

50376
1993
372

50376
1993
372

Thèse

présentée à l'université des sciences et technologies de Lille
pour obtenir le titre de docteur de l'université

spécialité: science des matériaux
par

Christian-Eric BRUZEK



OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE DE COMPOSITES SUPRACONDUCTEURS Nb-Ti

soutenue le 16 décembre 1993 devant la commission d'examen:

J.L. DUCHATEAU
J FOCT
G. GOTTSTEIN
HOANG GIA KY
F.MONTHEILLET
R. TAILLARD

Ingénieur CEN CADARACHE
Professeur UST LILLE
Professeur IMM AACHEN
Ingénieur AISA BELFORT
Directeur recherche CNRS St ETIENNE
Professeur UST LILLE

Examinateur
Président
Rapporteur
Examinateur
Rapporteur
Directeur de thèse



50376
1993
372

50376
1993
372

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Lille I (URA CNRS 234) sous la direction de monsieur le Professeur R Taillard. Cette étude a été réalisée grâce à l'appui de la société GEC-ALSTHOM-INTERMAGNETICS.

Mes remerciements vont au Professeur R Taillard pour l'aide estimable et constante qu'il m'a apportée durant toute la réalisation de cette étude.

Je remercie Messieurs Gottstein et Montheillet, rapporteurs de ce travail pour le temps qu'ils ont consacré à l'étude de ce mémoire.

Je veux aussi remercier Monsieur Hoang Gia Ky pour les précieuses discussions qui ont permis le bon déroulement de travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur J.Foet pour m'avoir accueilli au sein de son unité de recherche.

Je suis reconnaissant à Monsieur Duchateau de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont permis le bon déroulement de ces travaux de recherche.



Table des matières

<u>I) Introduction</u>	1
<u>II) Etude bibliographique</u>	4
1) Présentation des supraconducteurs basses températures	4
1-a) La supraconductivité dans un champ magnétique	6
1-b) Interprétation électronique de la supraconductivité à basse température	11
1-c) Choix du matériau	12
1-d) Conception d'un brin supraconducteur	16
2) Les alliages Nb-Ti	20
2-a) Diagramme d'équilibre	20
2-b) Phases hors équilibre	20
3) Le procédé de fabrication	22
4) Conséquences du procédé de fabrication	22
4-a) Sous bandes de dislocations	24
4-b) Effets de traitements thermiques	26
4-c) Phase α et propriétés supraconductrices	26
4-d) Réactions aux interfaces	28
5) Conclusions	29
<u>III) Echantillonnage et méthodes expérimentales</u>	31
1) Echantillonnage	31
1-a) Etudes de diffusion	31
1-b) Essais mécaniques	32
1-c) Etudes des paramètres de fabrication	32
2) Méthodes expérimentales	35
2-a) Microscopie électronique à balayage	35
2-a-1) Appareillage	35
2-a-2) Enregistrement des profils de diffusion	35
2-b) Microscopie électronique en transmission	37
2-b-1) Méthodes de préparation des lames minces	37
2-b-2) Microanalyse par dispersion d'énergie (EDX)	38
2-c) Diffractométrie X	41

2-d) Autres méthodes expérimentales	41
2-d-1) Polissage mécanique	41
2-d-2) Traitements thermiques	42
2-d-3) Attaques chimiques pour observations métallographiques	42
2-d-4) Essais de traction	42
2-d-5) Essais de pliage	43

IV) Les composés intermétalliques 44

1) Mise en évidence du rôle néfaste des composés intermétalliques	44
2) Identifications des composés intermétalliques dans les produits manufacturés	44
2-a) Matrice de cuivre pur	44
2-b) Matrice de Cu 30% at Ni	50
3) Croissance isotherme des composés intermétalliques	50
3-a) Aspect des couches intermétalliques obtenues à l'interface Cu/NbTi	50
3-b) Aspect des couches intermétalliques obtenues à l'interface CuNi/NbTi	55
3-c) Cinétiques de croissances des composés intermétalliques aux interfaces Cu/NbTi et CuNi/NbTi	59
4) Discussion	63
4-a) Cas de l'interface Cu/NbTi	63
4-b) Cas de l'interface CuNi/NbTi	68
5) Conclusion	71

V) Barrière de diffusion 73

1) Brins à matrice de cupronickel	73
1-a) Mise en évidence de l'existence de nodules intermétalliques	73
1-b) Croissance isotherme des composés intermétalliques à l'interface CuNi/Nb	79
1-b-1) Aspect des couches de diffusion	79
1-b-2) Cinétique isotherme de croissance des composés intermétalliques à l'interface CuNi/Nb	81
1-c) Croissance des composés intermétalliques aux interfaces d'échantillons CuNi/Nb/NbTi à barrière de niobium de faible épaisseur	84
1-c-1) Aspect des couches intermétalliques	84
1-c-2) Cinétique de croissance isotherme des couches intermétalliques	87
1-d) Discussion	89

2) Brins à matrice de cuivre	91
2-a) Perméabilité de la barrière de niobium	91
2-a-1) Premiers stades de la précipitation en présence de barrière	91
2-a-2) Influence de l'épaisseur de la barrière de niobium	96
2-a-3) Conclusions	97
2-b) Influence du procédé de mise en forme	97
2-b-1) Influence du filage	98
2-b-2) Influence du tréfilage et de l'étirage	98
2-c) Discussions	102
3) La diffusion thermique du titane dans le niobium	104
3-a) Enregistrement des profils de diffusion à l'interface Nb/NbTi	104
3-b) Dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration atomique de titane	106
3-c) Dépendance du coefficient de diffusion avec la température	109
4) Conclusion	113

VI) Composés intermétalliques et propriétés mécaniques 117

1) Propriétés mécaniques des couches intermétalliques	117
1-a) Microdureté	117
1-b) Essais de pliage	119
1-c) Essais de traction	121
1-c-1) Précisions expérimentales	121
1-c-2) Résultats	121
1-c-3) Fractographie	123
1-c-4) Discussion	127
2) Influence des traitements de mise en forme sur les composés intermétalliques	129
2-a) Influence des conditions de corroyage	131
2-a-1) Vitesse et température de filage	131
2-a-2) Torsadage à chaud	133
2-b) Influence du taux d'écrouissage	133
3) Influence des nodules intermétalliques sur les propriétés mécaniques des brins	133
3-a) Essais de pliage	134
3-b) Essais de traction	138
3-c) discussion	142
4) Conclusion	143

<u>VII) Déchirures des barrières de niobium</u>	144
1) Mise en évidence	146
2) Diverses causes de déchirures	147
2-a) Corps étrangers	147
2-b) Taille de grains de NbTi	148
2-b-1) Etude de l'indentation microscopique	149
2-b-2) Etude de l'indentation macroscopique	154
2-c) Composés intermétalliques	155
2-d) Design du brin	157
3) Résumé	161
<u>VIII) Casses en cours de fabrication</u>	162
1) Rupture associée à la présence de particules intermétalliques	162
2) Rupture associée à la présence de corps étranger au sein du brin	162
3) Rupture associée à la barrière de niobium	165
4) Résumé	176
<u>IX) Microstructure interne du NbTi</u>	177
1) Etat microstructural des lopins de NbTi de départ	177
2) Influence de l'écrouissage sur la fraction volumique de phase α	178
3) Choix d'un traitement d'optimisation	185
3-a) Précipitation de la phase α	185
3-b) Nature des lopins de NbTi	188
4) Discussion	188
5) Propriétés supraconductrice et phase α	189
6) Conclusions	190
<u>X) Conclusions</u>	192

Annexes

- Annexe I: Données cristallographiques
- Annexe II: Diagrammes d'équilibre binaire
- Annexe III: Méthode de dosage des phases par diffraction X
- Annexe IV: Mesure d'un coefficient de diffusion
- Annexe V: Méthode de dosage de la phase α par diffraction X

Références bibliographiques

Notations

T_c :	Température critique ou température de transition état supraconducteur état normal
H_c :	Champ magnétique critique ou champ magnétique de transition état supraconducteur- état normal
H_{c1} :	Champ magnétique critique des supraconducteurs de type I
H_{c2} :	Champ magnétique critique des supraconducteurs de type II
λ :	Longueur de pénétration d'un vortex
ξ :	Longueur de cohérence d'un vortex
J_c, I_c :	Densité de courant critique et courant critique d'un brin supraconducteur
n :	Indice de transition resistive
NbTi:	Alliage niobium titane à 62% at de titane
T_m :	Température de fusion de l'alliage
M_s :	Température de début de transformation martensitique
ϵ_{Nb} (%):	Surface de la barrière de niobium rapportée à la surface du NbTi et de la barrière de Nb dans une section droite de filament en %
opt:	Symbolise un traitement thermique de précipitation de phase α
ϵ_n :	Représente la déformation vraie d'un brin référencé au diamètre du dernier filage
ΔG :	Enthalpie libre de formation des composés intermétalliques
ΔG_m :	Enthalpie libre de mélange
ϵ_r :	Symbolise le rapport épaisseur totale des couches intermétalliques sur le rayon des filaments
ϵ_{fv} :	Déformation locale vrai de la striction après rupture en traction
STT:	Symbolise sans traitement thermique

I) Introduction

La découverte récente (1987) des céramiques supraconductrices à "haute température" ($T > 77$ K, température de l'azote liquide) de type $Y_xBa_yCu_zO_w$ a bouleversé le monde de la supraconductivité. Malgré les énormes programmes de recherche mis en place ces dernières années, le développement de ces matériaux se heurte à de gros problèmes de mise en forme et de capacités de transport de courant sous fort champ magnétique. Les problèmes de mise en oeuvre ne permettent pas encore de fabriquer les grandes longueurs nécessaires aux réalisations industrielles de grande envergure. Aussi faut-il pour l'instant, se rabattre sur les supraconducteurs "classiques" qui fonctionnent à la température de l'hélium liquide (4,2 K). Les composés intermétalliques de type A15 (Nb_3Sn) et les alliages Nb-Ti sont les supraconducteurs classiques les plus employés.

Les projets de fusion contrôlée se dirigent actuellement vers l'utilisation de grosses bobines supraconductrices à base de Nb_3Sn , pour confiner des plasmas qui doivent atteindre quelques millions de degrés afin d'amorcer la réaction de fusion entre le tritium et le deutérium.

Les matériaux supraconducteurs NbTi sont utilisés sous forme de bobines dans les appareils de RMN médicales pour générer les champs magnétiques (0,5 T) permettant l'excitation des molécules.

La construction de grands anneaux pour la physique des particules à hautes énergies, entreprise par les Etats-Unis et l'Europe dans le cadre respectivement des projets SSC et LHC, nécessite la réalisation de centaines d'aimants dipôles et quadripôles de plus de dix mètres de long, faisant appel à d'énormes quantités de câbles supraconducteurs d'une quarantaine de brins multifilamentaires monolithiques d'alliage NbTi. Ces brins doivent:

- transporter plus de $2500A/mm^2$ dans un champ magnétique de 5,6 T et à 4,2K.
- être fabriqués en grande quantité pour permettre la réalisation d'aimants dipôles et quadripôles.

Les alliages NbTi sont les seuls à pouvoir remplir ces spécifications, grâce au développement des brins monolithiques multifilamentaires constitués de plusieurs milliers de filaments noyés dans du cuivre de très haute pureté.

Dans le cas de ces réalisations, la très basse température nécessaire à l'état supraconducteur n'est pas un handicap. En effet, pour assurer les niveaux de vide extrêmement poussés obligatoires au bon fonctionnement de ces appareils, il est de toute façon obligatoire d'utiliser de l'hélium liquide pour condenser les gaz résiduels.

Cependant pour répondre aux exigences élevées des cahiers des charges des accélérateurs de particules, des améliorations doivent être apportées aux procédés de fabrications. Ces procédés doivent conduire à des filaments de géométrie, de microstructure interne et intégrité optimale.

En particulier, une augmentation des capacités de transport de courant nécessite une distribution homogène des filaments de section droite circulaire.

De plus, la microstructure interne des filaments de NbTi doit être constituée d'une matrice de NbTi β (phase supraconductrice) dans laquelle se trouve une fine précipitation dense de phase α (ancrant les vortex) [Tai 88], [Lee 89],[West 84].L'obtention d'une précipitation dense passe par une succession de traitements thermiques et de phases d'écrouissage.

Les filaments de NbTi ne doivent pas être rompus. Leur rupture est préjudiciable à la constitution des câbles et peut être source d'amorce de la casse des brins en cours de fabrication avec la conséquence d'une baisse du rendement industriel.

Les causes de rupture invoquées le plus souvent dans la littérature sont un durcissement par précipitation de phase α , la présence de composés intermétalliques aux interfaces filaments/matrice et la présence d'éléments gazeux au sein de l'alliage NbTi (O,N,...).

Le présent travail se propose d'identifier et d'explorer les paramètres de fabrication qui influent sur la qualité des filaments. Une attention toute particulière est portée aux composés intermétalliques.

La chronologie des travaux est la suivante:

- Le chapitre II est une synthèse bibliographique qui décrit brièvement la supraconductivité, démontre l'intérêt pratique des alliages NbTi, présente un procédé de fabrication et les résultats des études antérieures sur l'influence des paramètres de fabrication. Le paragraphe conclut à l'intérêt du présent travail.

- Le chapitre III présente les échantillons ainsi que les méthodes expérimentales (MEB, MET-STEM, Diffraction X...).
- Dans le chapitre IV, les mécanismes et cinétiques de formation des composés intermétalliques sont étudiés dans le cas des interfaces Cu/NbTi et Cu30% at Ni /NbTi
- L'étude de l'efficacité d'une barrière de niobium interposée à l'interface filaments/matrice vis-à-vis de la formation de nodules intermétalliques sera considérée au chapitre V. Toutefois, ces barrières doivent garder leur intégrité . Certains mécanismes d'endommagement de ces feuilles seront mis en évidence au chapitre VII.
- Le rôle nocif des intermétalliques sur les propriétés mécaniques des brins supraconducteurs sera démontré au chapitre VI.
- Le chapitre VIII concerne des études de casses rencontrées au cours de la fabrication des brins supraconducteurs.
- Une étude de la microstructure interne du NbTi fait l'objet du chapitre IX. Une attention toute particulière est portée à la précipitation de la phase α et son aptitude à augmenter la capacité de transport de courant du brin supraconducteur.
- La conclusion de l'étude constitue le chapitre X.

II Etude bibliographique

La propriété la plus spectaculaire des matériaux supraconducteurs est que leur résistivité devient négligeable ($< 0,1 \mu\Omega \text{ cm}$) quand ils sont refroidis en dessous d'une température critique, notée T_c . La valeur de cette température conduit à différencier deux grandes familles de matériaux supraconducteurs.

Les supraconducteurs basses températures qui sont caractérisés par des valeurs de T_c proches de celles de l'hélium liquide (V. Tableau II-1) et les supraconducteurs "haute température" qui, ont été récemment découverts et se singularisent par des températures de transition nettement plus élevées puisque proches de 120 K. Ces nouveaux matériaux supraconducteurs sont des oxydes de compositions $(\text{Bi})\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}$. Le présent paragraphe porte sur les supraconducteurs basse température qui font l'objet de nos travaux.

1) Présentation des supraconducteurs basses températures

La supraconductivité apparaît dans de nombreux éléments métalliques ainsi que dans des alliages, des composés intermétalliques, des semi-conducteurs et de composés organiques. Le tableau II-1 rapporte la température critique T_c (ou température de transition), de certains matériaux.

matériau	T_c (K)	matériau	T_c (K)
Al	1,2	Nb_3Sn	18,1
Pb	7,2	Nb_3Al	18,7
Hg	4	V_3Ga	16,5
In	3,7	Nb_3Ge	23,2
Nb	9,2	Nb 60% at Ti	8,5
Sn	3,7	NbN	16

Tableau II-1: Températures critiques des principaux supraconducteurs basses températures

Il faut toutefois noter que la présence d'impuretés ferromagnétiques peut faire chuter considérablement la température de transition. Des impuretés non magnétiques n'ont au contraire pas un effet très marqué sur la température de transition.

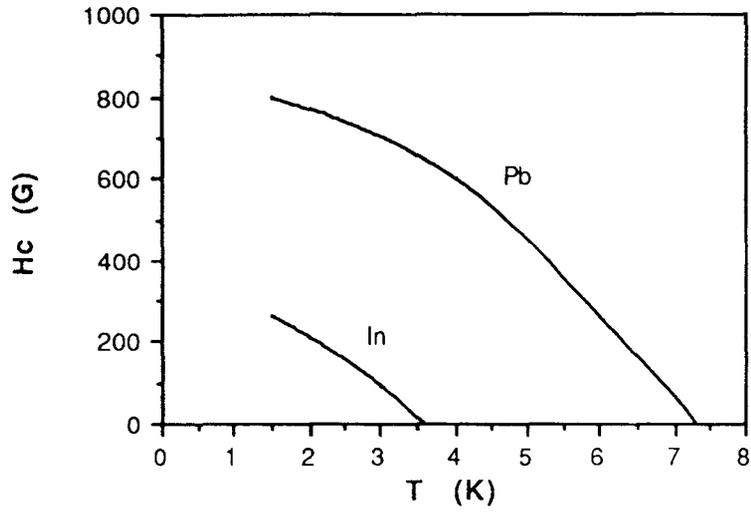


Figure II-1: Evolution du champ critique avec la température pour deux éléments

1-a) La supraconductivité dans un champ magnétique

Les matériaux supraconducteurs étant essentiellement destinés à la fabrication de bobines pour aimant, il est particulièrement pertinent de considérer l'influence d'un champ magnétique appliqué sur le comportement électrique des matériaux supraconducteurs. Un champ magnétique suffisamment intense peut avoir pour effet de détruire la supraconductivité bien que la température soit inférieure à T_c . Le seuil de champ magnétique qui détruit l'état supraconducteur est noté $B_c(T)$. Sa valeur décroît quand la température croît. La figure II-1 illustre l'évolution du champ critique en fonction de la température dans le cas particulier de deux éléments supraconducteurs.

L'existence d'un champ magnétique critique peut s'expliquer par l'effet Meissner. Il s'agit d'une particularité intéressante des matériaux supraconducteurs qui plongés dans un champ magnétique B_{ext} et refroidis en dessous de T_c , réagissent de manière à présenter une aimantation nulle à l'intérieur du matériau. Ce comportement se traduit par l'équation:

$$B = B_a - M = 0$$

avec B = champ magnétique moyen interne au matériau ,
 B_a = champ magnétique appliqué,
 et M = aimantation du matériau.

Le champ magnétique appliqué se trouve repoussé vers l'extérieur par des courants de surface qui forment un écran. Il ne pénètre ainsi que sur une distance extrêmement faible appelée longueur de pénétration, et notée λ . Cette profondeur n'excède pas 10^{-5} cm. Ces constatations suggèrent qu'un matériau dans l'état supraconducteur est un diamagnétique parfait. Il est alors concevable qu'il existe une valeur maximale du champ magnétique externe à partir de laquelle les lignes de champ pénètrent le matériau du fait de la valeur insuffisante de l'écrantage de surface. Au dessus de cette valeur l'état supraconducteur est détruit. Ce comportement est généralement celui des éléments purs, appelés supraconducteurs de type I, ayant une valeur de B_c beaucoup trop faible pour qu'ils puissent être utilisés dans la construction de bobines pour aimants supraconducteurs.

Contrairement aux éléments purs pour lesquels la transition est très brutale, certains alliages supraconducteurs présentent la particularité de laisser le flux magnétique pénétrer progressivement au dessus d'une valeur B_{c1} . Cette pénétration n'est complète que pour un champ magnétique B_{c2} beaucoup plus élevé. Ce sont les supraconducteurs de type II. En conséquence, contrairement aux matériaux de type I caractérisés par une

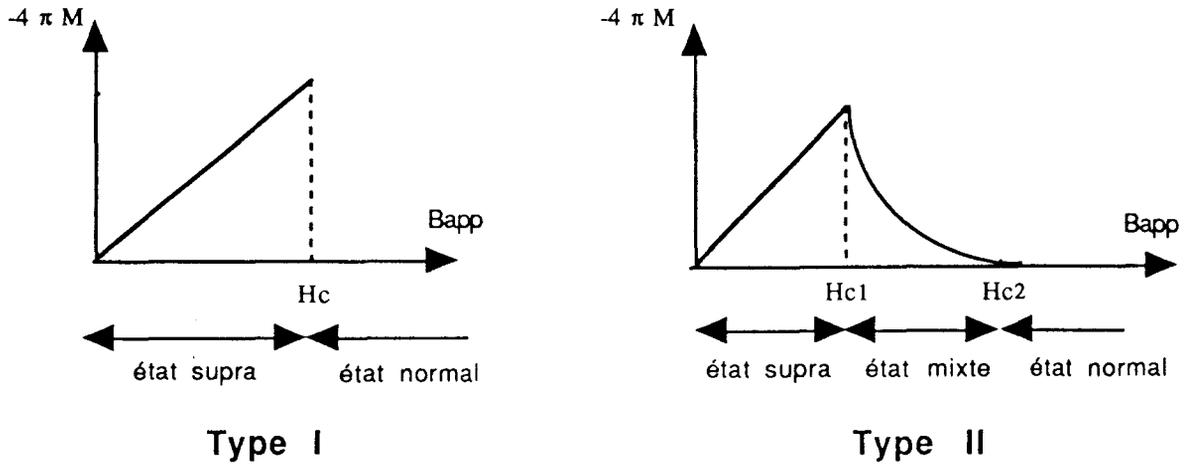


Figure II-2: Magnétisation d'un matériau supraconducteur en fonction du champ appliqué

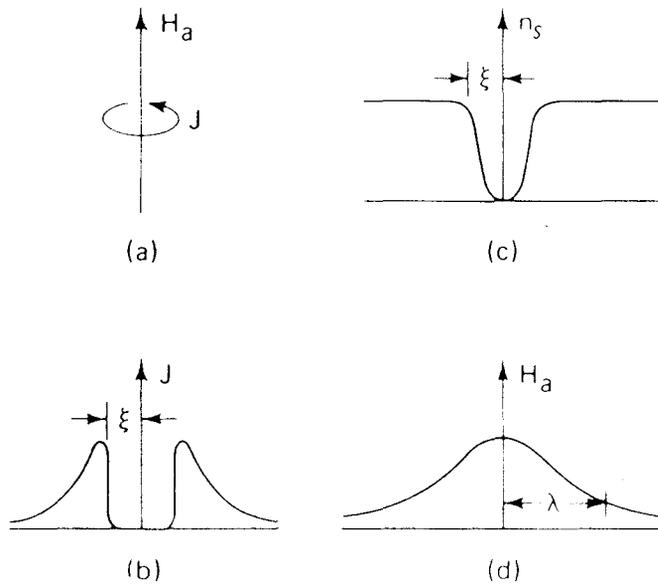


Figure II-3: Structure électronique d'un "vortex supraconducteur"

seule valeur de champ critique, les matériaux de type II présentent deux champs critiques B_{c1} et B_{c2} .

