

**PROGRAMME DU GDR GEDEON  
SUR LES MATÉRIAUX DES SYSTÈMES HYBRIDES**

*Etat d'avancement du programme «Compatibilité des Matériaux de  
Structure avec les Métaux Liquides»*

*suite à la réunion des 30 juin & 1<sup>er</sup> juillet 1999  
à CADARACHE*

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>D. Gorse</b>	
<b>I) THERMODYNAMIQUE</b>	
<b>ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES Bi-Pb, Hg-Pb, Bi-Hg ET Bi-Hg-Pb</b> .....	5
<b>I. Ansara</b> (LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble)	
<b>ORDRE LOCAL D'ALLIAGES LIQUIDES <math>Pb_{1-x}Bi_x</math> : DIFFUSION DE NEUTRONS THERMIQUES ET SIMULATIONS DIVERSES</b> .....	6
<b>R. Bellissent</b> (Laboratoire Léon Brillouin, CEA, Saclay)	
<b>II) MOUILLAGE ET PENETRATION INTERGRANULAIRE</b>	
<b>FRAGILISATION PAR LES MÉTAUX LIQUIDES : POINT SUR LES EXPÉRIENCES SUR SYSTÈMES – MODÈLES</b> .....	9
<b>D. Chatain, J. Derenne, A. Ranguis</b> (CRMC2- CNRS, Marseille)	
<b>J. Bernardini</b> (Laboratoire de Métallurgie, Marseille)	
<b>MOUILLABILITÉ ET PÉNÉTRATION INTERGRANULAIRE DES SOLIDES À BASE DE FE</b> .....	13
<b>N. Eustathopoulos</b> (LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble)	
<b>III) PROPRIETES MECANIQUES ET FRAGILISATION</b>	
<b>MISE EN PLACE D'ESSAIS MECANIQUES SUR LE GRADE 91 EN MILIEU PLOMB LIQUIDE</b> ....	15
<b>A.Legris, G.Nicaise, J.B.Vogt</b> (LMPGM-CNRS, Villeneuve D'ascq)	
<b>D. Gorse</b> (CNRS-CECM, Vitry)	
<b>D. Vançon</b> (EDF-EMA, Renardières)	
<b>APPLICATION DE L'ESSAI DE GONFLEMENT-DÉCOLLEMENT À L'ÉTUDE DE LA PROPAGATION DES FISSURES INTERGRANULAIRES EN CONDITION DE FML</b> .....	18
<b>M. Dupeux, C. Di Nardo</b> (LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble)	
<b>ÉTUDE DES MÉCANISMES DE LA FRAGILISATION PAR LES MÉTAUX LIQUIDES</b> .....	19
<b>K. Wolski</b> (Centre SMS/MPI, CNRS URA 1884, Ecole des Mines de Saint Etienne)	
<b>IV) SIMULATIONS NUMÉRIQUES</b>	
<b>CONTRIBUTION AUX ETUDES DE MOUILLAGE ET FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES</b> .....	20
<b>V. Pontikis</b> (LSI, Unité Mixte CNRS/SPM - CEA/DSM, Ecole Polytechnique, Palaiseau)	
<b>P. Geysersmans</b> (CECM-CNRS, Vitry)	

## V) REVETEMENTS

<b>INTERACTIONS PLOMB LIQUIDE/ACIER T91 SOUS ACTIVITÉ D'OXYGÈNE CONTRÔLÉE</b> .....	21
<b>V. Ghetta</b> (LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble) <b>J. Fouletier</b> (LEPMI-INPG-CNRS, Grenoble) <b>A. Le Moulec</b> (INPG-ENSEEG, Grenoble)	
<b>CORROSION DE L'ACIER GRADE T91 EN MILIEU PLOMB LIQUIDE</b> .....	23
<b>B. Schmidt, J.L. Pastol, P. Plaindoux, D. Gorse</b> (CECM-CNRS, Vitry) <b>V. Ghetta</b> (LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble)	
<b>CORROSION DES ACIERS PAR LE PLOMB LIQUIDE EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE : POINT SUR LES ESSAIS EFFECTUÉS EN SPECTROMÉTRIE DE MASSE À HAUTE TEMPÉRATURE</b> .....	25
<b>S. Chatain, S. Goldstein</b> (CEA/DCC/DPE/SPCP, Saclay)	
<b>CORROSION DES MATÉRIAUX EN PRÉSENCE DE L'ALLIAGE LIQUIDE Pb-Bi</b> .....	27
<b>F. Barbier</b> (CEA/CEREM/SCECF, Saclay)	
<b>REVETEMENTS DES MATÉRIAUX DE STRUCTURE POUR SYSTÈMES HYBRIDES</b> .....	29
<b>G. Le Marois, C. Chabrol</b> (CEA/DTA/DEM/SGM, Grenoble)	
<b>VI) CORROSION ET PHYSICO-CHIMIE EN MILIEU PB-BI LIQUIDE : ÉTUDES EN BOUCLE</b>	
<b>COMPTE-RENDU DES ACTIVITES DU DER-STPI RELATIVES AU GDR GEDEON</b> .....	30
<b>C. Latge, J.L. Courouau, L. Cachon, J. Desreumaux</b> (CEA/DRN/DER/STPI, Cadarache)	

## INTRODUCTION

Suite à la réunion des 19 & 20 février 1998 au CRMC2 spécifiquement dédiée à la «FML : mouillage et simulation», s'est tenue au CEA/Cadarache, les 30 juin et 1<sup>er</sup> juillet 1999, la première réunion plénière des groupes de travail ayant participé à l'élaboration du programme «Compatibilité des Matériaux de Structure avec les Métaux Liquides».

Ce programme, mené de front avec celui relatif aux «Effets d'irradiation dans les Matériaux de Structure», représente l'ensemble des actions de R&D indispensables pour valider, à l'horizon 2002, les options matériaux retenues à ce jour pour la cible (alliages de plomb : Pb-Bi...), la fenêtre et le conteneur de la cible (aciers martensitiques à 9%Cr) d'un futur Démonstrateur de Système Hybride. Pour plus de détails, on pourra se reporter au «programme du GdR GEDEON sur les Matériaux des Systèmes Hybrides», finalisé le 25 juillet 1998 [1].

Rappelons que, dès le premier Atelier CAMEL [2], qui a lancé le programme «Compatibilité», la Communauté «Matériaux» s'est rapidement structurée en cinq, puis six groupes de travail ayant chacun un thème de recherche ciblé : I) Thermodynamique (diagrammes de phases et ordre local); II) Mouillage et Pénétration Intergranulaire; III) Propriétés Mécaniques et Fragilisation; IV) Simulations Numériques; V) Revêtements, VI) Corrosion et Physicochimie en milieu Pb-Bi liquide (études en boucle).

La réunion des 30 juin et 1<sup>er</sup> juillet au CEA/Cadarache a permis de faire le point sur l'état d'avancement de chacun des thèmes précités. Les contributions rassemblées dans le présent document émanent des participants à cette réunion. Elles sont répertoriées par thème, suivant la classification retenue dans le programme «Matériaux» [1].

Notons aussi dès maintenant que les actions de recherche menées au sein du programme «Compatibilité» sont désormais intégrées à la Proposition Matériaux/Compatibilité<sup>1</sup> établie pour le 5<sup>ème</sup> PCRD, dont C. Latgé (CEA/DRN/STPI) a rappelé les aspects techniques et le calendrier en début de réunion.

A la réunion de Cadarache, la Thermodynamique était représentée par deux contributions (diagrammes de phase et ordre local). La première concerne une étude thermodynamique des systèmes Bi-Pb, Hg-Pb, Bi-Hg et Bi-Hg-Pb réalisée au LTPCM : (1) dans l'attente de données expérimentales relatives aux résidus de spallation dans Pb (point que l'atelier GEDEON «Nuclear data for materials studies in the frame of Hybrid systems» en octobre prochain devrait éclaircir), (2) faisant l'hypothèse "haute" d'un taux de production de Hg non négligeable dans la cible, et (3) sachant que le mercure est réputé fragilisant dans pratiquement tous les cas de figure. Par ailleurs, est encore en projet au LTPCM une étude des diagrammes d'équilibre de phases entre les aciers de type T91 et le mélange Pb-Bi, qui bénéficiera aux études de Corrosion et de Fragilisation sur systèmes réels, c'est - à - dire ceux envisagés à ce jour pour la cible d'un Démonstrateur.

La deuxième contribution fait le point sur les déterminations d'ordre local dans les alliages  $Pb_{1-x}Bi_x$  (LLB); elle met clairement en évidence l'inhomogénéité du métal liquide à l'échelle nanométrique, résultat plutôt inattendu (pour le métallurgiste !) et dont il faudra très certainement tenir compte dans les études de Fragilisation à venir. Là aussi, le projet d'étudier au LLB le rôle des impuretés sur l'ordre chimique local intéresse toute la Communauté participant au programme «Compatibilité», sous les aspects Corrosion et Fragilisation.

N'était pas présente à la réunion de Cadarache l'équipe du CEA/DRECAM/SRSIM qui étudie au LURE, par EXAFS de surface et photoémission de niveau de cœur, l'interface Pb/Fe en fonction de l'orientation de la face du monocristal de fer (Fe(100), Fe(110)) au contact du plomb et de la température. Les données relatives à l'éventuelle interdiffusion entre Pb et Fe à

---

<sup>1</sup> Titre de la proposition pour le 5<sup>ème</sup> PCRD : Technologies, materials, and thermohydraulics for lead alloys

l'interface manquent pour les études de base portant sur la Fragilisation. A notre connaissance, ce programme de recherche est aujourd'hui en cours au LURE.

Le thème «Mouillage et Pénétration intergranulaire» était également représenté par deux contributions, l'une plutôt axée sur les études de base de la FML (CRMC2 et Laboratoire de Métallurgie de Marseille), l'autre plutôt axée sur les systèmes «Fe<sub>solide</sub> - Pb<sub>liquide</sub>» puis «acier - Pb<sub>liquide</sub>» (acier au carbone, grade T91,...) dans l'optique d'un futur Démonstrateur (LTPCM).

Attendu qu'une fragilisation de type intergranulaire est le plus fréquemment observée<sup>2</sup>, alors l'étude des mécanismes de mouillage et de pénétration intergranulaire sur systèmes modèles s'impose. Mais tout d'abord, la compréhension de la FML intergranulaire présuppose celle des mécanismes de transport de matière liquide et solide aux joints de grains et en surface d'un matériau polycristallin mis au contact d'un métal liquide : c'est la démarche entreprise tant au CRMC2 qu'au sein du laboratoire de Métallurgie de Marseille. De plus, les résultats récents relatifs au transport de Ni<sub>solide</sub> dans le cas du système «Ni<sub>solide</sub>-Pb<sub>liquide</sub>» n'auraient pu être obtenus sans un contrôle rigoureux du matériau et de l'environnement, et sans méthodes d'investigation poussées.

L'étude de mouillabilité et pénétration intergranulaire des solides à base de fer, entreprise au LTPCM, met nettement l'accent sur le rôle des conditions environnementales, ainsi que sur les moyens à mettre en œuvre pour désoxyder le système («Fe<sub>solide</sub> - Pb<sub>liquide</sub>», par exemple) et accéder ainsi aux angles de contacts d'équilibre et à la cinétique d'étalement du plomb liquide. Cette étude, essentielle au sein du programme «Compatibilité», fait aussi le lien avec celles menées sur les revêtements anti-corrosion évoqués plus loin.

Rappelons aussi que la contamination est l'ennemi majeur de la FML, et qu'un effort de recherche significatif devrait être fourni dans le domaine du mouillage des joints sur la durée du GdR, si l'on rappelle que les données de la littérature (russe, allemande,...), parfois anciennes, ne seraient pas toutes également fiables [3].

