



**HAL**  
open science

## Amorçage de la fragilisation par métal liquide du Cu-30% Zn en contact avec l'eGaIn

Marco Ezequiel, Ingrid Proriol Serre, Eva Heripré, Thierry Auger, Zehoua  
Hadjem-Hamouche

► **To cite this version:**

Marco Ezequiel, Ingrid Proriol Serre, Eva Heripré, Thierry Auger, Zehoua Hadjem-Hamouche. Amorçage de la fragilisation par métal liquide du Cu-30% Zn en contact avec l'eGaIn. Journées jeunes chercheurs 2021 – Commission corrosion sous contrainte / fatigue-corrosion – CEFRACOR, Nov 2021, Bordeaux, France. hal-03684133

**HAL Id: hal-03684133**

**<https://hal.univ-lille.fr/hal-03684133v1>**

Submitted on 1 Jun 2022

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

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

# Amorçage de la fragilisation par métal liquide du Cu-30% Zn en contact avec l'eGaIn

Marco Ezequiel<sup>1\*</sup>, Ingrid Proriol Serre<sup>1</sup>, Eva Héripère<sup>2</sup>, Thierry Auger<sup>3</sup>, Zehoua Hadjem-Hamouche<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

<sup>2</sup>MSSMat, CentraleSupélec, CNRS, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, 91190, France

<sup>3</sup>PIMM, Arts et Metiers ParisTech, CNRS, Cnam, HESAM Université, 151 Blvd. de L'Hôpital, Paris 75013, France

## 1. Introduction

La fragilisation par les métaux liquides (FML) est un phénomène qui peut se produire pour un métal solide ou un alliage métallique solide qui subit une déformation en contact avec un métal liquide ou un alliage métallique liquide. Lorsque ce phénomène est présent, le mode de rupture du solide devient fragile et sa ductilité et sa résistance mécanique diminuent. De plus, une fois que la FML est amorcée, sa propagation est très rapide, allant de quelques centimètres à quelques mètres par seconde [1]–[5].

Néanmoins, l'amorçage de ce phénomène ne se produit que pour certaines conditions. Concrètement, l'apparition de la FML dépend fortement du couple métal solide/métal liquide, plus spécifiquement de leurs propriétés physicochimiques, leurs compositions chimiques et de l'état métallurgique du solide. De plus, les conditions externes comme la température, la vitesse de déformation et les champs de contraintes modifient fortement les conditions d'apparition de la FML [1]–[5].

Dans l'étude présentée, la sensibilité à la FML d'un laiton alpha avec 30% de Zn par l'eutectique Ga-In (eGaIn) est analysée. Les laitons alpha présentent un grand champ d'applications grâce à leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques [6]. L'eGaIn, métal liquide à température ambiante, est d'intérêt, comme d'autres alliages base Ga, pour sa fluidité, sa faible toxicité et sa combinaison unique de ses conductivités thermique et électrique [7], [8]. Ainsi, plusieurs études ont été menées pour étudier les réactions entre le Cu et les alliages base Ga. La formation de l'intermétallique CuGa<sub>2</sub> a été particulièrement étudiée à hautes températures mais aussi à température ambiante [7], [9]–[11]. Bien que la FML ait été étudiée pour des couples similaires (Cu-30%Zn/Hg, laiton beta/eGaIn, Cu-30%Zn/Ga) [12]–[14], aucune étude n'a été reportée concernant le couple Cu-30%Zn/eGaIn.

Pour étudier si la FML est présente dans le système Cu-30%Zn/eGaIn, deux conditions nécessaires pour l'amorçage de la FML sont prises en compte : le contact entre le solide et le liquide, et le champ de contraintes appliqué au solide en contact avec le liquide. Ainsi, l'angle de contact est mesuré, ce qui permet de quantifier la mouillabilité de l'eGaIn sur le laiton. De plus, pour évaluer l'effet de différents champs de contraintes, des essais de flexion avec différents montages ont été menés. Dans cette étude les conditions d'apparition de la FML sont particulièrement étudiées et donc la phase d'amorçage, peu la phase de propagation.

## 2. Matériaux et méthodes

Le laiton alpha avec 30%Zn qui correspond au laiton commercial 260 a été utilisé sous forme de plaques de 2 mm d'épaisseur. L'alliage tel que reçu présente une dureté de  $142 \pm 4 \text{ HV}_{0,2}$  et une taille de grain de  $39 \pm 7 \mu\text{m}$ . L'eGaIn a été élaboré à partir de Ga et In ayant une pureté de 99,99 % ; le mélange de 25,5 % massique d'In (la composition eutectique) a été effectué en fondant le Ga et ajoutant l'In solide.