La résistance à l'aimantation des matériaux de type I et II est représentée par la figure II-2. En dessous de H_{c1} , on a le même comportement que pour les matériaux de type I. Lorsque le champ appliqué est compris entre H_{c1} et H_{c2} , le matériau se trouve dans un état intermédiaire nommé "état mixte" ou "état de vortex". Cet état peut être décrit comme des barreaux de matériau à l'état normal (où le champ magnétique est à peu près égal au champ magnétique appliqué) insérés dans une matrice supraconductrice. Les courants supraconducteurs "tourbillonnent" autour des zones normales d'où le terme d'état de vortex. La structure de ces "vortex" est schématisée par la figure II-3. Un vortex est associé à un quantum de flux magnétique: $\Phi_0 = hc/2e$ (où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et e la charge de l'électron) qui s'étend suivant un cylindre de rayon égal à la longueur de pénétration " λ " (figure II-3-d). Ce cylindre contient une nappe cylindrique de super courant de densité J (figure II-3-a) et de rayon interne égal à la longueur de cohérence " ξ " (figure II-3-b). Ce cylindre interne de rayon ξ encercle une zone normale dans laquelle la densité de super électrons (V . suite) est nulle (figure II-3-c). Au fur et à mesure que le champ magnétique externe augmente entre B_{c1} et B_{c2} , un nombre croissant de vortex pénètre dans le matériau. A terme quand le champ appliqué atteint B_{c2} , la densité de vortex est trop importante et le matériau retourne à l'état normal.

Le passage de courant dans un matériau supraconducteur de type II engendre des forces de Lorentz du fait des interactions entre le courant de transport et le champ magnétique des lignes de vortex. Ces forces entraînent un déplacement des vortex et l'échauffement qui en résulte détruit l'état supraconducteur avec pour conséquence l'apparition d'une résistance électrique. La valeur du courant de transport J_c pour laquelle le matériau redevient normal est appelée "courant critique, I_c " associé à une densité de courant critique ($J_c = I_c/S$ avec S section droite de matériau supraconducteur). Pour obtenir la capacité de transport de courant importante nécessaire aux réalisations technologiques, il est indispensable d'empêcher le déplacement des vortex. Des défauts non supraconducteurs dans la structure cristalline, comme des dislocations, des amas de lacunes, des particules de secondes phases, des joints de grains peuvent "épingler" les vortex. A condition d'être de dimension suffisante, ces défauts augmentent la valeur du courant de transport critique. [Pfe 68], [Nea 71],[Hil 74],[Wes 80].

Il ressort des considérations précédentes que l'état supraconducteur n'existe qu'en deçà de valeurs limites T_c , B_c et J_c . Ces mesures définissent une nappe qui sépare l'état supraconducteur de l'état normal dans le repère tridimensionnel T, H, J (V . figure II-4). La physique conduit à des relations entre ces trois grandeurs au voisinage des conditions

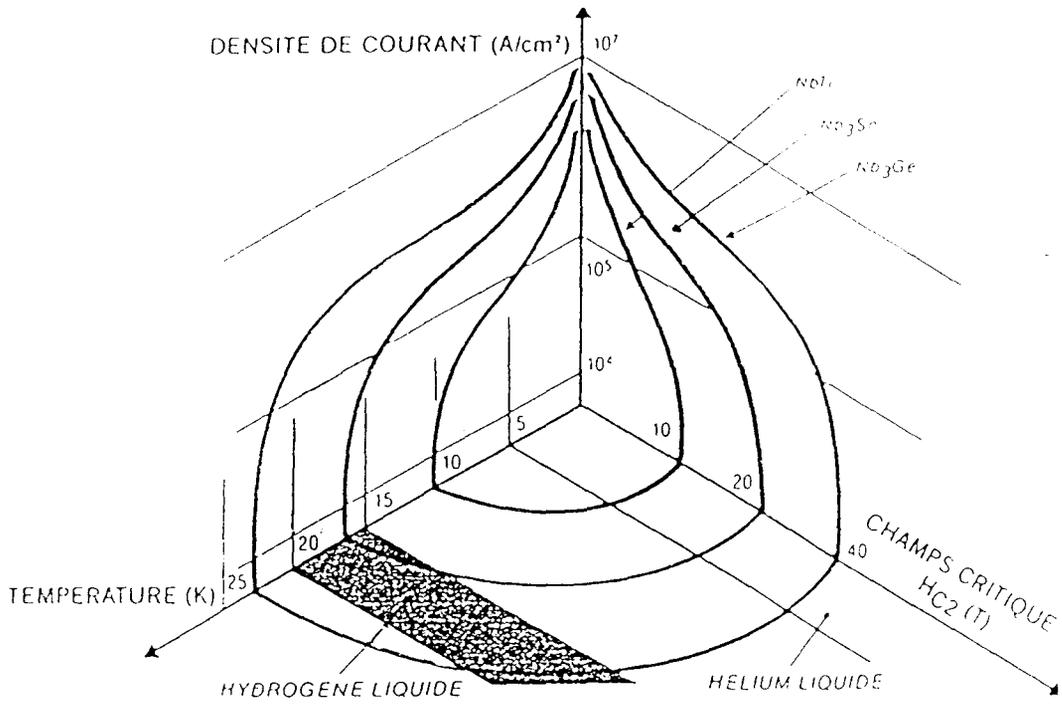


Figure II-4: Diagramme des performances des supraconducteurs les plus courants

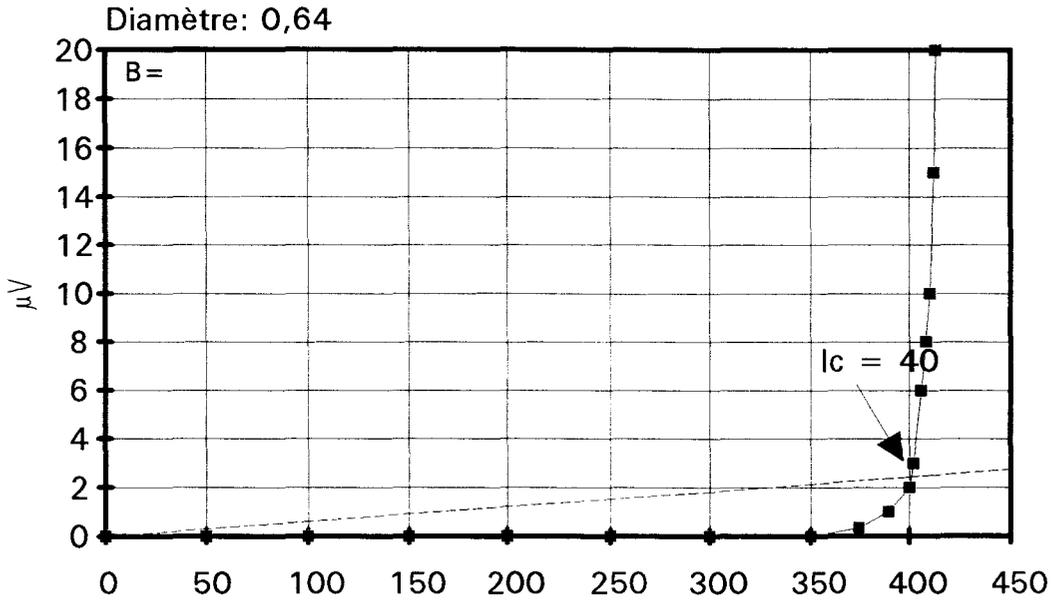


Figure II-5: Courbe $U=f(I)$ sous un champ magnétique extérieur de 5T

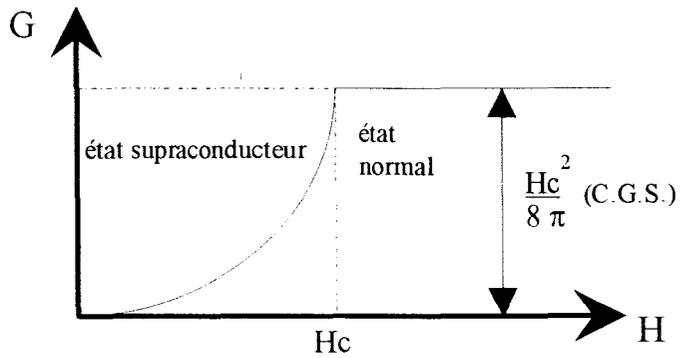


Figure II-6: Influence de l'intensité du champ magnétique appliqué sur l'énergie d'un matériau supraconducteur de type I

critiques [Col 86 Vol 2 p14-27; p21-48]. L'intensité de courant transportable par un supraconducteur décroît lorsque la température et/ou le champ magnétique appliqué augmentent. La valeur de J_c correspond conventionnellement à la densité de courant limite à partir de laquelle la résistivité effective ρ du matériau dépasse un faible seuil ($\rho=10^{-14} \Omega \text{ cm}$ est un exemple de critère). Elle est mesurée à partir de la courbe $V=f(I)$ (V. figure II-5). On constate expérimentalement que la résistance longitudinale d'un brin est directement proportionnelle à I^n au voisinage de J_c . L'exposant "n" est appelé indice de transition résistive. La rapidité de la transition augmente avec "n". Aussi cette grandeur est considérée comme un facteur de qualité du brin.

Les matériaux de type II sont les seuls à être adaptés aux applications électrotechniques grâce aux valeurs notables de leurs champs critiques et à leur capacité à transporter de grandes quantités de courant.

1-b) Interprétation électronique de la supraconductivité à basse température

Une compréhension théorique des phénomènes associés à la supraconductivité (entropie, capacité calorifique, effet Meissner, bande d'énergie interdite) a été atteinte à différents niveaux. Certaines propriétés trouvent une interprétation thermodynamique. A titre d'exemple et comme illustré par la figure II-6, pour un supraconducteur de type I, le champ critique est une mesure valable de l'énergie de stabilisation, c'est à dire de la différence d'énergie entre les états supraconducteurs et normaux au zéro absolu [Kit 76]. Cette énergie de stabilisation doit alors être déterminée d'une part par des méthodes calorimétriques et d'autre part par des méthodes magnétiques [Kit 76].

D'autres résultats tels l'effet Meissner peuvent être décrits par des équations phénoménologiques: les équations de London et de Landau-Ginzburg.

Une théorie quantique de la supraconductivité a été proposée avec succès par Bardeen, Cooper et Schrieffer [Bar 57]. Cette théorie, dite théorie "B.C.S.", sert de base aux modèles plus élaborés [Fie 67], [Ric 65]....

Les principaux résultats de la théorie B.C.S. sont les suivants:

- 1) Une interaction attractive entre des électrons par l'intermédiaire des noyaux des atomes, peut conduire à un état fondamental du système électronique tout entier, séparé des états excités réservés aux électrons normaux par une bande d'énergie interdite. Le champ critique, les propriétés thermiques et la plupart des propriétés électromagnétiques découlent directement de l'existence de cette bande.
- 2) La bande interdite est de largeur mesurable. Elle résulte d'une interaction attractive électron-phonon-électron. Cette interaction est indirecte. Elle agit en gros comme suit,

II Etude bibliographique

La propriété la plus spectaculaire des matériaux supraconducteurs est que leur résistivité devient négligeable ($< 0,1 \mu\Omega \text{ cm}$) quand ils sont refroidis en dessous d'une température critique, notée T_c . La valeur de cette température conduit à différencier deux grandes familles de matériaux supraconducteurs.

Les supraconducteurs basses températures qui sont caractérisés par des valeurs de T_c proches de celles de l'hélium liquide (V. Tableau II-1) et les supraconducteurs "haute température" qui, ont été récemment découverts et se singularisent par des températures de transition nettement plus élevées puisque proches de 120 K. Ces nouveaux matériaux supraconducteurs sont des oxydes de compositions $(\text{Bi})\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}$. Le présent paragraphe porte sur les supraconducteurs basse température qui font l'objet de nos travaux.

1) Présentation des supraconducteurs basses températures

La supraconductivité apparaît dans de nombreux éléments métalliques ainsi que dans des alliages, des composés intermétalliques, des semi-conducteurs et de composés organiques. Le tableau II-1 rapporte la température critique T_c (ou température de transition), de certains matériaux.

matériau	T_c (K)	matériau	T_c (K)
Al	1,2	Nb_3Sn	18,1
Pb	7,2	Nb_3Al	18,7
Hg	4	V_3Ga	16,5
In	3,7	Nb_3Ge	23,2
Nb	9,2	Nb 60% at Ti	8,5
Sn	3,7	NbN	16

Tableau II-1: Températures critiques des principaux supraconducteurs basses températures

Il faut toutefois noter que la présence d'impuretés ferromagnétiques peut faire chuter considérablement la température de transition. Des impuretés non magnétiques n'ont au contraire pas un effet très marqué sur la température de transition.

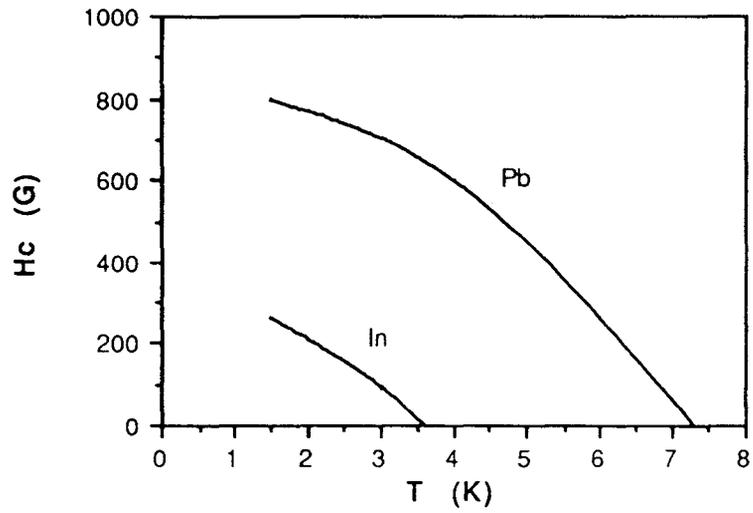


Figure II-1: Evolution du champ critique avec la température pour deux éléments

1-a) La supraconductivité dans un champ magnétique

Les matériaux supraconducteurs étant essentiellement destinés à la fabrication de bobines pour aimant, il est particulièrement pertinent de considérer l'influence d'un champ magnétique appliqué sur le comportement électrique des matériaux supraconducteurs. Un champ magnétique suffisamment intense peut avoir pour effet de détruire la supraconductivité bien que la température soit inférieure à T_c . Le seuil de champ magnétique qui détruit l'état supraconducteur est noté $B_c(T)$. Sa valeur décroît quand la température croît. La figure II-1 illustre l'évolution du champ critique en fonction de la température dans le cas particulier de deux éléments supraconducteurs.

L'existence d'un champ magnétique critique peut s'expliquer par l'effet Meissner. Il s'agit d'une particularité intéressante des matériaux supraconducteurs qui plongés dans un champ magnétique B_{ext} et refroidis en dessous de T_c , réagissent de manière à présenter une aimantation nulle à l'intérieur du matériau. Ce comportement se traduit par l'équation:

$$B = B_a - M = 0$$

avec B = champ magnétique moyen interne au matériau ,
 B_a = champ magnétique appliqué,
 et M = aimantation du matériau.

Le champ magnétique appliqué se trouve repoussé vers l'extérieur par des courants de surface qui forment un écran. Il ne pénètre ainsi que sur une distance extrêmement faible appelée longueur de pénétration, et notée λ . Cette profondeur n'excède pas 10^{-5} cm. Ces constatations suggèrent qu'un matériau dans l'état supraconducteur est un diamagnétique parfait. Il est alors concevable qu'il existe une valeur maximale du champ magnétique externe à partir de laquelle les lignes de champ pénètrent le matériau du fait de la valeur insuffisante de l'écrantage de surface. Au dessus de cette valeur l'état supraconducteur est détruit. Ce comportement est généralement celui des éléments purs, appelés supraconducteurs de type I, ayant une valeur de B_c beaucoup trop faible pour qu'ils puissent être utilisés dans la construction de bobines pour aimants supraconducteurs.

Contrairement aux éléments purs pour lesquels la transition est très brutale, certains alliages supraconducteurs présentent la particularité de laisser le flux magnétique pénétrer progressivement au dessus d'une valeur B_{c1} . Cette pénétration n'est complète que pour un champ magnétique B_{c2} beaucoup plus élevé. Ce sont les supraconducteurs de type II. En conséquence, contrairement aux matériaux de type I caractérisés par une

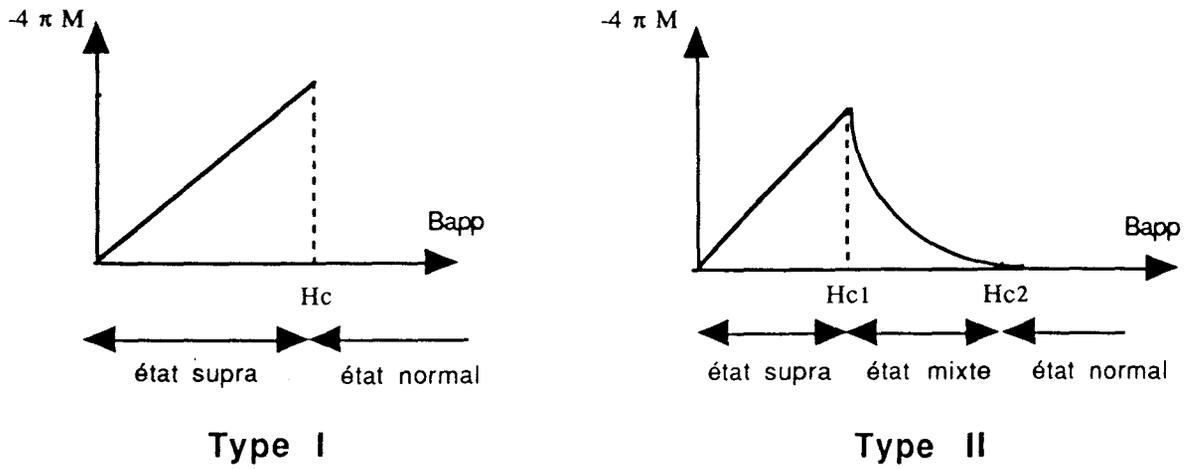


Figure II-2: Magnétisation d'un matériau supraconducteur en fonction du champ appliqué

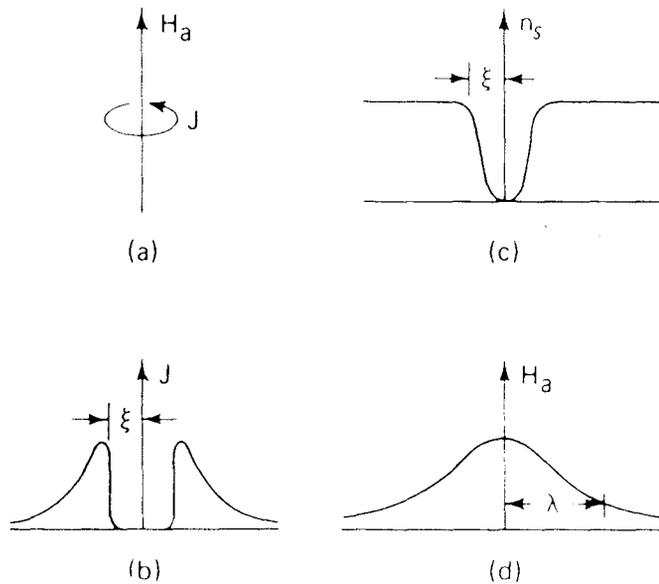


Figure II-3: Structure électronique d'un "vortex supraconducteur"

seule valeur de champ critique, les matériaux de type II présentent deux champs critiques B_{c1} et B_{c2} .

