V.B.5).



*Figure V.B.5 Représentation schématique de la zone de décohésion intergranulaire en avant de la fissure se propageant selon le joint de grains [XU-1999].*

C'est également ce qui ressort d'autres analyses de la fragilisation par les métaux liquides. Ainsi, Rabkin invoque une transformation de phase (précédée de la diffusion intergranulaire) dans la zone de décohésion intergranulaire qui s'étend sur quelques distances interatomiques [RAB-1999]. Le modèle SJWK (du nom de ses auteurs) s'appuie, de son côté,

sur l'affaiblissement des liaisons interatomiques en présence des atomes du métal liquide adsorbés en pointe de fissure [STO-1963, WES-1967]. Dans ce cas, la rupture s'effectue sur une liaison atomique avant de passer à la suivante.

### V.B.3 Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé une série d'essais de maintien sous charge à l'aide de la procédure détaillée au § II.C.3. Sur la figure V.B.6, sont présentés les résultats concernant la profondeur moyenne des fissures en fonction du temps de maintien à 300°C sous la charge de 10MPa d'éprouvettes polycristallines de cuivre en contact avec l'alliage plomb-bismuth. A titre de comparaison, les profondeurs moyennes obtenues en l'absence de charge sont également représentées. On peut noter que la charge de 10MPa correspond à plus de la moitié de la limite d'élasticité pour ce type d'éprouvettes à cette température.

Si l'on utilise une parabole pour interpoler les deux courbes obtenues, on obtient une augmentation nette du coefficient multiplicateur lorsqu'on passe de la courbe obtenue sans charge à la courbe obtenue sous la charge de 10 MPa (figure V.B.6). Le fait d'utiliser une parabole pour interpréter la courbe obtenue sans charge peut se justifier aisément, car à 300°C, c'est la diffusion intergranulaire de type C qui est le mécanisme contrôlant la pénétration intergranulaire à partir de l'alliage plomb-bismuth liquide. En effet, nous avons vu dans les chapitres précédents que c'était bien la diffusion intergranulaire qui contrôlait la pénétration intergranulaire à partir du bismuth liquide à 500°C. Ainsi, à 300°C, on est dans le domaine du régime C de diffusion intergranulaire [DIV-2004] et en passant du bismuth liquide au plomb-bismuth liquide, on s'éloigne des conditions d'existence du mouillage intergranulaire à travers l'augmentation de l'énergie d'interface solide / liquide [MOR-1954u]. D'autre part, en faisant abstraction de toutes les considérations précédentes, la meilleure interpolation mathématique de ces résultats expérimentaux est bien obtenue à l'aide de cette parabole.

C'est un peu moins vrai pour la courbe obtenue pour la pénétration intergranulaire sous la charge de 10 MPa et pour laquelle la dispersion des résultats est un obstacle à une interprétation univoque des résultats. Il ne faut pas, non plus, perdre de vue que nous ne savons pas réellement si nous sommes en présence d'une pénétration intergranulaire accélérée

par une contrainte de traction ou s'il s'agit déjà d'une manifestation de la fragilisation par les métaux liquides. Autrement dit, nous ne savons pas si l'interface cuivre / bismuth liquide s'est déplacée le long des joints de grains durant les essais menés sous la charge de 10MPa. Nous avons cependant choisi d'utiliser une parabole pour décrire ces résultats afin d'illustrer qualitativement l'effet de la contrainte sur la cinétique de pénétration intergranulaire.

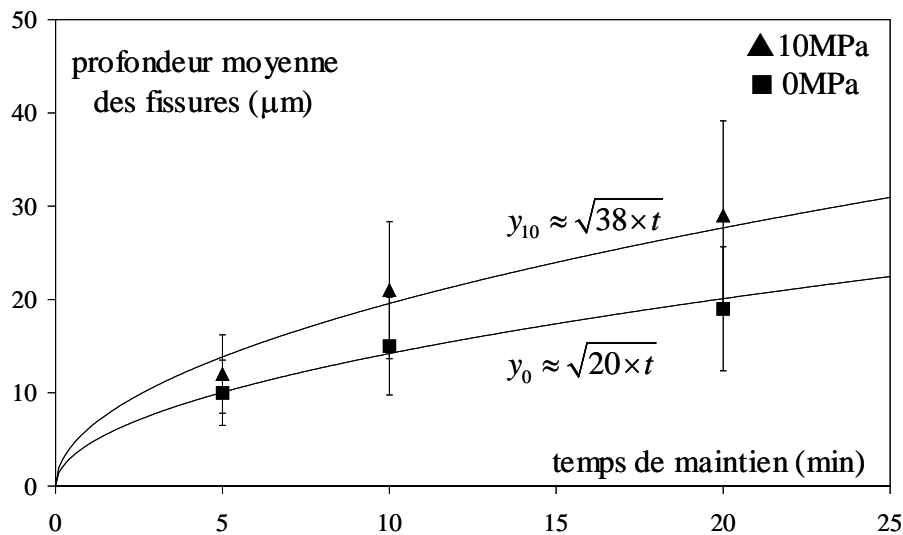


Figure V.B.6 Essais de maintien sous charge à 300°C réalisés sur des éprouvettes polycristallines de cuivre (diamètre moyen des grains  $\approx 200 \mu\text{m}$ ) en présence de l'alliage plomb-bismuth eutectique sans charge et sous la charge de 10MPa (procédure décrite au § II.C.3).

A la lumière de ces résultats, la contrainte de traction semble donc jouer un rôle accélérateur sur la pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre. Cependant, cet effet demeure difficilement quantifiable étant donnée la très large dispersion constatée dans ces résultats, dispersion qui croît fortement avec la durée de maintien et/ou la charge appliquée. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu obtenir d'autres points expérimentaux sur une telle courbe. En effet, au delà de 20 minutes et/ou pour une charge de 30MPa, certaines fissures dépassent le diamètre moyen des grains (200 µm) et il devient impossible d'annoncer une valeur moyenne sans prendre en compte l'effet des bifurcations aux nœuds triples.

#### V.B.4 Conclusions

En l'absence de toute contrainte appliquée, on obtient une cinétique parabolique pour la pénétration intergranulaire du cuivre polycristallin en contact avec le plomb-bismuth liquide à 300°C. L'endommagement est donc contrôlé par la diffusion intergranulaire fragilisante des atomes du métal liquide. Cette cinétique parabolique est sensiblement accélérée lorsqu'une contrainte de 10 MPa (environ 50 % de la limite d'élasticité) est appliquée (cf. figure V.A.2). Or, nous avons vu que de telles contraintes ne pouvaient avoir un effet direct conséquent sur la diffusion intergranulaire (cf. § V.B.2.1). La déformation plastique locale pourrait alors être responsable de l'accélération de la diffusion intergranulaire constatée. Le caractère apparemment parabolique de la cinétique obtenue nous incite donc à conclure que l'interface matériau solide / métal liquide n'a pas évolué au cours de l'essai. Néanmoins, cette conclusion reste à démontrer : nous pensons notamment à une rupture in-situ à l'intérieur de la chambre d'analyse du spectromètre AES / XPS (en lieu et place de la traction à 20 % d'allongement utilisée pour révéler la profondeur pénétrée) après un essai de maintien sous charge, afin de vérifier que la fragilisation par les métaux liquides n'a pas déjà opéré.

Or, nous avons vu que les modèles tentant de décrire la propagation d'une fissure remplie de métal liquide conduisent à une « vitesse de propagation », donc à une cinétique linéaire [BIK-1995, GLI-2003, RAB-1999, STO-1963, WES-1967, XU-1999] (tous ces modèles contenant au moins un paramètre ajustable qui donne une longueur caractéristique de l'ordre du nanomètre dont le sens physique reste à être éclairci). Si l'on considère que la cinétique linéaire d'endommagement intergranulaire est la signature du phénomène de fragilisation par les métaux liquides, nous pouvons conclure que les faibles niveaux de contrainte impliqués dans l'installation industrielle [KIR-2003] ne sont pas suffisants pour conduire à l'apparition de la FML, la cinétique d'endommagement intergranulaire étant donc parabolique.

### **V.B.5 Perspectives expérimentales**

Une première alternative aux essais mécaniques réalisés au cours de cette thèse consisterait à les réaliser sur des éprouvettes bicristallines. Cela représente un défi important en terme de conception étant donnés les niveaux de contrainte atteignables par ces échantillons bicristallins ainsi que les difficultés expérimentales liées à l'application d'une contrainte sur un bicristal sans provoquer sa recristallisation (liée à une pré-déformation involontaire). Une deuxième possibilité pourrait consister en l'utilisation d'un cuivre à haute limite d'élasticité présentant une taille de grains très faibles ( $\approx 5\mu\text{m}$ ) et un durcissement par dispersion intragranulaire (particules  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour le cuivre du type Glidcop© par exemple). Cela serait susceptible de nous permettre d'explorer plus facilement des niveaux de contrainte inférieure à la limite d'élasticité du matériau en caractérisant la zone pénétrée sous contrainte à travers l'évaluation de la longueur d'une couronne fragile constituée d'une succession de petits grains fragilisés. Enfin, une troisième possibilité pourrait être la réalisation d'essais caractéristiques de la mécanique de la rupture impliquant l'utilisation d'éprouvettes spécifiques et permettant de mesurer des vitesses de propagation de fissure.

Toutes ces expériences envisagées seraient ainsi susceptibles de fournir des résultats concernant l'influence de l'application d'une contrainte (faible) sur le phénomène de pénétration intergranulaire. Aujourd'hui et avec les résultats dont nous disposons, nous sommes toutefois en mesure d'énoncer un certain nombre de préconisations aux autorités responsables de la conception et de la mise en place de la cible de spallation (cf. paragraphe V.D).

## V.C MOUILLAGE INTERGRANULAIRE DANS LE SYSTEME Cu/Bi

Nous avons pu conclure dans les chapitres III et IV que le système cuivre / bismuth était le siège d'un mouillage intergranulaire partiel aux températures envisagées (entre 300°C et 600°C). La pénétration intergranulaire du bismuth conduit à la présence d'un sillon de gravage intergranulaire (avec  $\theta > 0$ ) en avant duquel la concentration intergranulaire en bismuth est contrôlée par la diffusion intergranulaire du bismuth dans le cuivre. Les différents résultats obtenus au cours de cette thèse vont donc nous permettre d'apporter un point de vue critique sur les différentes théories basées sur le mouillage intergranulaire parfait. Cette discussion nous conduira notamment à distinguer deux situations différentes susceptibles de poser la question du mouillage intergranulaire dans le cas du système cuivre / bismuth :

- ségrégation intergranulaire dans un alliage cuivre-bismuth sursaturé en bismuth (figure V.C.1a),
- pénétration intergranulaire du cuivre à partir du contact avec le bismuth liquide, dont l'étude a été l'objet de cette thèse (figure V.C.1b).

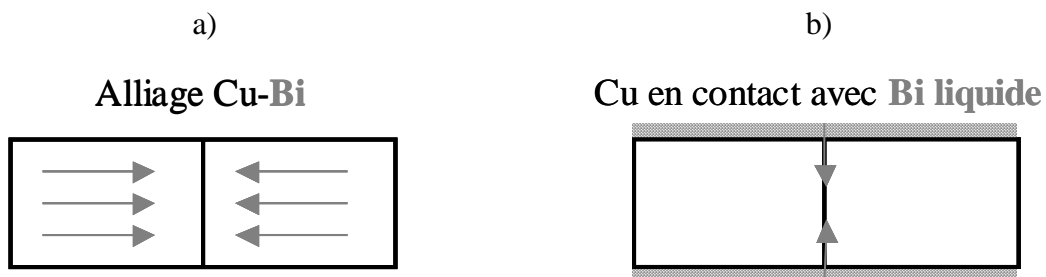


Figure V.C.1 Représentation schématique des deux situations pouvant conduire au mouillage intergranulaire du cuivre :

- alliage Cu-Bi avec forte teneur en bismuth,
- contact avec le bismuth liquide.

### V.C.1 Mouillage obtenu à partir d'alliages Cu-Bi

Nous avons déjà vu précédemment que 2 monocouches équivalentes de bismuth pur peuvent être obtenues par ségrégation aux joints de grains d'alliage cuivre-bismuth contenant jusqu'à environ 100ppm atomique de bismuth (soit environ 0,03% massique) [CHA-1999t]. Ces deux monocouches de bismuth constituent un enrichissement très important en bismuth mais ne peuvent cependant pas être considérées comme un film de bismuth liquide, même s'il est possible que les lignes triples soient déjà mouillées à une telle concentration (figure V.C.2a). D'un autre côté, des films de bismuth liquide ont été observés aux joints de grains d'un alliage cuivre-bismuth contenant 1% massique de bismuth [PLE-1991, SMI-1948]. L'augmentation de la teneur volumique en bismuth des alliages cuivre-bismuth conduit donc à l'apparition progressive du mouillage intergranulaire parfait (figure V.C.2b).

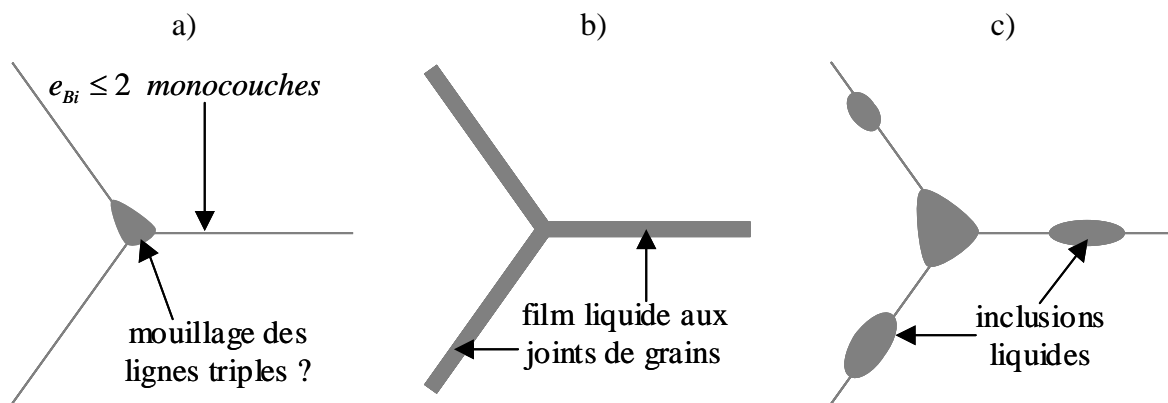


Figure V.C.2 Représentation schématique des différentes conséquences de la ségrégation intergranulaire :

- a) Cu-0,03Bi (ségrégation intergranulaire),
- b) Cu-1Bi (mouillage parfait),
- c) Cu-1Pb (mouillage partiel).

Concernant le mouillage obtenu après ségrégation intergranulaire, on peut comparer la situation de la figure V.C.2b avec celle obtenue pour le cuivre allié à 1% massique de plomb. Pour ce dernier, seules des inclusions de plomb liquide sont obtenues aux joints de grains [PLE-1991, SMI-1948](figure V.C.2c). La différence entre ces deux situations (figure V.C.2b et V.C.2c) est due à la différence entre les énergies d'interface cuivre solide / métal liquide. L'angle dièdre introduit dans le premier chapitre de cette thèse peut alors caractériser la présence du métal liquide aux joints de grains du cuivre (équation E.V.C.1). Dans le cas d'une faible énergie d'interface solide / liquide (système Cu / Bi), cet angle est nul est le mouillage



est parfait. Par contre, lorsque l'énergie d'interface est plus élevée (système Cu / Pb), l'angle dièdre n'est plus nul et le mouillage n'est alors que partiel.

$$\gamma_{GB} = 2\gamma_{SL} \times \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{E.V.C.1})$$

Cette notion de mouillage intergranulaire peut être rapprochée de la précipitation intergranulaire d'une seconde phase solide. A titre d'illustration, des simulations à l'échelle atomique ont pu montrer l'apparition, à 600 K, d'un film d'argent pur aux joints de grains du cuivre lorsque la concentration volumique en argent dépasse une valeur critique [CRE-2001]. L'apparition d'une phase de B aux joints de grains d'un alliage A-B est donc thermodynamiquement prévisible lorsque B a une forte tendance à ségréger aux joints de grains de A et lorsque l'alliage A-B est élaboré de telle sorte que la concentration en élément B dépasse très largement la solubilité de B dans A. Le mouillage intergranulaire parfait peut donc bien être obtenu par ségrégation intergranulaire d'un élément présentant une solubilité réduite. Cependant, il existe une condition nécessaire pour que le mouillage soit obtenu par ségrégation intergranulaire : la concentration de cette élément doit être suffisamment élevée.

Si l'on analyse maintenant de plus près les résultats obtenus par Chang [CHA-1999t], leur principale originalité est l'apparition d'une transition à hautes températures (supérieures à 800°C) : la concentration intergranulaire en bismuth augmente lorsque la température et la concentration volumique en bismuth sont augmentées (figure V.C.3). Ainsi, les courbes obtenues sur les figures V.C.3a et V.C.3b sont des courbes classiques de ségrégation intergranulaire avec enrichissement fort pour des températures faibles qui décroît lorsque la température augmente (déségrégation). Par contre, lorsque la concentration volumique en bismuth est augmentée (figures V.C.3c et V.C.3d), une augmentation de la concentration intergranulaire en bismuth apparaît pour des températures proches de 1000°C (et donc également proches de la température de fusion du cuivre qui vaut environ 1085°C). Ce résultat est en parfaite contradiction avec le phénomène de ségrégation intergranulaire (si l'on « oublie » la solubilité rétrograde) dont l'importance diminue lorsque la température augmente et pourrait être, lui, qualifié de pré-mouillage, dans le sens où une augmentation de la concentration volumique en bismuth conduirait au mouillage intergranulaire, sans que les atomes de bismuth soient individuellement « intéressés » par leur ségrégation aux joints de grains.

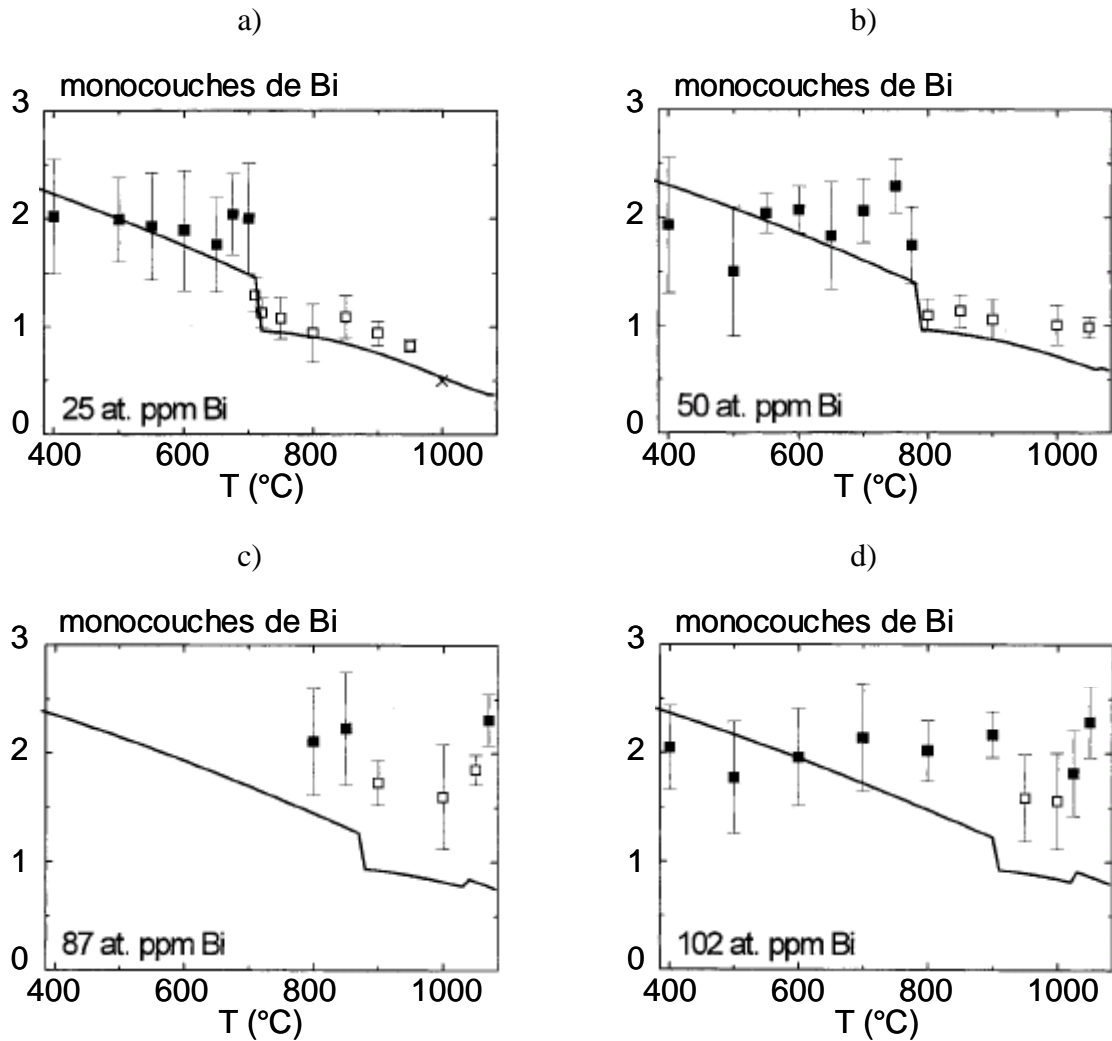


Figure V.C.3 Evolutions des concentrations intergranulaires en bismuth (exprimées en monocouches de bismuth pur équivalentes) obtenues à partir de différents alliages Cu-Bi et à différentes températures [CHA-1999t] :

- a) Cu-25at. ppm Bi,
- b) Cu-50at. ppm Bi,
- c) Cu-87at. ppm Bi,
- d) Cu-102at. ppm Bi.