Le thème «Propriétés mécaniques et Fragilisation» a fait l'objet de deux présentations orales et d'une proposition écrite (post-réunion). La première contribution est dédiée au comportement mécanique du système «acier grade 91 - Pb<sub>liquide</sub>» dans l'optique d'un futur Démonstrateur (LMPGM, EDF-EMA et CECM). Ainsi que le montrent les premiers essais de traction réalisés sur éprouvette lisse ou entaillée, il n'y a pas, à ce jour, d'évidence expérimentale de la fragilisation de cet acier par le plomb liquide. Ce résultat contraste avec ceux obtenus en 1998/1999 au SCECF dans des conditions analogues sur le système réputé fragilisant «Cu<sub>solide</sub> - Bi<sub>liquide</sub>» [4]. L'objectif demeure donc inchangé pour l'année à venir : il s'agit d'identifier les conditions expérimentales propices à l'apparition de la FML sur le même système, «acier à 9%Cr - Pb<sub>liquide</sub>», d'intérêt pour les Hybrides.

La deuxième contribution vise à adapter l'essai de «Gonflement – Décollement» à l'étude de la propagation de fissures en conditions de FML (LTPCM). La faisabilité étant démontrée, cette nouvelle approche doit permettre d'évaluer quantitativement l'effet des contraintes, de la température et de la composition du métal liquide vis-à-vis de la propagation d'une fissure. Par ailleurs, l'essai se prête naturellement aux études de durabilité d'aciers revêtus en environnement métal liquide.

La proposition émanant de l'Ecole des Mines de St Etienne (Centre SMS/MPI), en relation avec les études de Mouillage et Pénétration Intergranulaire, vise à déterminer, à long terme, l'effet de synergie (?) entre mouillage et contrainte dans le processus de FML.

Le thème «Simulations Numériques» était représenté par une contribution commune émanant du LSI (unité mixte CNRS - CEA/DSM, Ecole Polytechnique) et du CECM. L'année

---

<sup>2</sup> Les cas de fragilisation intégralement transgranulaires (FML-TG) étant plutôt rares : point que nous avons encore débattu cette année à Cadarache, comme l'an dernier lors de la réunion des 19 & 20 février 1998 à Marseille.

1998/1999 a vu le développement de modèles de cohésion adaptés à l'étude de la FML. A ce jour, la modélisation atomique d'interfaces «solide - liquide» et «solide - vapeur» en fonction de la miscibilité des deux métaux en présence, mais aussi, par exemple, l'étude de la jonction entre joints de grains dans un tricristal de Ni font incontestablement le lien avec les études menées sur le thème «mouillage - pénétration intergranulaire»; la mise au point de modèles de cohésion pour «Fe-Pb» et «Ni-Pb» est prévue pour 1999/2000. Les résultats obtenus à ce jour permettront d'aborder celles des mécanismes de fragilisation à la fois inter et transgranulaire en 1999/2000.

Le thème «Revêtements» était représenté par quatre contributions portant sur la corrosion de l'acier grade 91 par Pb (LTPCM & LEPMI, CECM, DCC/DPE/SEPC) ou Pb-Bi (DTA/CEREM/SCECF) fondu. Ceci témoigne de l'intense effort de recherche réalisé au cours de l'hiver 1998/1999 afin de maîtriser les conditions de formation d'une couche d'oxyde passivante sur l'une des nuances d'acier à 9%Cr (grade 91) présélectionnée pour sa bonne tenue à l'irradiation sous spectre rapide [5].

Rappelons que l'objectif est de créer, par un contrôle du potentiel d'oxygène, une couche d'oxyde protectrice, c'est-à-dire capable de s'autorégénérer en cas de mise à nu accidentelle de l'acier sous-jacent. Il s'agit précisément de la technologie "russe" utilisée pour protéger les circuits de refroidissement au plomb fondu des réacteurs de sous-marins nucléaires [6].

Même s'il ne s'agit pas de redévelopper la technologie "russe" à l'identique, mais seulement d'acquérir les connaissances suffisantes pour en effectuer l'expertise fine, et bien que disposant des publications russes des années 60 - 70 dans les revues internationales, nous savions au départ que cette phase de validation de la technologie "russe" serait délicate. Néanmoins, les résultats encourageants obtenus à ce jour dans les différentes équipes convergent :

- i) obtention d'interface acier/plomb "propre", avec formation d'un film passivant, grâce au respect d'un protocole expérimental rigoureux (LTPCM, CECM) et d'un contrôle de la pureté du métal liquide (Cf. études menées à DRN/DER/STPI);
- ii) systèmes de mesure et de régulation de l'activité d'oxygène (ou oxygène-mètre) en cours de test à Grenoble (LTPCM) et à Cadarache (DRN/DER/STPI).

Au cours du 2<sup>ème</sup> semestre 1999, les études de passivation/corrosion sous potentiel d'oxygène contrôlé devraient avoir démarré dans les équipes précitées.

Par ailleurs, grâce à la collaboration spécifique établie entre le CEA/CEREM et l'IPPE/Obninsk<sup>3</sup> et portant sur des essais de corrosion en boucle au Pb-Bi à "haute" température (470°C), des éprouvettes en acier grade 91 sont en cours d'examen au SCECF, après 1000 h d'exposition. Ce sont, à notre connaissance, les seuls résultats disponibles à ce jour sur longue durée, d'où leur importance.

Hormis le revêtement par film d'oxyde passivant, et en cas d'échec de la technique, le programme «Matériaux» de GEDEON prévoit également la mise au point et l'évaluation d'une solution alternative, dans des conditions de fonctionnement qui se rapprocheraient le plus de celles d'une cible de spallation. La présentation de G. Le Marois à la réunion de Cadarache, décrivant l'expérience et les moyens du CEREM/DEM/SGM, devrait conduire à une montée en puissance de l'activité «Revêtements» au cours de l'année 1999/2000. Celle-ci arrivera à point nommé, au moment où les dispositifs d'essais de corrosion sous atmosphère contrôlée seront prêts... à comparer les performances de revêtements de substitution à celles des couches passivantes.

Enfin, le thème «Corrosion et Physico-chimie en milieu Pb-Bi liquide : études en boucle» a fait l'objet de quatre présentations à la réunion de Cadarache (CEA/DRN/STPI). Nous mentionnerons ici seulement l'exposé faisant le point sur la conception de la boucle d'expérimentation dynamique PLOMBIERES<sup>4</sup> et les actions de recherche associées, établies en s'appuyant sur l'expérience de CEA/DRN sur Pb-Li pour les réacteurs à fusion et sur le

<sup>3</sup> IPPE : Institute of Physics and Power Engineering, Obninsk, Russie

<sup>4</sup> PLOMBIERES : Plomb Bismuth : Evaluation et Recherches, Essais de Systèmes

sodium pour les RNR. Un point important à noter aujourd'hui est que cette boucle sera conçue non seulement dans le but de qualifier les composants essentiels d'un circuit en Pb-Bi dans l'optique d'un Démonstrateur, mais aussi pour réaliser les études de corrosion dynamique qui représentent un volet significatif du programme «Compatibilité».

Nous n'avons pas encore mentionné jusqu'ici le thème «Corrosion et tenue mécanique sous irradiation» :

- évoqué dès le 1<sup>er</sup> atelier CAMEL de 1997 lors de la présentation de G. Bauer du PAUL SCHERRER INSTITUT<sup>5</sup> qui projetait d'utiliser l'injecteur-I de PSI pour étudier Corrosion et FML sous irradiation aux protons de 72 MeV;
- présent dans le programme «Matériaux» de 1998 où les mérites comparés des différentes sources d'irradiation possibles sont passés en revue (GANIL, Phénix, PSI,...), ainsi que les expériences "type" envisageables pour chacune d'elles;
- de nouveau largement évoqué à la réunion de Cadarache grâce à la présentation de T. Kirchner (Subatech/Nantes) qui a décrit le projet de boucle LISoR<sup>6</sup>, à ce jour prévue au Pb-Bi (ou au mercure) et devant être montée sur l'injecteur-I de PSI, dans le cadre de la Collaboration entre cet Institut et la Communauté GEDEON Subatech-CEA-CNRS [7].

L'intérêt d'irradier les matériaux de structure sous faisceau de protons de haute énergie, en présence de Pb-Bi, était déjà mentionné dans le programme «Matériaux». Cependant, afin de tirer le maximum d'informations d'une expérience comme LISoR, il faudra identifier les effets de Corrosion/Fragilisation induits par l'irradiation, c'est - à - dire les distinguer de ceux purement induits par l'environnement métal liquide. Ceci exige que la Communauté «Matériaux» travaillant sur le programme «Compatibilité» dispose de moyens, surtout de moyens humains, lui permettant de continuer à avancer à un rythme soutenu, afin contribuer efficacement au projet LISoR, dans les domaines de la Corrosion, de la Fragilisation et des Revêtements qui sont de son ressort. Ce problème des moyens humains a déjà été évoqué lors de l'audition CNE du 26 Février 1998 [8].

## Références

- [1] «Programme du GdR GEDEON sur les Matériaux des Systèmes Hybrides», D. Gorse et J.L. Boutard, 25 juillet 1998.
- [2] «CAMEL : GEDEON Workshop on Materials for Hybrid Systems», Paris, 24 & 25 septembre 1997.
- [3] Compte-rendu de la réunion «FML : mouillage et simulations», Marseille, 19 & 20 février 1998.
- [4] B. Joseph, «Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide : Etude cinétique et mécanisme», Thèse de l'Université Paris XI, soutenue le 16 octobre 1998.
- [5] communications de J.L. Boutard et de M. Guttmann à l'atelier CAMEL.
- [6] travaux de Y. Orlov *et Coll.* (IPPE/OBNINSK), et communication à l'atelier CAMEL.
- [7] «Irradiation Effects on the Liquid Metal Embrittlement in Structural Materials for Liquid Metal Targets of Spallation Neutron Sources», Preliminary Design Report, Prepared by the LiSoR Collaboration (PSI et la communauté GEDEON Subatech-CEA-CNRS), mars 1999.
- [8] D. Gorse, «Matériaux et Systèmes Hybrides», audition CNE du 26 Février 1998.

---

<sup>5</sup> G.S. Bauer concluait sa présentation des activités de PSI relatives aux cibles en évoquant deux projets d'étude de la Corrosion par les Métaux liquides sous irradiation et sous contrainte, dont l'un sous faisceau de protons de 72 MeV utiliserait l'injecteur-I de PSI (I ~ 50µA), alors que l'autre était envisagé à l'INR (Institute Neutron Research) de Moscou sous faisceau de protons de 450 MeV.

<sup>6</sup> LISoR : Liquid Solid Reactions under irradiation

## ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES BI-PB, HG-PB, BI-HG ET BI-HG-PB

I. Ansara  
LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble

Afin d'analyser le comportement des éléments d'addition Bi et Hg dans le plomb liquide, une étude thermodynamique a été réalisée afin de calculer les diagrammes d'équilibre de phases correspondants.

### Système Bi-Pb

Le système Bi-Pb est caractérisé par une réaction eutectique à la température de 398.6 K. le mélange est liquide dans toute la gamme de composition au-dessus de la température de fusion du plomb (600.6 K).

Les pressions partielles des espèces gazeuses Bi, Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>, Pb et Pb<sub>2</sub> ont pu être calculées à partir des paramètres thermodynamiques. Pour la composition eutectique, ( $x_{Pb} = 0.45$ ), les pressions partielles des espèces Bi, Bi<sub>2</sub> et Pb (exprimées en log10) sont pratiquement identiques et varient de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-11</sup> entre 600 et 800K.

### Système Hg-Pb

Le système Hg-Pb est caractérisé par une réaction péritectique à ~ 673 K. Les paramètres thermodynamiques de ce système ont été évalués au cours de cette étude au moyen d'une procédure d'optimisation en utilisant les informations expérimentales disponibles (enthalpies de mélange, activité des constituants, diagramme de phases).

### Système Bi-Hg

Le système Bi-Hg est caractérisé par une réaction eutectique très déportée vers le domaine du mercure. Les paramètres thermodynamiques ont été pris dans la base de données du SGTE.

### Système Bi-Hg-Pb

Les seuls résultats expérimentaux concernant le système ternaire Bi-Hg-Pb présentent des inconsistances avec les systèmes binaires utilisés dans cette étude, en particulier en ce qui concerne les températures de liquidus du système Bi-Hg.

Une isoplette pour  $x_{Pb}/x_{Bi} = 0.45/0.55$  a été calculée. Le diagramme représenté sur la Figure ci-dessous montre un abaissement de la température pour de faibles ajouts de mercure dans l'eutectique Bi-Pb.