La résistance à l'aimantation des matériaux de type I et II est représentée par la figure II-2. En dessous de H_{c1} , on a le même comportement que pour les matériaux de type I. Lorsque le champ appliqué est compris entre H_{c1} et H_{c2} , le matériau se trouve dans un état intermédiaire nommé "état mixte" ou "état de vortex". Cet état peut être décrit comme des barreaux de matériau à l'état normal (où le champ magnétique est à peu près égal au champ magnétique appliqué) insérés dans une matrice supraconductrice. Les courants supraconducteurs "tourbillonnent" autour des zones normales d'où le terme d'état de vortex. La structure de ces "vortex" est schématisée par la figure II-3. Un vortex est associé à un quantum de flux magnétique: $\Phi_0 = hc/2e$ (où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et e la charge de l'électron) qui s'étend suivant un cylindre de rayon égal à la longueur de pénétration " λ " (figure II-3-d). Ce cylindre contient une nappe cylindrique de super courant de densité J (figure II-3-a) et de rayon interne égal à la longueur de cohérence " ξ " (figure II-3-b). Ce cylindre interne de rayon ξ encercle une zone normale dans laquelle la densité de super électrons (V. suite) est nulle (figure II-3-c). Au fur et à mesure que le champ magnétique externe augmente entre B_{c1} et B_{c2} , un nombre croissant de vortex pénètre dans le matériau. A terme quand le champ appliqué atteint B_{c2} , la densité de vortex est trop importante et le matériau retourne à l'état normal.

Le passage de courant dans un matériau supraconducteur de type II engendre des forces de Lorentz du fait des interactions entre le courant de transport et le champ magnétique des lignes de vortex. Ces forces entraînent un déplacement des vortex et l'échauffement qui en résulte détruit l'état supraconducteur avec pour conséquence l'apparition d'une résistance électrique. La valeur du courant de transport J_c pour laquelle le matériau redevient normal est appelée "courant critique, I_c " associé à une densité de courant critique ($J_c = I_c/S$ avec S section droite de matériau supraconducteur). Pour obtenir la capacité de transport de courant importante nécessaire aux réalisations technologiques, il est indispensable d'empêcher le déplacement des vortex. Des défauts non supraconducteurs dans la structure cristalline, comme des dislocations, des amas de lacunes, des particules de secondes phases, des joints de grains peuvent "épingler" les vortex. A condition d'être de dimension suffisante, ces défauts augmentent la valeur du courant de transport critique. [Pfe 68], [Nea 71],[Hil 74],[Wes 80].

Il ressort des considérations précédentes que l'état supraconducteur n'existe qu'en deçà de valeurs limites T_c , B_c et J_c . Ces mesures définissent une nappe qui sépare l'état supraconducteur de l'état normal dans le repère tridimensionnel T, H, J (V. figure II-4). La physique conduit à des relations entre ces trois grandeurs au voisinage des conditions

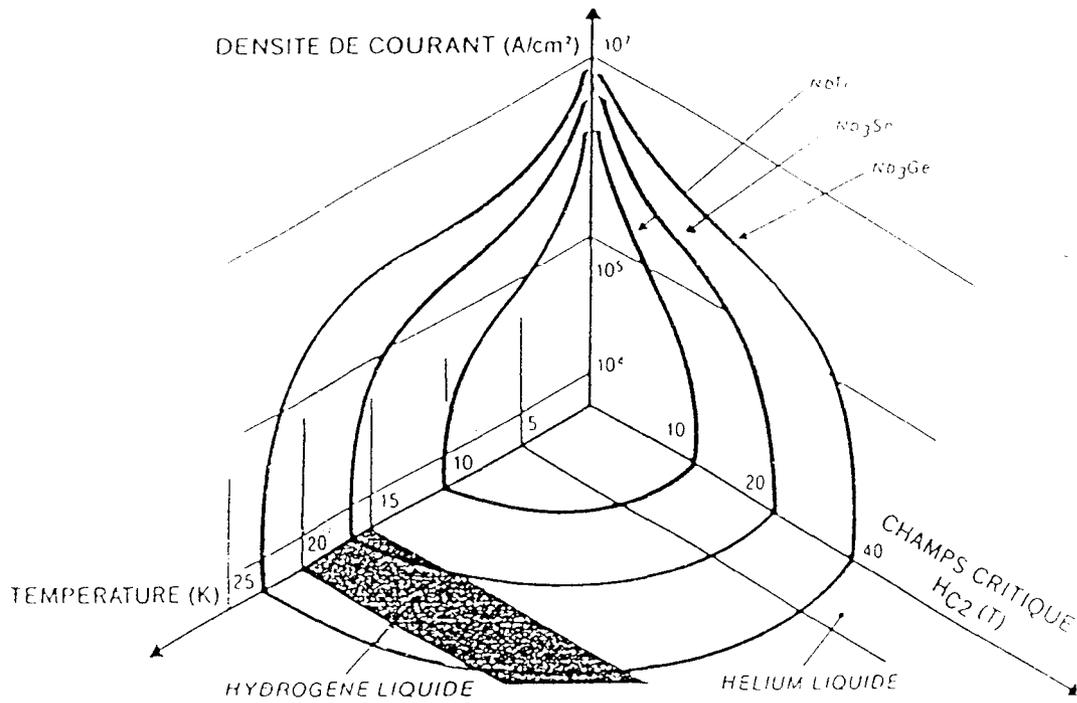


Figure II-4: Diagramme des performances des supraconducteurs les plus courants

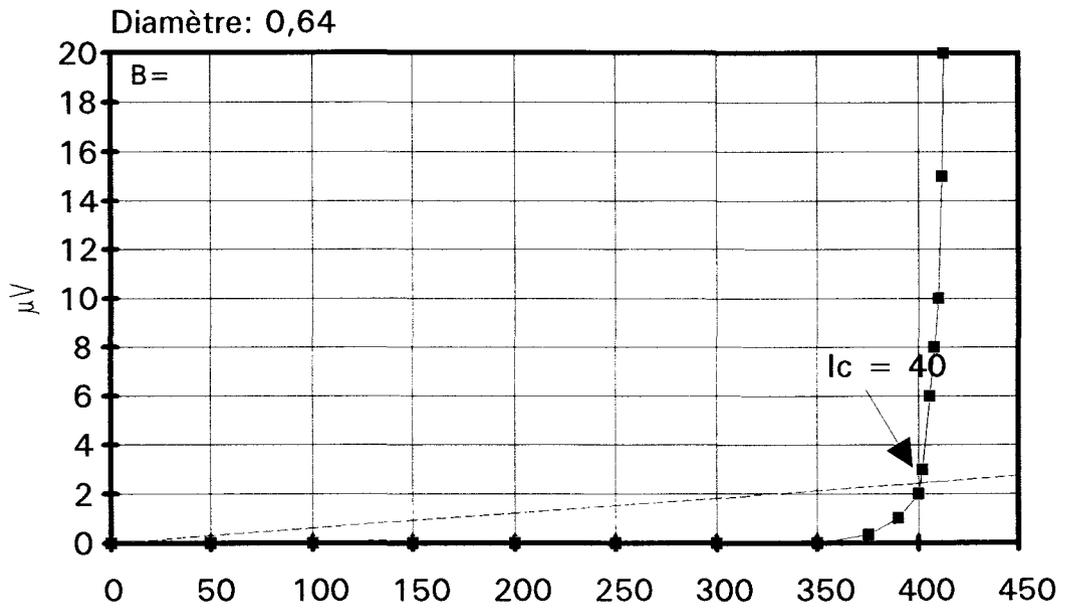


Figure II-5: Courbe $U=f(I)$ sous un champ magnétique extérieur de 5T

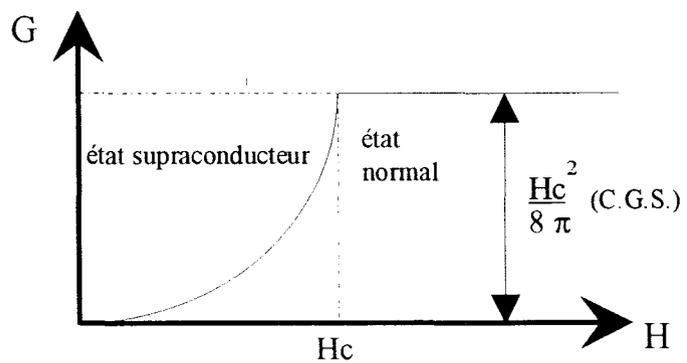


Figure II-6: Influence de l'intensité du champ magnétique appliqué sur l'énergie d'un matériau supraconducteur de type I

critiques [Col 86 Vol 2 p14-27; p21-48]. L'intensité de courant transportable par un supraconducteur décroît lorsque la température et/ou le champ magnétique appliqué augmentent. La valeur de J_c correspond conventionnellement à la densité de courant limite à partir de laquelle la résistivité effective ρ du matériau dépasse un faible seuil ($\rho=10^{-14} \Omega \text{ cm}$ est un exemple de critère). Elle est mesurée à partir de la courbe $V=f(I)$ (V. figure II-5). On constate expérimentalement que la résistance longitudinale d'un brin est directement proportionnelle à I^n au voisinage de J_c . L'exposant "n" est appelé indice de transition résistive. La rapidité de la transition augmente avec "n". Aussi cette grandeur est considérée comme un facteur de qualité du brin.

Les matériaux de type II sont les seuls à être adaptés aux applications électrotechniques grâce aux valeurs notables de leurs champs critiques et à leur capacité à transporter de grandes quantités de courant.

1-b) Interprétation électronique de la supraconductivité à basse température

Une compréhension théorique des phénomènes associés à la supraconductivité (entropie, capacité calorifique, effet Meissner, bande d'énergie interdite) a été atteinte à différents niveaux. Certaines propriétés trouvent une interprétation thermodynamique. A titre d'exemple et comme illustré par la figure II-6, pour un supraconducteur de type I, le champ critique est une mesure valable de l'énergie de stabilisation, c'est à dire de la différence d'énergie entre les états supraconducteurs et normaux au zéro absolu [Kit 76]. Cette énergie de stabilisation doit alors être déterminée d'une part par des méthodes calorimétriques et d'autre part par des méthodes magnétiques [Kit 76].

D'autres résultats tels l'effet Meissner peuvent être décrits par des équations phénoménologiques: les équations de London et de Landau-Ginzburg.

Une théorie quantique de la supraconductivité a été proposée avec succès par Bardeen, Cooper et Schrieffer [Bar 57]. Cette théorie, dite théorie "B.C.S.", sert de base aux modèles plus élaborés [Fie 67], [Ric 65]....

Les principaux résultats de la théorie B.C.S. sont les suivants:

- 1) Une interaction attractive entre des électrons par l'intermédiaire des noyaux des atomes, peut conduire à un état fondamental du système électronique tout entier, séparé des états excités réservés aux électrons normaux par une bande d'énergie interdite. Le champ critique, les propriétés thermiques et la plupart des propriétés électromagnétiques découlent directement de l'existence de cette bande.
- 2) La bande interdite est de largeur mesurable. Elle résulte d'une interaction attractive électron-phonon-électron. Cette interaction est indirecte. Elle agit en gros comme suit,

un électron interagit avec le réseau et le déforme. Un second électron "voit" le réseau déformé et s'ajuste de manière à tirer parti de la déformation pour abaisser son énergie. En conséquence, le second électron interagit avec le premier par l'intermédiaire de la déformation du réseau.

-3) Le flux magnétique dans un anneau supraconducteur est quantifié et l'unité effective de charge est "2e" plutôt que "e". L'état fondamental de la théorie B.C.S. fait aussi intervenir des paires d'électrons de spins opposés.

-4) La profondeur de pénétration de champ, et la longueur de cohérence apparaissent comme des conséquences naturelles de l'état fondamental de B.C.S.. L'équation de London est obtenue pour des champs magnétiques variant lentement dans l'espace. Par conséquent, le phénomène central de la supraconductivité, l'effet Meissner est obtenu de façon naturelle.

-5) Le critère d'apparition de la supraconductivité et la valeur de la température de transition font intervenir la densité d'états $D(\epsilon_f)$ au niveau de Fermi ϵ_f et l'interaction électron-réseau U , que l'on peut évaluer d'après la résistivité électrique. Pour $U D(\epsilon_f) \ll 1$, la théorie prévoit:

$$T_c = 1,14 \Theta \exp(-1/U D(\epsilon_f))$$

où Θ est la température de Debye

1-c) Choix du matériau

Les applications industrielles de la supraconductivité imposent divers critères pour le choix du matériau. Le matériau doit présenter une mise en oeuvre aisée, n'être que peu soumis à des fluctuations de propriétés supraconductrices de façon à garantir des valeurs aussi importantes que possible pour J_c et H_c , et avoir une température critique "élevée" supérieure à celle de l'hélium liquide.

La figure II-4 regroupe les trois paramètres macroscopiques de l'état supraconducteur T_c , B_c et J_c de trois matériaux présentant un intérêt industriel :

- les alliages NbTi,
- les deux composés intermétalliques Nb₃Sn et Nb₃Ge.

Malgré des propriétés supraconductrices inférieures à celles des composés intermétalliques, les alliages niobium-titane ont le très gros avantage de présenter une bonne ductilité permettant d'obtenir des longueurs kilométriques de fils supraconducteurs, tout en répondant toutefois aux spécifications électriques requises par

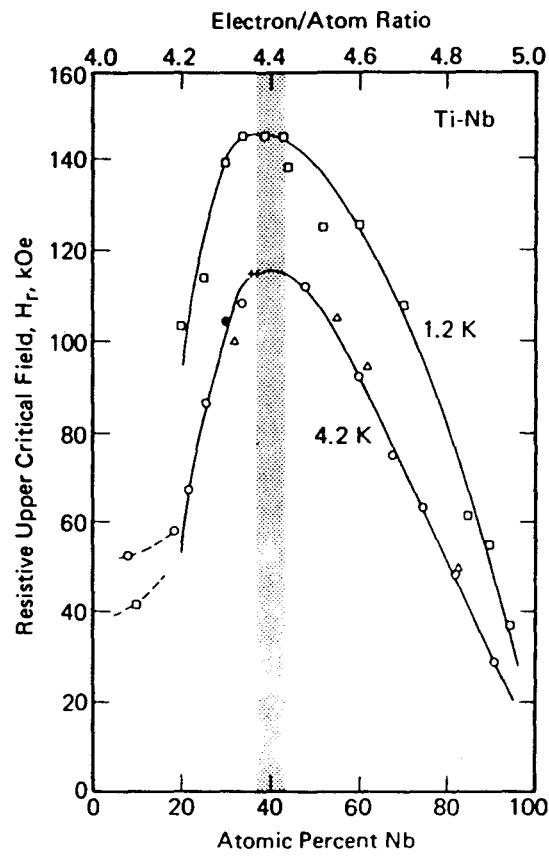


Figure II-7: Evolution du champ critique H_{c2} des alliages Nb-Ti avec la composition en Nb [Col 86 Vol 1 p 616]

la quasi-totalité des applications. Aussi, font ils l'objet de nombreuses études et de la plupart des développements industriels.

Choix de la composition de l'alliage Nb-Ti:

Les courbes de la figure II-7 représentent les évolutions du champ magnétique critique Bc2 à 1,2K et à 4,2 K des alliages binaires Nb-Ti [Col 86 Vol 1 p 616 et p 464] avec leur composition atomique en niobium. Elles montrent clairement qu'il existe un maximum de champ critique Bc2=11,8 T à 4,2 K et 14,5 T à 1,2K pour une composition voisine de 40 % at en Nb. Cette concentration correspond à une température de transition voisine de 8,5 K. Cette composition optimale pour le champ critique est généralement choisie par les fabricants de fils supraconducteurs. Il faut toutefois noter que de nombreuses études ont été entreprises sur des alliages ternaires ou quaternaires afin de tenter d'étendre le domaine de stabilité magnétique des supraconducteurs base NbTi. Les alliages testés sont obtenus par substitution du titane ou/et du niobium par les métaux de transition appartenant respectivement aux colonnes IV et V de la classification périodique. Le tableau II-2 rapporte la composition chimique des alliages donnant le champ critique maximum Bc2.

	alliages (% at)	Bc2 (T) à 4,2K	Bc2 (T) à 1,85K	Bc2 (T) à 1,2 K
alliage binaire	Nb ₄₀ -Ti	11,3	-----	14,5
substitution du Ti	Ti ₅₇ -Hf ₃ -Nb ₄₀	11,7	13.08	-----
	Ti ₄₀ -Zr ₂₀ -Nb ₄₀	10,4	-----	-----
substitution du Nb	Ti ₆₀ -V ₃₁ -Ta ₉	-----	-----	14,3
	Ti ₆₄ -Nb ₃₀ -Ta ₆	12,4	-----	15,5
substitution du Nb	Ti ₆₀ -Zr ₅ -Nb ₂₅ -Ta ₁₀	13,1	-----	-----

Tableau II-2: Compositions chimiques des alliages base Nb ou Ti et champ critique maximum [Col 86 Vol 1 p 620]

Il convient de remarquer la valeur record de champ critique pour l'alliage Ti₆₀-Zr₅-Nb₂₅-Ta₁₀. Ce matériau semble d'autant plus intéressant qu'il se caractérise par une valeur de température critique 8,3 K, quasi-identique à celle de l'alliage binaire Ti₆₂-Nb₃₈. En dépit de cet avantage, l'alliage Ti₆₂-Nb₃₈ est le seul à être considéré dans la présente étude. Il s'agit en effet du choix de nombreuses sociétés et notamment de ALSTHOM-INTERMAGNETICS qui a fourni les échantillons de cette étude.

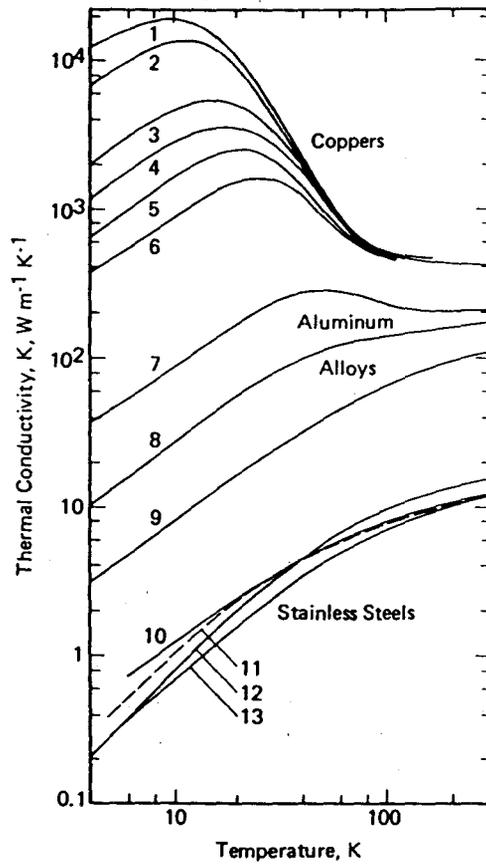


Figure II-8: Conductivité thermique de certains matériaux à usage cryogénique
 [Col 86 Vol 1 p 182]

Dans toute la suite de ce mémoire et par souci de concision, la notation NbTi désigne l'alliage Nb 62% at Ti.

1-d) Conception d'un brin supraconducteur

La conception d'un brin supraconducteur "composite" doit satisfaire à plusieurs exigences qui dépendent du projet. On peut noter cependant les caractéristiques générales suivantes:

Les filaments sont petits ($< 50 \mu\text{m}$) pour être magnétiquement stables et torsadés pour présenter peu de pertes en champ variable.

Les brins doivent conserver l'état supraconducteur à la suite d'apports de chaleur par sources thermiques ou mécaniques (mouvement du brin, craks de résines, champ variable...). La matrice à base de cuivre participe à la stabilité thermique du supraconducteur en assurant l'évacuation de la chaleur avec des gradients faibles de température ce qui est souhaitable pour le supraconducteur. Les courbes II-8 rassemblent la conductibilité thermique des divers métaux très employés en cryogénie. Les alliages base cuivre sont généralement employés, car ils présentent à la fois, une excellente conductivité thermique et une bonne aptitude à la mise en forme. D'autre part le cuivre joue par ailleurs un rôle essentiel pour la protection de l'aimant en cas de perte de l'état supraconducteur (quench) dans la phase transitoire d'extraction de l'énergie.

En conformité avec l'influence des éléments d'alliage sur la conductivité du cuivre, pour les usages à courant continu, un cuivre de très haute pureté (OFHC) est utilisé comme stabilisateur thermique.

Dans les applications nécessitant des courants alternatifs, les pertes par courants induits sont limitées par l'emploi de matrice moins conductrice telles que les alliages Cu 10% at Ni ou Cu 30% at Ni, Cu 5% Mn [Kre 88] et par un pas de torsadage petit.