Pour la mesure de la mouillabilité, des échantillons de laiton ont été polis pour limiter les effets de la rugosité sur l'angle de contact [15]. La machine Krüss DSA100 a été utilisée avec une unité de dosage automatique DS3210 et une seringue de 0,5 mm de diamètre. Le volume de dosage du métal liquide a été fixé à  $2\mu\text{L}$ . A partir des images obtenues, les angles de contact ont été mesurés en utilisant le logiciel ImageJ et le module "contact angle". Pour avoir une statistique sur la mesure de l'angle de contact, 4 échantillons de laiton ont été testés en déposant 3 gouttes par échantillon. L'angle droit et gauche ont été mesurés indépendamment, ce qui nous donne un total de 24 mesures d'angles de contact.

Pour retirer les oxydes présents sur les surfaces du laiton et de l'eGaIn, un décapage avec une solution à 1M de HCl a été effectué [8], [16]. Le décapage consiste en l'immersion du laiton et de l'eGaIn individuellement dans la solution. Ils sont ensuite retirés et l'excédent d'HCl est séché. Enfin, immédiatement on met en contact le laiton avec l'eGaIn.

Les montages pour les essais de flexion (Figure 1) consistent en un montage de flexion 4-points, un montage de flexion 3-points et deux variantes. Les variantes sont nommées "2 mm" et "1 mm" et sont des montages similaires à celui de flexion 4-points avec une distance plus petite entre les supports inférieurs. En utilisant les variantes, des champs de contraintes intermédiaires entre ceux de la flexion 4-points et de la flexion 3-points sont obtenus. Les essais de flexion ont été effectués à une vitesse de déplacement de 5 mm/min.

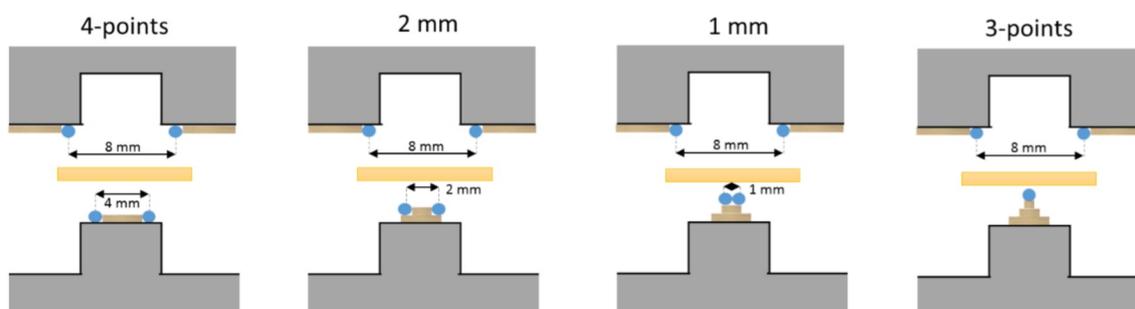


Figure 1. Montages utilisés pour les essais de flexion

Les échantillons (Figure 2) ont été usinés par électroérosion par fil sauf pour l'entaille qui a été faite avec une machine ISOMET Buehler en utilisant un disque "wafering blade" ISOCUT.

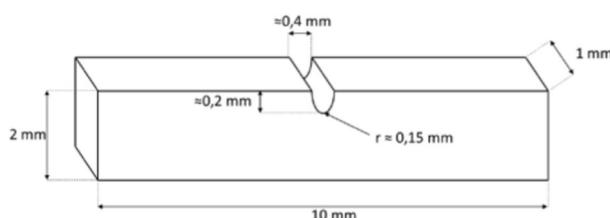


Figure 2. Echantillon de flexion obtenu par électroérosion par fil et entaillé avec un disque ISOMET Buehler

Afin d'observer les faciès de rupture après l'essai en métal liquide, l'échantillon est immergé en bac à ultrasons dans une solution 5 %vol. HNO<sub>3</sub> pendant 10 minutes, suivi d'une deuxième immersion dans une solution 1M NaOH pendant 15 minutes. Les faciès de rupture ont été observés avec un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi SU5000 pour identifier les modes de rupture. Un détecteur de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été également utilisé pour caractériser les éléments présents en surface.