NB1 : la ligne en trait continu représentée sur chaque graphique correspond au modèle de « pré-mouillage » proposé par Chang et discuté au § I.B.2.1,

NB2 : les carrés sont noircis lorsque la concentration dépasse 1,5 monocouches équivalents.

En résumé, le mouillage intergranulaire parfait du cuivre peut bien être obtenu à partir d'alliages cuivre-bismuth dès lors que la concentration volumique en bismuth est suffisamment élevée. A basses températures, ce mouillage peut être conceptuellement imaginé comme le prolongement de la ségrégation intergranulaire, alors qu'à hautes températures, il apparaît en absence de forces motrices liées à la ségrégation intergranulaire.

### V.C.2 Mouillage obtenu à partir du contact avec Bi liquide

Nos essais de pénétration intergranulaire du bismuth dans le cuivre n'ont pas conduit au mouillage intergranulaire parfait des joints de grains du cuivre. La situation finale obtenue en fin d'essai est donc similaire à celle indiquée sur la figure V.C.2a : ségrégation intergranulaire forte mais pas suffisante pour que l'on puisse considérer la présence d'un film liquide. Nous avons déjà évoqué auparavant l'augmentation de l'angle dièdre due à la présence d'atomes de bismuth ségrégués aux joints de grains du cuivre qui réduisent l'énergie du joint de grains à prendre en compte. La question que l'on est maintenant en droit de se poser concerne la possibilité de mouillage intergranulaire parfait du cuivre après pénétration intergranulaire à partir du bismuth liquide.

L'argument qui revient souvent dans les discussions concernant cette question est le suivant : si l'on peut obtenir le mouillage intergranulaire parfait par ségrégation à partir d'un alliage, il doit également pouvoir être obtenu à partir du contact avec le métal liquide, car les deux situations finales doivent être identiques. Or, nous venons de voir précédemment que cette situation de mouillage intergranulaire parfait n'apparaît, après ségrégation intergranulaire, qu'à la condition de considérer une concentration en élément ségrégeant suffisamment élevée, et, en particulier, supérieure à la solubilité de cet élément dans la matrice. Cependant, dans le cas du contact entre le cuivre et le bismuth liquide (ou plus exactement l'alliage Bi-Cu sursaturé en cuivre pour éviter la dissolution), la concentration volumique en bismuth maximale est la solubilité du bismuth dans le cuivre, car obtenue par la diffusion volumique du bismuth dans le cuivre.

Les deux situations distinguées ci-dessus (ségrégation intergranulaire et pénétration intergranulaire) ne sont donc pas identiques puisqu'elles ne conduisent pas à la même concentration volumique en bismuth. Il n'y a donc aucune raison, à notre avis, pour que les situations finales soient identiques. Ainsi, dans le cas de la pénétration intergranulaire du cuivre à partir du bismuth liquide, nous pensons que le mouillage intergranulaire parfait ne peut pas être obtenu à des températures pour lesquelles la ségrégation intergranulaire en bismuth est suffisamment forte pour conduire à une réduction de l'énergie des joints de grains du cuivre. En revanche, à plus hautes températures, lorsque la ségrégation intergranulaire en bismuth devient limitée, le remplacement des joints de grains du cuivre par un film de bismuth liquide peut devenir thermodynamiquement favorisé et apparaître au même titre qu'il

apparaît dans les alliages Cu-Bi pour des températures élevées et des concentrations volumiques en bismuth élevées (cf. § V.C.1). En effet, ces deux dernières situations sont contrôlées thermodynamiquement par le remplacement d'une interface initiale qui est le joint de grains de cuivre par un film de bismuth liquide, alors que le phénomène de ségrégation intergranulaire est lié à la minimisation de l'énergie du système via la minimisation de l'énergie des atomes de bismuth individuels.

Nous en concluons donc que le mouillage intergranulaire parfait du cuivre par le bismuth ne peut pas être obtenu à partir du contact avec le bismuth liquide aussi longtemps que la ségrégation intergranulaire du bismuth est suffisamment opérante pour réduire l'énergie du joint de grains de cuivre en avant du sillon de gravage intergranulaire (par l'intermédiaire de la diffusion intergranulaire des atomes de cuivre). Ce mouillage intergranulaire ne pourra être obtenu qu'à très haute température, lorsque la ségrégation intergranulaire du bismuth devient très faible. Par exemple, si l'on place un joint de grains de cuivre d'une énergie d'environ  $1 \text{ J/m}^2$  au contact du bismuth liquide à  $500^\circ\text{C}$ , on devrait s'attendre à ce que ce joint de grains soit remplacé par un film de bismuth liquide car l'énergie d'interface cuivre / bismuth liquide vaut  $0,280 \text{ J/m}^2$ . Toutefois, les premiers stades du contact conduisent à la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth et ainsi à une réduction de l'énergie du joint de grains à considérer. La situation à prendre en compte est alors un joint de grains de cuivre présentant une forte ségrégation en bismuth et ainsi une énergie d'environ  $0,5 \text{ J/m}^2$ . L'angle dièdre donné par l'équation E.V.C.1 vaut alors environ  $54^\circ$ . Il n'y a pas de mouillage intergranulaire parfait et la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth contrôle la pénétration intergranulaire fragilisante. Cette description correspond aux différents résultats obtenus durant cette thèse. Par contre, si le contact est réalisé à plus haute température, la diffusion intergranulaire éventuelle des atomes de bismuth ne conduit pas à une réduction significative de l'énergie du joint de grains qui peut être ainsi remplacé par un film de bismuth liquide. Le mystère demeure entier quant au mécanisme contrôlant la formation de ce film intergranulaire liquide.

Le raisonnement qui précède n'est pas spécifique au système cuivre / bismuth et est donc susceptible de s'appliquer à d'autres systèmes matériau solide / métal liquide. Il est même étayé par les résultats relatifs aux systèmes cuivre / indium [STR-1992w] et aluminium / étain [STR-1994] pour lesquels les températures de transition de mouillage sont très élevées et proches de la température de fusion du matériau solide.

### **V.C.3 Conclusions**

Notre étude nous conduit finalement à repousser le domaine d'apparition du mouillage intergranulaire vers les (très) hautes températures ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ) pour lesquelles les bénéfices énergétiques de la ségrégation intergranulaire deviennent limités. Toutefois, il ne faut pas oublier que cette conclusion n'est valable que dans l'hypothèse d'une sur-saturation efficace du métal liquide en élément du matériau solide et en l'absence de toute contrainte appliquée.

En effet, il est clair que la dissolution peut conduire à l'apparition de films liquides par dissolution préférentielle aux joints de grains (ou corrosion intergranulaire), films liquides pouvant ensuite être, à tort, considérés comme des manifestations du mouillage intergranulaire parfait. D'autre part, si des contraintes externes sont appliquées (en connaissance de cause ou pas), le caractère fragilisant des atomes diffusant aux joints de grains peut conduire à l'ouverture de tout ou partie des joints de grains fragilisés et à leur remplissage subséquent par le métal liquide. Là encore, cette situation peut conduire, à tort, à relier la présence du métal liquide aux joints de grains au phénomène de mouillage intergranulaire parfait.

## **V.D CONSEQUENCES INDUSTRIELLES**

Il est maintenant temps de discuter des conséquences que l'on peut déduire de cette étude afin d'apporter des éléments de réponse à la problématique industrielle. Cette problématique concerne les risques encourus par une installation industrielle dans laquelle les matériaux de structure sont en contact avec un métal liquide. La première partie de ce paragraphe expose donc les conclusions issues de cette thèse qui sont applicables au cas industriel et la seconde partie suggère les précautions à observer afin d'éviter un endommagement en service des matériaux de structure.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que tout ce qui suit ne prend en compte que les conséquences du contact entre un matériau de structure et un métal liquide. L'installation industrielle concernée étant une cible de spallation d'un réacteur hybride, de nombreux autres aspects doivent être pris en compte tels que l'irradiation, la fragilisation par l'hydrogène ou la corrosion des matériaux. Autant de phénomènes qui sont également susceptibles d'interagir entre eux pour aggraver les risques d'endommagement des matériaux concernés.

### **V.D.1 Fragilisation induite par les métaux liquides**

Un des résultats les plus importants de cette thèse concerne la possibilité d'apparition de la fragilisation induite par les métaux liquides qui se manifeste par la rupture des matériaux de structure à basse température suite à un contact à haute température avec le métal liquide en l'absence de contrainte. Ce phénomène a été observé non seulement sur le système cuivre / bismuth au cours de cette thèse, mais également sur le système nickel / bismuth dans la thèse de Marié [MAR-2003u]. On peut donc légitimement craindre qu'il soit envisageable pour d'autres systèmes. Cette crainte est d'autant plus justifiée que cette thèse a permis d'identifier sans ambiguïté le phénomène de diffusion intergranulaire d'une espèce fragilisante comme responsable de la fragilisation induite par le bismuth liquide (cf. chapitres III et IV). Or, la diffusion intergranulaire étant un phénomène lié à un gradient de concentration en élément susceptible de diffuser, elle peut difficilement être évitée. Tout au plus pourrait-on tenter de la réduire en :

- favorisant la présence d'une « barrière » physique telle qu'une couche d'oxyde susceptible de limiter la diffusion d'espèce fragilisante. Cette oxydation superficielle des matériaux de structure n'est pas seulement un avantage lié à la limitation de la diffusion intergranulaire d'une espèce fragilisante, mais elle présente également un intérêt pour limiter les phénomènes de corrosion. Ainsi, dans le cas de l'acier T91, le « contact intime » entre les matériaux de structure et le métal liquide peut être empêché par la présence d'une couche passive formée sur l'acier [BAR-2001]. Nous pensons donc qu'une attention particulière doit être portée sur l'existence d'une telle couche oxydée dans un bain de métal liquide. Les caractéristiques de cette couche oxydée étant en grande partie contrôlées par la teneur en oxygène, le contrôle de cette teneur au sein du métal liquide doit faire l'objet de préoccupations de la part du concepteur industriel (ce qui est bien le cas [MUL-2003]).

- contrôlant la microstructure des matériaux, sachant que les interfaces possédant une faible énergie sont moins enclines à autoriser toute perturbation, dont en particulier celle liée à la diffusion d'espèces étrangères. L'ingénierie des interfaces (« grain boundary engineering ») peut ainsi apparaître comme une voie séduisante visant à réduire l'endommagement intergranulaire des matériaux. Cependant, le matériau de structure envisagé industriellement étant l'acier martensitique T91, cela n'offre, a priori, que peu de marges de manœuvre susceptibles de permettre de tels ajustements de la microstructure, qui s'avère de plus posséder de multiples interfaces complexes.

Nous attirons donc l'attention sur ce phénomène de fragilisation induite par les métaux liquides qui est difficilement décelable et qui pourrait survenir, par exemple, lors d'opérations de maintenance à la température ambiante ou encore lors des régimes transitoires inhérents à la conduite d'une installation industrielle. En effet, sous l'action de contraintes jugées, a priori, insuffisantes pour causer la rupture du matériau à la température ambiante, les interfaces préalablement fragilisées peuvent être amenées à rompre et provoquer la ruine du matériau. La cinétique d'endommagement prévisible est, au plus, en  $t^{1/2}$  (cinétique de diffusion intergranulaire dépendant de la température [HAR-1961]) et aucune cinétique linéaire catastrophique n'est à craindre en absence de contrainte externe. Cela a son importance dans l'optique du dimensionnement des installations (voir paragraphe V.D.3 suivant).

## V.D.2 Choix du métal liquide

L'alliage plomb-bismuth eutectique est la solution technologique actuellement retenue pour la cible du MEGAPIE. Cependant, les résultats issus du groupement de recherche GEDEPEON montrent qu'il serait plus prudent de travailler avec du plomb pur, même si sa température de fusion est plus élevée et si son rendement neutronique est plus faible. Certains des résultats obtenus lors de cette étude abondent en ce sens en suggérant qu'en ce qui concerne le cuivre, le bismuth est un élément beaucoup plus dangereux que ne peut l'être le plomb.

Cela peut être constaté à l'aide d'essais de pénétration intergranulaire d'un bicristal de cuivre en présence d'une couche de plomb-bismuth liquide alimentée par la vapeur. En effet, la procédure de contact vapeur peut être utilisée avec l'alliage plomb-bismuth comme source du métal liquide. Une couche de plomb-bismuth se dépose alors sur les surfaces externes du cuivre, comme en attestent les analyses par spectrométrie de décharge lumineuse (figure V.D.1).

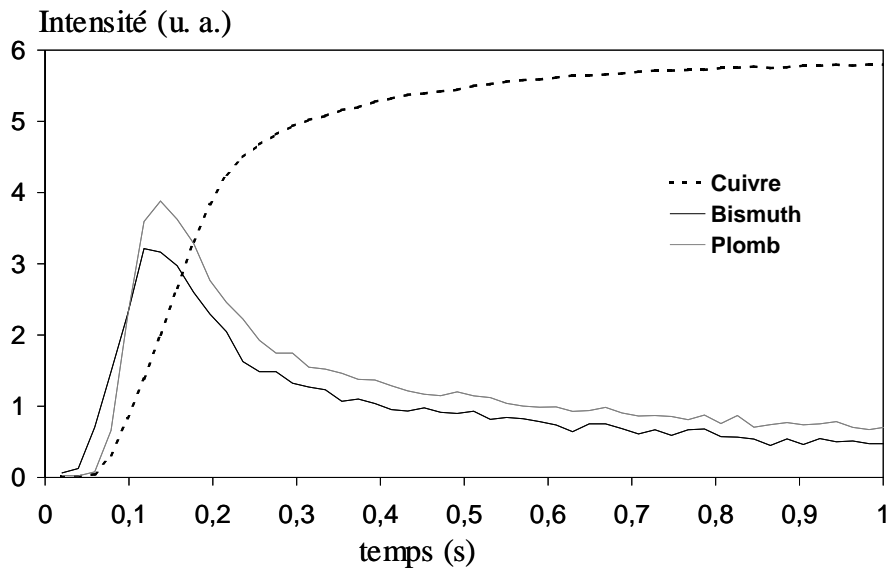


Figure V.D.1 Analyse par SDL d'un échantillon de cuivre monocristallin maintenu sous ampoule en présence de vapeur de plomb-bismuth (500°C – 1h).

Cependant, après rupture par traction des échantillons de cuivre bicristallins ayant été en contact avec la vapeur de plomb-bismuth, seul le bismuth (en plus du cuivre) apparaît lors des analyses par AES sur les surfaces de rupture (figure V.D.2). Ce résultat a, de plus, été confirmé par les analyses XPS réalisées sur ces mêmes échantillons. D'autre part et même si



une étude systématique n'a pas été entreprise, la cinétique de pénétration intergranulaire du bismuth à partir d'un alliage Pb-Bi peut être considérée comme plus lente que celle obtenue à partir du bismuth pur, sur la base des différents essais réalisés. Le ralentissement de la diffusion intergranulaire du bismuth ne peut donc pas s'expliquer par la diffusion intergranulaire « concurrentielle » du plomb, mais est plutôt affectée par la nature de la source des atomes de bismuth (bismuth ou alliage plomb-bismuth).

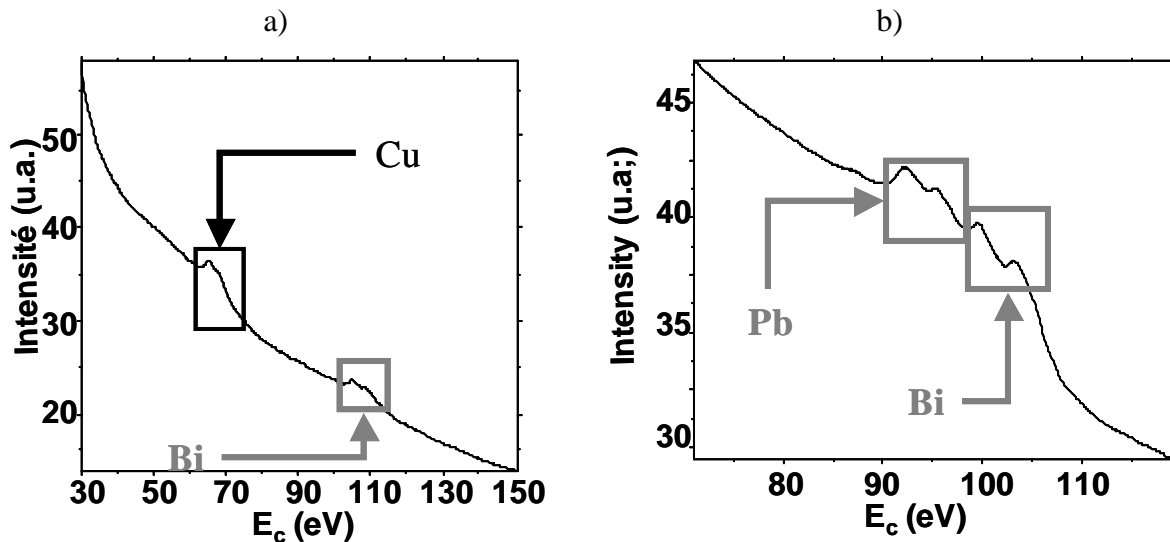


Figure V.D.2 Analyses par AES :  
 a) surface de rupture d'un échantillon de cuivre bicristallin ayant été en contact avec la vapeur de Pb-Bi pendant 66h à 500°C,  
 b) échantillon de référence correspondant à l'alliage Pb-Bi.

Des différences de comportement peuvent également être constatées grâce à des essais de traction menés à 300°C (figure V.D.3) dans le bismuth liquide et l'alliage eutectique plomb-bismuth liquide. La figure V.D.3 présente ainsi les résultats obtenus lors des essais de traction à 300°C et à la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ . Les courbes contrainte-temps illustrent bien le caractère fragilisant lié à la présence de métal liquide avec une réduction importante de l'allongement à rupture. Il apparaît nettement que la présence de l'alliage eutectique plomb-bismuth (déformation à rupture d'environ 7%) conduit à un comportement intermédiaire des éprouvettes du cuivre entre une rupture à l'air (déformation à rupture d'environ 20%) et en milieu bismuth liquide (déformation à rupture de seulement 1%).

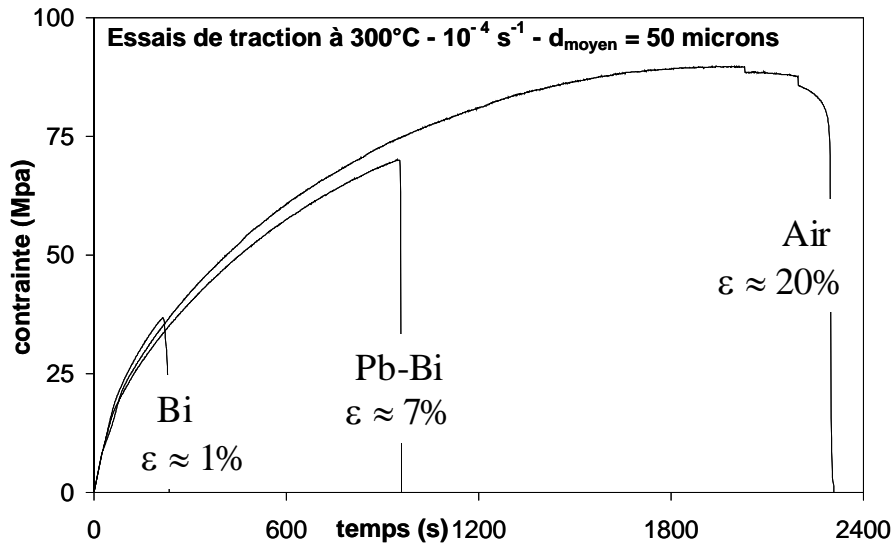


Figure V.D.3 *Essais de traction réalisés à 300°C sur des éprouvettes polycristallines de cuivre (diamètre moyen des grains  $\approx 50 \mu\text{m}$ ) à la vitesse de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et sous 3 environnements différents : bismuth liquide, alliage eutectique plomb-bismuth liquide et air.*

Ces résultats sont ainsi en excellent accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs dans des conditions similaires [JOS-1999e, ROS-1960]. Ils illustrent clairement la dépendance qui peut exister entre le phénomène de fragilisation par les métaux liquides et l'énergie d'interface entre le matériau solide et le métal liquide. En effet, l'énergie d'interface solide / liquide du cuivre en contact avec un alliage plomb-bismuth liquide dépend fortement de la composition de cet alliage [MOR-1954u].