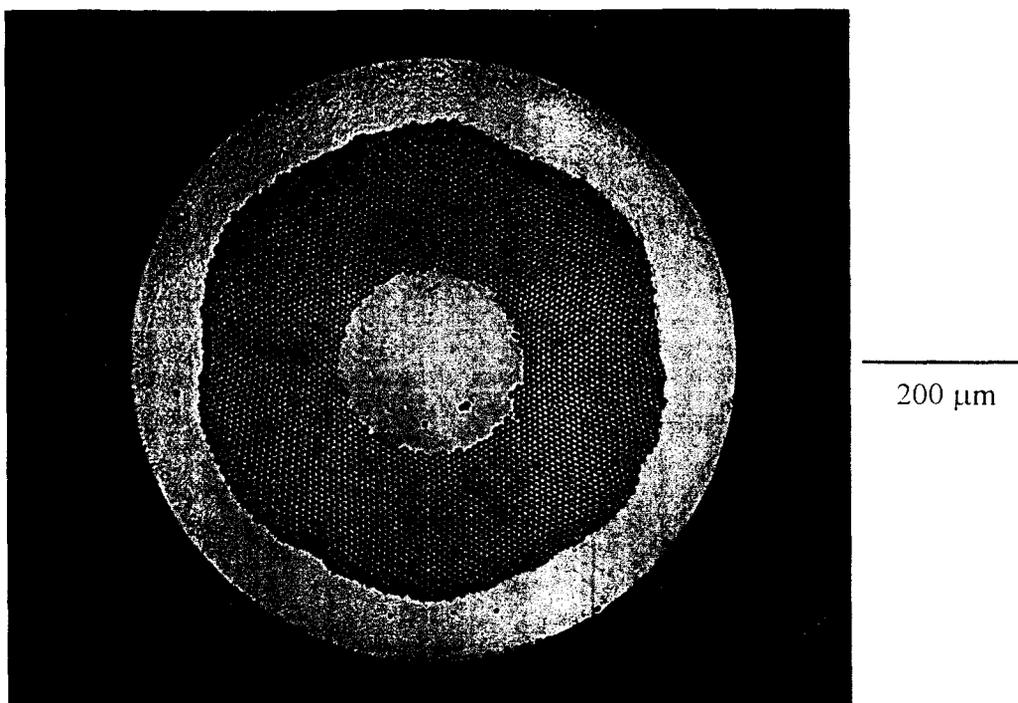


Figure II-9: Coupe en sens travers de brin pour l'accélérateur de particule SSC développé par ALSTHOM-INTERMAGNETICS

Pertes par courant induits:

Pour des variations lentes de champ, ces pertes sont décrites par l'équation:

$$P_i = \frac{\left(\frac{p}{2\pi} \left(\frac{dB}{dt} \right) \right)^2}{\rho_m}$$

- où P_i : Puissance de pertes par courants induits par unité de volume de composite
 p : pas de torsadage
 ρ_m : résistivité effective de la matrice
 $\frac{dB}{dt}$: variation de champ transverse au composite

Pertes par hystérésis de magnétisation:

les pertes par hystérésis de magnétisation sont diminuées par l'utilisation de filaments extrêmement fins (jusqu'à 100 nm de diamètre pour les applications à 50 Hz).

Ces pertes P_h sont reliées aux variations de champ par l'expression:

$$P_h = 2/3\pi J_c d (1 + (J/J_c)^2) dB/dt$$

- où P_h : puissances de pertes hystérétiques
 d : diamètre du filament
 J_c : densité de courant critique
 dB/dt : variation de champ transverse au composite

La nature des matrices conditionne les phénomènes d'interdiffusion aux interfaces filaments-matrice. Ces échanges d'atomes sont susceptibles d'y engendrer des réactions de précipitation aux conséquences désastreuses en fabrication. Le présent travail est essentiellement dévolu à l'étude de ces phénomènes.

Toutes ces considérations conduisent à la conception de brins monolithiques multifilamentaires pouvant contenir jusqu'à 10^6 filaments de NbTi. Ces filaments sont distribués dans une matrice plus ou moins résistive qui enserre un noyau de cuivre de très haute pureté. La figure II-9 représente des coupes en sens travers de brins destinés à des accélérateurs de particules. Ce fil composite est un exemple de brin développé par la société ALSTHOM-INTERMAGNETICS.

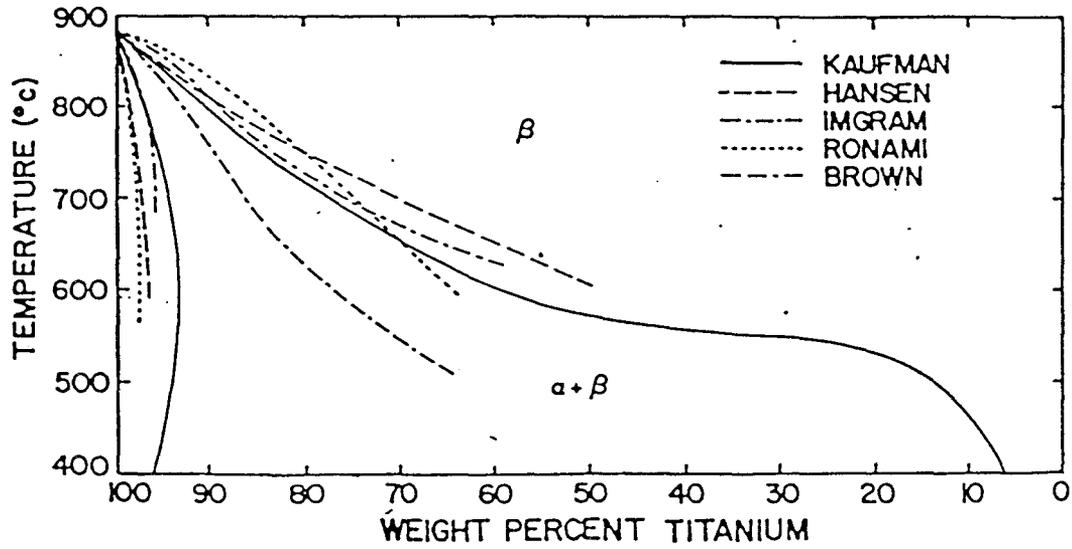


Figure II-10: Diagramme d'équilibre Nb-Ti

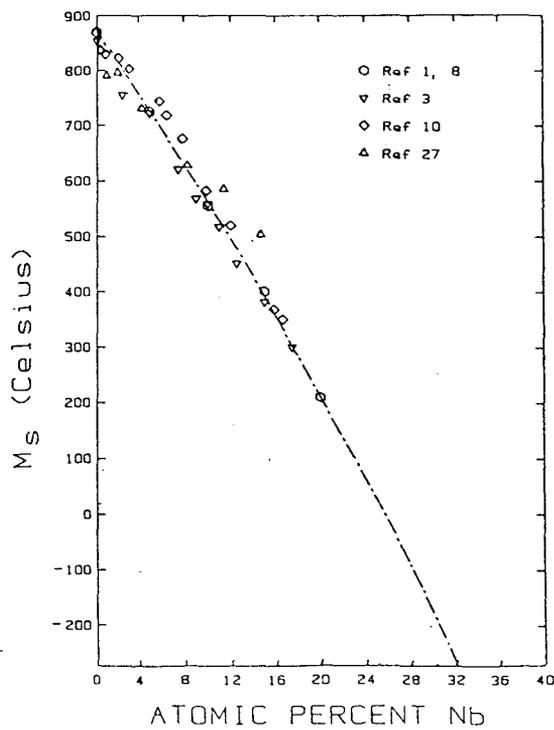


Figure II-11: Variation de M_s avec la concentration de Nb des alliages Nb-Ti

2) Les alliages Nb-Ti

2-a) Diagramme d'équilibre

En dessous de 885°C, le titane se transforme depuis une structure cubique centrée β en une structure hexagonale α . Les paramètres de maille de ces deux phases sont donnés en annexe I. La présence de niobium abaisse cette température de transformation comme l'illustre le diagramme d'équilibre II-10. Les résultats de différents auteurs sont reportés sur le diagramme. Ces données révèlent que la détermination expérimentale de la limite de transformation $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ reste cependant imprécise. La principale difficulté réside dans la basse température homologue ($T/T_m^1=0,4$) à laquelle se produit le changement de phases. La diffusion à cette température est vraiment très réduite. Elle implique des recuits très longs pour tendre vers l'équilibre. Il en résulte que le diagramme d'équilibre Nb-Ti généralement utilisé est celui calculé par Kaufmann et Berstein [Kau 70] dans l'hypothèse d'une solution régulière. La limite de solubilité $\alpha+\beta/\beta$ devient horizontale au voisinage des compositions équiatomiques (proches des compositions utilisées dans la réalisation des brins supraconducteurs) indiquant une tendance à la démixtion [Mof 88]. La solubilité du Nb dans la phase α est faible (de l'ordre de 5% at au maximum).

La détermination précise de la température de la limite de solubilité $\alpha+\beta/\beta$ est cependant primordiale pour l'optimisation des propriétés supraconductrices des brins, comme expliqué dans le paragraphe II-3-c.

2-b) Phases hors équilibre

Au cours d'une trempe, les alliages de structure β contenant jusqu'à 10% de niobium vont se transformer en martensite hexagonale α' alors que les alliages de structure β plus riches en niobium vont se transformer en une martensite orthorhombique α'' dont les paramètres dépendent de la concentration en niobium [Mof 82]. Les paramètres de maille de ces deux phases se trouvent en annexe I. La variation de M_s (température de début de transformation martensitique) avec la composition des alliages Nb-Ti est représentée figure II-11. Il faut noter que ces phases martensitiques ont été mises en évidence dans des alliages de composition $< 35\%$ at de niobium. La courbe a été extrapolée pour les compositions d'alliage plus riche en Nb. Cette extrapolation indique que la température M_s tend vers 0 K pour les alliages Nb-62 % at Ti (composition des alliages utilisés dans les brins supraconducteurs).

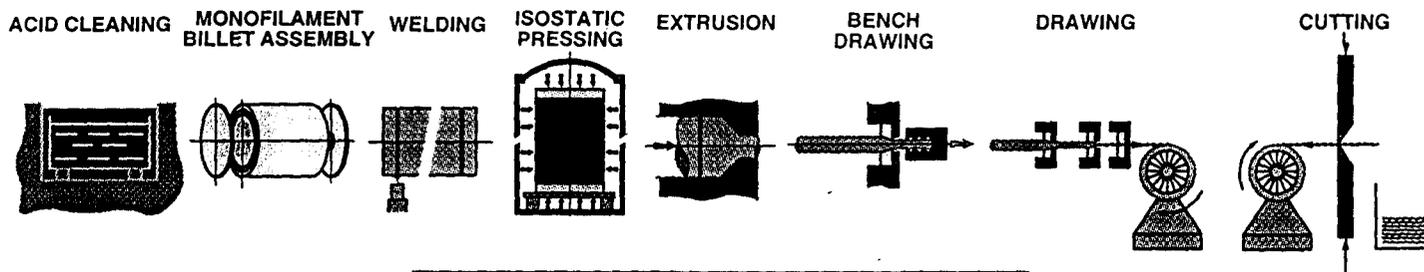
¹ T_m : température de fusion de l'alliage

ALSIHOM INTERMAGNETICS

DEC ALSTHOM

SINGLE STACKING SUPERCONDUCTING WIRE PROCESS MANUFACTURING

MONOFILAMENT BILLET PROCESS



MULTIFILAMENT BILLET PROCESS

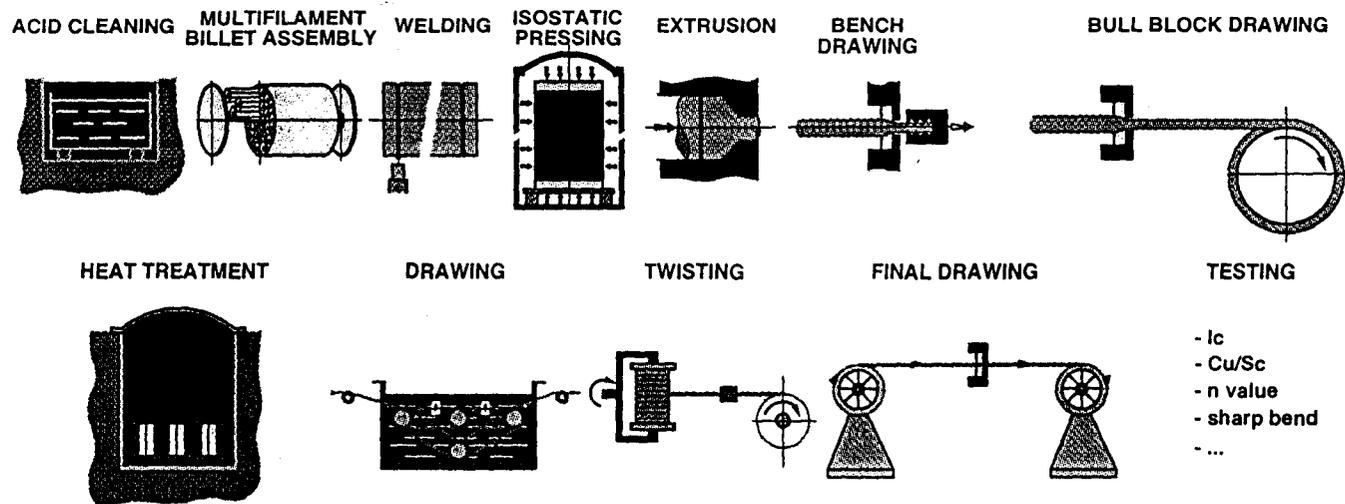


Figure II-12. Procédé de fabrication des brins supraconducteurs

A la suite de traitements thermiques, ces martensites se transformeront en phase β ou $\alpha+\beta$ suivant la température de recuit des échantillons.

Dans les alliages Nb-Ti, il existe aussi une autre transformation spontanée :

-la précipitation de phase ω . (les données cristallographiques sont précisées en annexe I)

La phase ω présente la curieuse particularité de se former à la fois de manière athermique (trempe depuis la structure β) ou à la suite de traitements thermiques à basses températures comprises entre 100°C et 500°C [Kra 67]. Cette transformation entre en compétition avec la précipitation de phase α . Cependant l'écroûissage favorise la précipitation de la phase α au détriment de la phase ω [Hat 68].

3) Le procédé de fabrication

La fabrication des brins supraconducteurs multifilamentaires passe par une succession d'étapes de mise en forme. La billette d'étage 0 est constituée d'un lopin de NbTi de diamètre 8 à 25 cm qui est glissé dans un tube de matrice en alliage base cuivre. Ce tube est fermé par un fond et une tête qui lui sont soudés. La billette est tout d'abord filée à une température voisine de 600°C, puis étirée de manière à réduire son diamètre à une taille allant de quelques millimètres à quelques centimètres. A la fin de cette étape, le produit est sous la forme de tiges monofilamentaires de section ronde, hexagonale ou carrée. Ces monofilaments sont ensuite découpés puis rempliés au début d'étage 1 dans un autre tube de matrice. Un chemin de mise en forme identique à l'étage 0 est alors suivi. Le nombre d'étages en fabrication est adapté au nombre de filaments voulus. Le schéma II-12 résume le procédé de fabrication. De nombreuses variantes sont apportées comme le procédé "Single Stacking" qui permet de supprimer une étape de filage et donc de réduire les réactions de précipitation aux interfaces (V § Chap IV). Le procédé "Single stacking" consiste à préparer une billette d'étage 1 par simple empilement compact du nombre final de filaments voulus (50 à 10000 filaments). Ces monofilaments sont finalement solidarisés par un compactage des billettes sous contraintes hydrostatiques à chaud ($T=600^\circ\text{C}$, $P=1000$ bar).

4) Conséquences du procédé de fabrication

La conséquence directe du procédé de mise en forme est la formation d'une texture de fibre dans les filaments de NbTi.

La microstructure de déformation joue un rôle primordial sur les propriétés supraconductrices.

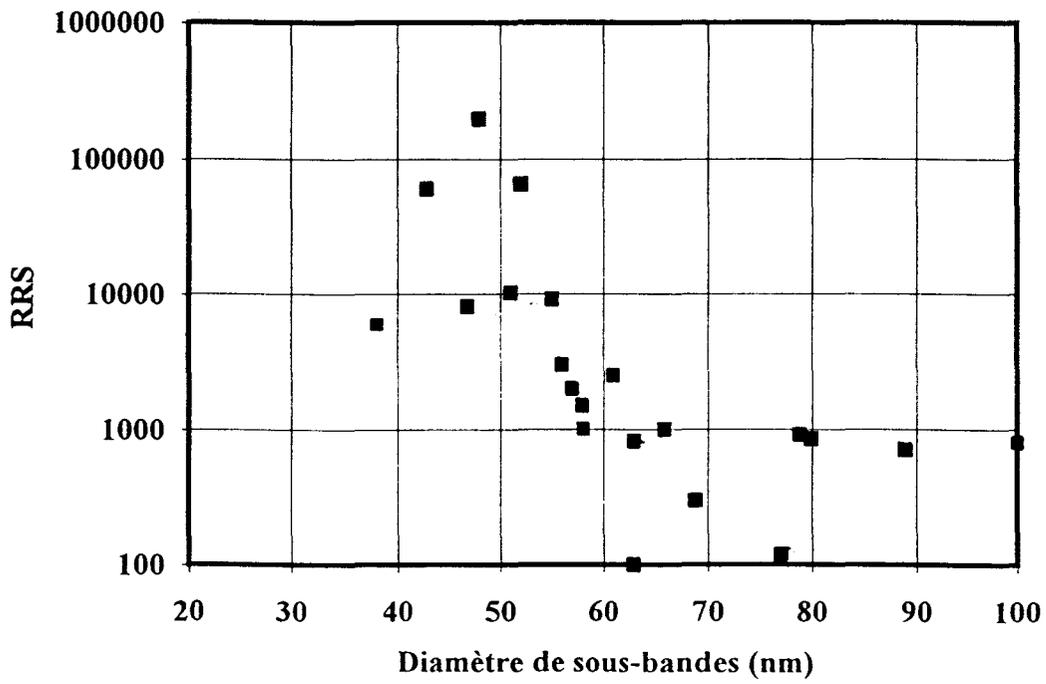


Figure II-13: Evolution de la taille des cellules de déformation avec la réduction de section [Col 86]

Comme expliqué au paragraphe II-1-d, les fabricants de brins supraconducteurs tendent à développer des filaments de petits diamètres noyés dans une matrice conductrice. D'autre part, les capacités de transport de courant seront d'autant plus importantes que l'alliage présentera une aptitude à épingler les "vortex". Ces sites d'épinglage privilégiés sont constitués par des discontinuités cristallographiques (joints de grains ou précipités de seconde phase normale).

4-a) Sous bandes de dislocations

Le filage, l'étirage et le tréfilage sont les procédés de mise en forme utilisés pour fabriquer des brins supraconducteurs. Ces procédés engendrent des grains de morphologie lenticulaire dans la section transverse du fil, mais très allongés dans la direction axiale. Les déformations mises en oeuvre orientent tous les grains selon une direction cristallographique particulière ou texture de fibre. Dans le cas des alliages Nb-Ti cristallisant selon une structure cubique centrée, les directions [110] vont se trouver selon l'axe de déformation, alors que dans le cas des matériaux de structure cubique faces centrées cuivre et cupronickel, les directions [100] et [111] se trouvent privilégiées. Ces directions cristallographiques assurent des cisssions importantes dans les plans de glissements aux très fort allongements [Cul 67].

La taille de grains diminue tout au cours de la réduction de section des fils. La déformation engendre des dislocations qui se réarrangent selon des parois ou sous joints de grains de déformation. Ce processus, comprenant des réarrangements locaux et des annihilations par réactions entre dislocations mobiles et accumulées est appelé restauration dynamique [Sev 91].