### 3. Résultats

Une condition nécessaire pour l'amorçage de la FML est une bonne mouillabilité du métal solide par le métal liquide [4], [5]. La Figure 3 montre deux gouttes d'eGaIn sur un échantillon de laiton, une sans décapage et l'autre après décapage des oxydes présents à la surface du laiton et du l'eGaIn. Sans décapage, en mettant en contact une goutte de l'eGaIn avec l'alliage Cu-30%Zn, les oxydes présents à la surface du laiton et de l'eGaIn empêchent un contact intime entre les deux matériaux. En effet, la forme de la goutte d'eGaIn n'est pas sphérique à cause des oxydes qui limitent le mouvement de la goutte, comme reporté par [17]. Le décapage avec HCl dissout les oxydes, ce qui génère une condition de bonne mouillabilité, avec un angle de contact de  $36 \pm 5^\circ$ .

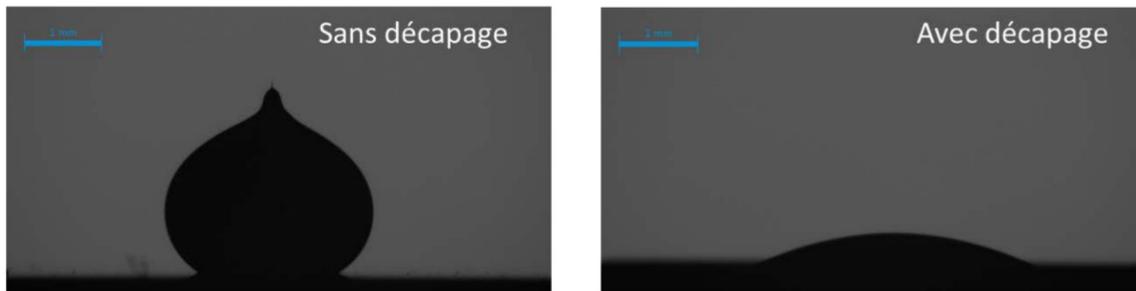


Figure 3. Mouillabilité du laiton 30%Zn par l'eGaIn sans décapage (à gauche) et avec décapage avec HCl (à droite)

Pour avoir une condition de bon contact durant les essais mécaniques, le décapage a été effectué juste avant de mettre en contact le solide et le liquide. La Figure 4 montre les courbes des essais de flexion du laiton en contact avec l'eGaIn avec les différents montages. Les courbes qui correspondent aux montages avec la séparation la plus grande des supports inférieurs ne présentent pas de chute de la force. Par contre, avec les montages "1 mm" et 3-points, une chute de la force est observée respectivement à 1,5 et 1,7 mm de déplacement. Cette chute de la force signale une fragilisation du laiton par l'eGaIn. Pour montrer que cette chute est un effet lié à l'eGaIn, une courbe d'un essai à l'air est aussi incluse sur la Figure 4.

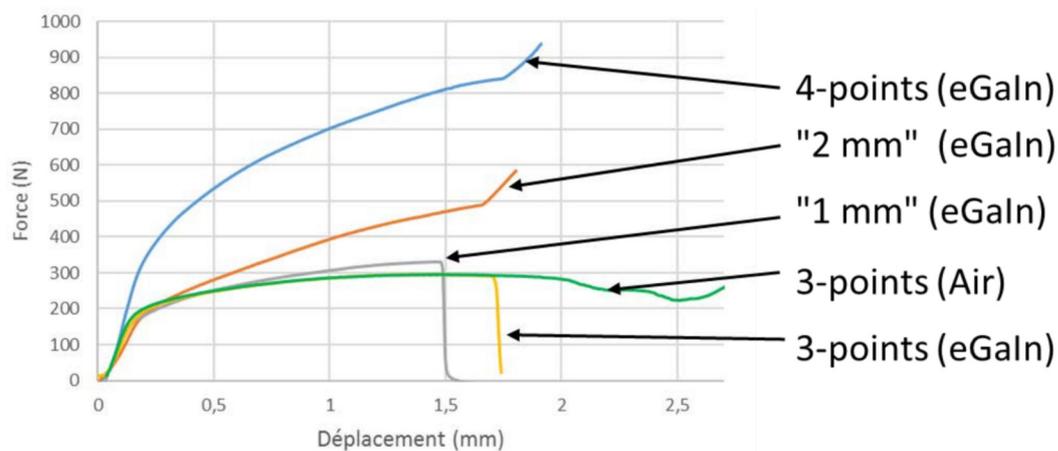


Figure 4. Courbes de flexion du laiton 30 %Zn en contact avec l'eGaIn en utilisant les différents montages

Une augmentation de la force est observée à la fin des courbes correspondant aux montages 4-points et "2 mm". Cette augmentation est due à la plastification du matériau à proximité des supports (Figure 5).