### Perspectives

En attendant de connaître les différents éléments majoritaires de spallation, l'étude des diagrammes d'équilibre de phases entre aciers type grade 91 et le mélange Pb-Bi sera entreprise.

**ORDRE LOCAL D'ALLIAGES LIQUIDES  $Pb_{1-x}Bi_x$  :**  
**DIFFUSION DE NEUTRONS THERMIQUES ET SIMULATIONS DIVERSES**

**Robert Bellissent**

Laboratoire Léon Brillouin, CEA - Saclay

**Position du problème**

Le procédé envisagé pour réaliser la transmutation des éléments à forte activité consiste à irradier aux protons de forte énergie (de l'ordre de 1GeV) une cible d'un métal lourd afin d'assurer la production de neutrons de spallation nécessaires à la transmutation.

Les réactions produisant un fort dégagement de chaleur, le refroidissement de la cible est un problème crucial. La solution la plus sérieusement envisagée à l'heure actuelle consiste à utiliser comme cible du plomb ou des alliages liquides  $Pb_{1-x}Bi_x$ ; ce sont de bons fluides caloporteurs, leur point de fusion est bas, leur point d'ébullition très élevé [1] et, en outre, les produits de fission qu'ils génèrent sous irradiation de neutrons rapides sont de faible activité.

Il est clair qu'une bonne connaissance de la variation de l'ordre local de ces alliages en fonction de la température et de la concentration est nécessaire, aussi bien pour bien comprendre leurs caractéristiques thermiques, la corrosion qui pourrait se produire à long terme sur les gaines (divers types d'inox envisagés), et la façon dont évoluent ces paramètres en fonction de la température et de la concentration.

**Etude proposée**

La diffusion des neutrons thermique est une méthode privilégiée pour ces études, compte tenu des masses atomiques très élevées des constituants. Or les déterminations de l'ordre local du plomb, du bismuth et de leurs alliages datent de plus de 15 ans [2,3] sur des réacteurs de faible flux et des spectromètres monocanaux.

Nous avons donc entrepris une étude de l'ordre local du système liquide  $Pb_{1-x}Bi_x$  autour de l'eutectique et dans une gamme de températures comprise entre 500K à 800K. Pour ces premiers tests, nous avons utilisé des porte échantillons vanadium mince pour minimiser les corrections.

**Résultats**

La littérature montrait déjà pour le plomb pur des déviations notables par rapport aux systèmes de type sphères dures, images habituelles des métaux à ordre local compact. Celles que nous observons sont bien plus importantes (voir Fig. 1).

Par ailleurs, nous avons observé une variation de position des pics du facteur de structure inférieure à qq millièmes d'Å<sup>-1</sup> (voir Fig. 2 et agrandissement du premier pic sur Fig. 3), c'est à dire une variation des distances de premiers voisins inférieure à quelques millièmes en valeur relative. La dilatation thermique étant de l'ordre de 10% dans cette gamme de température, il faut donc envisager un comportement inhomogène du plomb liquide à l'échelle nanométrique.

Afin de préciser ce comportement, nous développerons donc en parallèle des modélisations, Monte Carlo direct et inverse, dynamique moléculaire permettant une compréhension précise de l'ordre local de ces alliages.

**Perspectives**

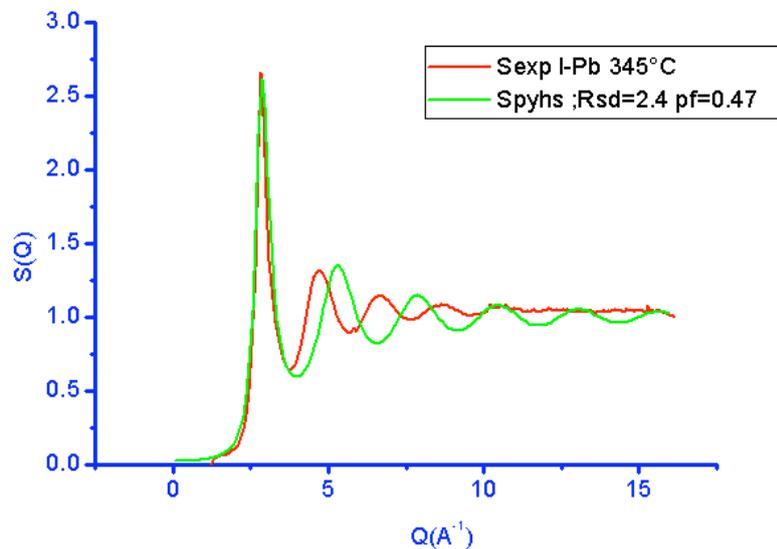
Notre stratégie pour l'année à venir est donc de travailler en premier lieu sur des systèmes de laboratoire pour obtenir des mesures de référence en alliages purs.

Une fois acquises ces connaissances sur les alliages purs qui pourront servir de référence, nous pourrons nous orienter vers les systèmes réels, contenant des produits de corrosion afin de suivre ce processus de corrosion à travers son action sur l'ordre local (rôle d'impuretés sur l'ordre local chimique par exemple). A ce stade, les expériences devront se faire dans les matériaux réels employés pour le gainage.

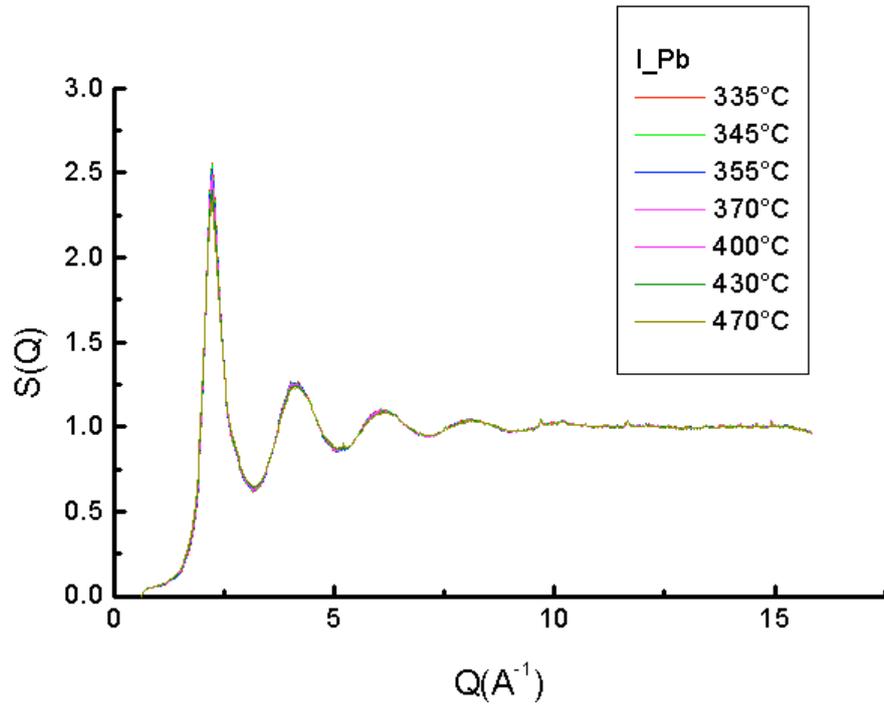
Les échantillons seront étudiés dans des containers de silice vitreuse qui possèdent l'avantage d'être chimiquement inertes. D'autre part, les faibles tensions de vapeurs permettent l'emploi de tubes fins limitant ainsi le signal parasite de la silice. Un diamètre de tube de l'ordre du cm permettra de limiter la diffusion multiple. Enfin la masse atomique moyenne élevée des échantillons conduira à de très faibles corrections inélastiques par rapport à l'approximation statique (2 à 3 %). On peut donc envisager de déterminer des facteurs de structure avec une précision voisine de 1%.

### Références

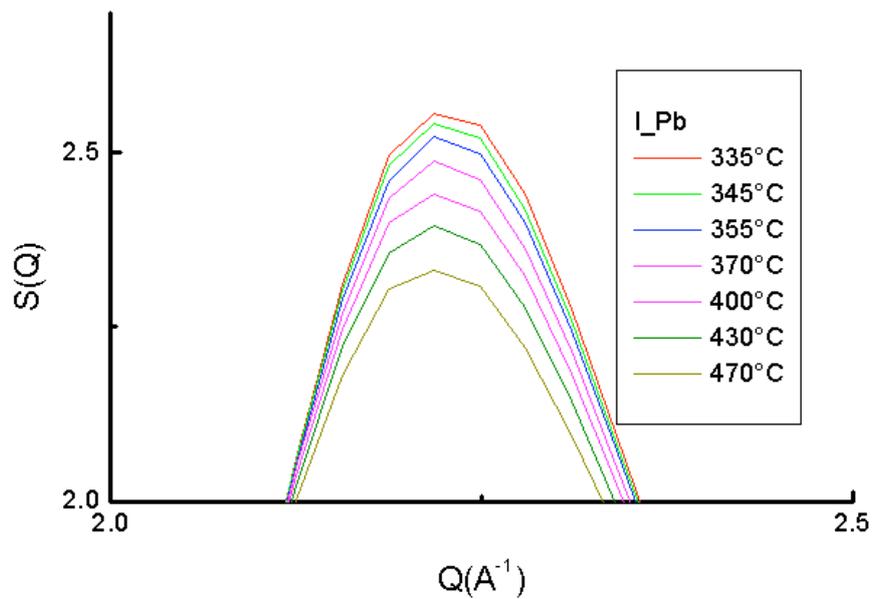
- [1] P.M. Hansen "constitution of binary alloys", Mc Graw Hill, New-York (1958).
- [2] J.M. Bernasconi, N.H. March, M.P. Tosi, *Phys.Chem.Liq.*, **16**, 39 (1986).
- [3] S.Rapanu *et al.*, *Rev.Roum.Phys.*, **28**, 3, 275 (1983).



**Figure 1.** Facteur de structure du plomb liquide : experience et simulation Percus Yevick spheres dures.



**Figure 2.** Evolution du facteur de structure du plomb liquide en fonction de la température



**Figure 3.** Agrandissement du 1<sup>er</sup> pic de la Figure 2.

**FRAGILISATION PAR LES MÉTAUX LIQUIDES : POINT SUR LES EXPÉRIENCES  
SUR SYSTÈMES - MODÈLES**

**D. Chatain, J. Derenne, A. Ranguis**  
CRMC2- CNRS, Marseille

**J. Bernardini**  
Laboratoire de Métallurgie, Marseille

**Position du problème**

Le programme «Compatibilité» du GdR GEDEON dirige ses efforts sur deux opérations en vue de résoudre les problèmes de compatibilité entre un métal liquide et son container : les revêtements d'une part, la compréhension de la Fragilisation par les Métaux Liquides (FML) d'autre part. Bien que la première solution apparaisse à court terme la plus "facile" à mettre en œuvre, il est clair que si l'on peut comprendre la FML et y apporter une solution, nous ferons une avancée décisive sur le plan technologique (valant pour d'autres matériaux que ceux présélectionnés à ce jour pour un Démonstrateur) et sur le plan fondamental.

L'équipe marseillaise se focalise sur la compréhension des mécanismes de FML. En parallèle au montage de l'appareillage UHV autour du Microscope à Effet Tunnel (STM) qui sera utilisé pour effectuer des expériences à l'échelle microscopique, nous avons commencé des expériences aux échelles macroscopique et mésoscopique sur des systèmes-modèles. Nous décrivons ci-après l'état d'avancement de nos travaux sur ces deux points, le nouvel appareillage ainsi que les résultats expérimentaux obtenus en 1998/1999.

**Appareillage STM**

L'appareillage STM-UHV a pu voir le jour grâce à un montage financier GEDEON - Région Rhône-Alpes - CRMC2. Sa conception a nécessité 4 mois de travail, et la commande a pu être lancée en juillet 1998. Son installation a duré 7 mois à compter de l'arrivée du STM au CRMC2; elle a été réalisée sous la responsabilité technique d'Alain Ranguis. Compte tenu de la complexité de l'ensemble expérimental décrit ci-dessous, nous faisons remarquer que son montage a été rapide.

L'appareillage dit "STM-UHV" comporte deux chambres ultra-vide dans lesquels un échantillon peut être préparé puis analysé. Son déplacement est assuré par un système de cannes de transfert.