La structure fibreuse du NbTi est le point de départ des processus d'optimisation des propriétés supraconductrices. De nombreux auteurs [Pfe 68], [Arn 74], [Bak 67], [Nea 71] [Wes 84] ont relié la taille des cellules au degré d'écroutissage. Ce paramètre est ici défini comme le rapport de réduction de section (RRS). La figure II-13 montre que le diamètre de sous bande décroît linéairement avec l'écroutissage vrai en vérifiant la relation empirique:

$$\text{Log}_{10}(\text{RRS}) = 5,58 - 3,61 \cdot 10^{-3} d \text{ (A)}$$

ou $\text{RRS} = S_0/S$

avec S_0 : section initiale et S : section finale

Cette diminution de taille de cellules de déformation a une conséquence très intéressante :

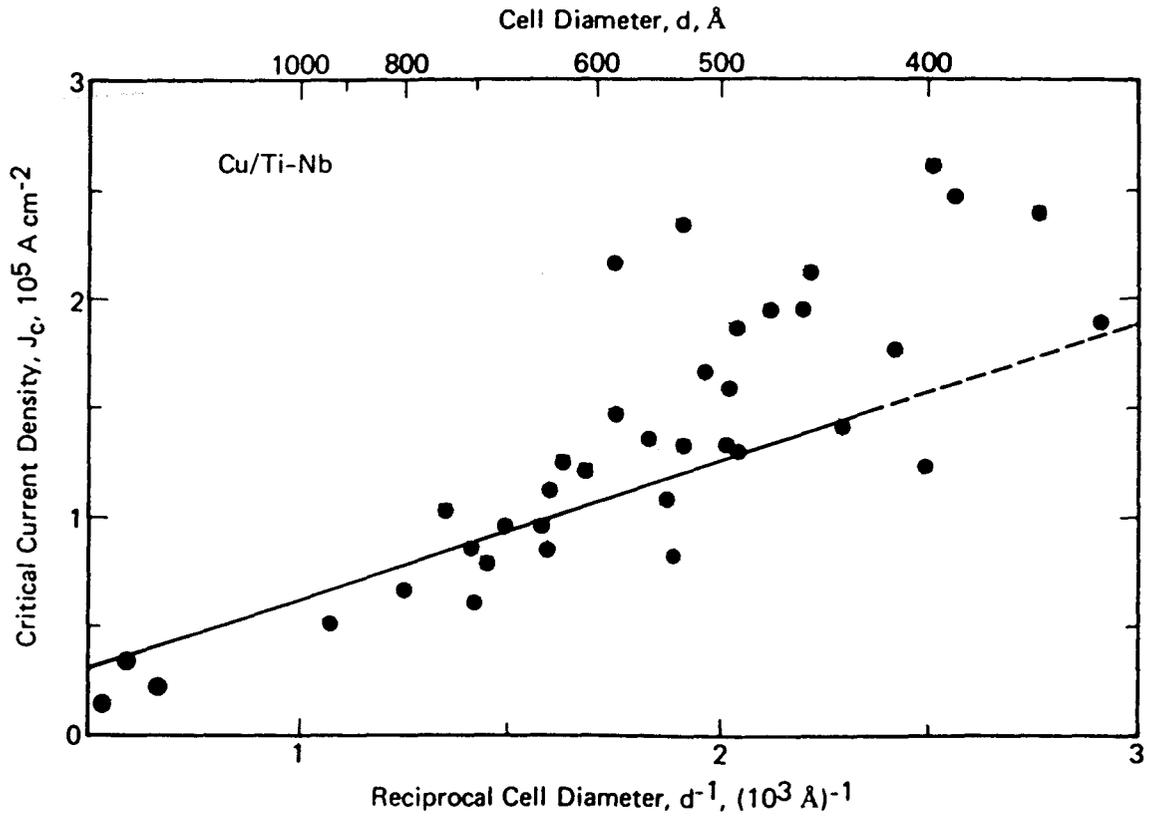


Figure II-14: Evolution des propriétés supraconductrices avec la taille de cellules

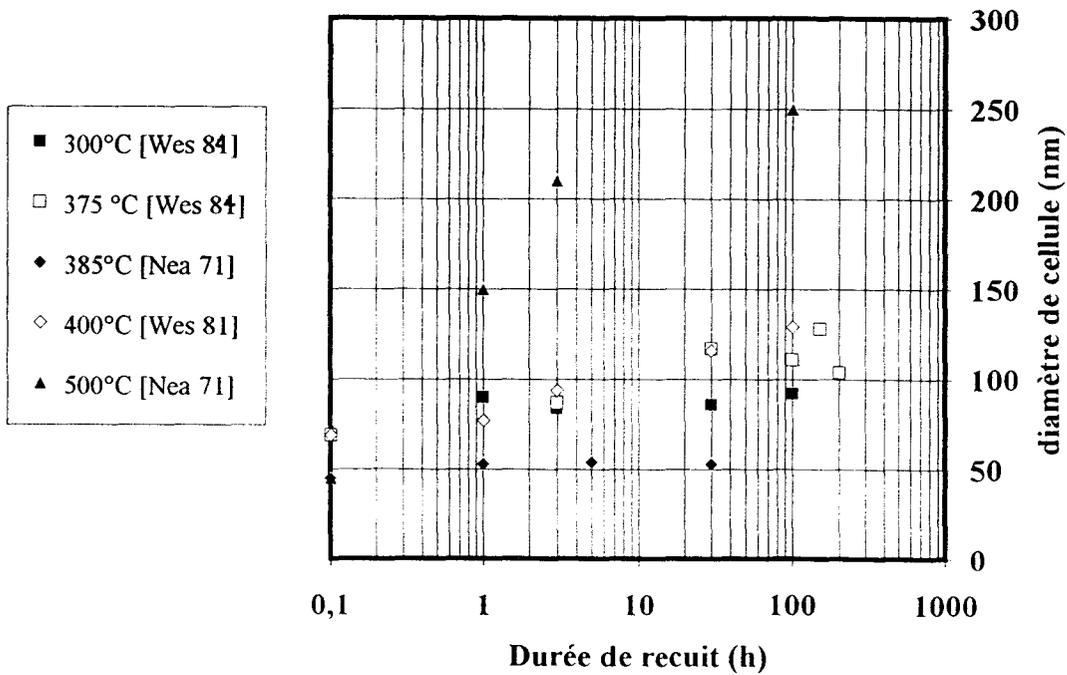


Figure II-15: Evolution de la taille de cellule en fonction des recuits

- plus les cellules sont petites, meilleures sont les propriétés supraconductrices du brin [Col 86]. La figure II-14 illustre cette remarque.

Cependant, la mise en forme crée plus de dislocations que les arrangements ne peuvent en détruire. Un durcissement du matériau susceptible de conduire à la rupture du fil en découle.

4-b) Effets de traitements thermiques

Au cours d'un traitement thermique à basse température ($<1/3$ température de fusion), les dislocations et les défauts ponctuels se réarrangent et les cellules s'affinent. C'est la restauration du matériau. Si la température est plus élevée ($>1/3$ de la température de fusion), il y a plutôt recristallisation. Les cellules se désorientent et se mettent à croître en absorbant toutes les dislocations.

Neal a mesuré l'évolution du diamètre des cellules de déformation du NbTi écrouis à $RRS = (S_0 - S)/S_0 = 99,9\%$ au cours de traitements thermiques isothermes à 375°C ou à 500°C . [Nea 71]

A 375°C , les cellules initialement de 44 nm de diamètre croissent jusqu'à 53 nm au bout d'une heure de maintien puis leur taille reste stable à cette valeur si le recuit est prolongé. Par contre à 500°C , les cellules grossissent rapidement jusqu'à une taille supérieure à 200 nm après quelques heures. Il y a recristallisation. (Voir figure II-15). Ces résultats ont été confirmés par West [Wes 84]. Ces auteurs ont recuit du Nb-Ti écroui de $RRS = (S_0 - S)/S_0 = 99,6\%$ à 300°C , 375°C et 400°C . Tous les résultats sont rapportés sur la figure II-15.

Ces études démontrent l'importance du choix de la température de recuit. Il est clairement mis en évidence que pour des températures inférieures à 400°C les cellules ne grossissent pas de manière exagérée, et donc permettent de conserver des valeurs élevées de J_c . L'intérêt supplémentaire de ces basses températures est la précipitation de la phase α dans les sous-joints. Cette précipitation rend l'épinglage des "vortex" plus efficace par les joints de grains.

4-c) Phase α et propriétés supraconductrices

Malgré l'augmentation de la taille des cellules de déformation, au cours de recuits à des températures comprises entre 350°C et 400°C pendant des durées pouvant dépasser 100h, la densité de courant critique d'un brin supraconducteur augmente.

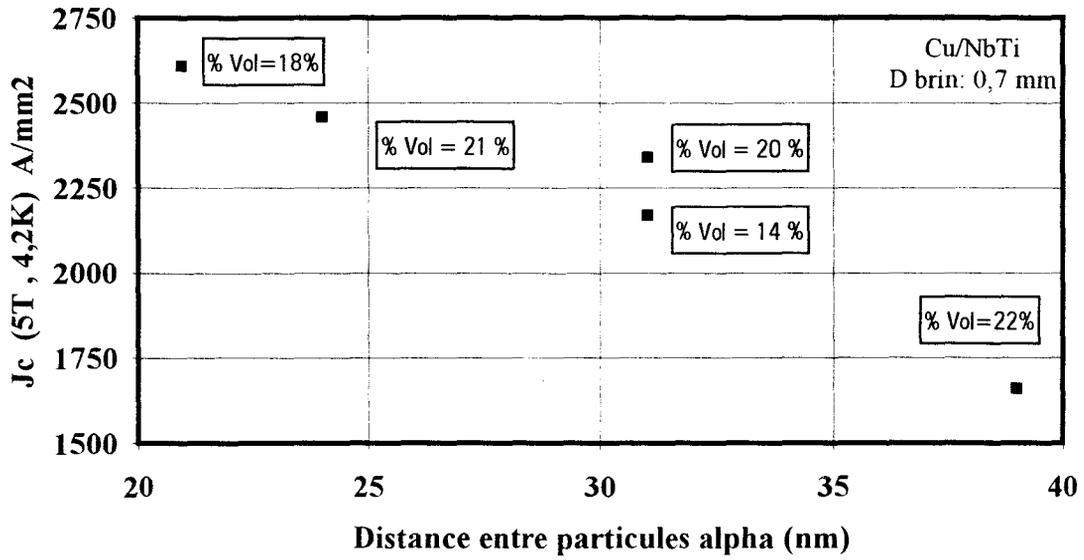


Figure II-16: Influence de la densité de particules de phase α sur la capacité de transport de courant d'un brin supraconducteur [Wes 84]

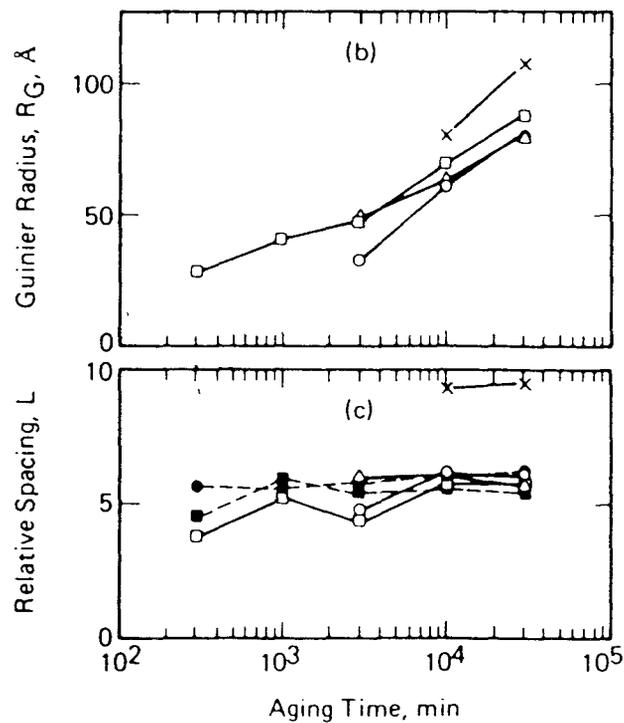


Figure II-17: Taille moyenne et distribution de la phase α [Osa 80]

Cette augmentation est attribuée à la précipitation de phase α . En effet de nombreux auteurs ont mis en évidence l'influence bénéfique de la phase α sur les capacités de transport de courant. Taillard [Tai 88],[Tai 89] Larbalestier [Wes 84] etc... ont démontré que la capacité de transport de courant va augmenter avec la densité de particules de phase α . La figure II-16 rassemble les résultats de différents auteurs. La densité de courant critique augmente avec la fraction volumique de phase α .

A titre d'exemple, Osamura a utilisé la diffraction X aux petits angles et la microscopie électronique en transmission pour caractériser la phase α [Osa 80]. Les résultats sont rapportés dans les figures II-17. Le rayon des particules croît avec la durée du traitement thermique à 380°C. Cependant la distance moyenne entre particules n'évolue pas, suggérant la croissance plutôt que la germination de la phase α . Les travaux de Larbalestier et West [Wes 84] effectués en microscopie électronique en transmission sur des échantillons fortement écrouis au préalable ont mis en évidence la présence de films enrichis en titane de 3 à 6 nm d'épaisseur dans les joints de bandes après recuit de 3h à 300°C. Ils ont aussi clairement démontré qu'à la suite de traitements thermiques prolongés pendant 160h à 300°C, ou pendant 40h à des températures voisines de 375°C, les précipités germent et croissent aux points triples des joints de grains pour atteindre une taille de 50 nm. Tous ces résultats révèlent le rôle primordial des sous-joints comme sites de germination privilégiés de la phase α . Cette constatation suggère un effet bénéfique de l'écrouissage sur la précipitation de cette seconde phase.

De manière à obtenir une précipitation efficace, c'est à dire, dense, allongée et de largeur supérieure à la longueur de cohérence, il est nécessaire d'avoir recours à plusieurs traitements thermiques répartis judicieusement tout au long de la fabrication. Il faut cependant faire attention au durcissement structural occasionné par la précipitation de la phase α [Jep 66].

4-d) Réactions aux interfaces

Lors des traitements thermiques de préchauffage en vue du filage des billettes à des températures comprises entre 500°C et 600°C, le NbTi réagit avec la matrice pour former des composés intermétalliques. Ces réactions étaient prévisible à partir des diagrammes d'équilibre binaires Ti-Cu, Ti-Ni et Ni-Nb qui présentent tous de nombreuses possibilités de précipitations (voir annexe II). L'existence des composés intermétalliques va limiter la taille des filaments fins (>10 μm) au cours de la fabrication [Col 86 Vol 2 p 457].

Les études expérimentales des phénomènes d'interdiffusion et de leurs conséquences aux interfaces filaments-matrice sont relativement rares et pas approfondies. Elles ne considèrent par ailleurs que les composites avec une matrice de cuivre pur.

Hillmann [Hil 79, p60] a mis en évidence l'existence de nodules de composition Ti_2Cu caractérisés par une substitution partielle du titane par le niobium. Larbalestier [Lar 85] s'est penché sur le problème de la croissance des intermétalliques. Son étude a porté sur l'intervalle de température $500^{\circ}C-600^{\circ}C$. Il a distingué 3 couches d'interdiffusion. Deux sont constituées de phases intermétalliques de compositions respectives, Ti_2Cu_7 et $(Ti_xNb_{1-x})Cu$ avec $x=0,5$. La troisième est une zone de diffusion du Cu dans le NbTi avec précipitation de phase riche en Cu dans les joints de grains.

Il a d'autre part mesuré les cinétiques de croissances et déduit des coefficients apparents de diffusion. L'utilisation de ces résultats reste toutefois délicate du fait du manque de précision sur les techniques de mesures utilisées.

Introduits par les fabricants de composites métalliques tels les matériaux supraconducteurs type NbZr [Tay 71], les fabricants de composites multifilamentaires à base NbTi ont aussi pensé à interposer une barrière de diffusion entre les filaments et la matrice. Les premières expériences réalisées avec une barrière de niobium se sont révélées bénéfiques pour l'état des interfaces et le comportement supraconducteur des matériaux à matrice de Cu-30% at Ni destinés aux applications en courants alternatifs [Hoa 84]. Ces réalisations posent toutefois les problèmes de l'optimisation de la nature chimique et de l'épaisseur des barrières. Les relations entre l'état des interfaces et la qualité du matériau supraconducteur qualifié par l'indice de transition résistive "n", qui augmente lorsque la densité des intermétalliques diminue, (V § II-1-a) restent aussi à établir

5) Conclusion

La microstructure interne des filaments de Nb-Ti influe directement sur les propriétés électriques du brin supraconducteur. Cependant, les transformations de phases sont assez mal connues dans les alliages NbTi. Aussi, nous sommes nous intéressés aux conséquences métallurgiques de leur procédé de fabrication.

La littérature se révèle assez pauvre sur les composés intermétalliques. Aussi une attention toute particulière a été portée sur ces problèmes d'interface tout au cours de ce travail. Il s'avère en particulier intéressant de:

-Connaître l'influence d'un changement de matrice sur la nature des composés.

-Approfondir les connaissances sur les cinétiques de formation de ces intermétalliques

-Etudier une ou des solutions afin de se prémunir de la précipitation de ces composés et d'optimiser cette ou ces solutions.

-Vérifier l'influence de ces composés sur les propriétés mécaniques et électriques des brins supraconducteurs

III) Echantillonnage et méthodes expérimentales

1) Echantillonnage

Les échantillons ont été fournis par ALSTHOM-INTERMAGNETICS. Ils sont soit des produits finis, soit des demi-produits.

Les études ont porté sur deux familles principales de brins supraconducteurs :

- la première est caractérisée par une matrice de cuivre pur
- la seconde est constituée avec une matrice de Cu-30% Ni

Dans chacun de ces groupes les brins supraconducteurs se différencient par la l'existence ou non de barrière de diffusion et/ou par les paramètres de traitement thermomécanique.

1-a) Etudes de diffusion

Le tableau III-1 rassemble les échantillons utilisés comme couples de diffusion.

demi produit	A	B*	C*	D*	E*	F*	G*
matrice	Cu	Cu	Cu-30% Ni	Cu-30% Ni	Cu-30% Ni	Cu	Cu-30% Ni
barrière de Nb et épaisseur (mm)	---	0,9	---	1,5	0,5	Variable < 10 ⁻³	2 10 ⁻³
diamètre (mm)	32 / 55	32 / 55	32 / 32	32	32	9,9 / 7,5 et 3	5
étage	0 / 1	0 / 1	0 / 1	0	1	1	1

**Ces échantillons présentent des feuilles de Nb pur enroulées autour des filaments de NbTi*

Tableau III-1: Caractéristiques des demi-produits utilisés comme couples de diffusion

Les échantillons B, D et E présentent des barrières de Nb d'épaisseur importante (100 μm au diamètre proche de 1 cm) permettant de considérer indépendamment les interfaces filament/barrière et barrière/matrice.

Au contraire, les échantillons F et G ont été étudiés à de plus petits diamètres. En conséquences, ces échantillons sont caractérisés par des feuilles de Nb plus fines. Cette faible épaisseur nécessite de considérer simultanément la diffusion de l'ensemble des éléments présents dans les composites.

1-b) Essais mécaniques

Les échantillons utilisés pour effectuer des tests mécaniques sont prélevés dans deux types de conducteurs. Ils sont construits avec une matrice de cuivre. Le tableau III-2 présente les caractéristiques des deux types de brins.

type de brin	brin type I*		Brin Type II
nombre de filaments	66	66	4092
barrière de Nb (% surface) ¹	oui 2%	non ---	oui 4%
diamètre	2,3 mm et 0,935 mm	2,3mm et 0,935 mm	0,615 mm
diamètre de filament	50 μm	50 μm	6 μm
rapport Cu / NbTi β	4,5	4,5	1,8

**Les échantillons de 2,3 mm de diamètre ont été testés par pliage et les échantillons de 0,935 mm de diamètre ont été tractionnés.*

Tableau III-2: Echantillons d'essais mécaniques

Ces échantillons ont été déformés à l'état brut de fabrication ou après traitements thermiques ultérieurs (§ Chap VI).

1-c) Etudes des paramètres de fabrication

- Conditions de mise en forme:

Le tableau III-3 rassemble les conditions de fabrication de brins supraconducteurs à usage alternatif et donc constitués de matrice de Cu 30at% Ni.

¹ Ce pourcentage est la fraction surfacique de niobium rapportée à la surface couverte par le niobium-titane et le niobium dans une section droite de filament.

Les conditions de filage standard sont

température de préchauffage des billettes : entre 500°C et 700°C

vitesse de filage: 1m/s

produits	AC87/2B	AC87/3A	AC87/3B	B4	AC87/1 R1	AC87/ 1 R3	AC87/4A	AC87/4B
nombre de filaments	299880	242892	965340	254100	478200	478200	299880	299880
diamètre du brin (mm)	1 ou 0,15	0,15	1 , 0,3 ou 0,15	de 16,04 à 0,12	0,3	1	1 ou 0,15	1 ou 0,15
épaisseur barrière de Nb*	1 µm	1 µm	0,5 µm	0,72 µm	0,77 µm	0,77 µm	0,5 µm	0,5 µm

* épaisseur en sortie de filage étage 2

Tableau III-3: Particularités de mise en forme des brins à matrice cupronickel pour usages alternatifs

- Suivi des traitements thermiques de précipitation de la phase α

Un échantillonnage a été prélevé au cours des différents chemins de fabrication avant et après chaque traitement thermique d'optimisation. Il est issu d'une même billette d'étage 1, fabriquée selon le procédé "Single Stacking", et comprenant 3900 filaments.

Ces différentes voies de fabrication sont représentées figure III-1.

Un prélèvement d'échantillon comparable au précédent et issu du chemin de fabrication 2 (Voir schéma III-1) a été effectué sur deux familles identiques, fabriquées selon le procédé "Single Stacking" et contenant 4082 filaments . Leur seule différence réside dans la provenance des lopins de NbTi utilisés.