## Déformation à cause des supports

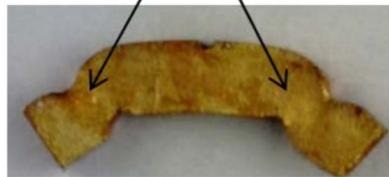


Figure 5. Échantillon montrant la déformation plastique générée par les supports du montage

Pour confirmer que la chute de la force correspond à la FML, les faciès de rupture doivent être observés et évalués pour identifier s'il y existe une rupture fragile. Le faciès de l'échantillon testé en métal liquide avec le montage "1 mm" (Figure 6) présente deux zones différentes : tout d'abord une rupture ductile avec la présence de cupules, puis une rupture fragile intergranulaire. Cette dernière observation met en évidence la fragilisation du laiton par l'eGaIn.

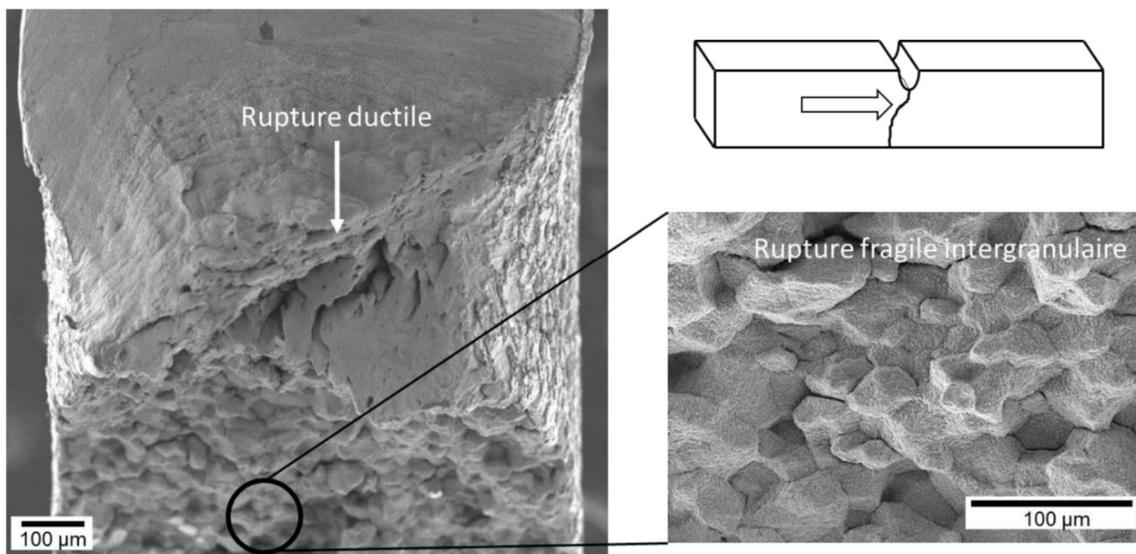


Figure 6. Faciès de rupture d'un échantillon de laiton 30%Zn testé avec le montage "1 mm" en contact de l'eGaIn et nettoyé avant observation avec  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaOH}$

La formation d'un intermétallique entre le métal solide et le métal liquide tend à limiter l'apparition de la FML [1], [4]. Le fait qu'on observe la FML pour le laiton/Ga-In pourrait être expliqué par l'absence de formation de l'intermétallique dans nos conditions. Les articles [7], [9] montrent la formation d'un intermétallique à température ambiante entre Cu et Ga mais dans des conditions particulières ; en présence d'un agent germinateur ou de poudre de Cu. La seconde partie de l'échantillon présenté Figure 6 a été nettoyée seulement avec la solution de  $\text{HNO}_3$ , ce qui permet d'enlever l'eGaIn sans ôter un éventuel intermétallique, puis elle a été observée au MEB et analysée à l'EDX. Le faciès de cet échantillon (Figure 7) montre que la totalité de la surface de la rupture est recouverte avec une couche d'intermétallique qui est composée par Cu-Ga, ce qui suggère qu'il s'agit de l'intermétallique  $\text{CuGa}_2$ . La présence de cet intermétallique n'a pas empêché l'apparition de la FML.