\* Dans la chambre de préparation d'échantillons, un substrat est introduit sur un support chauffant. Le substrat peut être nettoyé par chauffage direct (métaux) ou indirect (semi-conducteurs et isolants) et par décapage ionique à l'argon. Sur ces substrats, des films de métaux purs ou alliés peuvent être élaborés par évaporation à partir de trois cellules de Knudsen; leur épaisseur et leur composition sont contrôlées par une balance à quartz.

\* Dans la chambre d'observation, la chimie et la structure de surface des échantillons peuvent être analysées par Spectroscopie d'Électrons Auger (AES) et Diffraction d'Électrons Lents (LEED). Les échantillons peuvent également être recuits avant d'être transférés sous la pointe du STM. Avec la version "large sample" du STM OMICRON acquis, nous pouvons analyser des plages de surface maximale de 10  $\mu\text{m}^2$ , et changer la plage analysée sur une zone de 1  $\text{cm}^2$ . Ces larges déplacements facilitent l'étude de phénomènes se produisant aux joints de grains, objets naturellement dispersés sur un échantillon. Les premiers tests de fonctionnement du STM ont été réalisés. A ce jour, nous avons obtenu la résolution atomique sur un échantillon de graphite.

### **Expériences sur systèmes-modèles**

Nous avons choisi de travailler sur des systèmes-modèles tels que leurs diagrammes de phases soient analogues à ceux des systèmes acier/métal liquide, à savoir avec une faible solubilité mutuelle des éléments du solide et du liquide. Nos efforts porteront successivement sur les binaires Ni/Pb, Cu/Pb et Fe/Pb qui diffèrent par le point de fusion du solide. Nous décrivons ici l'avancement du travail expérimental réalisé sur le système Ni/Pb.

### **Protocole expérimental**

Le système Ni/Pb a été choisi car nous maîtrisons la pureté chimique des deux phases. Le nickel qui a une pureté initiale de 5 x 9 est recuit sous H<sub>2</sub> de façon à éliminer toute trace de soufre et d'oxygène, deux éléments qui ségrègent en surface et aux joints de grains. Le plomb qui a une pureté de 6 x 9 est préfondu sous ultra-vide.

Une première étape a consisté à préparer des substrats de Ni polycristallins, polis miroirs avec une taille de grains de l'ordre de 100 microns. Après recuit à 800°C sous H<sub>2</sub> pendant quelques heures, nous avons observé leur surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) : les joints de grains sont gravés thermiquement et ont la forme classique étudiée par Mullins, résultant de la mise en équilibre des énergies des surfaces et de celle du joint de grains. L'angle du sillon est de l'ordre de 165°, typique de Ni pur.

Ces substrats sont ensuite repolis de manière à faire disparaître le gravage de surface, puis ils sont déposés sur une platine chauffante dans une enceinte sous ultra-vide (10<sup>-8</sup> - 10<sup>-9</sup> mbar). In-situ, à l'aide d'un compte-gouttes dans lequel le plomb est liquide, des cristaux de plomb propres sont déposés sur le nickel maintenu à température ambiante. Quand l'ensemble est porté au point de fusion du plomb, une goutte se forme avec un angle de contact de l'ordre de 60°, caractéristique du couple Ni/Pb, et donc significatif de l'absence d'oxydes sur l'échantillon. Celui-ci est ensuite porté à 450°C et maintenu 72h à cette température, puis il est trempé sous vide (suppression du contact avec la platine chauffante).

Les échantillons sont ensuite observés en MEB et AFM. Du plomb s'étant évaporé au cours du recuit à 450°C sous 10<sup>-8</sup> mbar, une partie de l'interface et la ligne triple originelle sont visibles.

### **Résultats**

**i) A l'interface**, nous observons un gravage anisotrope des joints de grains. En particulier, les joints de grains rectilignes, correspondant à des macles, sont les moins gravés. Nous observons également la présence de cristaux de plomb monocristallins ou maclés, d'une taille d'environ 100 microns, très facettés, recristallisés sur les grains, loin des joints de grains.

**ii) A la ligne triple**, il y a accumulation de ces cristaux de Ni ayant été déposés avant le retrait du plomb du fait de l'évaporation. Ceci indique que ce nickel a précipité après saturation du plomb liquide en Ni. Étant donné l'importance du gravage des joints de grains à l'interface, il est probable que la majorité des cristaux de Ni observés à l'interface provient de la dissolution du Ni aux joints de grains. La localisation des cristaux de Ni à la ligne triple est induite par la nécessité d'y équilibrer les énergies d'interfaces (comme à l'émergence des joints de grains à la surface).

**iii) A la surface**, pendant la durée du recuit, une couche de plomb adsorbée couvre la surface du nickel (de une à deux monocouches). Nous observons que des cristaux de Ni d'environ 1 micron se sont formés de façon discontinue le long des joints de grains de la surface pendant le recuit. Du fait de sa localisation, ce nickel doit provenir de la dissolution aux joints de grains de surface dans lesquels le plomb pénètre. La différence de localisation des cristaux de nickel provient du mécanisme par lequel le transport de Ni est assuré. A l'interface, le transport du nickel se fait par diffusion volumique dans le liquide, alors qu'à la surface il est régi par la diffusion superficielle.

Ces résultats montrent qu'au moins partiellement, le nickel des joints de grains se déplace vers l'émergence des joints de grains, à l'interface solide/liquide et en surface. Ce phénomène se produit à 450°C, du fait de la pénétration du plomb aux joints de grains. Celle-ci est plus rapide à l'interface solide/liquide qu'à la surface, montrant ainsi que la diffusion dans le liquide est un des facteurs "accélérateur" la pénétration du liquide dans les joints de grains du solide.

### **Perspectives**

Nos objectifs sont de confirmer ces résultats sur Ni/Pb par des expériences de radiotraceurs. Nous poursuivons en parallèle des expériences dans le système Cu/Pb pour obtenir des informations sur les cinétiques de pénétration du liquide aux joints de grains triples relativement aux joints de grains doubles.

En collaboration avec l'École des Mines de Saint-Étienne, qui étudie les mécanismes de la FML sur les systèmes Ni/Bi et Cu/Bi, nous préparons un projet en vue d'étudier la fragilisation par les alliages Pb-Bi par des méthodes complémentaires.

### **Référence**

[1] Recristallisation du nickel polycristallin et effet de la présence de plomb liquide  
J. Derenne, D. Chatain, J. Bernardini, *Journées Recristallisation*, Orsay, Mai 1999



## MOUILLABILITÉ ET PÉNÉTRATION INTERGRANULAIRE DES SOLIDES À BASE DE FE

**N. Eustathopoulos**  
LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble

Les expériences en cours comprennent des études de mouillage (angles de contact d'équilibre et cinétique d'étalement) de plomb sur des substrats à base de fer. Le domaine de température exploré se situe entre la température de fusion du plomb (327°C) et 800°C. Les essais sont réalisés sous une atmosphère statique d'un gaz neutre (He, He purifié) ou réducteur (He-H<sub>2</sub>). Trois substrats sont étudiés : le fer pur, un acier au carbone et un acier FeCr. Les expériences sont effectuées dans un four métallique en utilisant deux techniques différentes :

- i) La technique de la "goutte posée" qui consiste en la mise en contact de Pb et Fe à la température ambiante et montée à la température expérimentale.
- ii) La technique de "goutte transférée" qui consiste en la mise en contact de Pb et Fe à la température expérimentale après traitement thermique de desoxydation de ces deux métaux.

Le programme de 1999 sera complété par des expériences de pénétration intergranulaire réalisées sous gaz réducteur à 800°C, pour les couples Pb/FeCr et Pb/Fe.

**Figure 1.** Variation de l'angle de contact de Pb pur sur Fe au cours de la montée à 750°C sous He purifié, observée lors d'une expérience de "goutte posée". La transition "non mouillage → mouillage" observée à T ~ 650°C est due à la desoxydation du fer.

**Figure 2.** Après traitement thermique de desoxydation à 800°C sous He-H<sub>2</sub>, la température est abaissée à 400°C et la goutte de Pb, placée sur un substrat inerte (saphir), est transférée sur un substrat de Fe où elle s'étale sur une surface propre de Fe.

**MISE EN PLACE D'ESSAIS MECANIKES SUR LE GRADE 91  
EN MILIEU PLOMB LIQUIDE**

**A. Legris, G. Nicaise, J.B. Vogt**  
CNRS-LMPGM, Villeneuve d'Ascq

**D. Gorse**  
CNRS-CECM, Vitry

**D. Vançon**  
EDF-EMA, Renardières

**Juillet 1999**

On entend par Fragilisation par les Métaux Liquides (FML) la dégradation notoire des propriétés mécaniques (par exemple l'allongement à la rupture) d'un matériau sollicité mécaniquement et mis en présence d'un métal liquide.

Dans le cadre de GEDEON, nous avons réalisé des essais de traction sur des éprouvettes de grade 91 en milieu plomb liquide dans le but d'identifier les conditions expérimentales propices à l'émergence de la FML.

Nous présentons ici les premiers résultats obtenus.

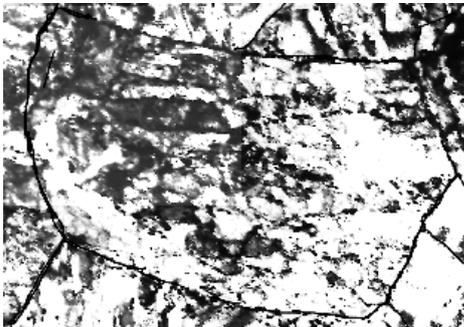
**Matériau utilisé**

Le grade 91 est un acier martensitique contenant essentiellement 9 % de chrome et 1 % de molybdène. Il a subi un traitement thermique consistant en une austénitisation d'une heure à 1050 °C suivie d'une trempe à l'air puis en un revenu d'une heure à 750 °C.

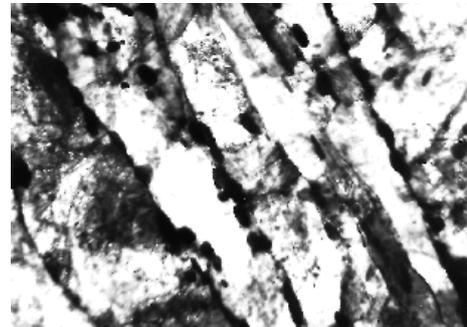
La taille des anciens grains d'austénite (colonisés par des lattes de martensite lors de la trempe) est de l'ordre de 20 µm.

Le grade 91 contient des précipités primaires (formés ou déjà présents lors de l'austénitisation) de type MC (V, Nb) répartis dans la matrice et des précipités secondaires (formés lors du revenu) de type  $M_4C_3$  dans la matrice et de type  $M_{23}C_6$  aux joints de grains et joints de lattes.

Nous présentons ci-dessous certaines caractéristiques microstructurales du grade 91.