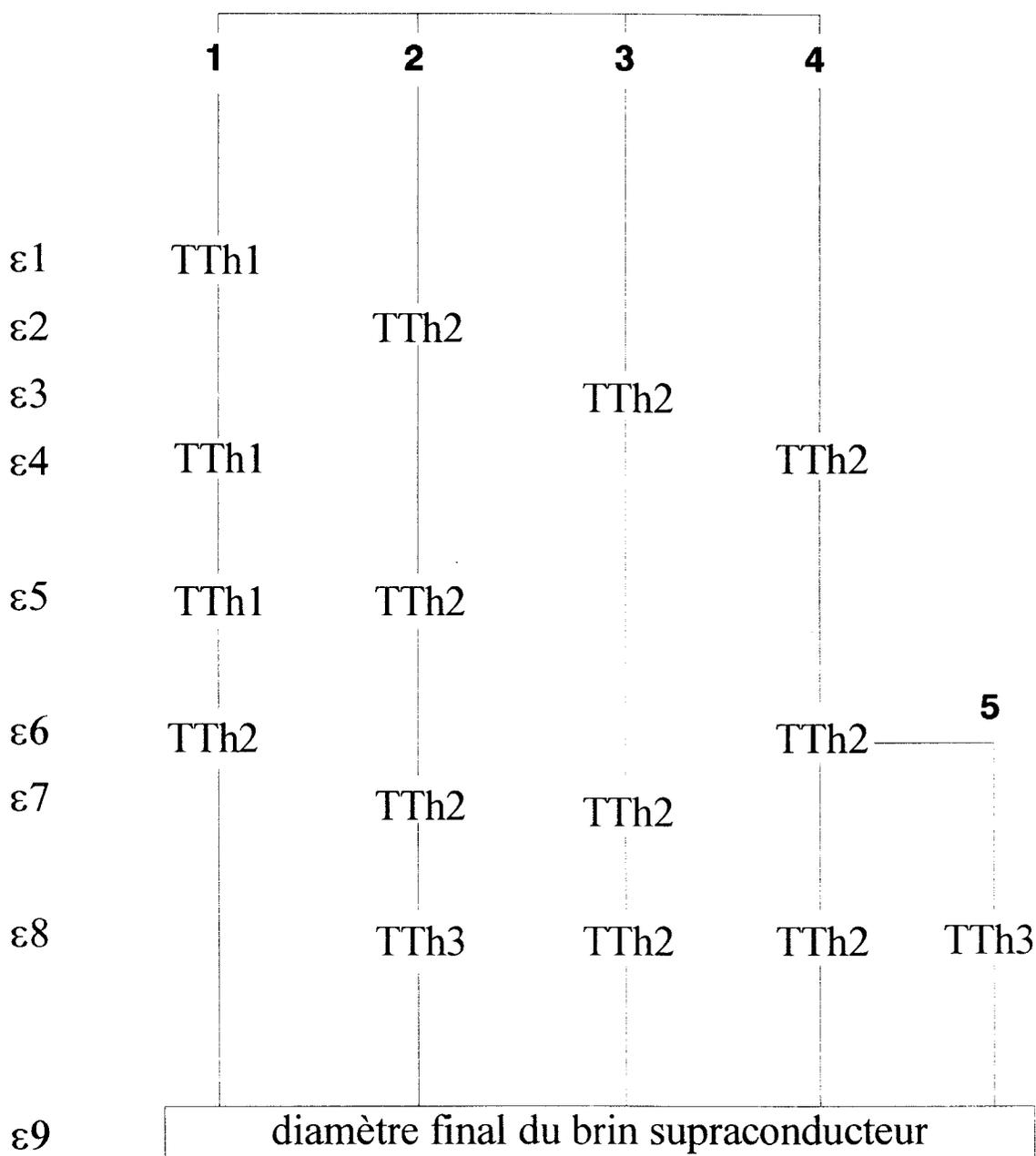


figure III-1: Procédé d'optimisation des propriétés supraconductrices d'un brin supraconducteur à 3900 filaments

Les traitements thermiques TTh1, TTh2 et TTh3 ont été effectués à la même température. Seule la durée des recuits a varié dans les proportions suivantes:

durée de TTh1 = 0,375 x durée TTh2 et durée TTh3 = 2 x durée de TTh2

D'autre part ϵ_n représente la déformation vraie du brin référencé au diamètre de la dernière étape de filage.

2) Méthodes expérimentales

2-a) Microscopie électronique à balayage

2-a-1) Appareillage

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage Philips 525 équipé d'un dispositif EDAX de microanalyse par dispersion d'énergie a permis d'observer les divers échantillons à fines échelles et d'enregistrer des profils de concentrations. Pour déterminer la composition chimique avec plus de précision et enregistrer des profils de concentrations sur de plus grandes distances, une microsonde de Castaing de type Camebax a par ailleurs été employée.

Sauf cas particuliers précisés au paragraphe suivant, les raies caractéristiques pour les analyses quantitatives sont les raies $K_{\alpha}Ti$, $K_{\alpha}Cu$ et $K_{\alpha}Ni$ et les raies LNb et LTa . Les corrections de numéro atomique, absorption et fluorescence ont été appliquées à la valeur des intensités de ces raies, ces raies ayant été déconvoluées au préalable du fait de la superposition des raies $K_{\alpha}Cu$ et $K_{\beta}Ni$. Les constantes d'étalonnage de la microanalyse par dispersion d'énergie sont issues d'une base de données fournie par le constructeur de l'appareil. Toutefois ces valeurs ont été vérifiées par analyses d'alliages étalons Nb 62 at%Ti et Cu 30 at%Ni. L'étalonnage de la microsonde de Castaing est réalisé systématiquement sur des étalons d'éléments purs.

2-a-2) Enregistrement des profils de diffusion

Les profils de diffusion aux interfaces Cu/Nb et Nb/NbTi ont été enregistrés sous une tension d'accélération des électrons de 10 kV. Cette condition expérimentale réduit la poire d'émission des RX à une taille inférieure à 0,5 μ m environ pour le cuivre de numéro atomique 29. A titre de comparaison, le numéro atomique du niobium est 41 et le numéro atomique moyen du NbTi 62% at est approximativement identique à celui du cuivre. La taille de la poire d'émission décroît avec une augmentation du numéro atomique de la zone analysée. Aussi, dans les alliages considérés dans notre étude, il est possible d'affirmer que la zone analysée par la microanalyse EDX, sous une tension accélératrice de 10 KV, est inférieure ou égale à 0,5 μ m.

Les raies choisies pour l'analyse sont alors les raies LCu , LNb et KTi du fait de la faible excitation des transitions K du cuivre ($E_{K_{\alpha}} Cu = 8,04$ keV et $E_{K_{\beta}} Cu = 8,9$ keV).

Dans le cas des brins à matrice de cupronickel, la nécessité de différencier les raies caractéristiques du Cu et du Ni, oblige d'utiliser les raies K de ces deux éléments. La

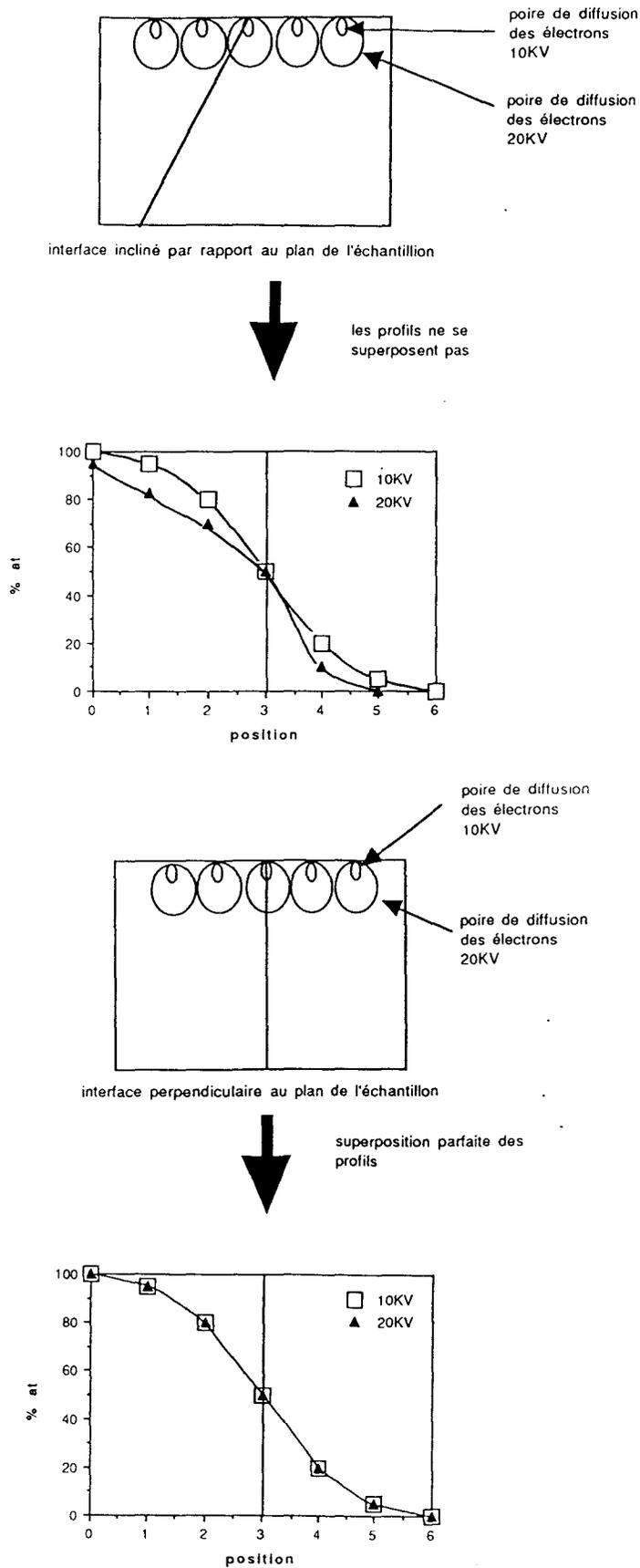


Figure III-2: Procédure de vérification de la perpendicularité des interfaces

tension d'accélération des électrons de 10 kV étant insuffisante pour exciter ces deux émissions, nous avons choisi une tension d'au moins 15 kV.

La perpendicularité des interfaces par rapport à la surface libre des échantillons a systématiquement été contrôlée par une augmentation de la tension d'analyse de 10 ou 15 kV à 20kV. Les analyses à 10 ou à 15kV sont rejetées en cas de différences avec le profil mesuré sous tension plus élevée. Cette procédure est schématisée à la figure III-2.

2-b) Microscopie électronique en transmission

Les observations ont été effectuées au moyen d'un appareil Jeol 200CX et/ou d'un appareil Philips CM30 opérant respectivement sous une tension de 200kV ou de 300kV et équipés de dispositifs de microanalyse X par dispersion d'énergie (E.D.X.). Le détecteur EDX installé sur le microscope Philips CM30 présente l'avantage d'être dépourvu de fenêtre et donc d'être sensible aux éléments légers jusqu'au bore.

Les échantillons sont des lames minces dont le mode de préparation diffère suivant le diamètre de brin et le sens d'observation souhaité.

2-b-1) Méthodes de préparation des lames minces

- Échantillons prélevés dans le sens long des filaments

- Cas des brins de diamètres supérieurs à deux millimètres

L'obtention des échantillons transparents aux électrons se fait en quatre étapes.

- découpe d'une "tranche" d'épaisseur 0,5 à 1 mm dans le matériau. Le sciage se fait à la scie diamantée sous lubrification et à faible vitesse pour éviter l'érouissage et l'échauffement de l'échantillon.

- amincissement par polissage mécanique au papier 1200 jusqu'à une épaisseur proche de 100 μm . La granulométrie du papier permet de limiter les phénomènes d'érouissage.

- estampage de disques (ou de rubans) de 3 mm de diamètre dans la lame obtenue.

- amincissement du disque (ou du ruban) par polissage électrolytique jusqu'à perçage en son centre. La méthode consiste à placer l'échantillon en position anodique entre deux jets cathodiques d'électrolyte de composition volumique 95% CH_3OH et 5% H_2SO_4 . La lame est polie sous une tension de 16 V et à une température de -70°C .

- Cas des brins en fin de fabrication à filaments très fins (< 200 nm)

Dans certains cas, les filaments de NbTi présentent une épaisseur si faible (<200nm) qu'ils peuvent être observés directement après extraction. Une attaque à l'acide nitrique concentré permet de dissoudre la matrice à base de cuivre. Les filaments ainsi dénudés sont positionnés sur une grille en aluminium de façon à pouvoir être observés et analysés.

- Cas des échantillons de diamètre intermédiaire

Certains échantillons présentent à la fois un diamètre de brin inférieur à 2 mm et un diamètre de filament supérieur à 200 nm. Un dépôt électrolytique de cuivre est alors réalisé à la surface du brin pour obtenir un diamètre hors tout supérieurs à 2 mm. Le dépôt est obtenu à température ambiante à partir d'une solution contenant 200 g de CuSO₄ et 100 ml de H₂SO₄ par litre d'eau déminéralisée. La densité de courant de 20 mA/mm², sous agitation modérée conduit à un revêtement compact. Les échantillons revêtus présentent un diamètre suffisant pour l'emploi de la méthode de préparation de lames minces à partir de brins de diamètres supérieurs à deux millimètres.

Echantillons prélevés dans le sens travers des brins.

Après sciage, les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à une épaisseur inférieure à 50 µm. Des disques de 3 mm de diamètre sont alors estampés dans la lame. Des cuvettes sont ensuite meulées sur les faces de ces pastilles de manière à obtenir une épaisseur d'environ 10 µm en leurs centres. Ce meulage est réalisé au moyen d'appareil de meulage concave en utilisant de la pâte diamantée de granulométrie décroissante jusqu'à 0,5 µm. L'amincissement final est effectué par abrasion ionique à deux canons, sous une tension d'accélération des ions argon de 6 kV, avec un courant total de 2 x 5 mA, sous un angle d'incidence de 11 à 12°. Cette dernière étape est arrêtée à l'apparition d'un trou au centre de la lame.

2-b-2) Microanalyse par dispersion d'énergie (EDX)

Les analyses ont été effectuées avec une taille de sonde comprise entre 5 nm et 40 nm. L'application du système à la détermination de la composition chimique a nécessité la mise au point d'une technique d'analyse spécifique liée aux risques d'absorption des rayons X dans le cas des échantillons à filaments très fins ($d < 300\text{nm}$) ayant fait l'objet

d'une publication [Bru 90]. Cette absorption résulte de l'interposition d'un obstacle (portion de filament ou grille) entre la zone d'analyse et le détecteur. Le phénomène se manifeste par des intensités anormalement faibles des raies de basse énergie (L_{Nb} par exemple).

L'analyse semi-quantitative de la composition chimique est réalisée au moyen de relations du type:

$$C_a/C_b = k_{a/b} (I_a/I_b)$$

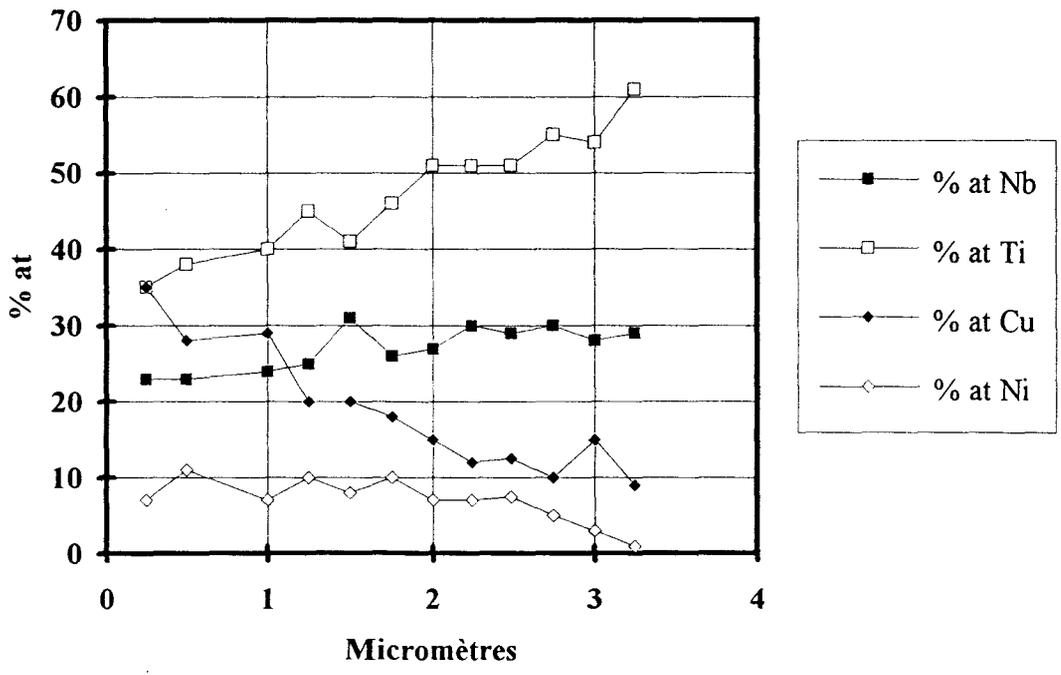
- avec
- C_a et C_b concentrations atomiques respectives des éléments a et b,
 - I_a et I_b intensités nettes (pic- bruit de fond) correspondant respectivement à une radiation X de l'élément a et à un rayonnement de l'élément b,
- et
- $k_{a/b}$ constante d'étalonnage de Cliff et Lorimer pour les radiations X correspondant aux éléments a et b. Sa valeur dépend de la tension d'accélération des électrons et des caractéristiques géométriques de l'appareil utilisé.

Les raies retenues sont les pics $K\alpha$ du niobium, du titane, du cuivre et du nickel. Les alliages sélectionnés pour la mesure des constantes d'étalonnage de Cliff et Lorimer propres au microscope fonctionnant sous 200 kV, sont le Nb 62% at Ti et le Cu 30% at Ni. La difficulté d'obtention d'alliages Cu-Nb ou Ni-Nb n'a pas permis de mesures directes. Aussi la constante d'étalonnage $k_{Ni/Nb}$ utilisée a été fournie par la littérature [Wil 84] et $k_{Cu/Nb}$ a au contraire été calculée à partir des mesures de $k_{Cu/Ni}$ et de la valeur trouvée pour $k_{Ni/Nb}$ ($k_{Cu/Nb} = k_{Cu/Ni}/k_{Nb/Ni}$). Le tableau III-4 rassemble les valeurs des constantes de Cliff et Lorimer utilisées pour déterminer les concentrations atomiques.

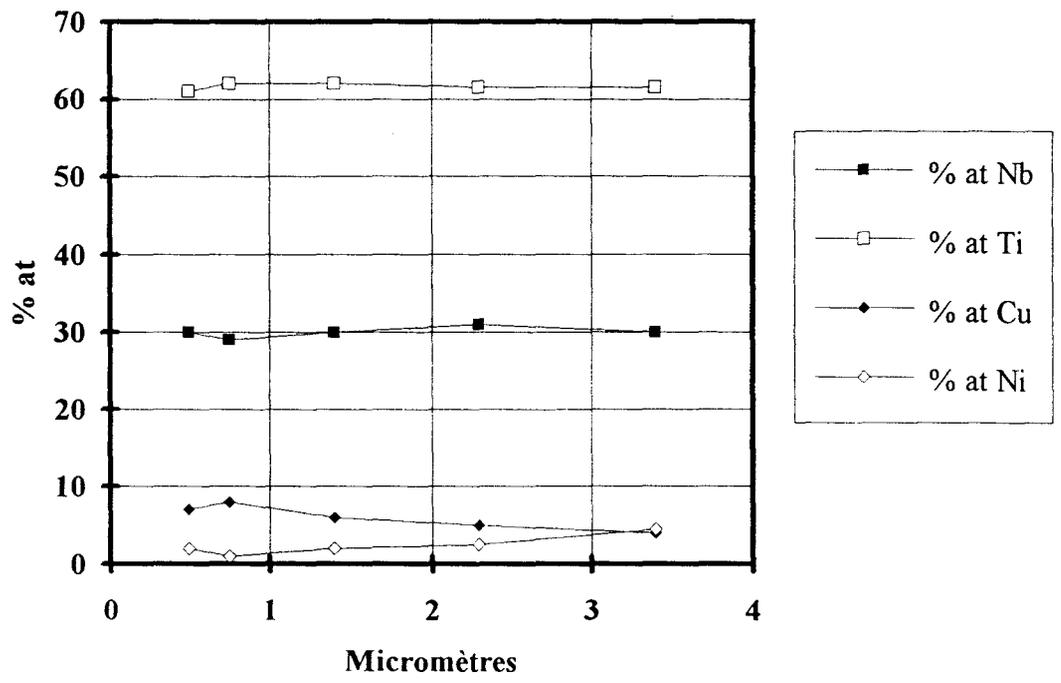
constantes de Cliff et Lorimer	valeurs (200 kV+ appareillage)
$k_{Ti/Nb}$ ($K\alpha Ti, K\alpha Nb$)	1,31 ± 0,03 (mesurée)
$k_{Ni/Cu}$ ($K\alpha Ni, K\alpha Nb$)	0,994 ± 0,04 (mesurée)
$k_{Ni/Nb}$ ($K\alpha Ni, K\alpha Nb$)	1,80 *(bibliographique)
$k_{Cu/Nb}$ ($K\alpha Cu, K\alpha Nb$)	1,81 (calculée)

* [Wil 84]

Tableau III-4: Valeurs des constantes de Cliff et Lorimer employées



a)



b)

Figure III-3: Composition chimique d'un filament de NbTi à la suite de la préparation des lames minces par procédé électrolytique:

a) avant attaque à l'acide nitrique

b) après attaque à l'acide nitrique

En cas d'analyses de zones épaisses (> 500 nm), les pourcentages atomiques ont été corrigés des phénomènes d'absorption entachant les mesures.

Suite au polissage électrolytique, les pointés de microanalyse X effectués au centre des filaments mettent en évidence la présence de quantités significatives de matrice (voir figures III-3). Il convient par ailleurs de remarquer que ces enrichissements augmentent avec la réduction de l'épaisseur des lames. Les résultats obtenus sur ces mêmes filaments après une attaque de 5 s à l'acide nitrique dilué à 50% montrent une diminution très nette de la concentration des éléments de la matrice (voir figures III-3) qui devient indépendante de l'épaisseur des zones analysées. Ces constatations sont caractéristiques d'un dépôt de matrice sur l'alliage NbTi. L'existence de cette couche témoigne d'un comportement cathodique du NbTi par rapport à la matrice. En conséquence, les lames destinées aux analyses chimiques ont été systématiquement plongées au préalable dans de l'acide nitrique pendant quelques secondes.