D'autre part, si l'on se réfère aux différentes études menées sur la caractérisation du comportement mécanique de l'acier T91 en contact avec un métal liquide, la présence de bismuth conduit à une réduction des propriétés mécaniques de l'acier [GUE-2003, SCH-2001]. Dans l'hypothèse d'un choix entre un métal liquide constitué de plomb pur et un métal liquide constitué de l'alliage eutectique plomb-bismuth, notre préférence irait donc vers la première solution qui présente l'avantage de ne pas introduire de bismuth dans le système matériau solide / métal liquide étudié. D'une part, cela éviterait la pénétration intergranulaire exclusive et fragilisante du bismuth dans le cas de l'alliage plomb-bismuth eutectique et d'autre part, dans le cas du plomb pur, rien n'indique que la pénétration intergranulaire du plomb soit fragilisante.

### V.D.3 Dimensionnement des installations

Une des craintes des autorités en charge de la réalisation du prototype MEGAPIE était l'existence de cinétiques linéaires contrôlant l'endommagement intergranulaire des matériaux de structure en contact avec un métal liquide. Ces craintes étaient essentiellement basées sur les résultats obtenus par Joseph sur le système cuivre / bismuth [JOS-1999k] ainsi que sur une synthèse de Glickman [GLI-1999m]. Notre étude nous permet de relativiser ces craintes, car nous avons démontré sans aucune ambiguïté une cinétique parabolique pour ce même système [LAP-2005d].

D'autre part, les résultats issus de la thèse de Marié sur le système nickel / bismuth confirment que le mouillage intergranulaire, qu'il soit partiel ou parfait, est contrôlé par la diffusion intergranulaire [MAR-2003u] (résultats en accord avec [BIS-1968]). En effet, la présence de bismuth aux joints de grains du nickel a été reliée au couplage diffusion intergranulaire du bismuth (qui conduit à des cinétiques de pénétration paraboliques) / ségrégation multicouche (qui conduit à un film intergranulaire de bismuth d'épaisseur nanométrique) dans le cas du système nickel / bismuth.

Etant données les températures visées en situation industrielle (inférieures à 500°C [KIR-2003]), nous avons donc la conviction que le dimensionnement des installations peut se baser sur l'hypothèse de la diffusion intergranulaire fragilisante des atomes du métal liquide comme possible source de la ruine en service du matériau, et donc par voie de conséquence sur une cinétique d'endommagement en  $t^{1/2}$  au plus.

Les données obtenues récemment sur la diffusion intergranulaire pour le système cuivre / bismuth [DIV-2004] et indirectement confirmées par notre étude ne peuvent, bien entendu, pas être appliquées pour modéliser la diffusion intergranulaire du bismuth dans l'acier T91. D'autre part, elles ne peuvent être obtenues de façon simple étant données la complexité du matériau industriel et l'existence d'une barrière d'oxyde à l'interface T91 / métal liquide [AUG-2004]. Une démarche expérimentale similaire à celle suivie durant cette thèse peut néanmoins être adoptée visant à garantir le « contact intime » entre le matériau solide et le métal liquide (cf. procédures décrites au chapitre II).

Il pourrait également s'avérer intéressant d'étudier la diffusion intergranulaire du bismuth dans l'alliage binaire Fe-9Cr (avec ou sans molybdène, par exemple) afin d'obtenir une idée des coefficients de diffusion intergranulaire pouvant être obtenus pour ce système. De plus, si nous savons déjà que le remplacement de l'alliage plomb-bismuth eutectique par le plomb pur va dans le bon sens pour la fragilisation induite par les métaux liquides (cf. § V.D.1), des études fondamentales complémentaires sont nécessaires afin de mieux appréhender la différence forte du comportement en diffusion / ségrégation d'éléments aussi proches que le plomb et le bismuth. Une fois encore, l'utilisation de systèmes modèles pourrait ainsi venir assister la réflexion des concepteurs d'installations industrielles.

## CONCLUSION GENERALE

### Le système cuivre / bismuth :

Cette étude nous a permis d'apporter des avancées significatives dans la compréhension de l'endommagement du cuivre par le bismuth liquide. Elle nous a notamment conduit à modifier l'image que l'on pouvait avoir, il y a 4 ans, du mouillage intergranulaire dans le système cuivre / bismuth. Si l'on considère que cette image est représentée par la figure CG-1a (copie de la figure I.C.2 en toute fin du chapitre I) qui présente l'évolution hypothétique de l'angle de mouillage en fonction de la température, notre vision, en fin de thèse, est très différente (figure CG-1b).

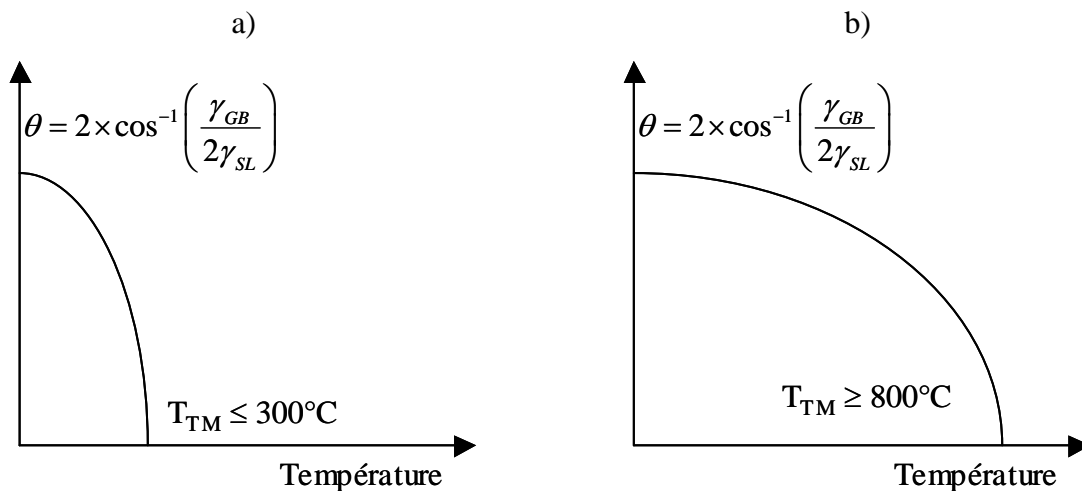


Figure CG.1 Représentation hypothétique de l'évolution de l'angle dièdre en fonction de la température dans le cas du système cuivre / bismuth liquide:

- en début de thèse ( suggérée par les résultats issus de [JOS-1998u])
- en fin de thèse.

Ce grand écart constaté dans la température de transition de mouillage a été obtenu à l'aide de procédures expérimentales originales (utilisation d'un bicristal, de la vapeur de bismuth comme source de bismuth liquide et de techniques d'analyse de surface complémentaires) qui nous ont permis d'identifier clairement la diffusion intergranulaire des atomes de bismuth comme le mécanisme d'endommagement du cuivre en contact avec le bismuth liquide, en l'absence de contrainte appliquée et dans un domaine de température où la ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre est importante.

En effet, la distance fragile mesurée (par microscopie électronique à balayage) sur la surface de rupture des bicristaux de cuivre préalablement mis en contact avec le bismuth liquide à 500°C obéit à une loi parabolique en fonction du temps (figure CG.2). D'autre part, des analyses comparatives par spectroscopie d'électrons Auger (AES), spectroscopie de photoélectrons (XPS) et rétrodiffusion Rutherford (RBS) conduisent, avec un remarquable accord, à la valeur de 1,6 monocouches de bismuth pour la concentration intergranulaire maximale en bismuth.

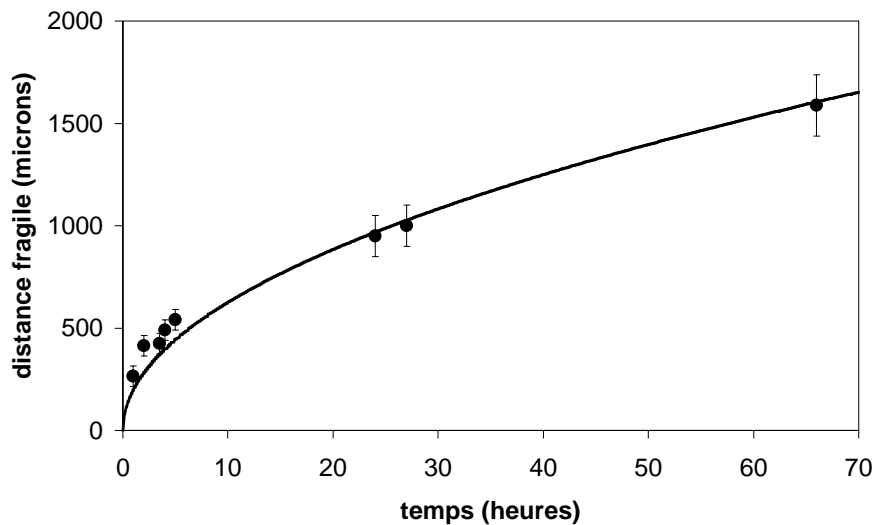


Figure CG.2 *Cinétique de pénétration intergranulaire du bicristal de cuivre (50° [100]) par le bismuth liquide à 500°C.*

Ces deux résultats (cinétique parabolique et concentration intergranulaire inférieure à 2 monocouches) sont caractéristiques de la diffusion intergranulaire fragilisante des atomes de bismuth dans un domaine de température où la ségrégation intergranulaire du bismuth dans le cuivre est très forte.

De plus, les profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus par AES et RBS ont confirmé la « culpabilité » de la diffusion intergranulaire. Ces profils possèdent, en effet, l'originalité de présenter une zone à proximité de l'interface avec le métal liquide pour laquelle la concentration intergranulaire en bismuth évolue peu (palier), suivie d'une décroissance plus rapide (figure CG-3). Or, de tels profils peuvent bien être obtenus à l'aide de simulations numériques basées sur un formalisme purement diffusionnel.

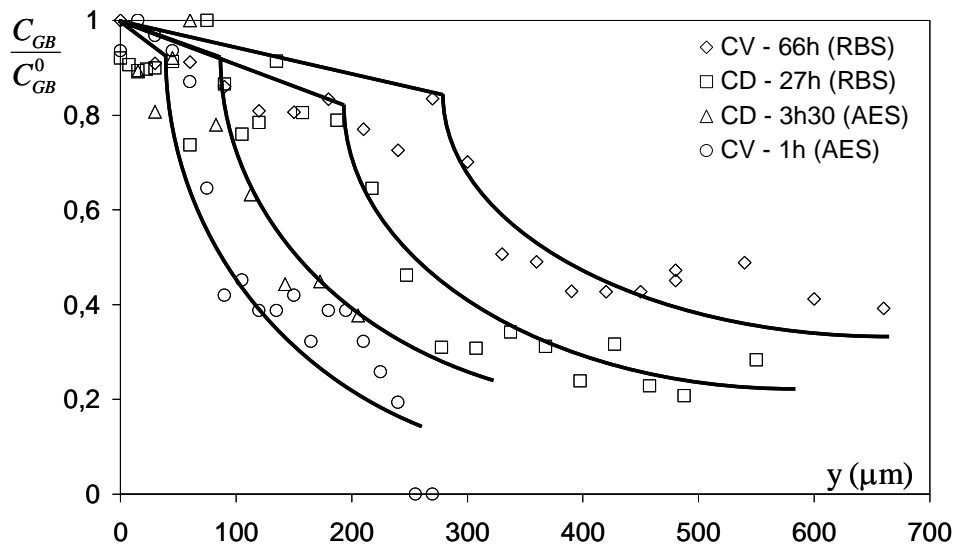


Figure CG.3 Profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus par AES et RBS après des durées respectives de 1h, 3,5h, 27h et 66h de contact entre un bicristal de cuivre et le bismuth liquide à 500°C (CV : contact vapeur et CD : contact direct).  
[NB : les courbes tracées en trait plein représentent la tendance générale suivie par les points expérimentaux]

### Applications des résultats :

De tels résultats obtenus sur un système modèle nous ont permis d'énoncer un certain nombre de recommandations en vue de la réalisation d'un prototype industriel de réacteur hybride. Ces recommandations concernent notamment le choix du métal liquide (plutôt le plomb pur que l'alliage eutectique plomb-bismuth) et le dimensionnement des installations (à baser sur une cinétique d'endommagement parabolique et non plus linéaire comme initialement pensé).

Enfin, les résultats obtenus au cours de cette étude sur un système a priori modèle peuvent également s'avérer très intéressants dans d'autres domaines tels que la production industrielle d'alliages de cuivre à haute résistance mécanique mais faciles à usiner (pour lesquels la compréhension du comportement du plomb liquide aux joints de grains est essentielle) ou la microélectronique et plus particulièrement la connectique (où les tentatives de remplacement du plomb par le bismuth dans les soudures exposent au risque de fragilisation du cuivre par le bismuth).





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [ALB-1999]: Alber U., Müllejans H. et Rühle M.  
"Bismuth segregation at copper grain boundaries"  
Acta Materialia (47), pp. 4047-4060, 1999.
- [AUG-2004]: Auger T., Lorang G., Guérin S., Pastol J.-L. et Gorse D.  
"Effect of contact conditions on embrittlement of T91 steel by lead-bismuth"  
Journal of Nuclear Materials (335), pp. 227-231, 2004.
- [BAR-2001]: Barbier F. et Rusanov A.  
"Corrosion behavior of steels in flowing lead-bismuth"  
Journal of Nuclear Materials (296), pp. 231-236, 2001.
- [BAU-2004]: Bauer G.S., Salvatores M. et Heusener G.  
"MEGAPIE, a 1 MW pilot experiment for a liquid metal spallation target"  
Journal of Nuclear Materials (296), pp. 17-33, 2001.
- [BER-TI]: Berger P. et Revel G.  
"Microsonde Nucléaire"  
Techniques de l'Ingénieur (P 2563).
- [BIK-1995]: Bika D. et McMahon Jr C.J.  
"A model for dynamic embrittlement"  
Acta Materialia (43), pp. 1909-1916, 1995.
- [BIS-1968]: Bishop G.H.  
"Grain boundary penetration and embrittlement of nickel bicrystals by bismuth"  
Transactions of the Metallurgical Society of AIME (242), pp. 1343-1351, 1968.
- [BOK-1992]: Bokstein B.S., Fradkov V.E. et Beke D.L.  
"Grain boundary segregation and grain-boundary heterodiffusion"  
Philosophical Magazine A (65), pp. 277-286, 1992.
- [BOK-1995]: Bokstein B.S., Klinger L.M. et Apikhtina I.V.  
"Liquid grooving at grain boundaries"  
Materials Science and Engineering (A203), pp. 373-376, 1995.
- [CHA-1997p]: Chang L.S., Straumal B.B., Rabkin E., Gust W. et Sommer F.  
"The solidus line of the Cu-Bi phase diagram"  
Journal of Phase Equilibria (18), pp. 128-135, 1997.
- [CHA-1997s]: Chang L.S., Rabkin E., Straumal B.B., Lejcek P., Hofmann S. et Gust W.  
"Temperature dependence of the grain boundary segregation of Bi in Cu polycrystals"  
Scripta Materialia (37), pp. 729-735, 1997.
- [CHA-1998u]: Chang L.S.  
"Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetic der Korngrenzensegregation von Bi in Cu"  
Thèse (Universität Stuttgart), 1998.

- [**CHA-1999k**]: Chang L.S., Rabkin E., Hofmann S. et Gust W.  
 "Kinetic aspects of the grain boundary segregation in Cu(Bi) alloys"  
 Acta Materialia (47), pp. 2951-2959, 1999.
- [**CHA-1999t**]: Chang L.S., Rabkin E., Straumal B.B., Baretzky B. et Gust W.  
 "Thermodynamic aspects of the grain boundary segregation in Cu(Bi) alloys"  
 Acta Materialia (47), pp. 4041-4046, 1999.
- [**CHA-TI**]: Charbonnier J.C., Hocquaux H. et Loison D  
 "Spectroscopie de décharge lumineuse"  
 Techniques de l'Ingénieur (PE 2 715).
- [**CHE-1961**]: Cheney R.F., Hochgraf F.G. et Spencer C.W.  
 "Penetration of liquid bismuth into the grain boundaries of a nickel alloy"  
 Transactions of the Metallurgical Society of AIME (221), pp. 492-498, 1961.
- [**CLA-1987**]: Clarke D.R.  
 "On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials"  
 Journal of the American Ceramic Society (70), pp. 15-22, 1987.
- [**CLA-1999**]: Clarke D.R.  
 "Wetting of grain boundaries in metals and ceramics"  
 Materials Science Forum (294-296), pp. 1-8, 1999.
- [**CONF-1995**]: Conférence Diffusion and Stresses (Balatonfüred, Hungary), 1995.
- [**CONF-1998**]: Glickman E. E.  
 "Round table discussion II : grain boundary wetting and liquid grooving"  
 Defect and Diffusion Forum (156), pp. 265-272, 1998.
- [**CONF-2002**]: Conférence Diffusion, Segregation and Stresses (Moscow, Russia), 2002.
- [**CRE-2001**]: Creuze J., Berthier F., Tetot R. et Legrand B.  
 "Wetting and structural transition induced by segregation at grain boundaries: a monte carlo study"  
 Physical Review Letters (86), pp. 5735-5738, 2001.
- [**DES-1997**]: Desré P.J.  
 "A mechanism for the stress independant grain boundary penetration of a metal by a liquid metal. Application to the metallic couple Al-Ga"  
 Scripta Metallurgica et Materialia (37), pp. 875-881, 1997.
- [**DIV-2004**]: Divinski S., Lohmann M. et Herzig C.  
 "Grain boundary diffusion and segregation of Bi in Cu: radiotracer measurements in B and C diffusion regimes"  
 Acta Materialia (52), pp. 3973-3982, 2004.

- [DIV-2005]:** Divinski S., Lohmann M., Herzig C., Baretzky B., Straumal B. et Gust W.  
*"Grain boundary wetting and pre-wetting studied by grain boundary diffusion measurements in the Cu-Bi system"*  
 Conférence Diffusion in Materials (Cracovie, Pologne), 2004.
- [EUS-1983]:** Eustathopoulos N.  
*"Energetics of solid/liquid interfaces of metals and alloys"*  
 International Metals Reviews (28), pp. 189-210, 1983.
- [FER-1997]:** Fernandes P.J.L. et Jones D.R.H.  
*"Mechanisms of liquid metal induced embrittlement"*  
 International Materials Reviews (42), pp. 251-261, 1997.
- [FOU-1998]:** Foucher J.  
*"Pénétration intergranulaire du plomb liquide dans le nickel solide"*  
 DEA (INP Grenoble), 1998.
- [FRA-1985]:** Fraczkiewicz A. et Biscondi M.  
*"Intergranular segregation of bismuth in copper bicrystals"*  
 Journal de Physique (46), pp. 497-503, 1985.
- [FRA-1986]:** Fraczkiewicz A.  
*"Ségrégation d'équilibre du bismuth aux joints de flexion pure dans le cuivre : étude expérimentale et simulation par ordinateur"*  
 Thèse (Ecole des Mines de Saint-Etienne), 1986.
- [FRA-1994]:** Fradkov V.E.  
*"Rapid liquid metal corrosion along grain boundaries"*  
 Scripta Metallurgica et Materialia (30), pp. 1599-1603, 1994.
- [GEN-1993]:** Genin F. Y., Mullins W.W. et Wynblatt P.  
*"The effect of stress on grain boundary grooving"*  
 Acta Metallurgica Materialia (41), pp. 3541-3547, 1993.
- [GLA-2004]:** Glasbrenner H. et Gröschel F.  
*"Bending tests on T91 steel in Pb-Bi eutectic, Bi and Pb-Li eutectic"*  
 Journal of Nuclear Materials (335), pp. 239-243, 2004.
- [GLI-1978]:** Glickman E.E. et Goryunov Y. V.  
*"Mechanism of embrittlement by liquid metals and other manifestations of the Rebinder effect in metal systems"*  
 Fiziko-Khimicheskaya Materialov (14), pp. 20-30, 1978.
- [GLI-1980]:** Glickman E.E., Tuzov L.V. et Cherepanov A.I.  
*"Lifetime of copper under load during creep in Bi-Pb melt"*  
 Soviet Physics Journal (23), pp. 364-375, 1980.

- [GLI-1985]:** Glickman E.E., Goryunov Y.V. et Demin V.M.  
*"The effect of intercrystalline internal adsorption of bismuth on the intergranular fracture of copper in liquid bismuth and the mechanism of liquid metal embrittlement"*  
 Phys. Chem. Mech. Surfaces (2), pp. 3041-3052, 1985.
- [GLI-1987]:** Glickman E.E., Igoshev V.I., Zenkova E.K. et Nefedov V.G.  
*"The kinetics of copper fracture in the presence of a solid bismuth coating"*  
 Phys. Chem. Mech. Surfaces (4), pp. 3390-3404, 1987.
- [GLI-1999m]:** Glickman E.E.  
*"Mechanism of liquid metal embrittlement by simple experiments : from atomistics to life-time"*  
 Conférence Multiscale Phenomena in Plasticity : from experiments to phenomenology, modeling & materials engineering (Ouranopoulis, Grèce), 1999.
- [GLI-2003]:** Glickman E. E.  
*"Grain boundary grooving accelerated by local plasticity as a possible mechanism of liquid metal embrittlement"*  
 Interface Science (11), pp. 451-459, 2003.
- [GOR-1977]:** Gorbachev V.A., Klotsman SM, Rabovskii Y.A., Talinskiy V.K. et Timofeev A.N.  
 Phys. Met. Metall. (44), pp. 191-, 1977.
- [GUE-2003]:** Guerin S., Pastol J.-L., Leroux C. et Gorse D.  
*"Synergy effect of LBE and hydrogenated helium on resistance to LME of T91 steel grade"*  
 Journal of Nuclear Materials (318), pp. 339-347, 2003.
- [HAR-1961]:** Harrison L.G.  
 Transactions of the Faraday Society (57), pp. 1191-1199, 1961.
- [HAS-1972]:** Hasson G., Boos J.-Y., Herbeuval I., Biscondi M. et Goux C.  
*"Theoretical and experimental determinations of grain boundary structures and energies : correlation with various experimental results"*  
 Surface Science (31), pp. 115-137, 1972.
- [JOS-1998k]:** Joseph B., Barbier F., Dagoury G. et Aucouturier M.  
*"Rapid penetration of Bi along Cu grain boundaries"*  
 Scripta Materialia (39), pp. 775-781, 1998.
- [JOS-1998u]:** Joseph B.  
*"Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide : étude cinétique et mécanisme"*  
 Thèse (Université de Paris XI Orsay), 1998.
- [JOS-1999e]:** Joseph B., Barbier F. et Aucouturier M.  
*"Embrittlement of copper by liquid bismuth"*  
 Scripta Materialia (40), pp. 893-897, 1999.