Ancien grain d'austénite colonisé par des lattes de martensite  
(photo MET)



Lattes de martensite et précipités de type  $M_{23}C_6$   
aux joints de lattes (photo MET)

### Technique expérimentale

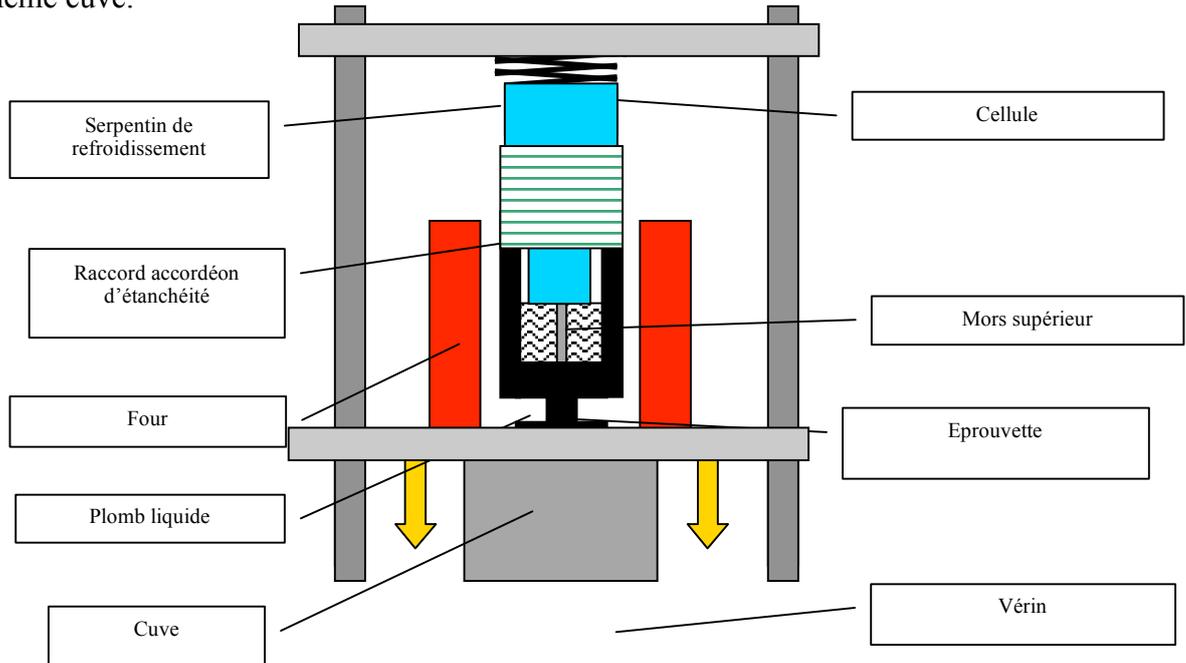
Les essais sont réalisés avec une machine de traction électromécanique de capacité 50 kN sur des éprouvettes cylindriques de 4 mm de diamètre et de 20 mm de longueur utile.

La préparation de surface de ces éprouvettes consiste en un polissage mécanique jusqu'au grade 4000 puis en un polissage électrochimique.

Ces essais sont réalisés à vitesse de déformation imposée. L'asservissement de la machine en vitesse est effectué par le vérin jusqu'à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et par capteur inductif de type LVDT pour les vitesses inférieures.

L'ensemble des pièces constitutives du montage est placé au sein d'un four à trois zones de chauffe garantissant une excellente homogénéité de la température dans la cuve d'essai.

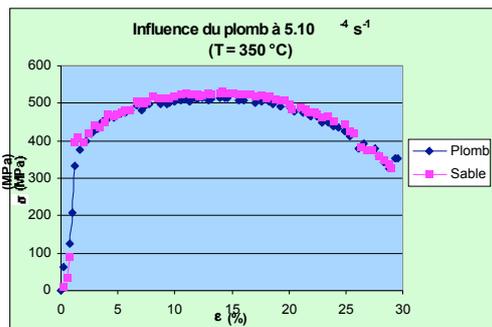
Un raccord accordéon d'étanchéité est adaptable afin de pouvoir faire le vide à l'intérieur de cette même cuve.



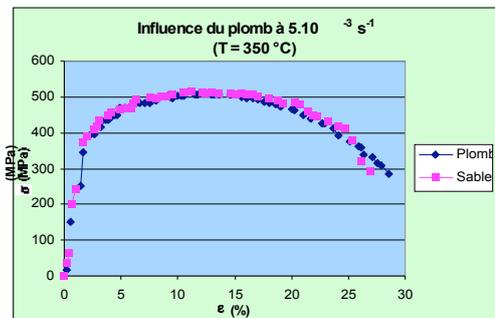
**Schéma** Dispositif de traction en plomb liquide. Ne sont pas représentés les systèmes de sécurité liés à la contamination de l'air ambiant par les vapeurs de plomb dans le cas où les expériences sont menées à l'air ambiant.

### Résultats

Nous présentons ici les premiers résultats des essais effectués à 350 °C. Pour les essais hors milieu plomb liquide, nous avons rempli la cuve par du sable afin d'y maintenir une bonne homogénéité et conductivité thermiques.

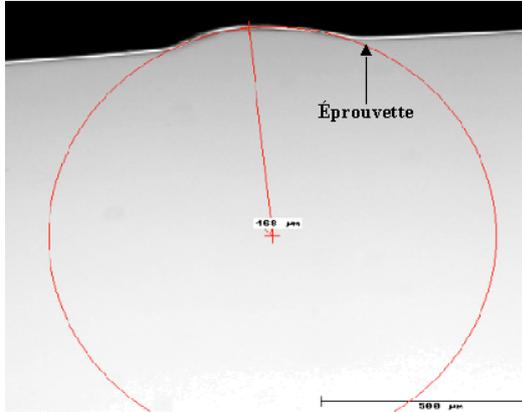


Action du plomb liquide à 350 °C et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

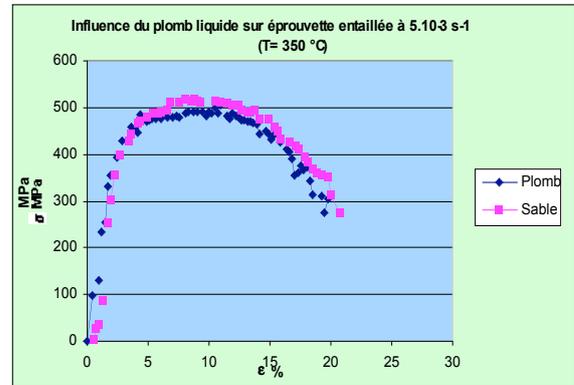


Action du plomb liquide à 350 °C et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Des essais de traction ont également été réalisés sur des éprouvettes entaillées afin de tester si le confinement de la déformation plastique et l'état de triaxialité de contraintes peuvent jouer un rôle sur la sévérité de la FML.



Entaille sur éprouvette



Effet d'entaille à  $5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $350 \text{ °C}$

### commentaires et perspectives

Nous ne constatons pas à  $350 \text{ °C}$  et aux vitesses étudiées de FML que ce soit pour les éprouvettes lisses ou entaillées.

Néanmoins, en traction monotone, nous comptons continuer à étudier l'influence de la température ( $350$  à  $500 \text{ °C}$ ) et de la vitesse de déformation ( $5.10^{-3}$  à  $5.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) afin de trouver une éventuelle zone de fragilisation.

Nous allons également étudier ces gammes pour des éprouvettes fortement entaillées, des éprouvettes pré écrouies et des éprouvettes vieilles dans le plomb.

Nous étudierons par la suite l'influence de l'activité de l'oxygène et l'influence de la chimie du bain en y rajoutant de l'étain et du zinc.

Enfin nous mènerons les mêmes études en fatigue en réalisant les essais sur une machine de fatigue hydraulique de capacité  $25 \text{ kN}$ .

## APPLICATION DE L'ESSAI DE GONFLEMENT-DECOLLEMENT A L'ETUDE DE LA PROPAGATION DES FISSURES INTERGRANULAIRES EN CONDITION DE FML

groupe surface, interface et réactivité, équipe multimatériaux

**M. Dupeux, C. Di Nardo**  
LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble

### Position du problème

L'essai de gonflement-décollement ("bulge test - blister test") permet une détermination quantitative directe de l'énergie d'adhérence mécanique d'un revêtement sur son substrat par **propagation stable d'une fissure interfaciale** sous l'action d'une injection de fluide sous pression. Une première étude technique menée en mai-juin 1998 a montré la possibilité de transposer cet essai au décollement par un métal liquide d'un joint de grains en conditions de FML dans une gamme de température de l'ordre de 400-500°C.

### Adaptation de l'essai de gonflement-décollement au système Cu-Pb<sub>liq</sub>

Un travail de D.E.A. actuellement en cours [1] porte sur la réalisation et la mise en œuvre d'un démonstrateur de cette technique sur le système «Cu<sub>solide</sub> - Pb<sub>liquide</sub>». Il doit permettre :

- d'obtenir par recristallisation des monocristaux de cuivre en couche mince de 40 microns d'épaisseur et de diamètre centimétrique ;
- d'obtenir un joint de grains sain par soudage-diffusion de cette couche monocristalline sur des substrats du même matériau percés d'un avant-trou pour le fluide de gonflement ;
- de mettre ces échantillons sous pression de Pb<sub>liquide</sub> à 400°C grâce à une cellule de gonflement conçue à cet effet ;
- d'observer la cloque produite sur la couche mince monocristalline de cuivre grâce à un dispositif profilométrique à projections de franges, et de suivre son décollement progressif.

Les deux premiers objectifs de cette nouvelle approche mécanique de la FML sont atteints à ce jour, et les dispositifs expérimentaux nécessaires pour les deux autres sont maintenant disponibles.

### Perspectives

Après instrumentation complète du dispositif, les perspectives immédiates sont l'étude quantitative à l'échelle millimétrique des aspects cinétiques et énergétiques de la propagation des fissures par F.M.L. (effets de la contrainte appliquée, de la température, de la composition du liquide,...). Des informations à caractère micro-analytique et microstructural pourraient également être obtenues par examen des échantillons en cours d'essai ou post-mortem.

Ces études seront facilitées par la petite taille et la souplesse d'utilisation de la cellule de gonflement-décollement. **L'essai de gonflement-décollement devrait également se prêter facilement aux études de tenue de revêtements face aux métaux liquides.**

Un développement théorique est également en cours pour la modélisation du gonflement et du décollement des membranes élasto-plastiques.

### Référence

[1] C. Di Nardo, *Application de la méthode de gonflement-décollement à l'étude de l'adhérence de joints de grains de cuivre en présence de plomb liquide*, Stage de DEA de Science et Génie des Matériaux, I.N.P. de Grenoble, à soutenir à l'ENSEEG en Septembre 1999

## ETUDE DES MECANISMES DE LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES

**Krzysztof Wolski**

Centre SMS/MPI, CNRS URA 1884, Ecole des Mines de Saint Etienne

Une étude fondamentale de la Fragilisation par les Métaux Liquides (FML) vient d'être lancée à l'EMSE/SMS - CNRS URA 1884. Cette étude sera réalisée par N. Marié dans le cadre d'un DEA suivi d'une thèse codirigée par M. Biscondi et K. Wolski. Ce travail se déroulera dans le département MPI/SMS dirigé par T. Magnin.

### Position du problème

Une réflexion menée dans le cadre du DEA de N. Marié nous a permis de formuler trois questions que nous croyons pertinentes : (i) quels sont les paramètres de la pénétration intergranulaire qui varient de manière discontinue autour de la température de transition de mouillage?, (ii) de quelle manière ces paramètres sont-ils affectés par la contrainte autour de cette température? et (iii) un mouillage intergranulaire parfait est-il nécessaire pour que l'effet de la contrainte soit catastrophique?

### Étude proposée

Afin d'y répondre, nous avons choisi deux systèmes : Ni-Bi [1] et Cu-Bi [2], bien connus sur le plan des études de la pénétration intergranulaire et de la FML. Dans le cadre du DEA, nous essaierons de répondre à la première question, en réalisant une série d'expériences permettant de:

- 1) déterminer les températures moyennes de transition de mouillage des joints de grain ( $T_{TM}$ ) pour ces deux systèmes, ce qui par ailleurs soulève la question de la méthode (observation du sillon au MEB (?), a priori bien adapté pour une pénétration d'un film micrométrique dans le cas du système «Ni<sub>solide</sub>-Bi<sub>liquide</sub>», mais inutilisable pour le système «Cu<sub>solide</sub>-Bi<sub>liquide</sub>», pour lequel un essai mécanique s'impose),
- 2) choisir deux températures de référence :  $T_{TM} - \Delta T$  et  $T_{TM} + \Delta T$ ,  $\Delta T$  étant de l'ordre de 20°C,
- 3) mesurer la cinétique de pénétration de films intergranulaires pour ces deux températures,
- 4) analyser les caractéristiques de ces films (épaisseur, forme des sillons en surface et à la pointe de pénétration) en fonction du temps,
- 5) conclure sur le rôle du mouillage parfait en pénétration intergranulaire.

### Contexte de l'étude

Ce sujet de recherche bénéficiera largement de l'expérience déjà acquise dans deux domaines très proches de la FML : (i) structure et composition des joints en liaison avec leur tenue mécanique et (ii) synergies (en général néfastes) entre la déformation plastique et les effets de l'environnement. Cette expérience a été acquise aussi bien sur le plan scientifique (travaux de M. Biscondi et de T. Magnin, respectivement) que technique (possibilité de fabriquer des bicristaux orientés, analyses Auger après rupture in situ en flexion ou en traction, méthodologie d'analyse dans le domaine des interactions entre la plasticité et l'environnement (traction lente à chaud et analyse fractographique)).