2-c) Diffractométrie X

La cristallographie des phases constitutives des échantillons a été identifiée par diffractométrie X en utilisant les radiations $K\alpha$ du cobalt. Les échantillons sont, soit des coupes des brins de forts diamètres, soit, dans le cas des brins de diamètres inférieurs à 5 mm, des juxtapositions de brins enrobés dans une résine de façon à obtenir une plage irradiée de surface significative (environ 1 cm^2). Les échantillons sont étudiés en sens long et en sens travers du fait de leur texture prononcée. Les fractions volumiques des diverses phases sont déduites de l'intensité des pics de diffraction obtenus à faible vitesse de rotation du goniomètre. La méthode de dosage est développée dans l'annexe III.

2-d) Autres méthodes expérimentales

2-d-1) Polissage mécanique

Pour garantir une bonne planéité des échantillons après polissage, il est nécessaire d'employer des drap "durs". Dans le cas contraire la matrice plus ductile que les filaments est polie plus rapidement et le NbTi se retrouve en relief par rapport à la matrice.

Dans le cas d'un polissage trop énergique, il n'est pas rare d'observer un phénomène de "tartinage", de la matrice sur les filaments. Il devient alors nécessaire de procéder à une légère attaque chimique à l'acide nitrique pur pour dissoudre les dépôts. Cette étape est primordiale pour l'obtention de profils de diffusion aux interfaces.

Toutefois, l'attaque chimique doit rester limitée à moins de 5 s afin d'éviter une dissolution trop importante de la matrice avec la conséquence de la formation de marches aux interfaces matrice/filaments.

2-d-2) Traitements thermiques

Les traitements thermiques sont systématiquement réalisés en ampoules de silice scellées sous un vide primaire. Cette procédure permet de minimiser l'oxydation des alliages NbTi. A la fin du traitement, les ampoules sont trempés puis cassées immédiatement dans l'eau.

2-d-3) Attaques chimiques pour observations métallographiques

Le tableau III-5 regroupe les conditions des attaques chimiques à employées suivant la composition chimique du matériau.

éléments ou alliages	solution*	temps	utilisation:
NbTi	20% HF+20% H ₂ SO ₄ +H ₂ O	1 à 2 minutes	microstructure, phase α
Nb	33%HF+33%H ₂ SO ₄ +33HCL	5 à 10 secondes	microstructure
CuNi	HNO ₃ dilué	5 à 10 secondes	microstructure
Cu	HNO ₃ dilué	5 à 10 secondes	microstructure
intermétalliques et Cu	4,5% FeCl ₃ +1,25% CrO ₃ + 10% CH ₂ CO ₂ H +H ₂ O	10 à 60 secondes	microstructure du Cu et des couches

* compositions volumiques

Tableau III-5: Conditions des attaques métallographiques

2-d-4) Essais de traction

Les éprouvettes de traction sont des brins au stades finals de la fabrication. Les ruptures prématurées dans les mors sont évités en enroulant les fils sur des poulies de 6 cm de diamètre. Ces poulies sont revêtues de caoutchouc pour augmenter le coefficient de frottement. Une longueur libre de 20 cm est laissée entre les deux fixations. Les essais sont effectués à température ambiante à une vitesse de déplacement de traverse de 20 mm/mn, soit à une vitesse de traction conventionnelle de $1,88 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2-d-5) Essais de pliage

De manière à répondre aux contraintes des machines de câblage, les brins supraconducteurs doivent pouvoir subir un pliage d'amplitude 180° sans présenter de fissuration à la surface du coude. Cet essai issu d'une procédure de contrôle de fabrication, a été réalisé en enroulant le fil tendu autour d'un axe de 1 mm de diamètre. Le coude est ensuite écrasé à la pince pour amener les deux génératrices du brin en contact.

IV) Les composés intermétalliques

1) Mise en évidence du rôle néfaste des composés intermétalliques

Les composés intermétalliques se présentent sous la forme de nodules quasi-sphériques répartis tout le long du filament de NbTi. Les figure IV-1 sont représentatives de l'aspect des filaments de faibles diamètres ($<0,7\mu\text{m}$), extraits des brins. Ces filaments présentent des écrasements, et portent des particules susceptibles d'être deux à trois fois plus large que les filaments (voir fig IV-1-b). Les écrasements des filaments sont dus à l'effet d'impact des composés intermétalliques situés sur des filaments adjacents au cours du passage dans les filières. Dans certains cas ces composés intermétalliques peuvent être à l'origine de casse de filaments, ou de brins, en cours de fabrication. Il est important d'empêcher la formation de ces composés intermétalliques.

2) Identification des composés intermétalliques dans les produits manufacturés

La nature des composés intermétalliques dépend de la composition chimique de la matrice. Les composés intermétalliques ont été identifiés par microanalyse par dispersion d'énergie et par diffraction des électrons.

2-a) Matrice de cuivre pur

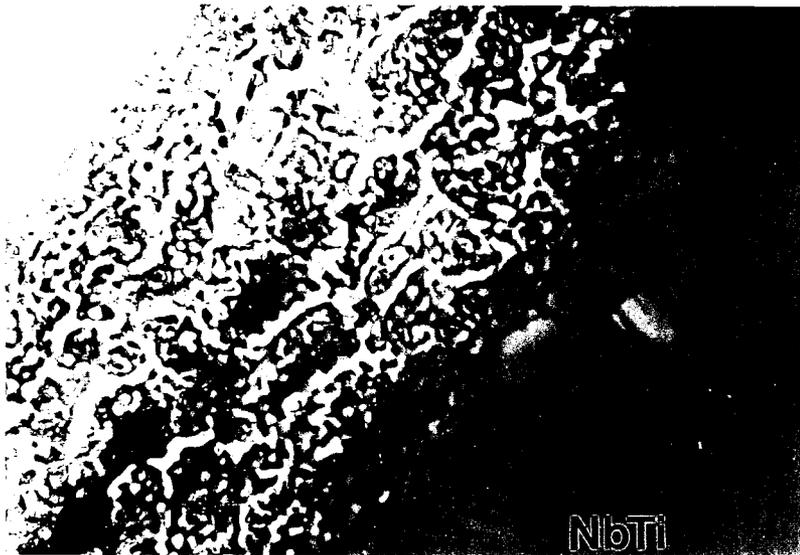
La microanalyse identifie les nodules seuls à des composés intermétalliques de type Cu_3Ti ou Cu_4Ti . Ce résultat est confirmé par les informations cristallographiques obtenues par diffraction des électrons indiquant que ces nodules cristallisent selon une structure orthorhombique de paramètres de mailles: $a=0,453\text{ nm}$, $b=0,4342\text{ nm}$ et $c=1,293\text{ nm}$. La figure IV-2 b est un champ sombre centré sur la tache $(2,-1,0)$ de Cu_3Ti . Il montre la morphologie des intermétalliques obtenus après traitement thermique de 2 h à 550°C . Le spectre de microanalyse EDX (Voir fig.IV-3) est représentatif de la composition Cu_3Ti - Cu_4Ti . La présente caractérisation vérifie la composition chimique des composés intermétalliques annoncée par Larbalestier [Lar 85] et Garber [Gar 85]. Par contre le composé de type Cu_2Ti souvent annoncé dans la littérature [Hil 79] n'a jamais été rencontré



Figure IV-1 a): Aspect typique des filaments fins après extraction



Figure IV-1 b). Effet d'impact des gros composés intermétalliques



a)



b)

Figure IV-2: a) Aspect des intermétalliques aux interfaces Cu/NbTi après traitement thermique de 2h à 550°C

b) Champ sombre centré sur une tache (2,-1,0) de Cu_3Ti

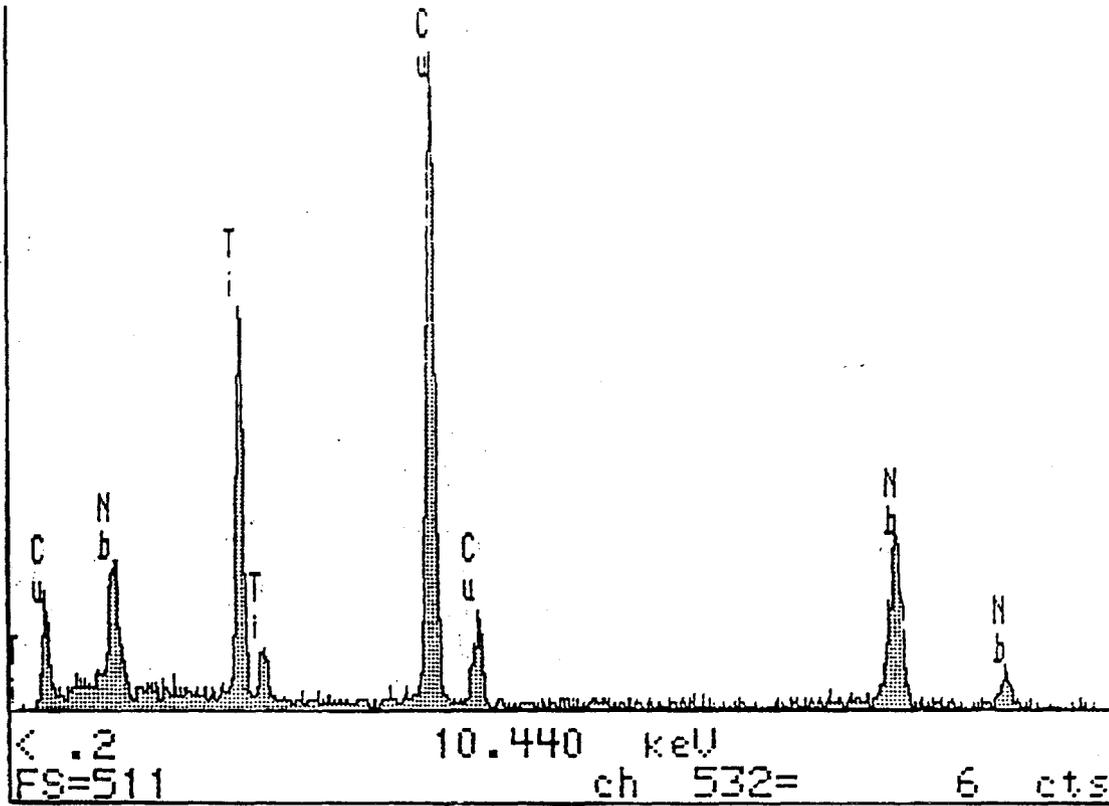


Figure IV-3: Spectre de microanalyse EDX d'un composé intermétallique à l'interface Cu/NbTi

RATE= 2001CPS TIME= 100LSEC
 FS= 1800/ 2049 PRST= 100LSEC
 A =interface CuNi/NbTi N:1

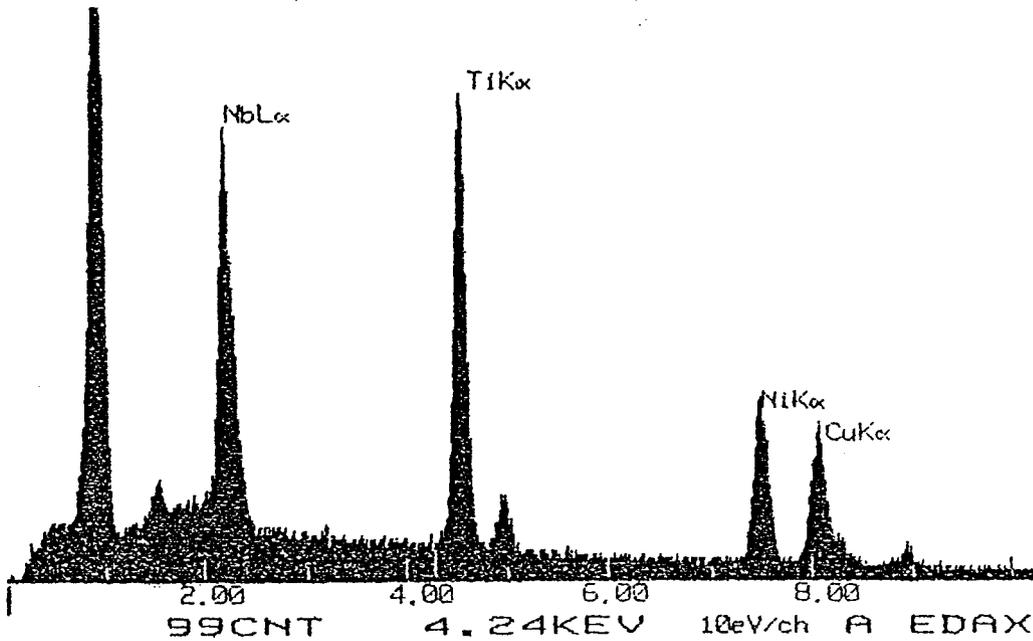


Figure IV-4: Spectre de microanalyse EDX d'un composé intermétallique à l'interface CuNi/NbTi

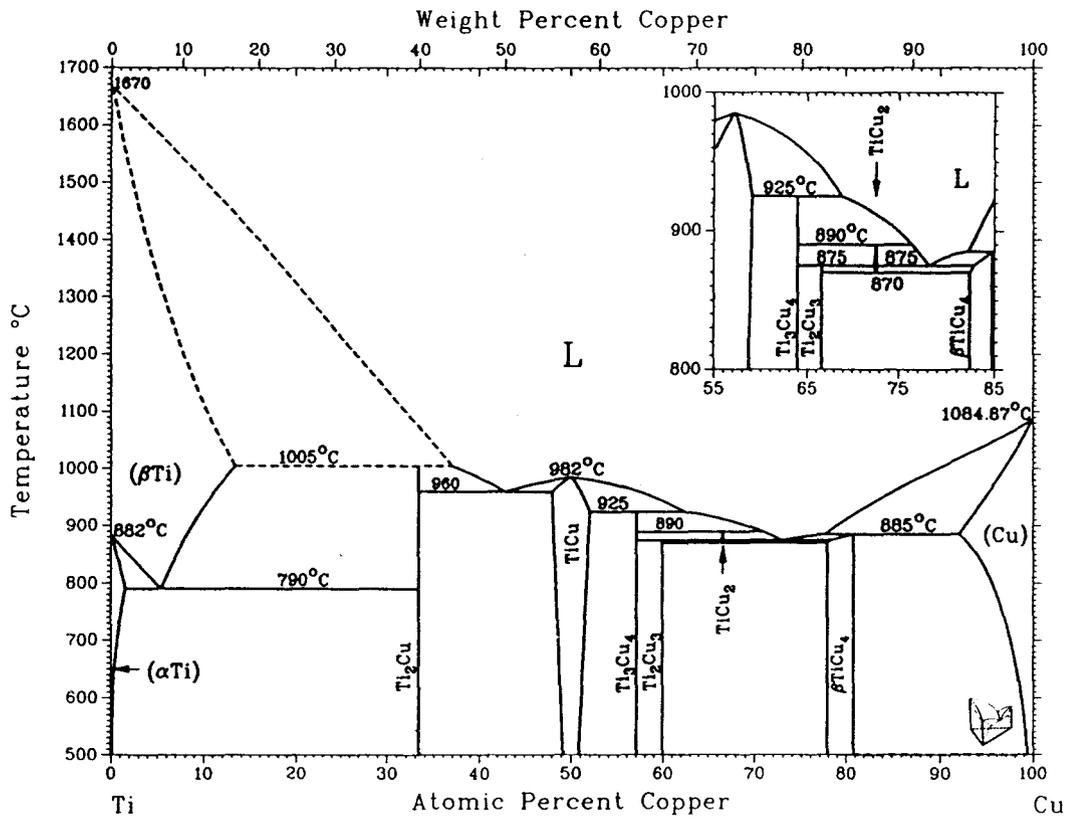


Figure IV-5: Diagramme d'équilibre Ti-Cu

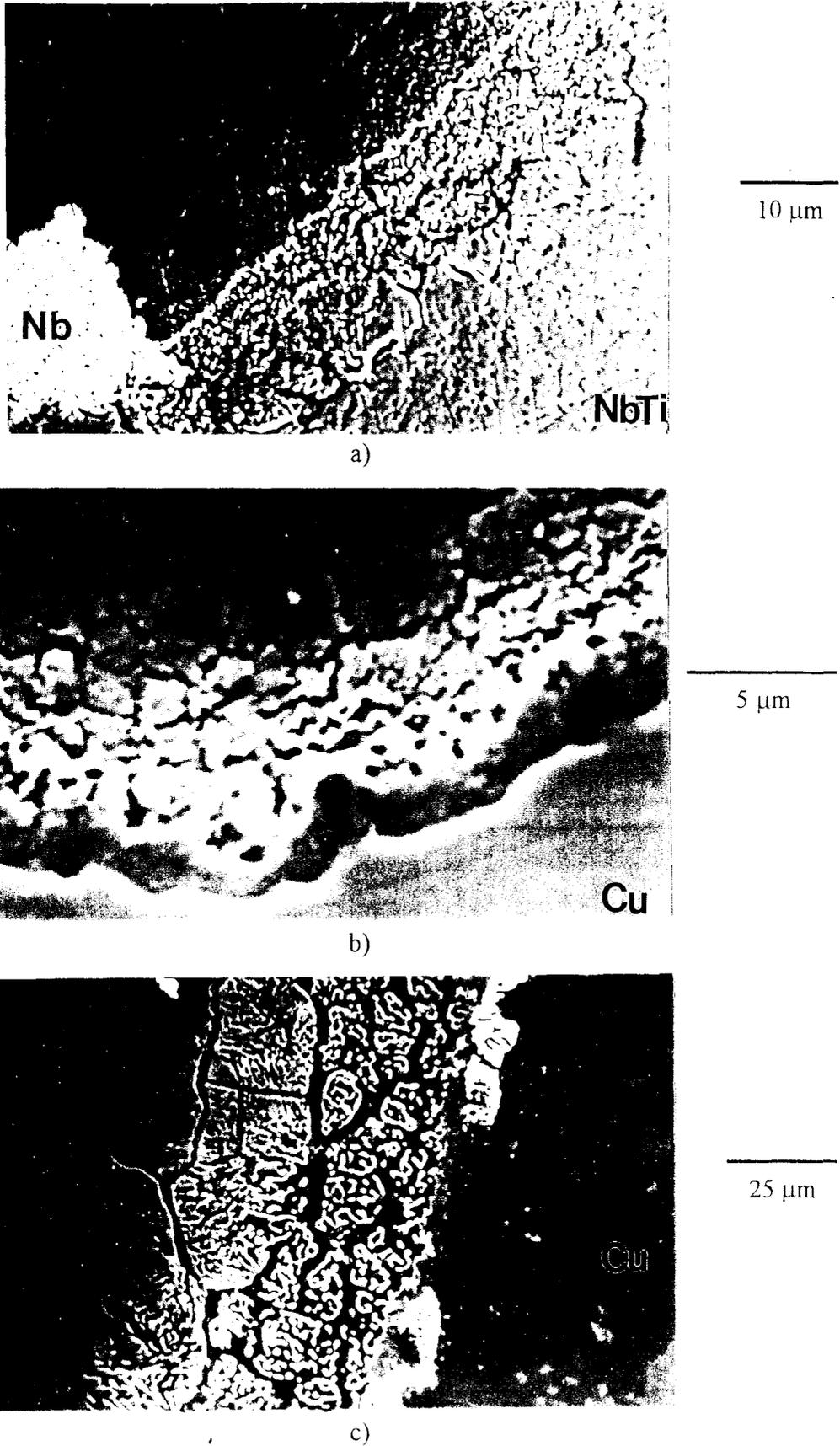


Figure IV-6: Microstructures des intermétalliques obtenus à l'interface Cu/NbTi après traitements thermiques à : a) 43j 550°C, b) 24h 600°C, c) 48h 825°C

2-b) Matrice de Cu 30% Ni

La présence de nickel dans la matrice change la composition chimique des composés intermétalliques. Le tableau IV-1 précise la composition des nodules obtenue par microanalyse par dispersion d'énergie.

% at Nb	% at Ti	% at Ni	% at Cu
8	24	29	39

Tableau IV-1: Composition chimique moyenne des nodules intermétalliques à l'interface CuNi/NbTi.

Le spectre EDX de la figure IV-4 est représentatif des analyses du tableau IV-1. La diffraction des RX met en évidence une structure cristallographique de type Ni₃Ti ou Ni₃Nb (V. annexe I).

3) Croissance isotherme des composés intermétalliques

Les composés intermétalliques se forment aux interfaces matrice/filaments pendant les traitements thermomécaniques effectués au cours de la fabrication des brins supraconducteurs (§ Chap II). Il paraît donc intéressant de caractériser les cinétiques isothermes de formation de ces intermétalliques. Dans ce but, trois températures de traitement thermique ont été retenues: 550°C et 600°C, températures de préchauffage de billette avant filage, et une température plus élevée 825°C à seule fin d'accélérer les phénomènes de diffusion.

Les traitements thermiques ont été effectués selon la procédure habituelle (§ Chap III).

3-a) Aspect des couches intermétalliques obtenues à l'interface Cu/NbTi

L'affinité du cuivre pour le titane conduit à des réactions chimiques. Le diagramme d'équilibre Ti/Cu (fig IV-5) indique que les composés intermétalliques Ti₂Cu, TiCu, Ti₂Cu₃, TiCu₃ peuvent exister aux températures inférieures à 880°C.