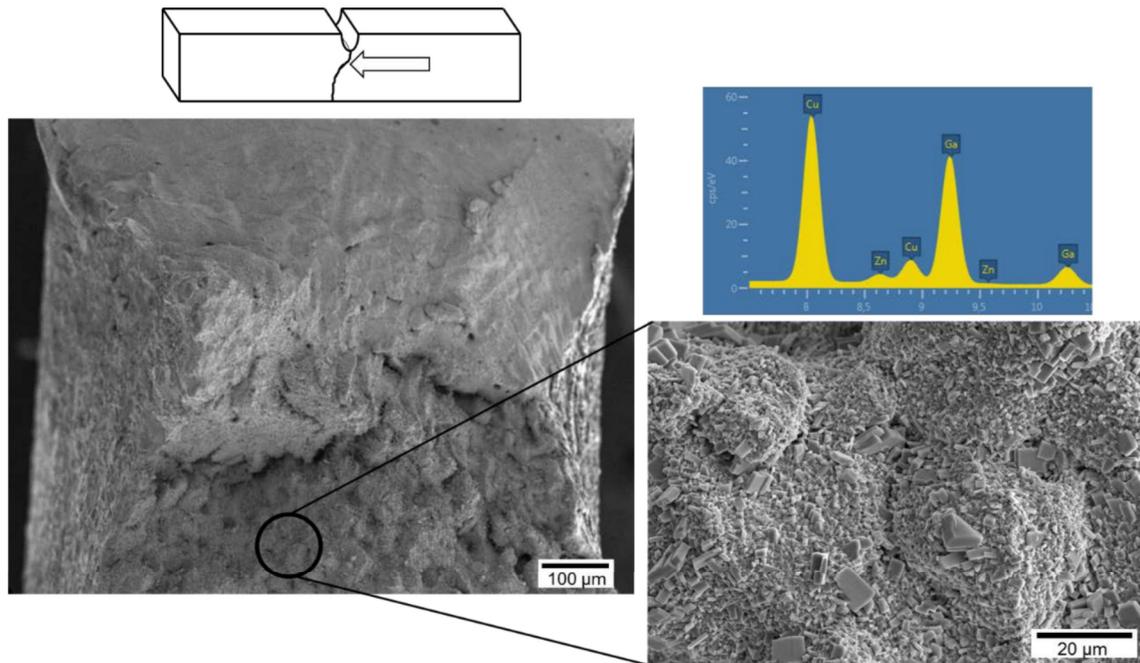


Figure 7. Faciès de rupture d'un échantillon de laiton 30 %Zn testé avec le montage "1 mm" en contact avec l'eGaIn et ensuite nettoyé avec  $\text{HNO}_3$

#### 4. Discussion et conclusions

Les oxydes natifs du laiton et de l'eGaIn empêchent un bon contact. Toutefois un décapage avec une solution de HCl permet leur dissolution et mène à une condition de bonne mouillabilité avec un angle de contact de  $36 \pm 5^\circ$ . Dans cette condition, le couple Cu-30%Zn/eGaIn est sensible à la fragilisation par les métaux liquides, cependant, l'amorçage de la rupture fragile dépend fortement des conditions de sollicitation mécanique.

En effet, en utilisant un essai miniaturisé de flexion 4-points, le couple ne présente pas de FML car la contrainte en fond d'entaille n'est pas suffisante pour déclencher la fragilisation. En revanche, en utilisant des montages de flexion modifiés, la sensibilité à la FML est observée. Un essai miniaturisé en utilisant un montage avec un écart des supports de 1 mm ou un montage de flexion 3-points donne les conditions de sollicitation mécanique suffisantes pour l'amorçage de la fragilisation par l'eGaIn de l'alliage Cu-30%Zn. Des calculs par éléments finis, actuellement en cours, sont nécessaires pour comparer quantitativement les différents champs de contraintes obtenus et les relier directement à l'amorçage de la FML.