- [JOS-1999k]:** Joseph B., Barbier F. et Aucouturier M.  
"Grain Boundary Penetration of Liquid Bi in Cu Polycrystals"  
Materials Science Forum (294-296), pp. 735-738, 1999.
- [JOS-1999r]:** Joseph B., Barbier F. et Aucouturier M.  
"Liquid metal embrittlement : a state-of-the-art appraisal"  
The European Physical Journal - applied physics (5), pp. 19-31, 1999.
- [KAM-1973]:** Kamdar M.H.  
"Embrittlement by liquid metals"  
Progress in Materials Science (15), pp. 289-374, 1973.
- [KAM-1984]:** Kamdar M.H.  
"Embrittlement by liquid and solid metals"  
The Metallurgical Society of AIME, 1984.
- [KAU-1995]:** Kaur I., Mishin Y. et Gust W.  
"Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion"  
Wiley, 1995.
- [KIR-2003]:** Kirchner T.  
"Bilan sur MEGAPIE et LISOR"  
Conférence GEDEPEON 2003 (Grenoble), 2003.
- [LAP-2005d]:** Laporte V., Wolski K., Berger P., Terlain A. et Santarini G.  
"Diffusion-controlled liquid bismuth induced intergranular embrittlement of copper"  
Defect and Diffusion Forum (237-240), pp. 683-688, 2005.
- [LEG-2000]:** Legris A., Nicaise G., Vogt J.B., Foct J., Gorse D. et Vançon D.  
"Embrittlement of a martensitic steel by liquid lead"  
Scripta Materialia (43), pp. 997-1001, 2000.
- [LOJ-1996]:** Lojkowski W.  
"Evidence for pressure effect on impurity segregation in grain boundaries and interstitial grain boundary diffusion mechanism"  
Defect and diffusion forum (129-130), pp. 269-278, 1996.
- [MAR-2001]:** Marié N., Wolski K. et Biscondi M.  
"Intergranular penetration and embrittlement of solid nickel through bismuth vapor condensation at 700°C"  
Journal of Nuclear Materials (296), pp. 282-288, 2001.
- [MAR-2003u]:** Marié N.  
"Etude de la pénétration intergranulaire fragilisante du bismuth liquide dans le nickel solide à 700°C"  
Thèse (Université Jean Monnet de Saint-Etienne), 2003.
- [MCL-1957]:** McLean D.  
"Grain boundaries in metals"  
Clarendon Press, 1957.

- [MEH-1996]:** Mehrer H.  
*"The effect of pressure on diffusion"*  
 Defect and diffusion forum (129-130), pp. 57-74, 1996.
- [MEN-1989]:** Menyhard M., Blum B. et McMahon Jr C.J.  
*"Grain boundary segregation and transformations in Bi-doped polycrystalline copper"*  
 Acta Metallurgica (37), pp. 549-557, 1989.
- [MIS-1997]:** Mishin Y., Herzig C., Bernardini J. et Gust W.  
*"Grain boundary diffusion : fundamental to recent developments"*  
 International Materials Reviews (42), pp. 155-178, 1997.
- [MON-1999d]:** Monzen R. et Okamoto T.  
*"Grain-boundary diffusion of Bi in Cu bicrystals"*  
 Materials Science Forum (294-296), pp. 561-564, 1999.
- [MOO-2004]:** Moon J., Wynblatt P., Garoff S. et Suter R.  
*"Diffusion kinetics of Bi and Pb-Bi monolayer precursing films on Cu(111)"*  
 Surface Science (559), pp. 149-157, 2004.
- [MOR-1954u]:** Morgan W.A.  
 Thèse (Cambridge University), 1954.
- [MUL-1957]:** Mullins W.W.  
*"Theory of thermal grooving"*  
 Journal of Applied Physics (28), pp. 333-339, 1957.
- [MUL-1960]:** Mullins W.W.  
*"Grain boundary grooving by volume diffusion"*  
 Transactions of the Metallurgical Society of AIME (218), pp. 354-361, 1960.
- [MUL-2003]:** Müller G., Heinzel A., Schumacher G. et Weisenburger A.  
*"Control of oxygen concentration in liquid lead and lead-bismuth"*  
 Journal of Nuclear Materials (321), pp. 256-262, 2003.
- [NIC-2001]:** Nicaise G., Legris A., Vogt J.B. et Foct J.  
*"Embrittlement of the martensitic steel 91 tested in liquid lead"*  
 Journal of Nuclear Materials (296), pp. 256-264, 2001.
- [NOS-1991]:** Noskovich O.I., Rabkin E., Semenov V., Straumal B. et Shvindlerman L.S.  
*"Wetting and premelting phase transitions in 38°[100] tilt grain boundary in (Fe-12at.%Si)-Zn alloy in the vicinity of the A2-B2 bulk ordering in Fe-12at.%Si alloy"*  
 Acta Metallurgica Materialia (39), pp. 3091-3098, 1991.
- [PFA-1999]:** Pfaendtner J.A., Muthiah R.C., Liu C.T. et McMahon Jr C.J.  
*"Time-dependent interfacial failure in metallic alloys"*  
 Materials Science and Engineering (A260), pp. 1-11, 1999.

- [PHI-1996]:** Philibert J.  
*"Diffusion and stresses"*  
Defect and diffusion forum (129-130), pp. 3-8, 1996.
- [PLE-1991]:** Plewes J.T. et Loiacono D.N.  
*"Free-cutting copper alloys contain no lead"*  
Advanced Materials & Processes (10), pp. 23-27, 1991.
- [RAB-1999]:** Rabkin E.  
*"Grain boundary embrittlement by liquid metals"*  
Conférence Multiscale Phenomena in Plasticity : from experiments to phenomenology, modeling and materials engineering (Ouranopolis, Grèce), 1999.
- [RAB-2001]:** Rabkin E. et Klinger L.  
*"The fascination of grain boundary grooves"*  
Materials Science and Technology (17), pp. 772-776, 2001.
- [ROS-1960]:** Rostoker W., McCaughey J.M. et Markus H.  
*"Embrittlement by liquid metals"*  
Reinhold Publishing Corporation, 1960.
- [ROS-1969]:** Rosenblatt G. et Wilson J.R.  
*"The solubilities of several transition metals in liquid lead-bismuth eutectic"*  
Conférence Corrosion by liquid metals 1969.
- [SCH-2001]:** Schmidt B., Guerin S., Pastol J.-L., Plaindoux P., Dallas J.-P., Leroux C. et Gorse D.  
*"Evaluation of the mechanical properties of T91 steel exposed to Pb and Pb-Bi at high temperature in controlled environment"*  
Journal of Nuclear Materials (296), pp. 249-255, 2001.
- [SHA-1991]:** Shaw T. M. et Duncombe P. R.  
*"Forces between aluminium oxide grains in silicate melt and their effect on grain boundary wetting"*  
Journal of the American Ceramic Society (74), pp. 2495-2505, 1991.
- [SIG-2002]:** Sigle W., Chang L.S. et Gust W.  
*"On the correlation between grain-boundary segregation, faceting and embrittlement in Bi-doped Cu"*  
Philosophical Magazine A (82), pp. 1595-1608, 2002.
- [SMI-1948]:** Smith C.S.  
*"Grains, phases and interfaces: an interpretation of microstructure"*  
Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (175), pp. 15-51, 1948.
- [STO-1963]:** Stoloff N.S. et Johnston T.L.  
*"Crack propagation in a liquid metal environment"*  
Acta Metallurgica Materialia (11), pp. 251-256, 1963.

- [STR-1992w]:** Straumal B., Muschik T., Gust W. et Predel B.  
*"The wetting transition in high and low energy grain boundaries in the Cu(In) system"*  
Acta Metallurgica Materialia (40), pp. 939-945, 1992.
- [STR-1994]:** Straumal B. et Gust W.  
*"Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Al-Sn system"*  
Journal of Phase Equilibria (15), pp. 386-391, 1994.
- [STR-1995]:** Straumal B., Risser S., Sursaeva V., Chenal B. et Gust W.  
*"Grain growth and grain boundary wetting phase transitions in the Al-Ga and Al-Sn-Ga alloys of high purity"*  
Journal de Physique IV (5), pp. 233-241, 1995.
- [STR-2004]:** Straumal B. et Baretzky B.  
*"Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals"*  
Interface Science (12), pp. 147-155, 2004.
- [SUT-1995]:** Sutton A.P. et Balluffi R.W.  
*"Interfaces in crystalline materials"*  
Clarendon Press, 1995.
- [VOC-1947]:** Voce E. et Hallowes A.P.C.  
*"The mechanism of the embrittlement of deoxidized copper by bismuth"*  
Journal of the institute of metals (73), pp. 323-376, 1947.
- [VOG-1991]:** Vogel H.J. et Ratke L.  
*"Instability of grain boundary grooves due to equilibrium grain boundary diffusion"*  
Acta Metallurgica Materialia (39), pp. 641-649, 1991.
- [VOG-2004]:** Vogt J.B., Verleene A., Serre I. et Legris A.  
*"Mechanical behavior of the T91 martensitic steel under monotonic and cyclic loadings in liquid metals"*  
Journal of Nuclear Materials (335), pp. 222-226, 2004.
- [WEE-1969]:** Weeks J.R. et Romano A.J.  
*"Liquidus curves and corrosion of Fe, Ti, Zr and Cu in liquid Bi-Pb alloys"*  
Corrosion (25), pp. 131-136, 1969.
- [WES-1967]:** Westwood A.R.C., Preece C.M. et Kamdar M.H.  
*"Application of a crack propagation criterion to liquid-metal embrittlement : cleavage of aluminium monocrystals in liquid gallium"*  
Transactions of the ASM (60), pp. 723-725, 1967.
- [WOL-2001n]:** Wolski K., Laporte V., Marié N. et B. M.  
*"About the importance of nanometer-thick intergranular penetration in the analysis of liquid metal embrittlement"*  
Interface Science (9), pp. 183-189, 2001.



**[XU-1999]:** Xu Y. et Bassani J.L.

*"A steady-state model for diffusion-controlled fracture"*

Materials Science and Engineering (A260), pp. 48-54, 1999.

**[YUK-1959]:** Yukawa S. et Sinott M.J.

*"Diffusion of bismuth in copper grain boundaries"*

Transactions of the Metallurgical Society of AIME (215), pp. 338-340, 1959.

**[ZHA-2004]:** Zhang W., Sачenko P. et Gladwell I.

*"Thermal grain boundary grooving with anisotropic surface free energies"*

Acta Materialia (52), pp. 107-116, 2004.



## **Annexe 1**

Projet d'article pour publication dans « Surface and Interface Analysis »

(article soumis en décembre 2004)

Titre :

***“Quantitative AES, XPS and RBS determination of intergranular bismuth coverage in copper bicrystals at 500°C”***

Résumé :

Cet article présente de manière détaillée les méthodes utilisées pour le dépouillement des analyses des surfaces de rupture par spectroscopie d'électrons Auger (AES), spectroscopie de photoélectrons (XPS) et rétrodiffusion Rutherford (RBS). L'accord obtenu entre les résultats issus de chaque technique sur une même surface est remarquable et nous permet de conclure à la présence de 1,6 à 1,7 monocouches de bismuth au joint de grains d'un bicristal de cuivre ayant été au contact de la vapeur de bismuth à 500°C pendant 48 et 137 h.



## **Quantitative AES, XPS and RBS determination of intergranular bismuth coverage in copper bicrystals at 500°C**

V. Laporte<sup>1\*</sup>, P. Berger<sup>2</sup> and K. Wolski<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre Science des Matériaux et des Structures, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, CNRS PECM UMR 5146, 158, cours Fauriel F-42023 Saint-Etienne cedex 02 FRANCE

<sup>2</sup> Laboratoire Pierre SüE (CEA/CNRS) UMR9956 CEA/SACLAY F-91191 Gif Sur Yvette Cedex FRANCE

\* Correspondance to: Vincent Laporte, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Laboratoire de Métallurgie Mécanique, Station 12, CH-1015 Lausanne SWITZERLAND

tél.: (+41 21) 693 29 92

fax: (+41 21) 693 46 64

E-mail: vincent.laporte@epfl.ch

### **Abstract**

We report on a comparative measurement of intergranular bismuth coverage on a copper substrate using Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). Bicrystalline copper samples were put in contact with liquid bismuth at 500°C (consequently embrittled by the grain boundary penetration of Bi atoms), water quenched and subsequently fractured at room temperature. Each fracture surface was analysed by AES, XPS and RBS with the help of quantitative

procedures developed for each of the three techniques. All possible sources of discrepancy were carefully examined. The combined quantitative approaches have led to an excellent agreement. Such a good agreement constitutes a necessary condition to begin a critical discussion on the mechanisms potentially involved in the liquid metal embrittlement (LME) phenomenon.

**Keywords:**

liquid metal embrittlement, intergranular penetration, copper, bismuth, AES, XPS, RBS

**INTRODUCTION**

Intergranular brittleness of metallic materials is known to be the result of either impurities segregation from the bulk material or intergranular diffusion of embrittling species from an aggressive external environment. When such an environment is constituted by liquid lead-bismuth used in spallation target of hybrid systems<sup>1-3</sup>, it can result notably in the Liquid Metal Embrittlement (LME) phenomenon.

In spite of numbers of proposed mechanisms, reviewed in<sup>4,5</sup>, there is still a lack in the understanding and especially in the prediction of LME. In order to determine the mechanism controlling this phenomenon, the absolute amount of heavy metal in the grain boundaries must be known with precision. In fact, if this quantity is in the range 1 to 2 monolayers, intergranular diffusion until equilibrium segregation could be responsible for the observed embrittlement. Otherwise (thickness  $\gg$  2 monolayers), it would appear inevitable to introduce grain boundary wetting formalism, where grain boundaries can be replaced by

liquid phases after being penetrated by foreign atoms. Hence, the precise determination of the thickness can actually give us valuable information about elementary mechanisms involved in the embrittlement.

This is the reason why we decided to use three independent methods: Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), all of them known for their ability to produce quantitative results. We have chosen to study this phenomenon using a model system known for its LME predisposition <sup>6</sup>: solid copper in contact with liquid bismuth. One of the main interests of this system is that copper boundaries remain brittle at room temperature if they have been previously exposed to bismuth <sup>7</sup>, and this brittleness allows first AES and XPS analyses after in-situ fractures, and second RBS analyses, all of them on the same specimen and the same fracture surface.

This kind of study has been already done for another similar system: solid nickel in contact with liquid bismuth, where bismuth has an even stronger intergranular embrittling effect. The authors <sup>8,9</sup> established that polycrystalline nickel was embrittled by a nanometer-thick intergranular film of a bismuth-rich alloy after heat treatment at 700°C where nickel was either in direct contact or in vapour contact with the over saturated bismuth. This work also suggests to use vapour contact instead of direct contact to observe bismuth embrittlement of copper.

The purpose of the present paper is to quantify the amount of bismuth present in copper grain boundaries using independent AES, XPS and RBS measurements made on the same fracture surfaces of bicrystalline copper specimens embrittled by a contact with liquid bismuth. These results will be shortly discussed with respect to potentially efficient mechanisms of LME.

## **EXPERIMENTAL**

The copper bicrystal used in this study had a  $50^\circ$   $\langle 100 \rangle$  tilt grain boundary. It was prepared by melting and controlled solidification in a horizontal furnace (using a bicrystalline seed on an alumina mould) and cut by spark erosion to get parallelepipeds ( $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$  section and 20mm length) with an approximate position of the grain boundary at half-length. It was then chemically polished in order to remove residual stresses introduced by spark erosion (avoiding, in that way, any recrystallisation during the subsequent heat treatment).

Each copper specimen and a few pieces of pure solid bismuth were placed in a silica tube sealed under argon, in such a way that no direct contact between the two metals was possible during the whole heat treatment (figure 1). This procedure had the twofold advantages: (i) it avoided copper dissolution into liquid bismuth whose rate can reach several tens of microns per hour<sup>10</sup> and (ii) it limited the bismuth quantity introduced in the AES-XPS main chamber, therefore limiting possible bismuth evaporation problems during ulterior heating maintenance operations.

All heat treatments were made at  $500^\circ\text{C}$  ( $> 271^\circ\text{C}$ , that is bismuth melting point) and two times were selected in order to get a complete and homogeneous penetration of a unique grain boundary: 48h (samples S048-1 and S048-2) and 137h (samples S137-1 and S137-2). AES analyses were performed for all specimens whereas XPS analyses were only achieved for both S048-1 and S048-2 and RBS analyses for both S048-1 and S137-1.

At  $500^\circ\text{C}$ , the total pressure of bismuth vapour is about  $4.10^{-8}$  bar and this value allows the deposition of several nanometers of bismuth on the external surfaces of the bicrystal specimen as revealed by glow discharge optical spectroscopy. During the heat treatment, this layer can then act as a source for the bismuth grain boundary penetration into copper. This procedure was thus shown to be equivalent to the direct contact between copper



bismuth rich Bi-Cu alloy <sup>11</sup>. After the heat treatment, specimens are water quenched in a few seconds.

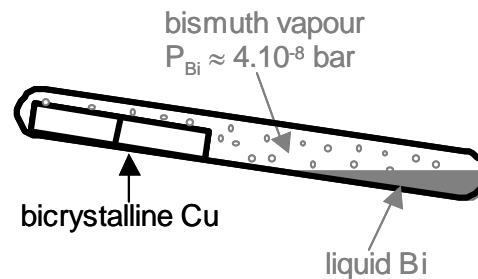


Figure 1. Experimental procedure: bicrystalline Cu and pure Bi are placed in silica tube sealed under argon so that no direct contact is possible during heat treatment in the furnace at 500°C

In order to reveal the grain boundary composition, the specimens were broken by bending (for S048-1 and S048-2) or tensile test (for S137-1 and S137-2) within the main chamber of the AES-XPS spectrometer. The fracture surfaces were always intergranular and completely brittle, leading to homogeneously flat surfaces. Only one side of each specimen could be analysed after in situ fracture by AES and XPS (figure 2), but it is worth to notice that both were analysed by RBS in order to confirm the assumption of equirepartition of bismuth on both sides.

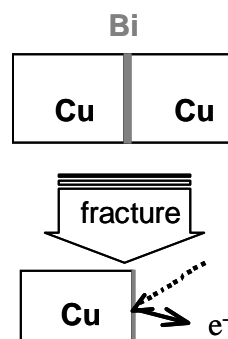


Figure 2. In-situ fracture of the embrittled bicrystals: coupled XPS-AES measurements could be performed on only one of the sides of the fracture surface

A vacuum level of less than  $5 \times 10^{-10}$  mbar in the main chamber together with a low reactivity of fractured surfaces allowed an 8 hour long series of AES and XPS measurements without any noticeable carbon or oxygen contamination. RBS analyses were performed six months later in the Pierre Süe Laboratory of the French Atomic Energy Commission (CEA). A detailed description of the quantification procedures used for each technique is presented hereunder and, in the following, we will use  $\tau_{\text{AES}}$ ,  $\tau_{\text{XPS}}$  and  $\tau_{\text{RBS}}$  to refer to the amount of bismuth (expressed in fraction of monolayer) determined using the corresponding techniques. These values correspond to the amount of bismuth on one fracture surface; therefore, the total amount of bismuth in the grain boundary is the double, i.e.:  $2 \times \tau$ .

## **AES QUANTIFICATION**

AES analyses were performed under a 5 keV primary electron beam incident at an angle of  $\varphi = 50^\circ$  with respect to the surface normal. AES spectra were recorded with a Cameca Mac III analyser. The emitted electrons were collected at a resolution of 1 eV with a step of 0.25 eV and at an angle of  $\theta = 20^\circ$  with respect to the surface normal. The AES analysed areas were either about  $50 \mu\text{m}^2$  spots or several hundreds of  $\mu\text{m}^2$  scans, made on different places of the fracture surface in order to evaluate the homogeneity of the bismuth coverage.