### Références

- [1] N. Marié, *Paramètres de pénétration intergranulaire du bismuth dans les systèmes Ni-Bi et Cu-Bi, autour de la température de transition de mouillage*, Stage de DEA à soutenir en septembre 1999.
- [2] Bishop G.H., *Trans. AIME*, **242**, 1343 (1968).
- [3] B. Joseph, F. Barbier, M. Aucouturier, *Mat. Sci. Forum*, **294-296**, 735 (1999).

**SIMULATIONS NUMÉRIQUES : CONTRIBUTION AUX ÉTUDES DE MOUILLAGE ET  
FRAGILISATION PAR LES MÉTAUX LIQUIDES**

**V. Pontikis**

LSI, unité mixte CNRS Dpt SPM CEA/DSM, Ecole Polytechnique, Palaiseau

**P. Geysersmans**

CECM-CNRS, Vitry

**Axes de recherche choisis**

Compte tenu des remarques du conseil scientifique [1], l'effort a porté prioritairement sur le développement de modèles de cohésion adaptés au Pb et aux métaux représentatifs des matériaux de structure ou pouvant servir à des études à caractère cognitif de la fragilisation par les métaux liquides (Al, Cu, Ni).

**Résultats obtenus au 30/6/1999**

***modèles de cohésion***

- Certains déjà disponibles ont été testés par comparaison aux résultats expérimentaux: Al, Cu.  
- Les Modèles de cohésion développés depuis juin 1998 concernent : Pb, Ni, Pb/Cu.  
Le potentiel adapté au plomb reproduit de manière satisfaisante les propriétés des phases cristalline et liquide (phonons, dilatation thermique, diffusion, fonction de corrélation de paires).  
Le potentiel Pb/Cu reproduit qualitativement la lacune de miscibilité du diagramme de phases expérimental.

***Interface solide-liquide***

- Les cas de Al/Cu et Pb/Cu ont été étudiés in extenso. La structuration expérimentalement observée de l'interface solide-liquide [2, 3] est confirmée par la simulation de l'interface Al/Cu, mais est absente à l'interface Pb/Cu.  
- Malgré la lacune de miscibilité étendue, Pb et Cu se mélangent à l'interface entre le solide et le liquide.

***Interface solide-vapeur***

- On a vérifié que des adatoms Pb sur des surfaces d'orientation (100) [4] et (110) [5] de cuivre se substituent aux atomes du substrat, expliquant ainsi la tendance au mélange constatée expérimentalement à l'interface plomb liquide / cristal de cuivre.

***Joints de grains***

- On a étudié une jonction triple entre trois joints de grains dans Ni [6]. On montre qu'à ce défaut linéaire est associée une «énergie de mélange» négative (la jonction triple abaisse l'énergie d'un tricristal contenant la même aire d'interface parfaite). Il apparaît que les contraintes géométriques associées au réseau connecté d'interfaces d'un polycristal stabilisent des interfaces d'énergie élevée. Celles-ci pourraient expliquer l'origine de la dispersion des résultats expérimentaux de mouillage d'interfaces non-comprise à ce jour (certains joints de grains sont «mouillés», d'autres pas).

**Perspectives pour 1999/2000**

- Développement de modèles de cohésion Fe-Pb, Ni-Pb.  
- Etude à l'échelle atomique des mécanismes de fragilisation transgranulaires.  
- Etude à l'échelle atomique des mécanismes de fragilisation intergranulaires.

**Références**

- [1] Y. Brechet et G. Martin, Rapport pour le Conseil Scientifique du GdR, Novembre 1998.
- [2] J. M. Howe, *Phil. Mag.*, **74** (1996).
- [3] W. J. Husiman et al., *Nature*, **390**, 379 (1998).
- [4] A. Dussieux, *Etude des mécanismes de fragilisation par les métaux liquides*, stage DEA, CECM-Vitry, Juin 1999.
- [5] G. Prévot, *Déplacements atomiques sur des surfaces de cuivre: relaxations et vibrations pour une face vicinale de (100) et mécanismes de diffusion de Pb sur les faces (110) et (100)*, soutenue le 5 Juillet 1999, Université Paris VI.
- [6] A. Artaud-Doutriaux, *Etude par simulation numérique de la jonction entre joints de grains dans un tricristal de nickel*, Stage DEA, LSI-Palaiseau, Juin 1999.

**INTERACTIONS PLOMB LIQUIDE/ACIER T91 SOUS ACTIVITÉ D'OXYGÈNE CONTRÔLÉE :  
POINT SUR LES ÉTUDES EN COURS**

**V. Ghetta**

LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble

**J. Fouletier**

LEPMI-INPG-CNRS, Grenoble

**A. Le Moulec**

INPG-ENSEEG, Grenoble

**Mise au point de l'expérience COXCIMEL**

Les travaux de construction de l'installation expérimentale COXCIMEL (Corrosion sous Oxygène Contrôlé et Interaction avec les Métaux Liquides) comportant un bain de plomb d'un litre environ à activité d'oxygène contrôlée sont en cours d'achèvement. La conception de l'installation est terminée, le matériel nécessaire existant commercialement commandé par le CEA Saclay (S. Goldstein) a été reçu (excepté la partie alimentation du four), les pièces particulières n'existant pas commercialement (cuve externe étanche en acier avec couvercle refroidi et passages pour les échantillons et les systèmes de mesure et de régulation de l'activité de l'oxygène, porte-échantillons en alumine, zircons usinés) ont été fabriquées à l'atelier de L'ENSEEG par M. A. Le Moulec et à l'atelier de céramique du LEPMI par M. M.Hénault.

La fin du montage et les tests de fonctionnement seront effectués au LTPCM à Grenoble durant le second semestre 99 par V.Ghetta (LTPCM), J. Fouletier (LEPMI) ainsi que les collègues du CEA-Saclay devant se former pour l'utilisation ultérieure de l'appareillage. Le démontage et la réinstallation au CEA-Saclay sont envisageables pour fin 1999.

Des tests préliminaires du comportement des matériaux utilisés dans l'installation ont été effectués dans le dispositif expérimental de goutte posée sous pression partielle d'oxygène contrôlée du LTPCM (V. Ghetta). Notamment la faisabilité d'un contact rapide et efficace entre la zircone 10% yttrée commerciale (Norton) et le plomb, la réactivité au niveau de cette interface et la tenue des électrodes ont été testées au cours d'essais à 550°C dont la durée a varié entre 50 et 100 heures). Bien que tous les essais ne soient pas totalement dépouillés, on peut tirer certaines conclusions quant au fonctionnement ultérieur de COXCIMEL :

- bon comportement de la zircone Norton constitutive de la pompe à oxygène, bien qu'une certaine réactivité soit apparue à l'interface avec le plomb. Il faudra prendre garde à ne pas dépasser un voltage seuil, quitte à ce que les durées de réduction soient augmentées.

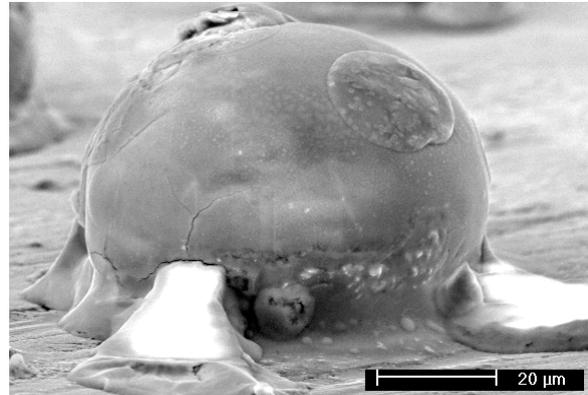
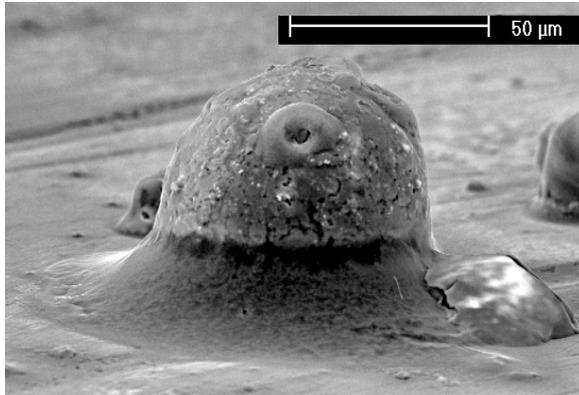
- possibilité de fonctionnement à des températures plus basses que 550°C, sauf peut-être lors du démarrage.

**Étude de l'interfaces acier grade T91/plomb**

Des essais préliminaires d'étude de l'interfaces T91/plomb, en collaboration avec le CECM Vitry, ont été menés conjointement à ces tests de la zircone. Ils mettent en évidence le caractère extrêmement pointu des conditions expérimentales, même dans le cas d'un bon contact plomb/acier. La nature et l'aspect des diverses interfaces du système (Pb liquide-T91, T91-atmosphère gazeuse) étant grandement modifiés par une variation même faible de l'activité de l'oxygène du fait du nombre important d'éléments chimiques présents: Fe, Pb, Cr, Zr, O, etc.

Nos connaissances actuelles sur l'existence et les conditions thermodynamiques de stabilité des divers oxydes mixtes possibles semblent insuffisantes et pourraient être enrichies par des expériences avec gouttes ou microgouttes effectuées dans le dispositif expérimental de mouillage sous pression partielle d'oxygène contrôlée [1] dont nous disposons, suivies de caractérisation fines par MEB et TEM (V. Ghetta).

L'observation des microgouttelettes de plomb sur acier T91 peut apporter des éléments importants quant aux mécanismes de corrosion/protection de cet acier. Les deux images ci-dessous obtenues dans les conditions citées précédemment, mettent en évidence les fortes interactions locales entre le plomb et la surface de l'acier.



### **Perspectives**

La poursuite de ce type d'essais de courte durée semble nécessaire parallèlement au fonctionnement de l'installation COXCIMEL qui est plus dédiée aux essais de très longue durée (grand volume, immersion totale, 4 échantillons simultanés, etc).

### **Référence**

[1] New Experimental Setup for Wettability Characterization under Monitored Oxygen Activity : I, Role of Oxidation State and defect concentration on Oxide Wettability by Gold. D. Chatain, F. Chabert, V. Ghetta, J. Fouletier, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1568 (1993).

## CORROSION DE L'ACIER GRADE T91 EN MILIEU PLOMB LIQUIDE

**B. Schmidt, J.L. Pastol, P. Plaindoux, D. Gorse**  
CECM-CNRS, Vitry

**V. Ghetta**  
LTPCM-INPG-CNRS, Grenoble

### Position du problème

L'objectif à moyen terme est de valider pour un acier à 9% Cr la technologie «russe», d'après laquelle il est possible de former une couche d'oxyde protectrice qui s'autorégénère en surface d'un acier relativement chargé en chrome (~ 13%), au contact du plomb liquide.

Par analogie avec les concepts récents développés dans le domaine de la corrosion aqueuse, il nous paraît qu'un film d'oxyde mince (quelques nm d'épaisseur) peut constituer une barrière efficace vis-à-vis de la dissolution des éléments d'alliages (Fe, Cr,...) et prévenir un épaissement catastrophique de l'oxyde au cours du vieillissement en service. De même, la résistance mécanique devrait s'améliorer avec l'amincissement de la couche d'oxyde.

Au cours de cette étude préliminaire, nous avons mis au point un protocole expérimental permettant de former, de façon reproductible, une couche mince d'oxyde, dont nous avons étudié les propriétés par MEB et diffraction de rayons X en incidence rasante.

### Conditions expérimentales

Le plomb (pureté au moins 99.995) est fondu au contact de l'acier sous vide (1), sous He (2) sous He-4% $H_2$  (3), sous He-35% $H_2$  (4). Soit il est purifié et désoxygéné par préfusion (1,3), soit par contact direct avec une zircone réduite pendant le recuit (4), et ce dans le but de minimiser la croûte d'oxyde superficielle qui empêche, en statique, le contact direct entre le plomb et l'acier.