Au niveau du faciès de rupture, on observe qu'un intermétallique base Cu-Ga se forme très rapidement quand le laiton rentre en contact avec l'eGaIn. La composition de l'intermétallique correspond à  $\text{CuGa}_2$ ; néanmoins, des études plus fines sont nécessaires pour confirmer ce résultat. Cependant, la formation de l'intermétallique n'empêche pas l'amorçage de la FML.

Dans le cas de FML, la rupture n'est pas complètement fragile. Il s'agit d'une rupture ductile qui est suivie d'une rupture fragile intergranulaire. Ce phénomène peut être lié, au fait que l'intermétallique empêche en début d'essai le contact entre le laiton et l'eGaIn, et/ou à des valeurs de contraintes mécaniques insuffisantes. Néanmoins, une fois que la rupture fragile intergranulaire s'amorce, les conditions nécessaires à la FML (contact métal liquide / métal solide, déformation plastique) sont présentes pour une propagation fragile permanente.

## 5. Remerciements

Ce travail a été financé par l'ANR à travers le projet ANR GauguIn (N° ANR-18-CE08-0009-01).

## 6. Bibliographie

- [1] M. H. Kamdar, "Embrittlement by liquid metals," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 4, pp. 289–374, Jan. 1973.
- [2] M. G. Nicholas and C. F. Old, "Review Liquid metal embrittlement," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, pp. 1–18, 1979.
- [3] V. V. Popovich and I. G. Dmukhovskaya, "The embrittlement of metals and alloys being deformed in contact with low-melting alloys (a review of foreign literature)," *Sov. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 535–544, 1988.
- [4] B. Joseph, M. Picat, and F. Barbier, "Liquid metal embrittlement: A state-of-the-art appraisal," *EPJ Appl. Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 19–31, 1999.
- [5] T. Auger, J.-B. Vogt, and I. Proriol-Serre, "Fragilisation par les métaux liquides," in *Couplage « mécanique – microstructure – corrosion »: Concepts, essais, modélisation et cas concrets*, vol. 25, ISTE Editions Ltd., 2018, pp. 557–584.
- [6] D. E. Tyler and W. T. Black, "Introduction to Copper and Copper Alloys," in *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, 1990, pp. 216–240.
- [7] S. Liu, K. Sweatman, S. McDonald, and K. Nogita, "Ga-based alloys in microelectronic interconnects: A review," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 8, pp. 1–20, 2018.
- [8] Q. Xu, N. Oudalov, Q. Guo, H. M. Jaeger, and E. Brown, "Effect of oxidation on the mechanical properties of liquid gallium and eutectic gallium-indium," *Phys. Fluids*, vol. 24, no. 6, p. 063101, Jun. 2012.
- [9] J. Tang, X. Zhao, J. Li, R. Guo, Y. Zhou, and J. Liu, "Gallium-Based Liquid Metal Amalgams: Transitional-State Metallic Mixtures (TransM2ixes) with Enhanced and Tunable Electrical, Thermal, and Mechanical Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 35977–35987, 2017.
- [10] J. Tang, X. Zhao, J. Li, Y. Zhou, and J. Liu, "Liquid Metal Phagocytosis: Intermetallic Wetting Induced Particle Internalization," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 5, p. 1700024, May 2017.
- [11] Y. Cui *et al.*, "Metallic Bond-Enabled Wetting Behavior at the Liquid Ga/CuGa<sub>2</sub> Interfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 11, pp. 9203–9210, 2018.
- [12] H. Nichols and W. Rostoker, "Ductile-brittle transition in alpha brass," *Acta Metall.*, vol. 8, no. 12, pp. 848–850, 1960.
- [13] M. M. Shea and N. S. Stoloff, "Embrittlement of beta-brass alloys by liquid metals and aqueous ammonia," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 5–6, pp. 245–253, 1973.
- [14] P. J. L. Fernandes and D. R. H. Jones, "The effects of microstructure on crack initiation in liquid-metal environments," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 4, no. 3, pp. 195–204, 1997.
- [15] D. Quéré, "Rough ideas on wetting," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 313, no. 1–2, pp. 32–46, Oct. 2002.
- [16] D. Kim *et al.*, "Recovery of nonwetting characteristics by surface modification of gallium-based liquid metal droplets using hydrochloric acid vapor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 1, pp. 179–185, 2013.
- [17] R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. D. Dickey, and G. M. Whitesides, "Eutectic gallium-indium (EGaIn): A moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 1, pp. 142–144, 2008.