## **AES INTENSITIES EXPRESSION**

Assuming that bismuth is present as a fraction of monolayer  $\tau_{\text{AES}}$  and using a discrete summation (monolayer by monolayer), the AES bismuth and copper intensities can be expressed as:

$$I_{Bi}^{AES} = \tau_{AES} K_{AES} \beta_{Bi} n_{Bi} R_{Bi}^{Cu}$$

and

$$\begin{aligned} I_{Cu}^{AES} &= K_{AES} \beta_{Cu} n_{Cu} R_{Cu}^{Cu} \left[ \tau_{AES} k_p^{Bi} k_{Cu}^{Bi} + (1 - \tau_{AES}) \right] \sum_{i=0}^{+\infty} (k_p^{Cu} k_{Cu}^{Cu})^i \\ &= K_{AES} \beta_{Cu} n_{Cu} R_{Cu}^{Cu} \left[ \frac{\tau_{AES} k_p^{Bi} k_{Cu}^{Bi} + (1 - \tau_{AES})}{1 - k_p^{Cu} k_{Cu}^{Cu}} \right] \end{aligned}$$

with :

$K_{AES}$  depending on instrumental factors and analysis conditions ( $K_{AES}$  is the same for all elements during the analysis of a given specimen),

$\beta_A$  depending on the chosen auger transition for the element A,

$n_A$  the numbers of A atoms per unit area,

$R_A^M$  the backscattering factor for a chosen transition of the element A through the matrix M,

$k_p^M = \exp\left(\frac{-d_M}{\lambda_p^M \cos \varphi}\right)$  the attenuation factor of primary electrons through the

matrix M,

$k_A^M = \exp\left(\frac{-d_M}{\lambda_A^M \cos \theta}\right)$  the attenuation factor of an electron of A in the matrix M,

$d_M$  the monolayer thickness of the matrix M and

$\lambda_A^M$  the inelastic mean free path for an electron of A in the matrix M ( $\lambda_p^M$  meaning the inelastic mean free path of the primary electrons through the matrix M).

Difficulties in AES quantifications lie essentially in  $\beta$  determination that involves the evaluation of the ionisation cross-section, the desexcitation probability and the analyser transmission function. Pure elements (both copper and bismuth) were therefore used to

evaluate the ratio  $\frac{\beta_{Bi}}{\beta_{Cu}}$ . For pure elements analysed under the same experimental conditions

(electron beam and geometrical considerations), the following equations can be written:

$$I_{Bi}^0 = K_A^0 \beta_{Bi} n_{Bi} R_{Bi}^{Bi} \sum_{i=0}^{+\infty} (k_p^{Bi} k_{Bi}^{Bi})^i$$

$$= \frac{K_A^0 \beta_{Bi} n_{Bi} R_{Bi}^{Bi}}{1 - k_p^{Bi} k_{Bi}^{Bi}}$$

and

$$I_{Cu}^0 = K_A^0 \beta_{Cu} n_{Cu} R_{Cu}^{Cu} \sum_{i=0}^{+\infty} (k_p^{Cu} k_{Cu}^{Cu})^i$$

$$= \frac{K_A^0 \beta_{Cu} n_{Cu} R_{Cu}^{Cu}}{1 - k_p^{Cu} k_{Cu}^{Cu}}$$

$$\text{which leads to: } \frac{\beta_{Bi}}{\beta_{Cu}} = \frac{I_{Bi}^0 n_{Cu} R_{Cu}^{Cu}}{I_{Cu}^0 n_{Bi} R_{Bi}^{Bi}} \frac{1 - k_p^{Cu} k_{Cu}^{Cu}}{1 - k_p^{Bi} k_{Bi}^{Bi}}$$

and thus:

$$\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} = \frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0} \times \frac{R_{Bi}^{Cu}}{R_{Bi}^{Bi}} \times \frac{1 - k_p^{Bi} k_{Bi}^{Bi}}{\frac{(1 - \tau_{AES})}{\tau_{AES}} + k_p^{Bi} k_{Cu}^{Bi}} \quad (1)$$

It is worth to notice here that the same relationship can be obtained using a continuous summation (see appendix A for details).

## AES PARAMETERS EVALUATION

The backscattering factors R were obtained using the empirical formula <sup>12</sup>:

$$R_A^M = 1 + (4.35 - 3.93Z_M^{0.1}) \times \left( \frac{E_p}{E_L^A} \right)^{-0.25} + (4.85Z_M^{0.1} - 5.45).$$

With  $Z_{Cu} = 29$ ,  $Z_{Bi} = 83$ ,  $E_p = 5000$  eV and  $E_L = 161.9$  eV (for the bismuth  $N_6O_{45}O_{45}$

transition at 101 eV),  $R_{Bi}^{Cu} \approx 1.85$ ,  $R_{Bi}^{Bi} \approx 2.35$  and finally  $\frac{R_{Bi}^{Cu}}{R_{Bi}^{Bi}} \approx 0.8$ .

The bismuth monolayer thickness  $d_{Bi}$  was evaluated as the cubic root of the atomic volume:

$$d_{Bi} \approx \sqrt[3]{\frac{M_{Bi}}{N_{avo} \rho_{Bi}}} .$$

With  $M_{Bi} \approx 208.98 \text{ g.mol}^{-1}$  the molar mass,  $N_{avo}$  the number of atoms per mole and  $\rho_{Bi} \approx 9.8 \text{ g.cm}^{-3}$  the volume mass, that leads to  $d_{Bi} \approx 0.329\text{nm}$ .

The inelastic mean free paths  $\lambda_A^M$  were determined using the semi-empirical formula 13, 14,

$$\lambda_A^M = \frac{E_c^A}{(E_p^M)^2 \times \left[ \beta_M \times \ln(\gamma_M E_c^A) - \frac{C}{E_c^A} + \frac{D}{(E_c^A)^2} \right]}$$

with  $\lambda_A^M$  expressed in angstroms and  $E_c$  (kinetic energy) in electronvolts and :

$$E_p^M = 28.8 \times \sqrt{\frac{N_v^M \times \rho_M}{M_M}}$$

( $N_v$ : number of valence electrons,  $\rho$ : volume mass and  $M$ : molar mass)

$$\beta_M = -0.1 + \frac{0.944}{E_p^M} + 0.069(\rho_M)^{0.1}$$

$$\gamma_M = 0.191(\rho_M)^{-0.5}$$

$$C_M = 1.97 - 0.91 \times U_M$$

$$D_M = 53.4 - 20.8 \times U_M$$

$$U_M = \frac{(E_p^M)^2}{829.4}$$

The transitions used in the analyses were the Cu M<sub>23</sub>VV (kinetic energy: 59 eV) and the Bi N<sub>6</sub>O<sub>45</sub>O<sub>45</sub> (kinetic energy: 101 eV). The inelastic mean free paths were then calculated:

$$\lambda_p^{Bi} \approx 8.274nm (\approx 25.2 \text{ monolayers of bismuth})$$

$$\lambda_{Bi}^{Bi} \approx 0.602nm (\approx 1.8 \text{ monolayers of bismuth})$$

$$\lambda_{Cu}^{Bi} \approx 0.564nm (\approx 1.7 \text{ monolayers of bismuth})$$

Then, equation (1) becomes:

$$\tau_{AES} = \frac{\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}}{0.49 \times \frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} + 0.38 \times \frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0}} \quad (2)$$

## AES RESULTS

Experimental intensities have been determined using peak-to-peak heights evaluated after derivation of the smoothed direct spectra (figure 3). With such a procedure, the experimental standard intensity ratio  $\frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0}$  measured on pure elements was found to be about

1:  $\frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0} \approx 1 \pm 0.1$ . The fraction of bismuth monolayer  $\tau_{AES}$  present on the fracture surface is

then related to the experimental bismuth to copper intensity ratio with the following equation:

$$\tau_{AES} \approx \frac{\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}}{0.49 \times \frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} + 0.38} \quad (3)$$

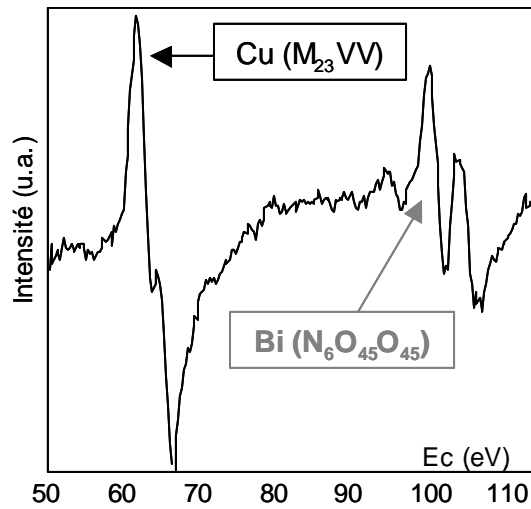


Figure 3. Example of a derived AES spectrum obtained for S048-1 (in-situ fractured Cu 48h-specimen)

Experimental bismuth to copper AES intensity ratios and corresponding fractions of bismuth monolayer are presented in the table 1.

	S048-1	S048-2	S137-1	S137-2
$\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$	0.51±0.02 (10 analyses)	0.50±0.02 (4 analyses)	0.60±0.02 (5 analyses)	0.43±0.03 (4 analyses)
$\tau_{AES}$	0.81±0.04	0.80±0.06	0.89±0.06	0.73±0.08

Table 1: experimental bismuth to copper AES intensity ratios (obtained using peak-to-peak evaluation after derivation of the smoothed direct AES spectra) and their corresponding fractions of bismuth monolayer  $\tau_{AES}$  obtained using equation (3): indicated discrepancies are only those introduced by the dispersion of results.

In addition to the discrepancies introduced by the dispersion of experimental results, those due to the quantification parameter evaluation are to be discussed: namely the inelastic mean free paths evaluation, the experimental standard intensity ratio  $\frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0}$  evaluation and the

primary electron beam attenuation can modify equation (3). First, the inelastic mean free paths can be evaluated using another empirical equation<sup>15</sup> than that proposed in the previous section:

$$\lambda_A^M = 538(E_c^A)^{-2} + 0.41\sqrt{d_M E_c^A}$$

With such a relationship, equation (3) changes into equation (4) and produces a maximum deviation from our first  $\tau_{AES}$  calculation less than +0.08 (figure 4).

$$\tau_{AES} \approx \frac{\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}}{0.48 \times \frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} + 0.33}} \quad (4)$$

Second, the discrepancy of the experimental  $\frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0}$  ratio induces a maximum deviation from our  $\tau_{AES}$  calculation less than  $\pm 0.05$  (figure 5). Lastly, the primary electron beam attenuation is usually neglected in AES quantification, but it is kept under consideration in our study. The first reason is that the intensity expressions are more rigorous and general. The second one lies in the numerical values obtained for this attenuation, which can reach significant level:

$$\exp\left(\frac{-d_{Bi}}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \approx 0.94 \text{ if we use the first semi-empirical expression presented for the}$$

inelastic mean free path<sup>13, 14</sup> and

$$\exp\left(\frac{-d_{Bi}}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \approx 0.91 \text{ if we use the second one}^{15}.$$

On another hand, the other parameters don't introduce any significant variation in our results. For example, even if several relations exist for the backscattering factor evaluation<sup>16</sup>,



the evaluation of the  $\frac{R_{Bi}^{Cu}}{R_{Bi}^{Bi}}$  ratio is not significantly altered by the use of these different relations.

Taking into account the above mentioned uncertainties allows us to conclude that bismuth monolayer fraction given by AES measurements is  $\tau_{AES} = 82\% \pm 18\%$ .

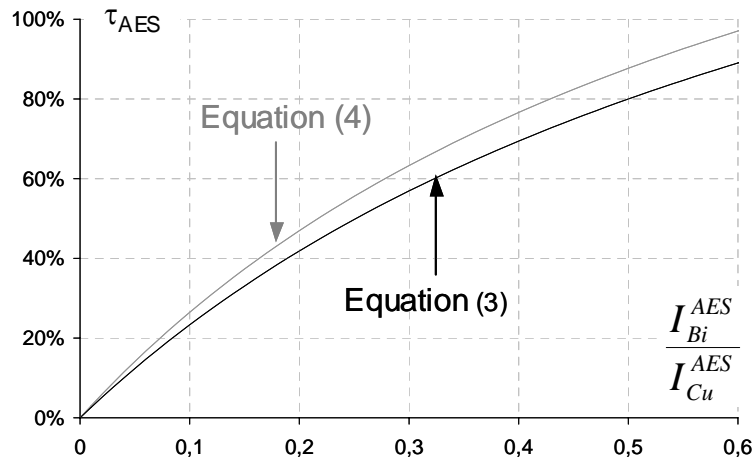


Figure 4. Graphical evolution of  $\tau_{AES}$  as a function of  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  depending on the empirical equation chosen for the inelastic mean free path evaluation: black curve is obtained with equation (3) and grey curve with equation (4)

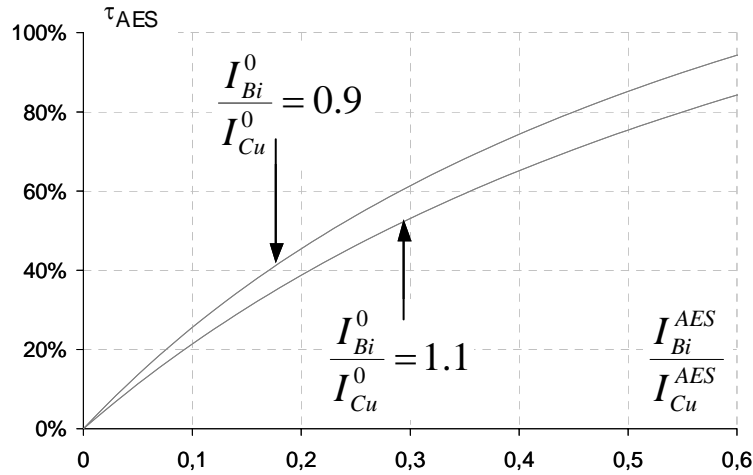


Figure 5. Graphical evolution of  $\tau_{AES}$  as a function of  $\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}}$  representing the discrepancy due to the experimental evaluation of  $\frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0}$  ratio: both curves are obtained using equation (2)

## XPS QUANTIFICATION

After the in-situ fracture of the specimens, one of each S048-1 and S048-2 fracture surface was excited with Mg  $K\alpha$  X-rays incident at an angle of  $72^\circ$  with respect to the surface normal. X-ray excited photoelectron spectra were recorded with a Cameca Mac III analyser. The emitted electrons were collected with a 1 eV energy resolution at an angle of  $\theta = 20^\circ$  with respect to the surface normal. Due to the high spot size of photons from the twin anode source, XPS spot size is greater than in situ opened fracture surface of  $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ . A specific procedure was hence used on both S048-1 and S048-2 before in situ fracture, consisting in gold deposition on their external surfaces in order to suppress any possible contribution of the bismuth-covered lateral surfaces after in situ fracture.

## XPS DISCRETE SUMMATION

Assuming again that bismuth is present on copper as a homogeneous fraction of monolayer  $\tau_{XPS}$  and using a discrete summation, the XPS bismuth and copper intensities can be expressed as:

$$I_{Bi}^{XPS} = \tau_{XPS} K_{XPS} n_{Bi} \sigma_{Bi} T_{Bi}$$

and

$$\begin{aligned} I_{Cu}^{XPS} &= K_{XPS} n_{Cu} \sigma_{Cu} T_{Cu} \left[ (1 - \tau_{XPS}) + \tau_{XPS} k_{Cu}^{Bi} \right] \sum_{i=0}^{+\infty} (k_{Cu}^{Cu})^i \\ &= K_{XPS} n_{Cu} \sigma_{Cu} T_{Cu} \frac{\left[ (1 - \tau_{XPS}) + \tau_{XPS} k_{Cu}^{Bi} \right]}{1 - k_{Cu}^{Cu}} \end{aligned}$$

with :

$K_{XPS}$  depending on instrumental factors and analysis conditions ( $K_{XPS}$  is the same for all elements during the analysis of a given specimen),

$\sigma_A$  the photoionisation cross section,

$T_A$  the transmission function,

$d_{Bi}$  the bismuth monolayer thickness and

$\lambda_A^M$  the inelastic mean free path for an electron of A in the matrix M.

These expressions lead to:

$$\tau_{XPS} = \frac{\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}}{\frac{n_{Bi} \sigma_{Bi} T_{Bi}}{n_{Cu} \sigma_{Cu} T_{Cu}} \left[ 1 - k_{Cu}^{Cu} \right] + \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}} \left[ 1 - k_{Cu}^{Bi} \right]}$$

and, with the chosen transitions (Cu-2p<sup>3/2</sup> single peak with a kinetic energy of 319.6 eV and Bi-4f<sup>5/2</sup> and Bi-4f<sup>7/2</sup> peaks with the respective kinetic energies of 1089.6 and 1094.6 eV), to:

$$\tau_{XPS} = \frac{\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}}{\frac{n_{Bi} \left[ \sigma_{Bi-4f^{7/2}} + \sigma_{Bi-4f^{5/2}} \right] T_{Bi} \left[ 1 - k_{Cu}^{Cu} \right] + \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}} \cdot \left[ 1 - k_{Cu}^{Bi} \right]}{n_{Cu} \sigma_{Cu-2p^{3/2}} T_{Cu}}} \quad (5)$$

### XPS PARAMETERS EVALUATION

Term  $n_A$  is estimated using the following relationship:

$$n_A = \frac{\rho_A N_{avo}}{M_A} \times d_A .$$

With  $\rho_A$  being the volume mass,  $N_{avo}$  the number of atoms per mole,  $M_A$  the molar mass and  $d_A$  the monolayer thickness, the followings values were obtained:

$$n_{Bi} \approx 9.3 \text{ atoms/nm}^2 \text{ and } n_{Cu} \approx 19.2 \text{ atoms/nm}^2 .$$

Scofield tabulation<sup>17</sup> was used to get the cross section  $\sigma$  values for the chosen transitions:

$$\sigma_{Cu-2p^{3/2}} = 15.87, \quad \sigma_{Bi-4f^{7/2}} = 13.85 \quad \text{and} \quad \sigma_{Bi-4f^{5/2}} = 10.93$$

For  $\lambda_A^M$ , the same expression<sup>13, 14</sup> was used as in AES parameters evaluation and led, for  $Cu-2p^{3/2}$ , to:

$$\lambda_{Cu}^{Bi} \approx 1.051 \text{ nm } (\approx 3.2 \text{ Bi monolayers}) \text{ and } \lambda_{Cu}^{Cu} \approx 0.703 \text{ nm } (\approx 3.1 \text{ Cu monolayers}).$$

Factor T depends only on the photoelectrons kinetic energy. Rather than using an empirical equation describing this dependency, we have chosen to evaluate the  $T_{Bi}/T_{Cu}$  ratio using the pure copper spectrum obtained under the same analysis conditions on a reference sample and assuming that  $T_{Bi-4f} \approx T_{Cu-3p}$ . This assumption is supported by both the proximity

of energy levels (1089.6 and 1094.6 eV for Bi-4f as compared with 1176.6 for Cu-3p) and the very limited evolution of T for high kinetic energies. For pure copper, intensities can be written like follows:

$$I_{Cu}^0(2p^{3/2}) = K^0 N_{Cu} \lambda_{Cu-2p^{3/2}}^{Cu} \sigma_{Cu-2p^{3/2}} T_{Cu-2p^{3/2}}$$

$$I_{Cu}^0(3p) = K^0 N_{Cu} \lambda_{Cu-3p}^{Cu} \left[ \sigma_{Cu-3p^{1/2}} + \sigma_{Cu-3p^{3/2}} \right] T_{Cu-3p}$$

and therefore:

$$\frac{T_{Cu-3p}}{T_{Cu-2p^{3/2}}} = \frac{I_{Cu-3p}^0}{I_{Cu-2p^{3/2}}^0} \times \frac{\lambda_{Cu-2p^{3/2}}^{Cu}}{\lambda_{Cu-3p}^{Cu}} \times \frac{\sigma_{Cu-2p^{3/2}}}{\left[ \sigma_{Cu-3p^{1/2}} + \sigma_{Cu-3p^{3/2}} \right]}$$

Using the same semi-empirical equation<sup>13, 14</sup> for the inelastic mean free paths and scofield tabulation<sup>17</sup> for the photoionisation cross section, the previous relationship becomes:

$$\frac{T_{Cu-3p}}{T_{Cu-2p^{3/2}}} = \frac{I_{Cu-3p}^0}{I_{Cu-2p^{3/2}}^0} \times 2.8$$

Experimentally, we obtained:  $\frac{I_{Cu-3p}^0}{I_{Cu-2p^{3/2}}^0} \approx 0.16$ , leading to:  $\left( \frac{T_{Bi-4f}}{T_{Cu-2p^{3/2}}} \approx \right) \frac{T_{Cu-3p}}{T_{Cu-2p^{3/2}}} \approx 0.44$ .

That is to be compared to the value 0.74 obtained with the help of an empirical relationship between T and  $E_c$ :  $T=2.5\exp(-0.23E_c)+1.49-5.76 \times 10^{-4}E_c+8.74 \times 10^{-8}E_c^2$ , as provided by Cameca.