### Résultats

Nous avons tout d'abord constaté que la désoxygénation par la zircone demeure imparfaite, tant que l'on n'utilise pas un plomb désoxygéné par préfusion (4). Nous avons aussi fait la preuve de la formation d'un film d'oxyde mince adhérent et protecteur en surface de l'acier au contact du plomb pendant 48 h à 540°C sous flux d'He-4% $H_2$  (3) :

i) observation au MEB de «langues» de plomb résiduel séparé par rupture ductile au décollement après refroidissement (Fig. 1) ;

iii) De plus, à fort grossissement, l'examen au MEB suggère la formation d'un *film d'oxyde ductile*, qui ne devrait pas induire de fissures sous contraintes. En effet, ce film d'oxyde vient en surplomb des langues de plomb, en suivant leur contour (voir flèche sur Fig.1) ;

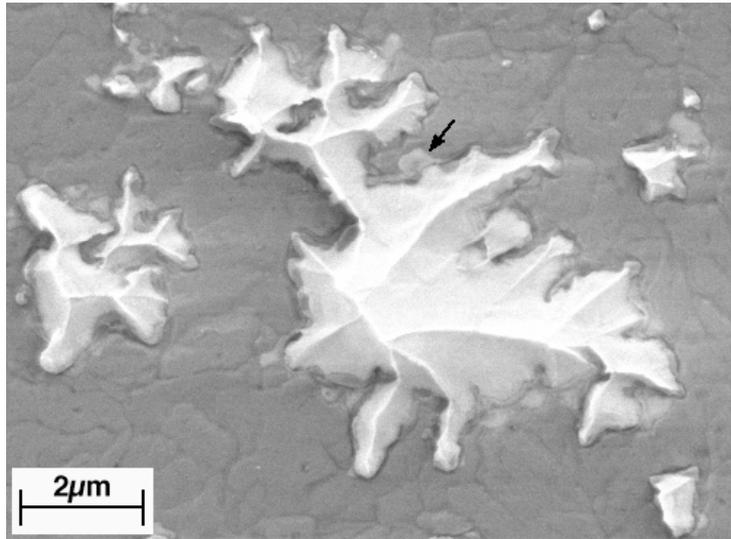
ii) absence de raies caractéristiques d'oxydes de fer et de chrome dans le spectre de diffraction X rasants (Fig. 2), mais traces de plomb pur et oxydé. Par comparaison, le recuit sous hélium hors plomb conduit à la formation d'un oxyde gris mat de structure spinelle ( $FeCr_2O_4$ ), l'oxyde superficiel formé dans Pb liquide (3) est donc *amorphe*.

### Perspectives

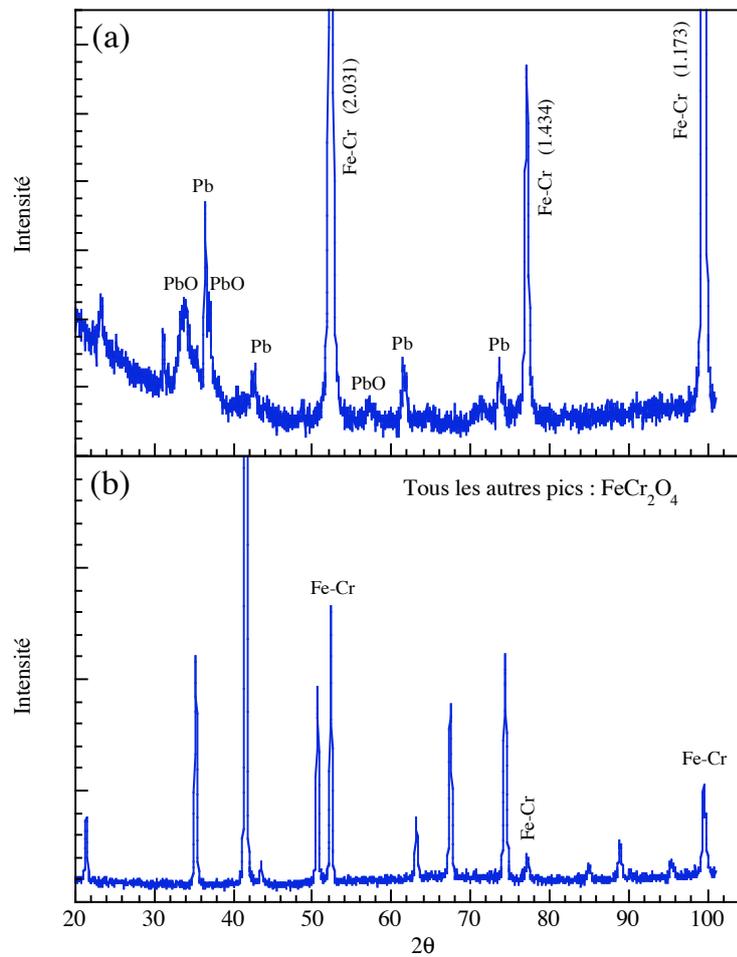
Bien qu'il s'agisse d'une première étude "en aveugle", puisque l'on n'a encore utilisé ni sonde de la teneur en oxygène, ni pompe à oxygène, ces résultats sont encourageants. Il reste à prouver que l'oxyde ne dégénère pas au cours du vieillissement (cinétique de croissance ralentie par la présence de la barrière formée au cours des 48 h d'exposition dans le bain de plomb). Une autre façon d'obtenir une couche d'oxyde protectrice consisterait à préoxyder l'acier avant sa mise en contact avec le plomb. L'étude est en cours.

### Références

- [1] B.F. Gromov, Yu.I. Orlov, P.N. Martynov, K.D. Ivanov, V.A. Gulevsky, in : *Liquid Metal Systems*, H.U. Borgstedt, G. Frees Eds., Plenum Press, New York, 339 (1995).
- [2] B. Schmidt, P. Plaindoux, J.L. Pastol, D. Gorse, *International Conference on Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials*, Oxford, 12-14<sup>th</sup> July (1999)
- [3] B. Schmidt, P. Plaindoux, J.L. Pastol, D. Gorse, submitted to *Materials Science and Engineering*



**Figure 1.** Couche d'oxyde (gris foncé) et rupture ductile du plomb (clair)



**Figure 2.** Spectres de diffraction X rasants des couches d'oxyde formées après 48 h à 540°C : (a) en bain de plomb liquide sous flux d'He-4%H<sub>2</sub> ; (b) hors plomb, sous flux d'He.

**CORROSION DES ACIERS PAR LE PLOMB LIQUIDE EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE :  
POINT SUR LES ESSAIS EFFECTUÉS EN SPECTROMÉTRIE DE MASSE À HAUTE TEMPÉRATURE**

**S. Chatain, S. Goldstein**  
CEA/DCC/DPE/SPCP, Saclay

**Objectif**

Les essais de corrosion des aciers par le plomb liquide en présence d'oxygène par spectrométrie de masse ont débuté mi1998. L'objectif de ces essais réalisés entre 600-750°C est de savoir si la spectrométrie de masse peut donner des informations sur la cinétique de corrosion des aciers par le plomb liquide en présence d'oxygène.

**Principe**

Le principe est simple. Le plomb et l'oxyde de plomb sont placés dans une cellule d'effusion en acier 316L de diamètre intérieur 13 mm et de hauteur 13 mm et portés à la température désirée. Il s'agit alors de suivre l'évolution du potentiel d'oxygène par l'intermédiaire des signaux de Pb et PbO mesurés au spectromètre de masse. Ces signaux ont des intensités directement proportionnelles à la pression partielle. Tant qu'il reste du PbO solide, le potentiel d'oxygène est fixé par le couple Pb/PbO (Pb saturé en O) et le rapport des intensités reste constant à température constante. Quand il n'y a plus de PbO solide, c'est-à-dire que l'oxygène a servi à oxyder l'acier et à saturer le plomb liquide, le ratio  $I_{PbO}/I_{Pb}$  diminue.

**Protocole expérimental**

La faisabilité de l'étude a été démontrée sur la nuance 316L dont la composition massique est la suivante : 16 à 18% de Cr, 10 à 12% de Ni, 2 à 2,5% de Mo, 0,06% de C. En un an, nous avons réalisé 18 essais : plomb seul, différents teneurs en oxygène, différentes durées, différentes températures.

**Résultats obtenus**

Nous avons remarqué que le mode de montée en température influençait la reproductibilité de l'évolution des signaux : un protocole de montée en température rapide (six minutes pour passer de l'ambiante à la température de palier de 1000 K) a été retenu. Pour des teneurs en oxygène de l'ordre de 1,3 % at., la valeur initiale du ratio  $I_{PbO}/I_{Pb}$  est conforme à la théorie. Pour une même teneur initiale en oxygène, on tend vers un même potentiel d'oxygène en fin d'essai.

Les échantillons ayant subi une montée en température rapide ont fait l'objet d'une analyse systématique au microscope électronique à balayage. Les principales conclusions des essais effectués à 1000 K sont les suivantes :

- pour les essais avec Pb seul, on observe un gonflement des parois latérales au contact du plomb. Cela est lié à une modification de composition de l'acier. A cause de la forte solubilité du nickel et du chrome dans le plomb liquide, le métal sous-jacent est appauvri en Ni et Cr. Ces observations n'étant pas systématiques, nous poursuivons les analyses de ces échantillons.
- pour les essais avec une teneur en oxygène de l'ordre de 1,23% at., il y a oxydation de l'inox sous forme de feuillets d'oxyde (Fe-Cr-O) séparés par du plomb. La partie inférieure de la couche d'oxyde en contact avec l'inox est composée majoritairement de Cr. La diffusion préférentielle du chrome se traduit par un enrichissement de l'inox en Ni à l'interface avec le plomb. Ces feuillets témoignent de la formation d'une couche d'oxyde instable qui ne joue pas un rôle protecteur. A noter cependant la formation d'une couche d'oxyde homogène au fond du creuset pour un échantillon avec 1.275% at. O.
- pour les échantillons à plus faible teneur en O (0,076 et 0,063% at.), il n'y a pas oxydation de l'inox alors que le potentiel d'oxygène chute. Il est possible que l'oxygène ait réagi avec le carbone de l'inox pour former des oxydes de carbone. Les espèces gazeuses correspondantes n'ont pas été mesurées au spectromètre de masse. On observe également un gonflement de l'inox au contact du plomb.

Une série d'essais à 550°C pendant plus de 10 heures à différentes teneurs en oxygène (0,15, 0,3, 0,6% at.) a été réalisée afin de voir si les phénomènes observés à 1000 K étaient extrapolables à plus basse température. En effet, au-delà de 570 °C peut se former la wüstite dont la présence peut avoir des conséquences sur la morphologie et la stabilité de la couche d'oxyde. Aucune couche d'oxyde n'a été décelée. La durée de l'essai était très certainement insuffisante.

### **Conclusions – perspectives**

Ces essais ont montré qu'il était possible de suivre à haute température les signaux de Pb et PbO au spectromètre de masse. Quand le plomb est saturé en oxygène, on obtient une couche d'oxyde instable.

Pour la suite, plusieurs essais sont envisagés

- tout d'abord, la mise en route de l'expérience COXCIMEL qui permettra de suivre l'oxydation des aciers, la formation de la couche d'oxyde, sa morphologie et sa stabilité en fonction du potentiel d'oxygène à basses températures.
- pour ce qui est de la spectrométrie de masse à haute température, nous avons vu précédemment que lorsque le plomb était saturé en oxygène, les couches d'oxydes formées étaient instables. Pour vérifier si elles sont stables lorsque le plomb est sous saturé en oxygène, nous envisageons d'effectuer des essais en maintenant un potentiel d'oxygène inférieur au potentiel de saturation à des températures supérieures à 570 °C. Pour cela, les essais devront se faire en cellules triples et il faudra trouver un moyen d'imposer le potentiel d'oxygène par un autre couple oxyde/métal.