Using the previously described parameters calculation, the following relationship appears:

$$\tau_{XPS} \approx \frac{\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}}{0.10 + 0.28 \times \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}} \quad (6)$$

## XPS RESULTS

Experimental intensities have been determined using area calculations with linear subtraction on direct spectra (figure 6). Experimental bismuth to copper intensity ratios and corresponding fractions of bismuth monolayer are presented in the table 2:

	S048-1	S048-2
$\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}$	0.095±0.01	0.115±0.01
$\tau_{XPS}$	0.75±0.06	0.87±0.06

Table 2: experimental bismuth to copper XPS intensity ratios (obtained using area evaluation on the direct XPS spectra) and their corresponding fractions of bismuth monolayer  $\tau_{XPS}$  obtained using equation (6) for discrete summation: indicated discrepancies are those introduced by the graphical area evaluation.

The only parameter evaluations that can add discrepancy on the results concerns the inelastic mean free paths. The same other empirical equation <sup>15</sup> as proposed in AES discrepancy evaluation can be used and changes equation (6) into equation (7).

$$\tau_{XPS} \approx \frac{\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}}{0.08 + 0.22 \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}} \quad (7)$$

It leads to significant deviations from our  $\tau_{XPS}$  calculations (figure 7). In the case of S048-1, 0.92 monolayer of bismuth is obtained with equation (7) instead of 0.75 monolayer with equation (6). Then, it appears that XPS quantification results depend strongly on the choice of the inelastic mean free path evaluation.

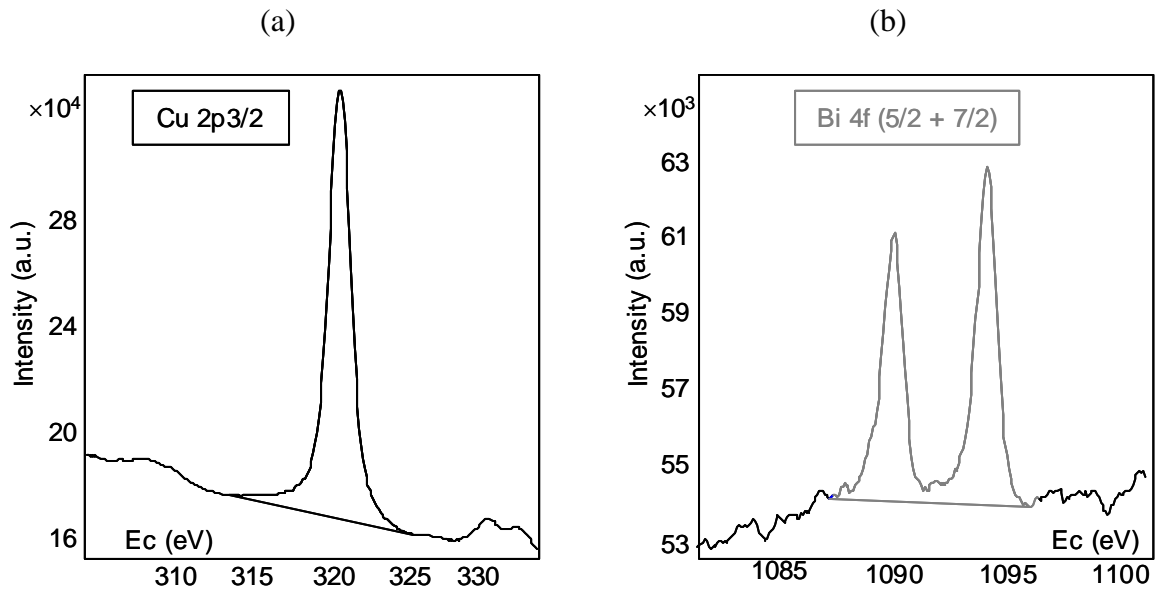


Figure 6. Direct XPS spectra from the surface for sample 1 (in-situ fractured S048-1 specimen):

(a)  $\text{Cu}2p^{3/2}$  peak and (b)  $\text{Bi}4f^{5/2}$  and  $\text{Bi}4f^{7/2}$  peaks

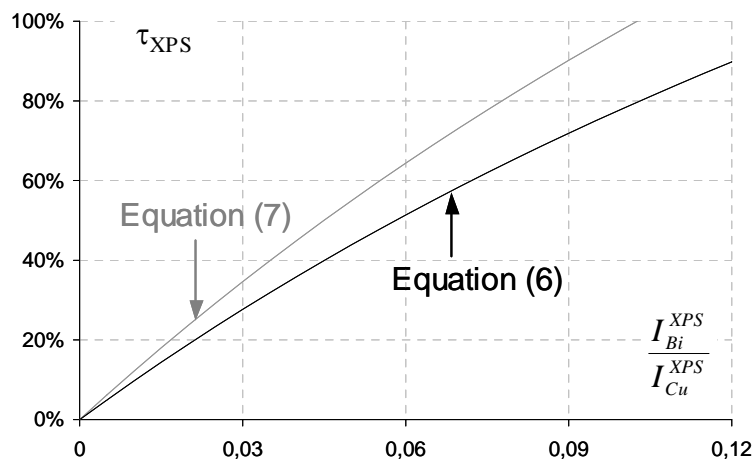


Figure 7. Graphical evolution of  $\tau_{\text{XPS}}$  as a function of  $\frac{I_{\text{Bi}}^{\text{XPS}}}{I_{\text{Cu}}^{\text{XPS}}}$  depending on the inelastic mean free path

evaluation: black curve is obtained with equation (6) and grey curve with equation (7)

## **RBS QUANTIFICATION**

Referred as a nuclear analysis technique, the Rutherford BackScattering (RBS) is based on the measurement of the scattering yield of high energy light ions, accelerated in the MeV domain. RBS enables absolute determination of elemental concentrations since the scattering cross-sections depend only on nuclear parameters. Thus, at a first approximation, data derived from RBS spectra are independent of the chemical environment of the elements and do not require acquisitions on reference or standard samples.

### **DATA ANALYSIS**

The present experiments have been conducted with a 2.5 MeV  $^4\text{He}^+$  beam and a particle detector placed at  $170^\circ$  from the beam axis (cf. figure 8). The usual treatment of RBS data is based on simulation programs such as SIMNRA code <sup>18</sup>, by adjustment of computed spectra on experimental ones. However, in the case of ultra-thin bismuth layers on copper substrate, the spectra are simple enough to be treated manually. The foreseen advantage of a manual procedure is an easy access to the values of the physical parameters involved which enables an evaluation of precision and accuracy.

Considering a thin sample to be analysed, the corresponding number of backscattered particles detected for a given element may be expressed as follows:

$$I^{RBS} = \sigma(E, \Theta) \times \Omega \times Q \times N \times h \quad (8)$$

with:

$\sigma(E, \Theta)$  is the scattering cross-section on the element at the energy  $E$  of the incident particles (supposed to be constant within the sample) and for the scattering angle  $\Theta$  (defined by the position of the particle detector),

$\Omega$  the solid angle spanned by the detector,



$Q$  the total number of incident particles,

$N$  the atomic density of the element in the sample and

$h$  the thickness of the slab.

Note that the  $N \times h$  product is the number of target atoms in a unit of area and corresponds to the atomic (or mass) thickness of the slab, whatever its density. To be compared to AES and XPS results, this value will have to be converted in the bismuth monolayer fraction  $\tau_{\text{RBS}}$  (cf. equation (17) hereafter).

In the case of an ultra-thin bismuth layer on the top of a bulk copper sample, the bismuth appears in the spectrum as a single Gaussian peak, whereas the copper produces the usual RBS step (cf. figure 8). The two signals are interference free, except a very low smooth background under the bismuth peak, due to pile-up from scattering on copper. The expression (8) can be directly applied to quantify the bismuth layer since the scattering occurs on the surface of the sample, exactly at the energy of the beam (2.5 MeV). The precision and accuracy on the determined bismuth content depend on each term of expression (8), as discussed below.

#### RBS PARAMETERS EVALUATION

The scattering cross-sections are accurately known. Basically, their energy and angular dependence follow Rutherford's model based on Coulombian interactions:

$$\sigma_{\text{R}}(E, \Theta) = 5.1837 \times 10^6 \left( \frac{Z_1 Z_2}{E} \right)^2 \frac{\left[ \left( M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta \right)^{1/2} + M_2 \cos \Theta \right]^2}{M_2 \sin^4 \Theta \left( M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta \right)^{1/2}} \quad (9)$$

where  $Z_1$  and  $M_1$  are the nuclear charge and the mass of the projectile, respectively, and  $Z_2$  and  $M_2$  those of target atom.

Experimental measurements indicate that actual cross-sections depart from Rutherford's. In the present case, these deviations are taken into account, but they are low. At low energy (< a few MeV), a partial screening of the nuclear charges by the electron shells occurs. A correction factor  $F$  has to be applied and :

$$\sigma = F \times \sigma_R \quad (10)$$

Several semi-empirical expressions have been proposed to take into account the energy and angular dependence of the correction factor<sup>19, 20</sup> but, for  $\Theta > 90^\circ$ , all the models tend to the same value, depending only on the energy and on the target-projectile pair. For a 2.5 MeV  $^4\text{He}^+$  beam on bismuth, the correction factor at  $170^\circ$  is lower than 1% and can be accurately determined.

Departures from Rutherford cross-sections may also occur from the presence of short-range nuclear forces. These forces become significant only for a very short distance between the projectile and the target nuclei, i.e. either for high energy projectiles or light target atoms (limited Coulombian repulsion between target and projectile). At  $170^\circ$  for a 2.5 MeV  $^4\text{He}^+$  beam, this deviation from Rutherford scattering no longer exceeds 4% for fluorine ( $Z_2 = 9$ ) and is insignificant for bismuth ( $Z_2 = 83$ ).

Another source of uncertainty is obviously the estimation of the yield of the bismuth backscattering from the bismuth peak. In our experimental conditions, the integral of the bismuth peak for a monolayer is typically 1000 counts. Based on a simple  $\sqrt{N}/N$  estimator, the precision on the yield is in the order of  $\pm 3\%$ . For ultra-thin bismuth layers, an additional error may come from pile-up background subtraction (cf. figure 8).

The last source of errors lies in the estimation of the product  $\Omega \times Q$ . Two methods may be applied:

- *Absolute determination of  $Q$  and  $\Omega$* . Since the beam intensity usually varies during the acquisition, the number of incident particles cannot accurately be deduced from beam

time. A direct measurement of  $Q$  is made from the charge induced in the sample by the ions of the beam (each individual  ${}^4\text{He}^+$  ion brings one elemental charge). Because the ion beam induces emission of secondary electrons, whose loss raises the positive charge of the sample, a 90 V positive bias is applied to the sample holder to collect them again. The typical accuracy of charge measurements is within 3-4%, sometimes higher (incomplete trapping of secondary electron produces systematic errors).

An estimation of the solid angle  $\Omega$  can be set from the dimensions and the position of the detector holder, but the most accurate value should be deduced from an acquisition on a standard sample. However, as this latter measurement needs also charge measurement, the accuracy cannot be significantly better than 2%.

To improve the precision, a second method, based on internal standardization described below, has been preferred.

- *Use of copper as internal standard*: Expression (8) can be applied only when the scattering cross-section remains constant, that is to say in the case of a thin layer. It remains valid when considering a thin slab of the copper substrate, which contributes to the spectrum by  $I_{Cu}^{RBS}$ . As bismuth and copper are detected simultaneously, the same  $\Omega \times Q$  product applies.

Then the bismuth film thickness  $h_{Bi}$  can be deduced from:

$$N_{Bi} \times h_{Bi} = \frac{I_{Bi}^{RBS}}{I_{Cu}^{RBS}} \times \frac{\sigma_{Cu}(E, \Theta)}{\sigma_{Bi}(E, \Theta)} \times N_{Cu} \times h_{Cu} \quad (11)$$

Like for bismuth, the scattering cross-sections on copper are practically Rutherford, with a very low screening contribution ( $F$ ) and no effect of short range nuclear interactions. The ratio  $\sigma_{Cu}(E, \Theta)/\sigma_{Bi}(E, \Theta)$  is then known accurately.

The issue for an accurate internal standardization is to link the yield of backscattering  $I_{Cu}^{RBS}$  to the proper quantity of copper analysed  $N_{Cu} \times h_{Cu}$ . Whereas for bismuth, the integral of the RBS peak,  $I_{Bi}^{RBS}$ , represents the whole film, for the copper  $I_{Cu}^{RBS}$  is related to a slab whose

thickness depends on the stopping power of helium-4 ions in copper. This slab contributes to the content of a few channels in the spectrum which defines an energy window of width  $\delta e$  (cf. figure 8).  $\delta e$  comes from the longer path of the particles backscattered at the bottom of the slab since they have to go twice through the layer, before and after the backscattering event.

Introducing  $[\varepsilon]$ , the stopping cross section factor of the particles of the beam, the depth scale is given by:

$$\delta e = [\varepsilon] \times N_{Cu} \times h_{Cu} \quad (12)$$

which gives, combined with equation (9):

$$N_{Bi} \times h_{Bi} = \frac{I_{Bi}^{RBS}}{I_{Cu}^{RBS}} \times \frac{\sigma_{Cu}(E, \Theta)}{\sigma_{Bi}(E, \Theta)} \times \frac{\delta e}{[\varepsilon]} \quad (13)$$

The energy loss of the particles of the beam in the sample varies with their energy. Then,  $[\varepsilon]$  is not a primary parameter since it combines both inward and outward paths, before and after the scattering, respectively. It can be computed in any case, but the simplest expression comes in the case of a surface slab, when:

$$\delta e = K \times E_0 - E_1 \quad (14)$$

where  $E_0$  is the energy of the particles of the beam,  $K$  the kinematic factor and  $E_1$  the energy of the detected particles coming from the depth  $h_{Cu}$ . It comes from (10) and (12):

$$[\varepsilon] = \left( K \times \varepsilon_{in} + \frac{1}{\cos \theta} \times \varepsilon_{out} \right) \quad (15)$$

with  $\theta$ : the angle between the beam and the backscattered particles (with the sample normal to the beam).  $\varepsilon_{in}$  and  $\varepsilon_{out}$  are the stopping cross sections along the inward and outward paths, practically constant for a thin layer. The values of  $\varepsilon_{in}$  and  $\varepsilon_{out}$  are taken for energies  $E_0$  and  $KE_0$ , respectively.

## RBS RESULTS

The example of quantification given below is based on the spectrum of figure 8 from which values of  $I_{Bi}^{RBS}$ ,  $I_{Cu}^{RBS}$  and  $\delta e$  are directly extracted.  $I_{Bi}^{RBS}$  is the net area of the bismuth peak (1158 counts), pile-up background deduced.  $I_{Cu}^{RBS}$  is the content of an energy window open in the surface region of the copper step, (32341 counts integrated in 5 channels).  $\delta e$  is the energy width of this window deduced from the energy calibration of the particle detector (5 x 4.22 keV/channel).

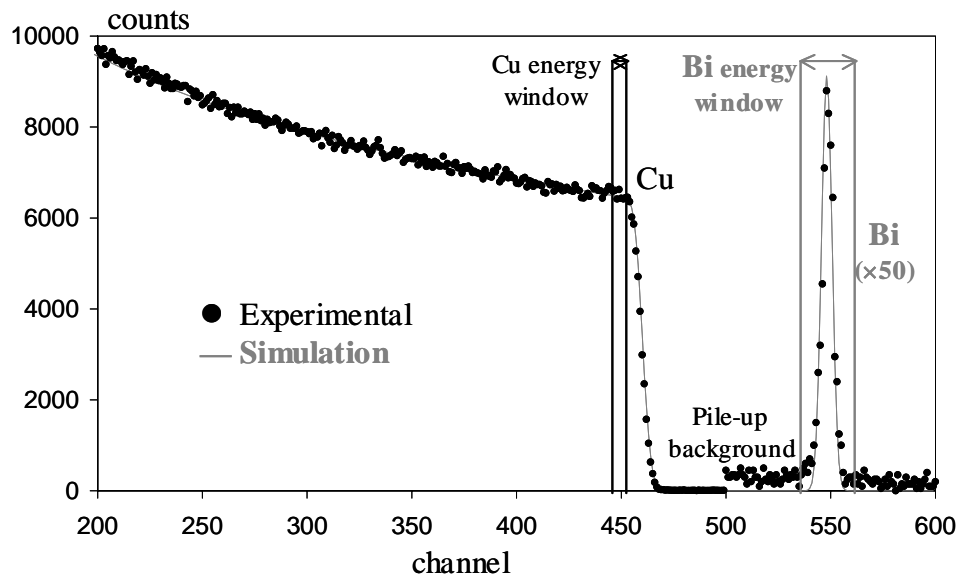


Figure 8. Experimental RBS spectrum of copper crystal surface covered with bismuth, obtained with 2.5 MeV  $^4\text{He}^+$  beam and a detection angle of  $170^\circ$ . The energy Bi and Cu windows considered for quantification are indicated. A simulation of the data with the SIMNRA code is also plotted.

The geometry of detection defines a scattering mean angle  $\Theta$  of  $170^\circ$ . At the energy of the incident  $^4\text{He}$  beam (2.5 MeV), the corresponding cross-sections  $\sigma_{Cu}(2.5,170)$  and  $\sigma_{Bi}(2.5,170)$  are 700 mb/sr and 5712 mb/sr, respectively. The kinematic factor K for  $^4\text{He}^+$  scattering on copper is equal to 0.778 at  $170^\circ$  and the angle  $\theta$  is  $10^\circ$ .

The stopping cross sections of light ions are accurately known for medium and heavy target elements. Although an overall increase of  $\varepsilon$  on the mass of the target element may be easily computed, departures from the mean law exist. A decrease in the stopping cross section occurs when  $d$ -shell electrons are added in the sequence of transition elements, such as from Ca to Cu or from Nb to Ag. In this case, the electron density near the atom increases enough to reduce the average electron density seen by an energetic particle traversing the material. The copper corresponds to a minimum with  $\varepsilon$  values lowered by typically 10% below a mean law value.

To benefit from accurate values, stopping cross-sections in copper have been computed with the Ziegler's SRIM2003 code<sup>21, 22</sup>.  $\varepsilon_{in}$  is found to be 61.5 eV/ 10<sup>15</sup> at.cm<sup>-2</sup> for 2.5 MeV <sup>4</sup>He and  $\varepsilon_{out}$  to be 66.6 eV/ 10<sup>15</sup> at.cm<sup>-2</sup> for 1.946 MeV <sup>4</sup>He (KE<sub>0</sub>).

From the injection of these values in equation (11), it comes:

$$N_{Bi} \times h_{Bi} = 0.81 \times 10^{15} \text{ at} / \text{cm}^2 \quad (16)$$

The bismuth monolayer fraction  $\tau_{RBS}$  can be related to this value with the help of the atomic thickness of a bismuth monolayer  $n_{Bi}$  :

$$N_{Bi} \times h_{Bi} = \tau_{RBS} \times n_{Bi} \quad (17)$$

Taking into account the evaluation of the thickness of a monolayer presented in the AES section (cubic root of the atomic volume),  $n_{Bi}$  is evaluated to 0.93×10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup> (= 9.3 at/nm<sup>2</sup>). The thickness of the bismuth layer of figure 8 is then estimated to be :

$$\tau_{RBS} = \frac{N_{Bi} \times h_{Bi}}{n_{Bi}} \approx 0.87 \text{ monolayer} \quad (18)$$

The results for two samples, S048-1 and S137-1 are reported in table 3.

	S048-1	S137-1
$\tau_{\text{RBS}}$	$0.87 \pm 0.08$	$0.87 \pm 0.08$

Table 3: experimental fractions of bismuth monolayer  $\tau_{\text{RBS}}$  obtained by RBS analyses.

The uncertainties on these thickness may be easily estimated from equation (11). Errors on  $I_{\text{Bi}}^{\text{RBS}}$  and  $I_{\text{Cu}}^{\text{RBS}}$  are only statistical fluctuations. Taking the square root of the value as an estimator, typical errors are  $\pm 0.5\%$  for  $I_{\text{Cu}}^{\text{RBS}}$  and  $\pm 3\%$  for  $I_{\text{Bi}}^{\text{RBS}}$ . The cross-sections  $\sigma_{\text{Cu}}(2.5,170)$  and  $\sigma_{\text{Bi}}(2.5,170)$  are accurately known, better than  $\pm 1\%$ , since the correction factor from Rutherford cross-sections due to screening effects is very close to 1 in our experimental conditions. The accuracy on  $\delta\epsilon$  depends on the quality of the energy calibration of the particle detector, typically  $\pm 0.5\%$  provided a broad range of energy positions of RBS steps have been checked (target elements of different mass).

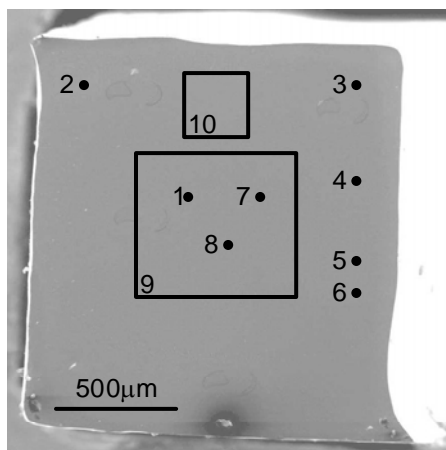
The main source of inaccuracy is the estimation of the stopping cross-sections. Ziegler's SRIM code calculations are based on a quantum mechanical treatment of ion-atom collisions, validated on experimental data.  $^1\text{H}$  and  $^4\text{He}$ , as projectiles, have been by far the most studied and the corresponding models for their respective stopping cross-sections produce values with a good accuracy, below 4% in our present energy range.

In conclusion, the relative precision of RBS bismuth thickness measurements depends on statistical fluctuations on the bismuth and copper signals, typically  $\pm 3.5\%$ , whereas the accuracy is dominated by stopping power estimation  $\pm 4\%$ . The overall accuracy may be then estimated to  $\pm 10\%$ .

## DISCUSSION

### Validation of physical assumptions

The purpose stated in the introduction was to perform comparative measurements using complementary methods (XPS, AES and RBS) in order to get a reliable picture of the quantity of bismuth present in a copper grain boundary after a contact between the solid copper bicrystal and liquid bismuth. To achieve this goal, two main assumptions had to be stated, namely: homogeneous bismuth distribution on the fractures surfaces and equirepartition.



<b>Position</b>	$\tau_{AES}$	<b>Position</b>	$\tau_{AES}$
1	0.78	6	0.81
2	0.82	7	0.83
3	0.76	8	0.81
4	0.78	9	0.85
5	0.82	10	0.84

Figure 9. SEM picture of the S048-1 fracture surface: points are AES spot analyses (1-8) whereas squares are AES scan analyses (9-10). Bismuth coverage is given (in fraction of monolayer) for each analysis according to the procedure described in a previous paragraph and using equation (3): the average  $\tau_{AES}$  value is 0.81 for this example

The first assumption that a homogeneous layer of bismuth is present on the copper substrate is critical for XPS because of a very large (3 mm) spot size of a twin anode used. Figure 9 shows a series of AES analyses made on different locations of a fracture surface. It



clearly indicates that bismuth coverage is almost constant on the whole specimen surface, confirming our assumption.

The second assumption concerns the equirepartition of bismuth after the fracture: it is needed to get valuable information about the initial intergranular bismuth presence before the fracture. Figure 10 shows two RBS analyses made on two opposite sides of a fracture surface. It confirms that bismuth is equally distributed on both sides of the fracture surface. This is in agreement with a previous study based on AES analyses made on copper-bismuth alloys fracture surfaces where the bismuth concentration was similar on the two matching fracture surfaces<sup>23</sup>.

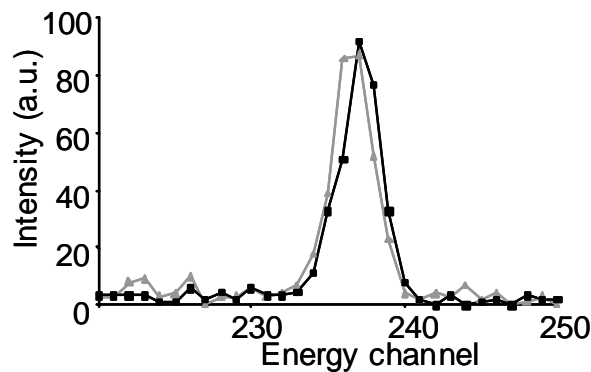


Figure 10. RBS experimental bismuth peaks obtained on two sides of the fracture surface of the same sample: the same quantity of bismuth is present on both of them (intensities have been normalised with respect to copper signal in order to get a relevant comparison)

### **Validation of the mathematical models**

Instead of using methods based on a discrete summation for AES and XPS quantifications, continuous summation can also be made. Concerning AES, this doesn't lead to any changes in the results, as the final equations relating bismuth to copper experimental intensity ratio to bismuth coverage are strictly the same (as shown in appendix A). On another hand, XPS results can vary with the choice of the summation method. With the discrete

summation, equations (5) and (6) have been obtained. On another hand, a continuous summation can also be used. Equations become:

$$\begin{aligned} I_{Bi}^{XPS} &= \tau_{XPS} K_{XPS} N_{Bi} \sigma_{Bi} T_{Bi} \times \int_0^{d_{Bi}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta}\right) dz \\ &= \tau_{XPS} K_{XPS} N_{Bi} \sigma_{Bi} T_{Bi} \left[1 - k_{Bi}^{Bi}\right] \lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} I_{Cu}^{XPS} &= K_{XPS} N_{Cu} \sigma_{Cu} T_{Cu} \left[ (1 - \tau_{XPS}) + \tau_{XPS} k_{Cu}^{Bi} \right] \times \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Cu}^{Cu} \cos \theta}\right) dz \\ &= K_{XPS} N_{Cu} \sigma_{Cu} T_{Cu} \left[ (1 - \tau_{XPS}) + \tau_{XPS} k_{Cu}^{Bi} \right] \lambda_{Cu}^{Cu} \cos \theta \end{aligned}$$

Term N is the number of atoms per unit volume estimated using the following relationship:  $N = \frac{\rho \times N_{avogadro}}{M}$ . The followings values were used:

$$N_{Bi} \approx 2.82 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3 \text{ and } N_{Cu} \approx 8.43 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3.$$

The inelastic mean free path  $\lambda_{Bi}^{Bi}$  was then calculated:

$$\lambda_{Bi}^{Bi} \approx 2.57 \text{ nm (7.8 monolayers) for both Bi } 4f^{5/2} \text{ and } 4f^{7/2} \text{ kinetic energies}$$

In this case, the fraction of bismuth monolayer  $\tau_{XPS}$  present on the fracture sample can be related to the experimental bismuth to copper ratio with the following equation:

$$\tau_{XPS} = \frac{\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}}{\frac{N_{Bi} \lambda_{Bi}^{Bi} \left[ \sigma_{Bi-4f^{7/2}} + \sigma_{Bi-4f^{5/2}} \right] T_{Bi} \left[ 1 - k_{Bi}^{Bi} \right] + \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}} \left[ 1 - k_{Cu}^{Bi} \right]}{N_{Cu} \lambda_{Cu}^{Cu} \sigma_{Cu-2p^{3/2}} T_{Cu}}} \quad (17)$$

Using the previously described parameters calculation, the following relationship appears:

$$\tau_{XPS} \approx \frac{\frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}}{0.09 + 0.28 \times \frac{I_{Bi}^{XPS}}{I_{Cu}^{XPS}}} \quad (18)$$

Equation (18) is rather similar to equation (6) and that proves the equivalence between the two approaches: both discrete and continuous summations give consistent results with each other's.

### **Coherency of the results**

AES measurements have shown the presence of 82%±18% of bismuth monolayer on the analysed fracture surfaces. On another hand, XPS measurements have shown the presence of 81%±12% of bismuth monolayer on the same surfaces, the uncertainty being due to the spectra exploitation more than to the physical parameters calculations. RBS measurements have shown the presence of 87%±8% of bismuth monolayer on the same surfaces. As a conclusion, all results are therefore consistent with each other, with a significantly larger deviation for AES measurements.

Our results are very close to those obtained by AES quantification of bismuth grain boundary segregation into copper<sup>24-26</sup>. As a matter of fact, our study shows that the contact between solid bicrystalline copper and liquid bismuth leads to the presence of about  $2 \times 0.8 = 1.6$  monolayers of bismuth in the copper grain boundary. This is in fair agreement with the upper value of 2 monolayers found after grain boundary segregation. So, this would indicate that, even with a contact between solid copper and liquid bismuth, bismuth intergranular presence is controlled by the same thermodynamic equilibrium that intergranular

segregation: namely, the number of sites of the grain boundary energetically in favour of bismuth presence.

### **Implications on LME phenomenon**

These results mean also that we are far from a liquid bismuth invasion of the copper grain boundary. Such a conclusion is very important as soon as numbers of models proposed to describe LME are based on the grain boundary wetting that leads to the replacement of the initial grain boundary by a nanometer-thick intergranular liquid phase. In our case, Cu/Bi system at 500°C after a heat treatment duration of 137 hours, we didn't observe such a phenomenon. This is in apparent contradiction with earlier results obtained using XPS for the same Cu/Bi system where several monolayers of bismuth were thought to exist in a copper grain boundary <sup>6</sup> (heat treatment: 8h at 600°C). Yet, Joseph <sup>27</sup> made complementary AES analyses on a 2.0×3.5 mm<sup>2</sup> bicrystalline fracture surface (heat treatment: 2h at 600°C) and found an homogeneous bismuth coverage of about 93% of monolayer, which is in reasonable agreement with our present results.

This work strongly suggests that intergranular diffusion can be the mechanism responsible for bismuth grain boundary penetration into copper. Additional tests have been performed in order to get information on the kinetics of this penetration. As this kinetics appears to be parabolic <sup>11, 28</sup>, it strengthens the idea that intergranular diffusion of bismuth in copper is the mechanism controlling the liquid bismuth induced intergranular embrittlement of copper.

## **CONCLUSIONS**

Intergranular embrittlement of bicrystalline copper by liquid bismuth has been achieved at 500°C using condensation of bismuth vapour on copper in sealed silica tubes without any applied stress (durations: 48 and 137h). The resulting room temperature brittleness allowed in-situ fractures for XPS and AES analyses as well as further ex-situ RBS analyses.

AES, XPS and RBS measurements are in excellent agreement, showing the presence of about 1.6 to 1.7 monolayers of bismuth into the copper grain boundary:  $2 \times 0.82 \approx 1.6$  monolayers according to AES analyses,  $2 \times 0.81 \approx 1.6$  monolayers according to XPS analyses and  $2 \times 0.87 \approx 1.7$  monolayers according to RBS analyses.

The quantification models were based on two assumptions that were both verified in this study. AES quantification allowed to valid the assumption of a homogeneous repartition of bismuth. On another hand, the equirepartition of bismuth into both sides of the fracture surfaces was verified using RBS measurements.

These results clearly indicate that the contact between this copper bicrystal and liquid bismuth doesn't produce any grain boundary wetting at 500°C. As a matter of fact, the bismuth coverages obtained in this study are very close to those obtained in the same system for grain boundary segregation.

### **Acknowledgements**

We wish to thank G. Santarini and A. Terlain (both from the French Atomic energy Commission) for fruitful discussions.

## References

1. Bauer G.S., Salvatores M., Heusener G., *Journal of Nuclear Materials* 2001; **296**: 17.
2. Bauer G.S., Dai Y., Maloy S., Mansur L.K., Ullmaier H., *Journal of Nuclear Materials* 2001; **296**: 321.
3. Kikuchi K. *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* 2001; **296**: 34.
4. Fernandes P.J.L., Jones D.R.H., *International Materials Reviews* 1997; **42**: 251.
5. Joseph B., Barbier F., Aucouturier M., *The European Physical Journal - applied physics* 1999; **5**: 19.
6. Joseph B., Barbier F., Dagoury G., Aucouturier M., *Scripta Materialia* 1998; **39**: 775.
7. Joseph B., Barbier F., Aucouturier M., *Materials Science Forum* 1999; **294-296**: 735.
8. Marié N., Wolski K., Biscondi M., *Journal of Nuclear Materials* 2001; **296**: 282.
9. Wolski K., Marié N., Biscondi M., *Surface and Interface Analysis* 2001; **31**: 280.
10. Joseph B., Barbier F., Aucouturier M., *Journal de Physique IV* 1999; **9**: 235.
11. Laporte V., Wolski K., *to be submitted to Scripta Materialia*
12. Le Gressus C., *Techniques de l'Ingénieur* 1990; **P2 620**: 1.
13. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R., *Surface and Interface Analysis* 1993; **20**: 77.
14. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R., *Surface and Interface Analysis* 1991; **17**: 911.
15. Seah M.P., *Surface and Interface Analysis* 1990; **1**: 201.
16. Jablonski A., *Surface Science* 2002; **499**: 19.
17. Grimblot J., *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques*. Masson, Paris, 1995.
18. Mayer M., "SIMNRA User's guide" (Max-Planck-Institut für Plasmaphysic, 1997).
19. L'Ecuyer J., Davies J.A., Matsunami N., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1979; **160**: 337.

20. Andersen H.H., Besenbacher F., Loftager P., Möller W., *Physical Review A* 1980; **21**: 1891.
21. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U., *The stopping and range of ions in solids*, vol. 1, Pergamon Press, New-York, 1984.
22. Ziegler J.F., [www.srim.org](http://www.srim.org).
23. Powell B.D., Mykura H., *Acta metallurgica* 1973; **21**: 1151.
24. Chang L.S., Rabkin E., Straumal B.B., Baretzky B., Gust W., *Acta Materialia* 1999; **47**: 4041.
25. Chang L.S. *et al.*, *Scripta Materialia* 1997; **37**: 729.
26. Chang L.S., Rabkin E., Hofmann S., Gust W., *Acta Materialia* 1999; **47**: 2951.
27. Joseph B., *Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide : étude cinétique et mécanisme*, 1998.
28. Laporte V., Wolski K., Berger P., Terlain A., Santarini G., *accepted for publication in Defect and diffusion forum*

## APPENDIX A

When trying to quantify bismuth presence on a copper substrate, two different approaches can be used. Both introduce the assumption that bismuth coverage is present as a fraction of monolayer  $\tau_{AES}$ . First, using a discrete summation (monolayer by monolayer), the AES bismuth to copper intensity ratio can be related to  $\tau_{AES}$  with:

$$\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} = \frac{I_{Bi}^0 R_{Bi}^{Cu}}{I_{Cu}^0 R_{Bi}^{Bi}} \frac{1 - k_p^{Bi} k_{Bi}^{Bi}}{\tau_{AES} + k_p^{Bi} k_{Cu}^{Bi}} \quad (1)$$

(see the body of the article for more details)

Second, using a continuous summation, with the same notations presented for the previous approach and introducing N: number of atoms per unit volume and  $\alpha$  (parameter that includes, like  $\beta$ , the ionisation cross section, the desexcitation probability and the analyser transmission function), the following equations are obtained:

$$\begin{aligned} I_{Bi}^{AES} &= \tau_{AES} K_A \alpha_{Bi} N_{Bi} R_{Bi}^{Cu} \int_0^{d_{Bi}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta}\right) dz \\ &= \tau_{AES} K_A \alpha_{Bi} N_{Bi} R_{Bi}^{Cu} \frac{[1 - k_p^{Bi} k_{Bi}^{Bi}]}{\left[\frac{1}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi} + \frac{1}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta}\right]} \\ I_{Cu}^{AES} &= K_A \alpha_{Cu} N_{Cu} R_{Cu}^{Cu} \left[ \tau_{AES} k_p^{Bi} k_{Cu}^{Bi} + (1 - \tau_{AES}) \right] \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_p^{Cu} \cos \varphi}\right) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Cu}^{Cu} \cos \theta}\right) dz \\ &= \tau_{AES} K_A \alpha_{Cu} N_{Cu} R_{Cu}^{Cu} \frac{\left[\frac{(1 - \tau_{AES})}{\tau_{AES}} + k_p^{Bi} k_{Cu}^{Bi}\right]}{\left[\frac{1}{\lambda_p^{Cu} \cos \varphi} + \frac{1}{\lambda_{Cu}^{Cu} \cos \theta}\right]} \end{aligned}$$



$$I_{Bi}^0 = K_A^0 \alpha_{Bi} N_{Bi} R_{Bi}^{Bi} \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta}\right) dz$$

$$= \frac{K_A^0 \alpha_{Bi} N_{Bi} R_{Bi}^{Bi}}{\left[ \frac{1}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi} + \frac{1}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta} \right]}$$

and

$$I_{Cu}^0 = K_A^0 \alpha_{Cu} N_{Cu} R_{Cu}^{Cu} \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_p^{Cu} \cos \varphi}\right) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Cu}^{Cu} \cos \theta}\right) dz$$

$$= \frac{K_A^0 \alpha_{Cu} N_{Cu} R_{Cu}^{Cu}}{\left[ \frac{1}{\lambda_p^{Cu} \cos \varphi} + \frac{1}{\lambda_{Cu}^{Cu} \cos \theta} \right]}$$

and thus:

$$\frac{I_{Bi}^{AES}}{I_{Cu}^{AES}} = \frac{I_{Bi}^0 R_{Bi}^{Cu}}{I_{Cu}^0 R_{Bi}^{Bi}} \frac{1 - k_p^{Bi} k_{Bi}^{Bi}}{\tau_{AES} + k_p^{Bi} k_{Cu}^{Bi}} \text{ that is, again, equation (1).}$$

It can appear useful to relate together the two parameters  $\alpha$  and  $\beta$ . Comparing the equations obtained for pure elements according to both the discrete and the continuous

summations and assuming  $n_A = d_A \times N_A$ , it comes:  $\alpha_A = \frac{\beta_A \left[ \frac{d_A}{\lambda_p^A \cos \varphi} + \frac{d_A}{\lambda_A^A \cos \theta} \right]}{1 - k_p^A k_A^A}$ . It can be

easily shown that, with  $d_A$  decreasing to 0,  $\alpha_A = \beta_A$ .



## Annexe 2

Article publié dans « Defect and Diffusion Forum »

volumes 237-240, pages 683-688, 2005

(article accepté en novembre 2004 suite à la conférence DIMAT 2004)

Titre :

***“Diffusion-controlled liquid bismuth induced intergranular Embrittlement of copper”***

Résumé :

Cet article propose une description des profils de concentration intergranulaire en bismuth obtenus par spectroscopie d'électrons Auger (AES) et rétrodiffusion Rutherford (RBS) sur les surfaces de rupture d'un bicristal de cuivre ayant été au contact du bismuth liquide à 500°C pendant des durées comprises entre 1h et 66h. La description ainsi proposée repose sur le couplage entre les phénomènes de diffusion intergranulaire et ségrégation intergranulaire forte (modélisée par l'isotherme de Fowler-Guggenheim) des atomes de bismuth dans le cuivre.



## Diffusion-Controlled Liquid Bismuth Induced Intergranular Embrittlement of Copper

V. Laporte<sup>1,a</sup>, K. Wolski<sup>1,b</sup>, P. Berger<sup>2,c</sup>, A. Terlain<sup>3,d</sup> and G. Santarini<sup>4,e</sup>

<sup>1</sup>Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne SMS / MPI - UMR CNRS 5146 PECM

158 cours Fauriel F-42023 Saint-Etienne cedex 2 - FRANCE

<sup>2</sup>Laboratoire Pierre SüE (CEA/CNRS) UMR9956 CEA / Saclay F-91191 Gif Sur Yvette cedex - FRANCE

<sup>3</sup>CEA / SACLAY DEN / DPC / SCCME F-91191 Gif Sur Yvette Cedex - FRANCE

<sup>4</sup>CEA / SACLAY DEN / DPC F-91191 Gif Sur Yvette Cedex - FRANCE

<sup>a</sup>laporte@emse.fr, <sup>b</sup>wolski@emse.fr, <sup>c</sup>pascal.berger@cea.fr, <sup>d</sup>anne.terlain@cea.fr and  
<sup>e</sup>gerard.santarini@cea.fr

**Keywords:** solid copper / liquid bismuth system, grain boundary diffusion, liquid metal embrittlement, grain boundary wetting, non linear segregation, AES – Auger electron spectroscopy, RBS – Rutherford backscattering spectroscopy

**Abstract.** The consequences of the contact between liquid bismuth and a copper bicrystal are investigated at 500°C. Atoms of bismuth are shown to penetrate and embrittle the copper grain boundary. Grain boundary concentration profiles of bismuth are obtained on fracture surfaces by both Auger electron spectroscopy and He<sup>4+</sup> Rutherford backscattering spectroscopy. The maximum bismuth intergranular concentration is calculated from experimental data to be about 1.7 monolayers (near the liquid bismuth / solid copper interface). The overall profiles are significantly different from typical erfc profiles and an interpretation is proposed, based on the coupling effect between grain boundary diffusion and non-linear segregation. These results allow us to conclude on the absence of grain boundary wetting for the Cu / Bi system at 500°C.

### Introduction

Bismuth intergranular segregation into copper has been the object of numerous works in the past and notably one very complete [1-3] where the authors used AES in-situ fracture at room temperature to reveal Bi presence in grain boundaries of Cu-Bi alloys. For a Cu-25at.ppm Bi alloy, bismuth intergranular concentration was shown to drop suddenly (within only 10°C around 700°C) from as much as 2 monolayers at low temperatures to about 1 monolayer at higher temperatures [1]. The authors proposed a pre-wetting model to describe this so called “segregational phase

transition”, but they recognized that this behavior could also be properly described in the framework of the “classic” Fowler segregation isotherm as suggested previously by Menhyard et al. [4] who obtained comparable results. This segregation isotherm can be written as follows [4, 5]:

$$\frac{c_{gb}}{c_{gb}^0 - c_{gb}} = \frac{c_v}{1 - c_v} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta G_s + \alpha \cdot \frac{c_{gb}}{c_{gb}^0}}{RT} \right], \quad (1)$$

where  $c_{gb}$  is the bismuth intergranular concentration,  $c_{gb}^0$  is the bismuth maximal intergranular concentration,  $c_v$  is the bismuth volume concentration,  $\Delta G_s$  is the free enthalpy of segregation ( $\Delta G_s < 0$ ) and  $\alpha$  represents the interaction between bismuth atoms in copper grain boundaries ( $\alpha < 0$  in the case of bismuth segregation where attraction takes place [4, 6]). Such an expression is typically used for systems that present a high segregation factor  $s$ , making Henry’s isotherm ( $c_{gb} = s \cdot c_v$ ) inappropriate as it concerns only dilute solutions. It is worth noticing that the classical McLean segregation isotherm [7] can be obtained with  $\alpha = 0$  in equation (1).