## CORROSION DES MATÉRIAUX EN PRÉSENCE DE L'ALLIAGE LIQUIDE Pb-Bi

F. Barbier

CEA-CEREM/SCECF, Saclay

### Introduction

Un des problèmes majeurs dans l'utilisation d'un métal liquide concerne sa compatibilité avec les matériaux auxquels il est exposé. La corrosion par un métal liquide se manifeste de différentes façons : dissolution, diffusion du soluté dans le liquide, formation de phases intermétalliques, pénétration intergranulaire du métal liquide...L'ensemble de ces processus physico-chimiques peut conduire à une fragilisation du matériau. Ce dernier phénomène n'est pas encore complètement élucidé. Un travail récent mené au laboratoire sur le système «Cu<sub>solide</sub> - Bi<sub>liquide</sub>» suggère la formation d'une phase métastable désordonnée le long des joints de grains pour interpréter la pénétration rapide du métal liquide dans le solide [1]. Divers facteurs comme le gradient thermique, le débit de métal liquide ainsi que les impuretés peuvent également influencer l'interaction solide/liquide. Il convient donc de se préoccuper de toutes ces questions en vue d'une application technologique. A cette fin, un programme de R&D sur la corrosion des matériaux de structure en présence de l'alliage liquide Pb-Bi envisagé comme cible de spallation dans les systèmes hybrides a été entrepris.

### Activité 1998-1999

En 1998, une analyse bibliographique sur le comportement des matériaux en présence de l'alliage liquide Pb-Bi a été entreprise [2]. D'une façon générale, les données de corrosion obtenues à partir d'études réalisées avant 1970 restent très qualitatives. L'exploitation des résultats publiés à ce jour sur Pb-Bi n'est donc pas immédiate dans la mesure où les cinétiques de corrosion ne sont pas rapportées. Par ailleurs, il faut également tenir compte de l'expérience acquise depuis 1970 sur la technologie des réacteurs à fission et fusion (effet d'irradiation neutronique sur les matériaux, compatibilité de l'alliage liquide Pb-Li avec les matériaux de structure). Par exemple, différents arguments sont en faveur d'un acier martensitique à 9 % Cr pour la fenêtre et la structure de la cible de spallation en raison de sa bonne résistance au gonflement et sa bonne tenue à la corrosion dans l'alliage Pb-Li.

A partir de cette connaissance, un programme de R&D sur la corrosion des matériaux en présence de Pb-Bi liquide a été construit au SCECF. Il doit prendre en compte les différents paramètres influençant le transfert de masse : température, temps, gradient thermique, hydrodynamique, physico-chimie du liquide (teneur en oxygène, impuretés). Il doit également intégrer l'étude des moyens de protection vis-à-vis de la corrosion. Les axes principaux de ce programme se résument ainsi :

- Etude de la corrosion des matériaux de structure dans Pb-Bi
  - Identifier les paramètres critiques à partir d'études de corrosion préliminaires, en présence d'alliage liquide statique.
  - Déterminer quantitativement les cinétiques de corrosion en conditions représentatives (gradient thermique, circulation d'alliage, teneur en oxygène maintenue et contrôlée).
  - Déterminer l'effet des produits de spallation sur la corrosion/fragilisation en conditions isothermes et anisothermes, à teneur en oxygène contrôlée.
- Etude de la protection des matériaux de structure
  - Expérimenter la protection obtenue in situ via un contrôle de la teneur en oxygène dans Pb-Bi sur les aciers sélectionnés (méthode mise au point par "l'école russe")
  - Examiner la possibilité d'utiliser des revêtements déposés avant contact avec le liquide, éventuellement régénérables (des revêtements aluminisés développés dans le cadre des réacteurs à fusion sont envisagés).

Au cours du premier semestre 1999, différentes actions ont été entreprises.

**1. Etudes préliminaires de corrosion en milieu Pb-Bi statique**

Différents dispositifs sont en cours de réalisation : dispositif constitué d'une cellule permettant de travailler en présence d'un gaz réducteur, dispositif permettant de réaliser des essais sous gradient thermique 500-200 °C. Les essais doivent démarrer dans le deuxième semestre.

**2. Etude de la cinétique de corrosion en présence d'alliage Pb-Bi en circulation**

Des essais de corrosion en boucle ont démarré en collaboration avec l'IPPE d'Obninsk. Des éprouvettes en acier martensitique T91 sont en cours d'examen après 1000 h d'essais à 470 °C. Afin d'étudier l'effet de l'écoulement de l'alliage Pb-Bi sur la corrosion des aciers dans des conditions représentatives, des essais sont envisagés dans la boucle Plombières en cours de conception à CEA-DRN/DER/STPI. Préalablement à ces essais, des expériences seront réalisées sur un dispositif utilisant une éprouvette tournante. Celles-ci permettront d'avoir accès à l'influence du régime hydrodynamique sur les cinétiques de corrosion ainsi qu'à la modélisation du comportement en installation réelle. Les essais menés ultérieurement sur la boucle Plombières valideront les résultats. Le dispositif rotatif est en phase de conception.

**3. Etude des effets de spallation sur le comportement des matériaux en présence de Pb-Bi**

Afin d'évaluer l'effet des impuretés de spallation, une analyse bibliographique sur les risques de fragilisation des aciers par le plomb liquide et ses alliages (Pb-Zn, Pb-Sb, Pb-Sn...) a été menée [3]. L'essentiel des travaux concernent des aciers à très haute résistance (900-1400 Mpa) et doit donc être extrapolé avec prudence au cas des aciers martensitiques type EM10 ou T91. Il est montré que l'intensité de la fragilisation augmente avec le taux d'éléments ajoutés dans le plomb et elle est d'autant plus importante que l'on passe de l'étain, à l'antimoine et au zinc. Cependant, il ressort que l'influence sur la fragilisation des éléments ajoutés au plomb est moins significative pour des aciers à plus basse résistance mécanique. A l'issue de cette bibliographie poursuivie sur des éléments tels que le mercure, des essais seront envisagés.

**4. Etude des moyens de protection**

La protection par revêtement aluminisé (réalisé par pack cementation et CVD) est en cours d'étude à travers un retour d'expérience menée sur l'alliage plomb-lithium.

**Références**

- [1] B. Joseph, Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide : Etude cinétique et mécanisme, Thèse, Université Paris-XI, Orsay, 16 octobre 1998.
- [2] F. Barbier et J. Blanc, Compatibilité de quelques matériaux au contact de l'alliage liquide plomb-bismuth, Rapport technique CEA, RT-SCECF 480, Novembre 1998.
- [3] E. Jacqueson et F. Barbier, Analyse critique des études de fragilisation des aciers par le plomb liquide et ses alliages, Rapport technique CEA, RT-SCECF 480, Juin 1999.

## REVETEMENTS DES MATÉRIAUX DE STRUCTURE POUR SYSTÈMES HYBRIDES

**G. Le Marois, C. Chabrol**  
CEA/DTA/DEM/SGM, Grenoble

### **Expérience et moyens du laboratoire**

Procédés de revêtements par projection thermique (Arc-fil, Flamme, Plasma, HVOF), CVD (thermique, MO-CVD, PA-CVD, pyrosol,...), PVD (évaporation, pulvérisation cathodique magnétron).

Revêtements protecteurs vis-à-vis de métaux liquides (Pb-Li, Li) développés dans le cadre de la fusion et vis-à-vis de l'Al liquide pour moule de fonderie.

Moyens : réacteurs de taille labo à pilote industriel, caractérisation métallurgique et mécanique (tribomètres, rugosimètres, scratch test).

### **Objectifs**

Qualifier un revêtement de pièces de structure, protecteur vis-à-vis de la corrosion par les alliages de plomb en conditions de fonctionnement d'un réacteur hybride.

### **Programme de travail**

**i)** Définition des conditions de fonctionnement : T, P, environnement (caloporteur), sollicitations (charges thermiques...);

Définition des caractéristiques du substrat (températures limites, état de surface);

Définition des spécifications requises pour le revêtement : nature chimique et caractéristiques physiques (densité, morphologie, rugosité, épaisseur), bonne adhérence, auto-réparateur, stabilité dans le temps et dans l'environnement considéré,...).

**ii)** Choix de 2 couples procédé/matériau.

**iii)** Essais de revêtements, caractérisation métallurgique et mécanique (adhérence, caractéristiques tribologiques), état de surface (rugosité, topographie). Fourniture d'échantillons revêtus.

**iv)** Essais de comportement en milieu représentatif hors irradiation et caractérisation, en liaison avec SCECF (définitions des éprouvettes et des conditions d'essais).

**v)** Essais de comportement en milieu représentatif sous irradiation et caractérisation (à définir).

## COMPTE-RENDU DES ACTIVITÉS DU DER-STPI RELATIVES AU GDR GEDEON

**C. Latge, J.L. Courouau, L. Cachon, J. Desreumaux**  
CEA-DRN-DER-STPI, Cadarache

### **Les travaux actuels portent aujourd'hui sur les points suivants :**

Caractérisation de l'alliage plomb-bismuth,  
Définition du système de prélèvement du plomb-bismuth,  
Qualification d'un oxygène-mètre en plomb-bismuth,  
Conception de la boucle en plomb-bismuth PLOMBIERES,  
Préparation du programme 5ème PCRD.

### **Caractérisation de l'alliage plomb-bismuth**

Nos travaux concernent principalement la caractérisation de l'alliage Pb-Bi dans la but de choisir un fournisseur qui garantisse , non seulement la composition de l'alliage mais aussi la teneur en impuretés métalliques. Cinq lots d'alliage différents ont été approvisionnés chez trois fournisseurs : SOGEMET (trois fabrications), METALEUROP RECHERCHE et INTERCHIM. En ce qui concerne la composition, tous les lots sont satisfaisants et correspondent à l'eutectique : 56 Bi/44 Pb environ. quelques différences existent cependant au niveau de l'homogénéité et des ségrégations de bismuth sont souvent observées.

En revanche, les fabricants ne garantissent pas (a priori) les teneurs en impuretés et les prix augmentent avec les spécifications : la principale pollution qui apparait est celle de l'étain. Une note technique rassemble les premiers résultats "Caractérisation de lingots d'alliages Pb-Bi de deux provenances différentes NT STML/LEPE 98/061"

Des essais d'oxydation suivie de réduction par l'hydrogène sont effectués afin d'étudier le moyen de se débarrasser des crasses d'oxydes après la mise en route d'une installation.

### **Définition du système de prélèvement du plomb-bismuth**

Des systèmes de prélèvement d'échantillons sont étudiés en laboratoire afin d'adapter ensuite le meilleur sur la boucle Plombières.

### **Qualification d'un oxygène-mètre en plomb-bismuth**

La philosophie de ces essais est directement issue de l'expérience acquise sur la mesure de l'oxygène dissous en sodium, et doit permettre de transposer cette technique de mesure afin de disposer rapidement d'un dispositif de mesure opérationnel sans demander de développement spécifique, notamment au niveau du dispositif de montage sur une boucle d'essai.

Une note technique a été diffusée, NT STPI-LPCP 99-012 : Mesure de l'oxygène dans un métal liquide : théorie de la mesure, retour d'expérience du sodium liquide, proposition d'essais de validation pour l'eutectique Plomb-Bismuth.

Des essais sont en cours de réalisation dans un dispositif d'essai statique (température et atmosphère contrôlée) Bipb : essais avec deux premiers prototypes de sondes de mesures avec des solutions de métal liquide saturées en oxygène (plomb et plomb bismuth). Les signaux mesurés sont cohérents avec les signaux théoriques.

Une collaboration est engagée avec un fabricant industriel de sondes de mesures destinées à l'industrie métallurgique : Heraeus Electro-nite.

### **Conception d'un boucle d'essai en Pb-Bi : Plombières**

L'expression des besoins de réalisation d'essais de

- physico-chimie (contrôle qualité, procédé, transfert de masse...)
- ISIR
- instrumentation
- corrosion (avec DTA SCECF)

est en cours de rédaction.

Ces besoins seront traduits en fonctionnalités (cahier des charges) pour la réalisation d'un avant-projet sommaire de la boucle : en cours de réalisation.

L'analyse du retour d'expérience de l'IPPE et des boucles en Plomb-lithium exploitées au CEA est majeure pour la conception de cette boucle d'essai en dynamique. C'est pour l'essentiel sur cette analyse que se base une première étude de conception et exploitation de boucles en Pb-Bi en cours de rédaction.

### **Préparation du programme 5ème PCRD.**

La proposition ayant pour objet de développer des études concernant la corrosion, la protection des structures, les propriétés mécaniques, le contrôle de la qualité du métal liquide, la purification et la technologie est en cours de finalisation.