On the other hand, the intergranular embrittlement of copper by bismuth can also be obtained when putting in contact solid copper with liquid bismuth. Vogel and Ratke [8] studied grain boundary grooving of copper bicrystals by liquid bismuth at 400°C. They showed the formation of deep channel-like grooves at the grain boundary intersection. As an interpretation, they developed a model for grain boundary grooving under the influence of grain boundary diffusion, leading to a kinetic law of the penetration depth of the grooves proportional to time<sup>1/3</sup>. Using the same type of experiments, Joseph et al. [9-11] obtained linear kinetics for bismuth intergranular penetration between 300 and 400°C [10] and proposed a mechanism of liquid bismuth penetration along copper grain boundaries lying on the grain boundary wetting formalism [11] and thus leading to the replacement of copper grain boundaries by a several nanometer thick bismuth-rich liquid phase [9].

Then it appears that both the intergranular concentration and the intergranular penetration kinetics of bismuth into copper are controversial. The aim of the following paper is therefore to make a statement on these two points by acquiring bismuth concentration profiles in copper grain boundaries after a contact with liquid bismuth at 500°C. After that, this will allow us to identify the mechanism responsible for the liquid bismuth induced intergranular embrittlement of copper at this temperature: either grain boundary wetting or grain boundary diffusion [12].

## Experimental details

A Cu bicrystal containing a symmetric tilt boundary with a misorientation angle of  $50^\circ$  was prepared by melting and controlled solidification in an horizontal furnace (using a bicrystalline seed on an alumina mould) and cut by spark erosion to get parallelepipeds with an approximate position of the grain boundary at half-length. They were then chemically polished in order to remove residual stresses introduced by spark erosion (avoiding, in that way, any recrystallisation during the subsequent heat treatment).

Two equivalent procedures were used to put liquid bismuth in contact with the bicrystalline specimens: direct contact (DC) with Bi-Cu alloy oversaturated with copper in order to avoid any dissolution of copper and vapor contact (VC) where a thin layer of liquid bismuth is deposited by condensation of its vapor (more details on these 2 procedures and their equivalence will be found in [13]). Both of these procedures were done at  $500^\circ\text{C}$  for durations selected to lead to incomplete embrittlements of the bicrystals. Then, the specimens were water quenched and in-situ broken by tensile test at room temperature within the main chamber of an AES spectrometer in order to reveal the grain boundary composition. The biggest specimens (used for the longest durations) were analyzed by RBS, as it was not possible to get in-situ AES ruptures. Fracture surfaces were also analyzed by scanning electron microscopy in order to determine the length of the brittle zone.

## Fracture surface analysis

Figure 1 shows a SEM picture of the fracture surface of a copper bicrystalline specimen that has been previously put in contact with liquid bismuth during 1 hour at  $500^\circ\text{C}$ . The brittle zone and the ductile core can be clearly distinguished on the fracture surface. We made AES analyses on this fracture surface and used a quantification procedure (fully described in [14]) in order to determine the bismuth coverage. Bismuth concentration profile is shown in figure 2. When observing it, 4 zones can be distinguished in the brittle zone ( $\text{Br}_1$  to  $\text{Br}_4$ ). Nevertheless, zones  $\text{Br}_1$  to  $\text{Br}_3$  present similar aspects on the fracture surface with very limited deformation: even if bismuth intergranular concentration decreases, it remains sufficient to cause the brittle rupture. In zone  $\text{Br}_4$ , brittle rupture is accompanied by larger deformation and the bismuth intergranular concentration falls progressively. Then, bismuth intergranular concentration is not sufficient to be detected by AES and a mixed rupture appears with an increasing percentage of ductility when moving to the core of the sample until reaching pure ductility fracture where bismuth was totally absent.

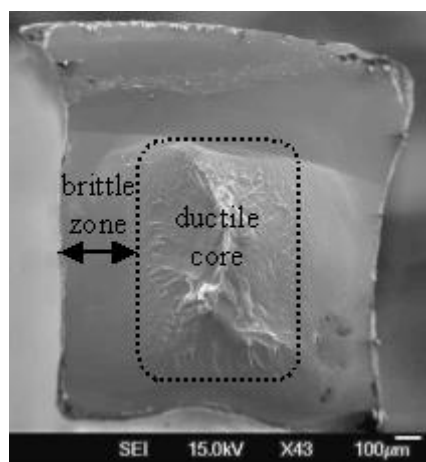


Figure 1: SEM fracture surface of a copper bicrystal (after 1h at 500°C in contact with liquid bismuth)

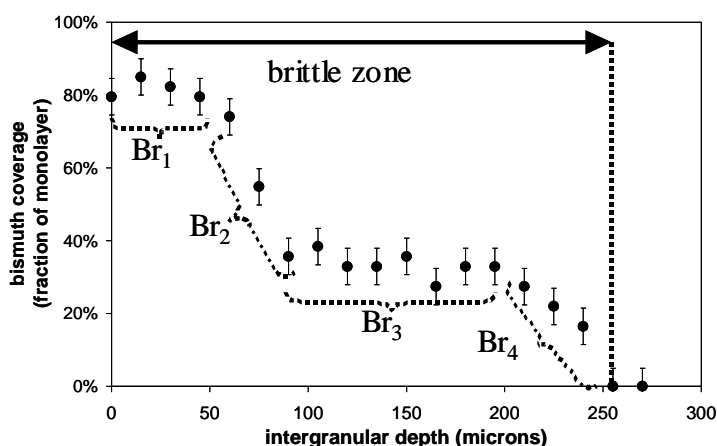


Figure 2: Bi intergranular concentration evolution as calculated after AES quantification [14]

The maximal coverage is 0.85 monolayer (in the zone Br<sub>1</sub>). Before the rupture, the maximal bismuth intergranular concentration was hence  $2 \times 0.85 = 1.7$  monolayers if we make the assumption that the rupture led to 2 fracture surfaces identically covered by bismuth (an assumption verified in [14]). This value has been confirmed by further coupled AES, XPS and RBS analyzes [14]. It is very similar to concentration values obtained after segregation treatments (cf. introduction). Finally, it is not high enough to be the result of grain boundary wetting. It shows clearly that, in the Cu/Bi system, the grain boundary wetting transition is not expected to appear for  $T \leq 500^\circ\text{C}$ . At 500°C, grain boundary diffusion can therefore be supposed to be the controlling mechanism for bismuth intergranular penetration into copper.

### Concentration profile evolution with time

In order to conclude undoubtedly that grain boundary diffusion is the sought mechanism, bismuth intergranular concentration profiles have been investigated for longer durations and are shown in figure 3. It appears that the previously defined Br<sub>1</sub> zone length grows with the square root of time. Further analyzes [13] allowed us to conclude that the total brittle zone length also follows a square root of time evolution (proving that the iso-concentration surfaces follow a square root of time evolution). Following Harrison's classification of grain boundary diffusion kinetic regimes, such a parabolic evolution can only be obtained for the C regime, when the volume diffusion is neglected. However, experimental concentration profiles look evidently different from the classical erfc type concentration profiles obtained for this C regime [15]. In addition, 500°C seems to be too high a temperature to allow us to neglect volume diffusion. As a matter of fact, in their study of



grain boundary diffusion of bismuth into copper, Divinski et al. [16] limit the C regime to the temperature interval 263-386°C with the B regime beginning at 570°C. Volume diffusion is therefore to be taken into account. Nevertheless, a “classical” description of the interaction between grain boundary diffusion and volume diffusion would undoubtedly lead to non-parabolic time dependence of the iso-concentration surfaces. The time exponent falls in fact from 1/2 to 1/4 when going from a C regime to a B regime [15].

Figure 4 shows calculated bismuth intergranular concentration profiles evolution using both grain boundary diffusion formalism with B regime assumptions and Mac-Lean segregation isotherm (after [17] with numerical values [16] listed in table 1). These profiles look very similar to our experimental results, introducing notably the same typical Br<sub>1</sub> zone. However, the iso-concentration surfaces grow with t<sup>1/4</sup> (as opposed to t<sup>1/2</sup> in our results). Consequently, the penetration lengths calculated with this approach (for both the Br<sub>1</sub> and the brittle zones) are inferior to experimental ones (if attention is paid to the abscissa scales). This apparent incompatibility (parabolic kinetics only being possible in the C regime and the need for taking volume leakage into account avoiding the possibility of C regime) has now to be answered with the help of an original model.

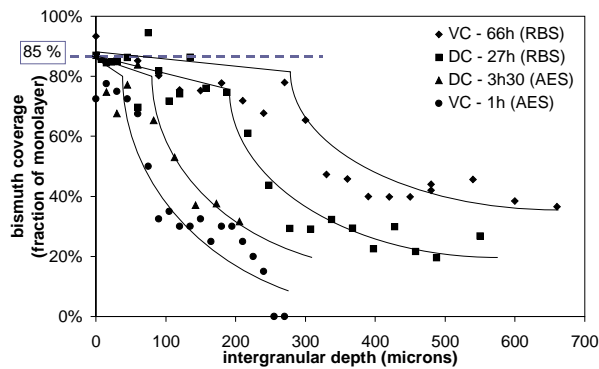


Figure 3: Experimental bismuth intergranular concentration profiles obtained either by AES or RBS for several durations

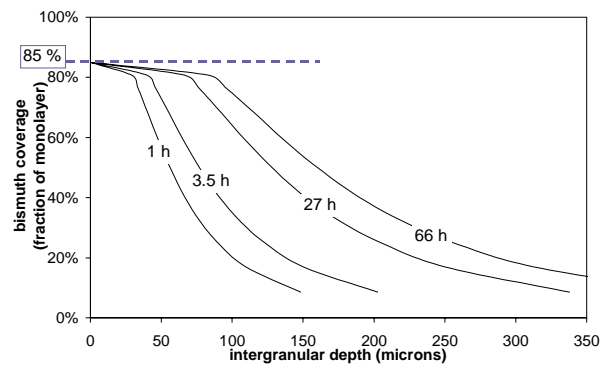


Figure 4: Calculated bismuth intergranular concentration profiles evolution obtained in B regime with McLean segregation isotherm after [17]

$D_{gb} [m^2 \cdot s^{-1}]$	$D_v [m^2 \cdot s^{-1}]$	s	$\delta [m]$
$6.7 \cdot 10^{-12}$	$7.6 \cdot 10^{-17}$	220	$5 \cdot 10^{-10}$

Table 1: Numerical values used in the calculations for figure 4 (after [16])

### Model proposed to describe the concentration profiles

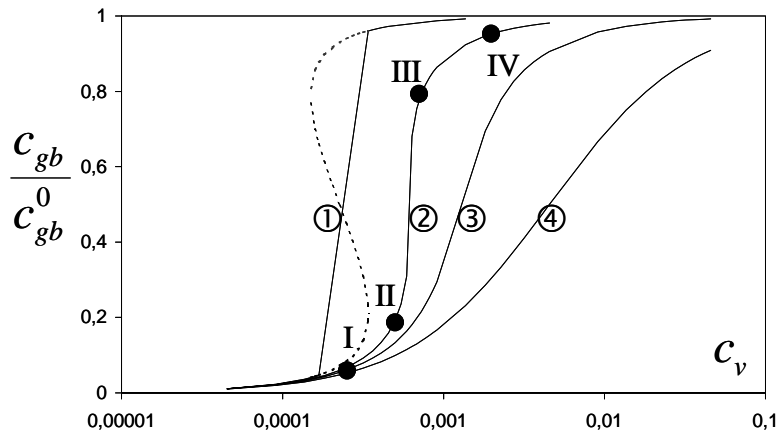
As bismuth is a strong segregant into copper grain boundaries [2, 4], non-linear segregation is expected to happen [16, 17]. Moreover, bismuth atoms can interact with each other when they are in copper grain boundaries (an attractive interaction energy  $\alpha = -13$  to  $-43$  kJ.mol<sup>-1</sup> was deduced for the segregated bismuth atoms in copper grain boundaries in [6]). The Fowler-Guggenheim isotherm can therefore be used to describe the Cu/Bi system segregation behavior [2, 4]. Figure 5 shows several segregation isotherms with different values for the attractive interaction energy  $\alpha$ . It shows that, when  $\alpha$  decreases to very negative values, a domain appears where very slight  $c_v$  evolutions can lead to large  $c_{gb}$  evolutions (see cases ① and ② in figure 5). This is thought to explain the previously mentioned apparent contradiction. Two points should now be discussed.

Figure 5: Evolutions of  $\frac{c_{gb}}{c_{gb}^0}$  as a function of  $c_v$  according to Fowler-Guggenheim segregation isotherm obtained at 500°C with equation (1),

$$\exp\left(\frac{-\Delta G_s}{RT}\right) = 220 \text{ and}$$

- ①  $\alpha = -39$  kJ.mol<sup>-1</sup>
- ②  $\alpha = -26$  kJ.mol<sup>-1</sup>
- ③  $\alpha = -16$  kJ.mol<sup>-1</sup>
- ④  $\alpha = 0$  kJ.mol<sup>-1</sup>

(the last case ④ leads to the McLean description)



First, at 500°C, volume diffusion is effectively to be taken into account [16]. Then, if local equilibrium is assumed close to the grain boundary, at each grain boundary position, the actual grain boundary coverage is determined by the Fowler-Guggenheim segregation isotherm and follows the path I-II-III-IV in figure 5. It means that grain boundary bismuth content abruptly attains almost  $c_{gb}^0$  (jump from  $0.2c_{gb}^0$  in II to  $0.8c_{gb}^0$  in III along the case ②) and that explains the observed profiles (cf. figure 3). Second, as only very small  $c_v$  values are involved (and also accessible because bismuth solubility in copper is very low), the kinetics keeps close to the parabolic one as in the C regime. Note that the exact evolution (from  $n=1/2$  in C regime to  $n=1/4$  in

B regime) of the temporal exponent  $n$  as a function of the  $D_v/D_{gb}$  ratio is still unknown and should be studied. This might be along the following lines presenting the system of equations that needs to be numerically resolved.

$$\frac{c_{gb}}{c_{gb}^0 - c_{gb}} = \frac{c_v}{1 - c_v} \cdot \exp \left[ - \frac{\Delta G_s + \alpha \cdot \frac{c_{gb}}{c_{gb}^0}}{RT} \right] \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_v \cdot \left( \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_v}{\partial y^2} \right), \text{ for } |x| > \delta/2 \text{ and} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_{gb}}{\partial t} = D_{gb} \cdot \frac{\partial^2 c_{gb}}{\partial y^2} + \frac{2 \cdot D_v}{\delta} \cdot \left( \frac{\partial c_v}{\partial x} \right)_{x=\delta/2} \quad (3)$$

$$c_v(x, y, 0) = 0 \text{ (for } y > 0) \text{ and } c_v(x, y = 0, t) = c_v^0 \quad (4)$$

$$c_{gb}(y, 0) = 0 \text{ (for } y > 0) \text{ and } c_{gb}(y = 0, t) = c_{gb}^0 \quad (5)$$

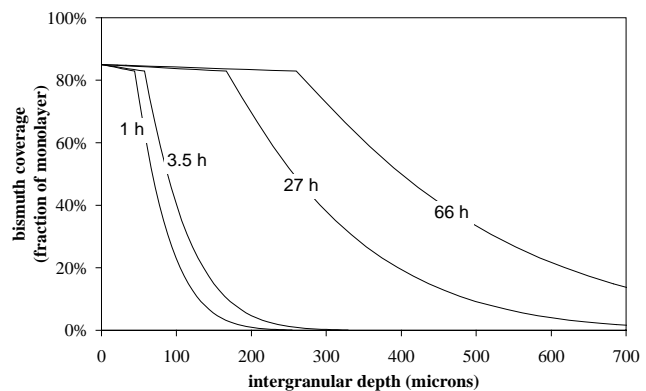
where  $\delta$  is the grain boundary width and  $D_v$  is the volume diffusion coefficient. Except for equation (1), this description coincides with the grain boundary diffusion model proposed by Fisher with a constant source [18]. Numerical calculations are presently in progress.

Figure 6: Calculated bismuth intergranular concentration profiles obtained in C regime with a concentration dependence of  $D_{gb}$ :

- for  $c_{gb} \leq 0.7$  monolayer,  
 $D_{gb} = 3.10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- for  $c_{gb} > 0.7$  monolayer,  
 $D_{gb} = 1.10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

The differential equation is the following:

$$\frac{\partial c_{gb}(y, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ D_{gb}(c_{gb}(y, t)) \frac{\partial c_{gb}(y, t)}{\partial y} \right]$$



Looking now for alternative explanations, the diffusion-drift model proposed by Bokstein et al. [19] could represent a good candidate, as it leads to similar concentration profiles and moves the grain boundary penetration process in the direction of the C regime. However, it uses Henry's

segregation isotherm, which doesn't seem relevant in this case, as it is only true for dilute solutions whereas bismuth is a strong segregant into copper grain boundaries [2, 4]. An alternative description could take use of a concentration dependence of the grain boundary diffusion coefficient in a pure C regime. As a matter of fact, if it is assumed that  $D_{gb}$  is constant for small  $c_{gb}$  values and then jumps to a higher value for higher  $c_{gb}$  values (because of a grain boundary phase transformation or grain boundary diffusion with traps, for example), the calculated bismuth intergranular concentration profiles appear rather similar to those obtained experimentally (figure 6) and the kinetics are also parabolic as desired. However, as has been noticed before, it seems inappropriate to neglect volume diffusion at this temperature. Nevertheless, it is not possible to exclude definitively this description based on the concentration dependence of the grain boundary diffusion as it leads to a remarkable agreement with the experimental results, but the physical justification of such a jump for  $D_{GB}$  would still have to be found. On the other hand, we feel confident in the fact that the use of the Fowler-Guggenheim isotherm can both give a good description of the different zones composing the experimental concentration profiles ( $Br_1$  zone - decrease - ductile core) and move the grain boundary diffusion process in the direction of the C regime.

## Conclusions

Bismuth intergranular concentration is investigated in a copper bicrystal previously maintained in contact with liquid bismuth at 500°C, in the absence of any applied stress. The maximal measured concentration is about 1.7 monolayers, showing the absence of any grain boundary wetting. Grain boundary diffusion is therefore thought to be the controlling mechanism of bismuth intergranular penetration into copper at 500°C (and, a fortiori, below 500°C).

Bismuth concentration profiles show 3 zones when moving from the external surface to the specimen core: (i) a first zone where bismuth intergranular concentration  $c_{gb}$  is maximal and almost constant, (ii) a decrease of  $c_{gb}$  until the end of the brittle zone and (iii) a ductile core where intergranular bismuth was undetectable.

Both the first zone and the brittle zone lengths follow a square root of time dependence. A model is proposed, based on the introduction of the Fowler-Guggenheim isotherm in the grain boundary formalism, which aims to describe these experimental results.

## References

- [1] L.S. Chang, E. Rabkin, B.B. Straumal, P. Lejcek, S. Hofmann and W. Gust: Scripta Materialia Vol. 37 (1997), p.729
- [2] L.S. Chang, E. Rabkin, B.B. Straumal, B. Baretzky and W. Gust: Acta Materialia Vol. 47 (1999), p.4041
- [3] L.S. Chang, E. Rabkin, S. Hofmann and W. Gust: Acta Materialia Vol. 47 (1999), p.2951
- [4] M. Menyhard, B. Blum and C.J. McMahon Jr: Acta Metallurgica Vol. 37 (1989), p.549
- [5] B.S. Bokstein, V.E. Fradkov and D.L. Beke: Philosophical Magazine A Vol. 65 (1992), p.277
- [6] U. Alber, H. Müllejans and M. Rühle: Acta Materialia Vol. 47 (1999), p.4047
- [7] D. McLean: *Grain boundaries in metals* (Clarendon Press, Oxford 1957)
- [8] H.J. Vogel and L. Ratke: Acta Metallurgica Materialia Vol. 39 (1991), p.641
- [9] B. Joseph, F. Barbier, G. Dagoury and M. Aucouturier: Scripta Materialia Vol. 39 (1998), p.775
- [10] B. Joseph, F. Barbier and M. Aucouturier: Materials Science Forum Vol. 294-296 (1999), p.735
- [11] B. Joseph, F. Barbier and M. Aucouturier: Scripta Materialia Vol. 42 (2000), p.1151
- [12] K. Wolski, N. Marie, V. Laporte and M. Biscondi: Defect and Diffusion Forum Vol. (2004),
- [13] V. Laporte and K. Wolski: to be submitted to Scripta Materialia,
- [14] V. Laporte, P. Berger and K. Wolski: to be submitted to Surface and Interface Analysis,
- [15] I. Kaur, Y. Mishin and W. Gust: *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion* (Wiley, United Kingdom 1995)
- [16] S. Divinski, M. Lohmann and C. Herzig: Acta Materialia Vol. 52 (2004), p.3973
- [17] Y. Mishin, C. Herzig, J. Bernardini and W. Gust: International Materials Reviews Vol. 42 (1997), p.155
- [18] J.C. Fisher: Journal of Applied Physics Vol. 22 (1951), p.74
- [19] B. Bokstein, T. Karanadze, A. Ostrovski, A. Petelin, B. Razumeiko, A. Rodin and V. Viktorov: Defect and Diffusion Forum Vol. 216-217 (2003), p.217