Les micrographies de la figure IV-6 sont représentatives de la microstructure des intermétalliques obtenus à la suite des traitements thermiques isothermes, respectivement à 550°C, 600°C et 825°C. Il est important de constater que les intermétalliques issus de la fabrication se présentent sous forme de nodules, alors que les traitements isothermes conduisent à la formation de couches continues. De nombreux profils de diffusion ont été

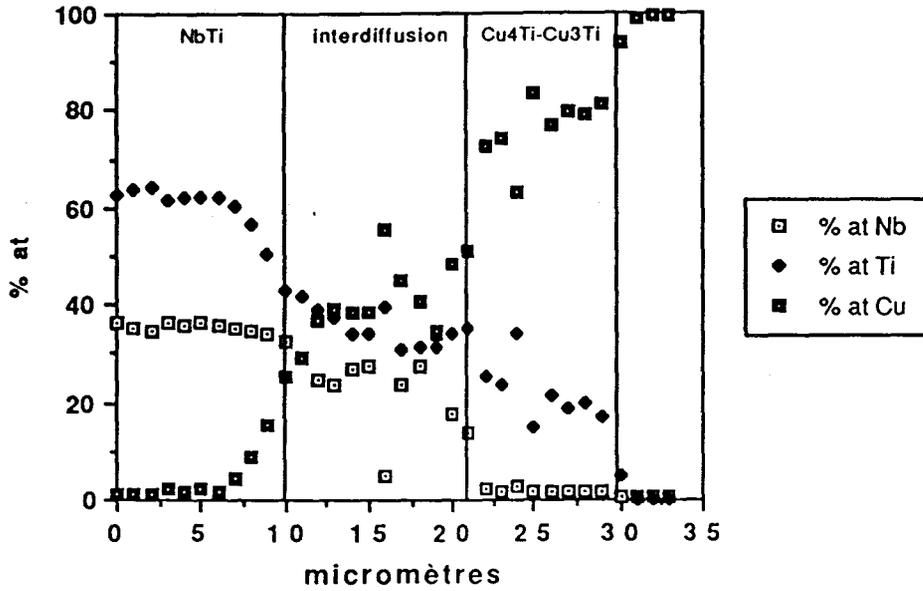


Figure IV-7: Profil de diffusion enregistré à travers les couches intermétalliques à l'interface Cu/NbTi après maintien de 19j à 600°C

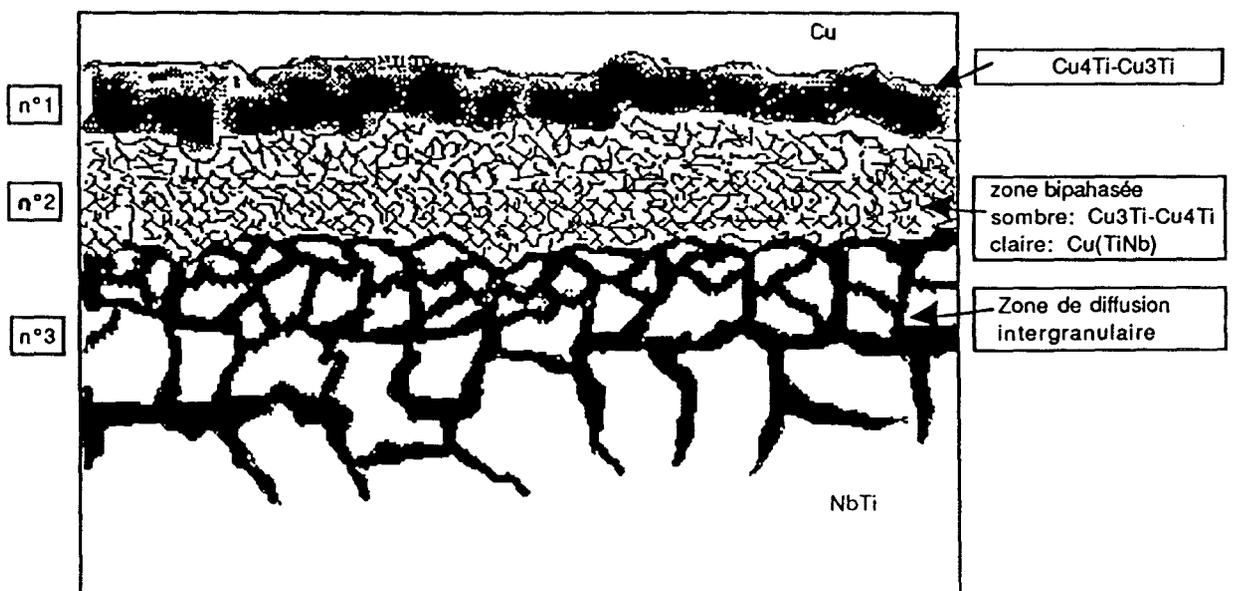


Figure IV-8: Schéma des couches intermétalliques à l'interface Cu/NbTi

enregistrés à travers ces couches intermétalliques, et la figure IV-7 est représentative de ces profils.

Les couches se décomposent en trois sous-couches, schématisées figure IV-8. Cet aspect se retrouve quelle que soit la température du traitement thermique appliqué.

En allant depuis la matrice vers l'intérieur du filament, on remarque successivement :

- 1- une couche extérieure monophasée (couche 1)
- 2- une couche intermédiaire présentant une précipitation très fine (couche 2)
- 3- une couche intérieure correspondant à une diffusion intergranulaire (couche 3)

La composition chimique des trois couches a été déterminée par microanalyse par dispersion d'énergie et de longueurs d'ondes. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-2.

couche	aspect des zones	% at Cu	% at Nb	% at Ti	types de composés
1	homogène	76	0	24	Cu ₃ Ti Cu ₄ Ti
2	partie sombre	78	6	16	Cu ₃ Ti Cu ₄ Ti
	partie claire	45	30	25	Cu (TiNb)
3	joint de grains	0<Cu<75	3<Nb<15	30< Ti< 60	solution solide
	grains	0<Cu<40	30<Nb<80	10<Ti<60	solution solide

Tableau IV-2: Composition chimique des diverses couches de diffusion à l'interface Cu/NbTi.

La diffraction des rayons X indique la présence de Cu₃Ti ou Cu₄Ti. On remarque en outre l'existence de pics de diffraction difficilement indexables, car pas assez

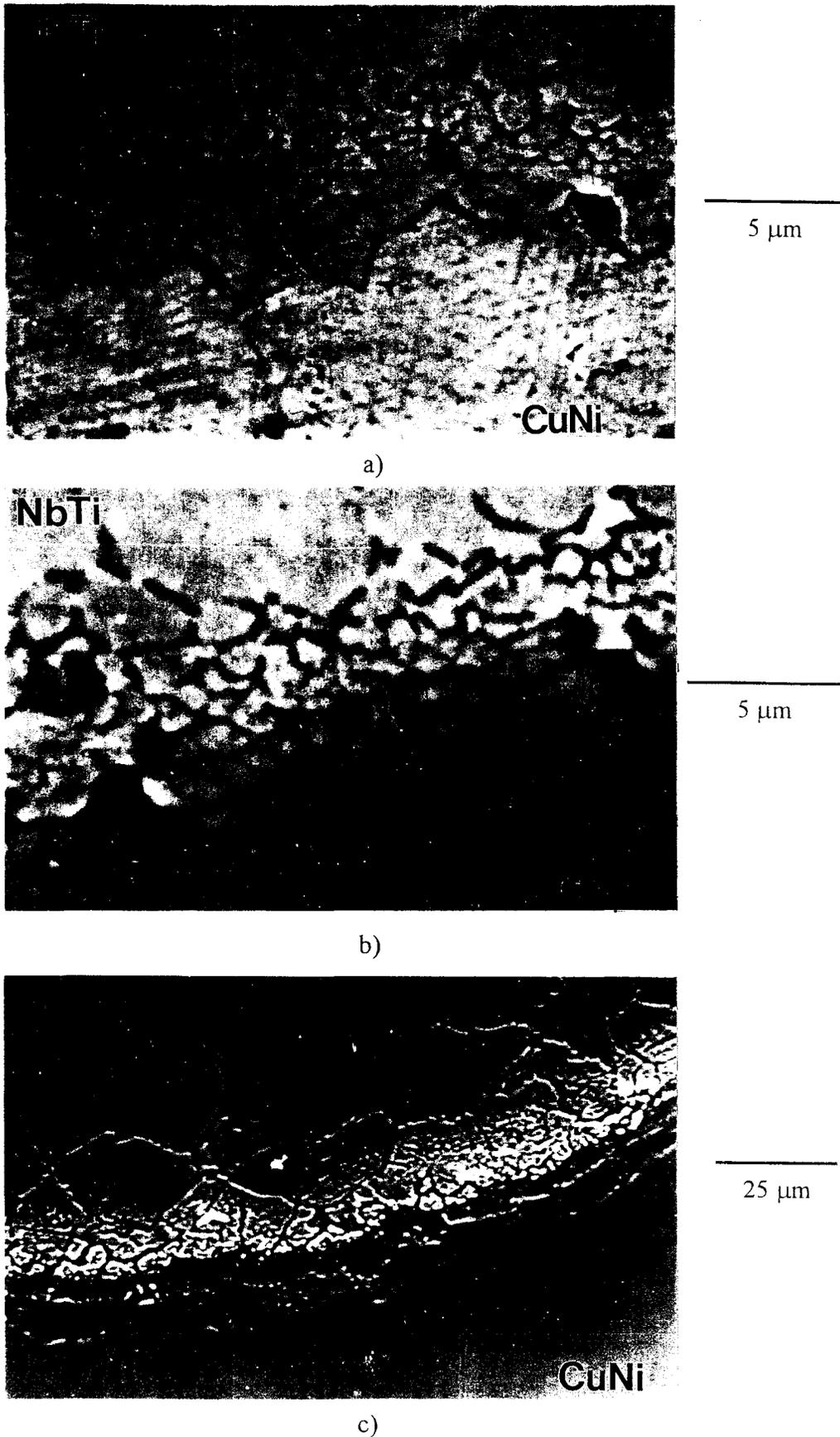


Figure IV-9: Microstructures des intermétalliques obtenus à l'interface CuNi/NbTi après traitement thermique à: a) 120h 550°C, b) 72h 600°C, c) 16h 825°C

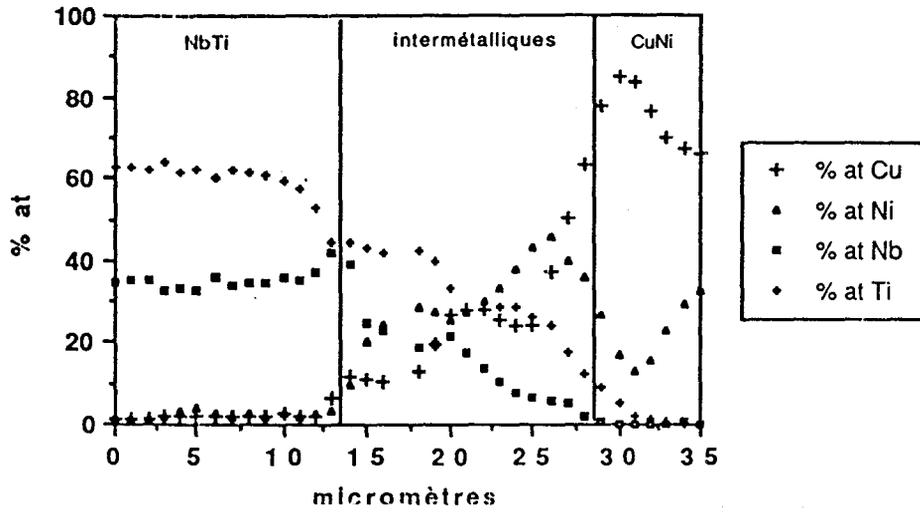


Figure IV-10: Profils de diffusion à l'interface CuNi/NbTi après maintien de 10j à 600°C

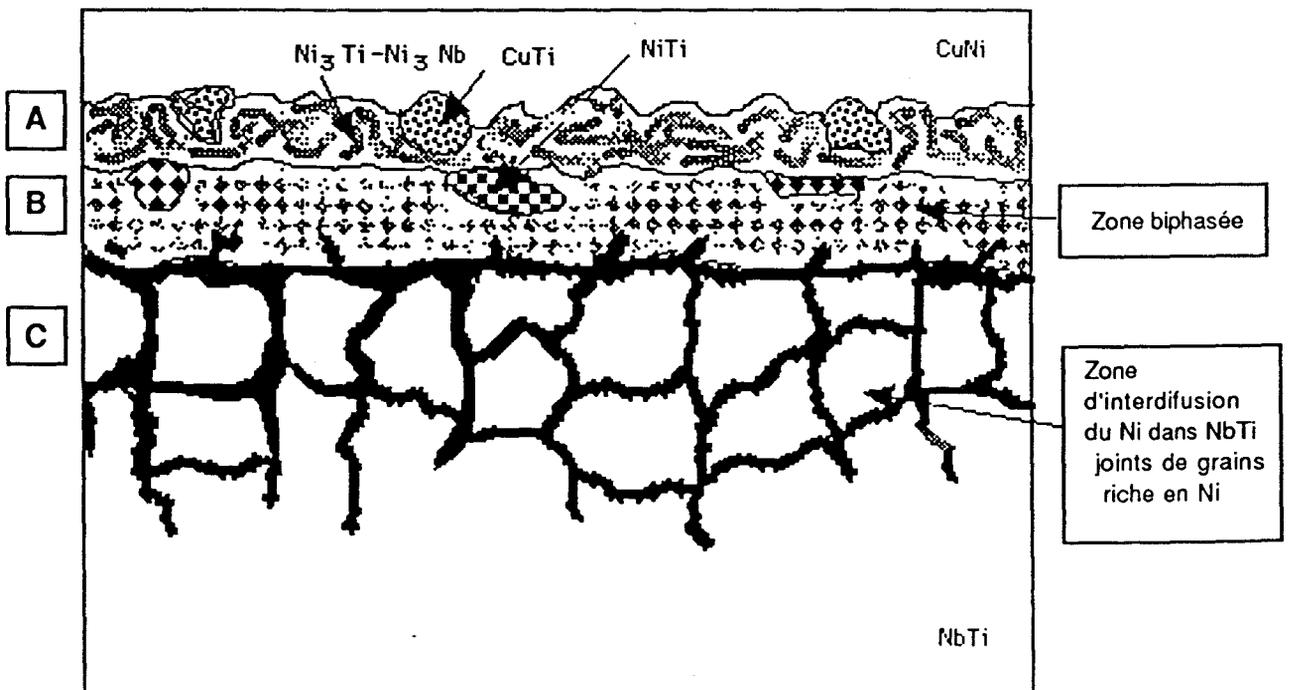


Figure IV-11: Schéma des couches intermétalliques à l'interface CuNi/NbTi

nombreux pour permettre une identification précise, correspondant vraisemblablement aux couches internes.

3-b) Aspect des couches de diffusion obtenues à l'interface CuNi/NbTi

La présence du nickel dans la matrice occasionne encore la formation de composés intermétalliques provenant de réactions entre le nickel et le niobium ainsi qu'entre le nickel et le titane (V. annexe II) . Les micrographies de la figure IV-9 illustrent de l'aspect des couches de diffusion résultant de traitements thermiques isothermes, effectués respectivement à 550°C, 600°C et 825°C. Le profil de diffusion IV-10 est représentatif des mesures effectuées. Il rend compte des phénomènes de diffusion aux interfaces CuNi/NbTi.

Comme dans le cas de l'interface Cu/NbTi, les intermétalliques se présentent sous forme de couches continues.

Les couches sont toujours au nombre de trois mais elles se caractérisent par un aspect plus hétérogène que dans le cas de l'interface Cu/NbTi. Elles sont schématisées figure IV-11.

De la matrice vers l'intérieur des filaments, on distingue successivement :

- une couche extérieure constituée à la fois de nodules sombres distribués de manière homogène dans une matrice plus claire (couche A)
- une couche intermédiaire présentant une précipitation très fine (couche B)
- une couche intérieure correspondant à une diffusion intergranulaire (couche C)

Le tableau IV-3 rapporte les compositions chimiques de ces diverses couches estimées par dispersion d'énergie et de longueurs d'ondes des RX.

La couche A résulte de l'équilibre entre $Ni_3(Ti,Nb)$ et CuTi. L'existence de composés ternaires (Ti,Cu,Ni) [Van 82] rend encore plus délicate la détermination précise des compositions chimiques et des structures cristallographiques (V. annexe I).

Cependant, la diffraction des rayons X permet d'identifier des structures cristallographiques de composés intermétalliques des types Ni_3Nb , Ni_3Ti , $NiTi_2$, $NiTi$ et CuTi

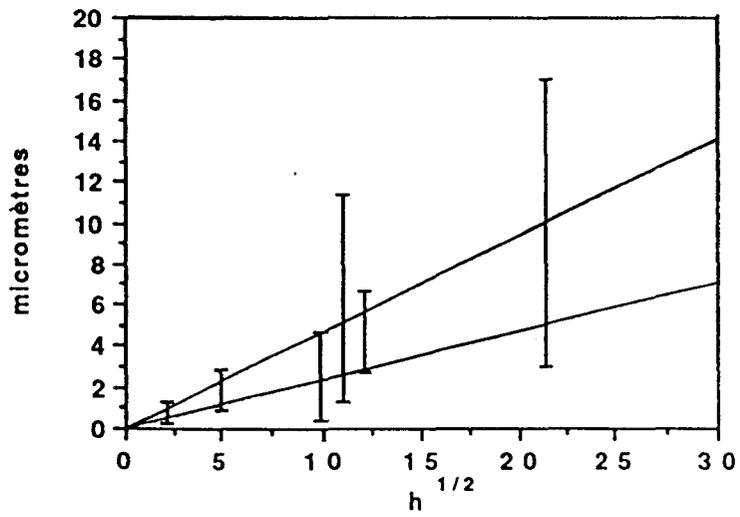
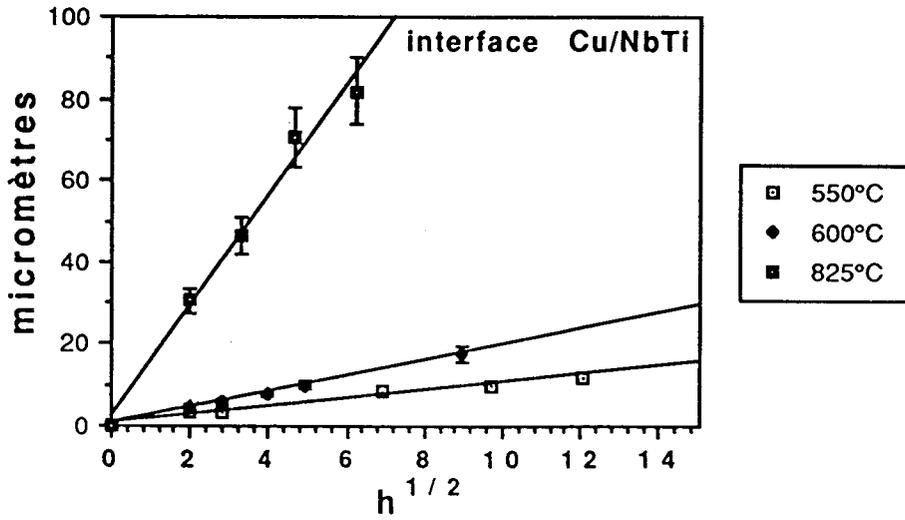
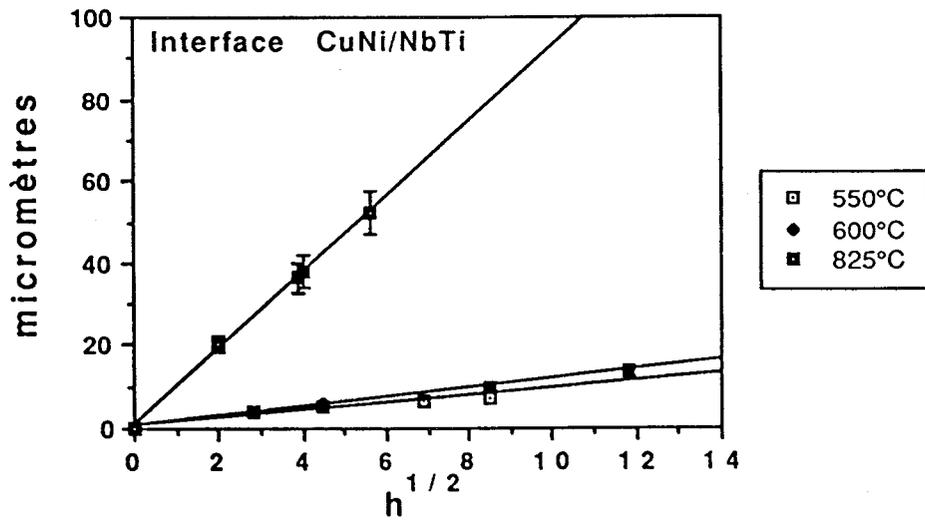


Figure IV-12: Cinétique de croissance de la couche n°1 à l'interface Cu/NbTi à 600°C



a)



b)

Figure IV-13: Cinétiques de croissance des trois couches aux interfaces:
 a) Cu/NbTi b) CuNi/NbTi

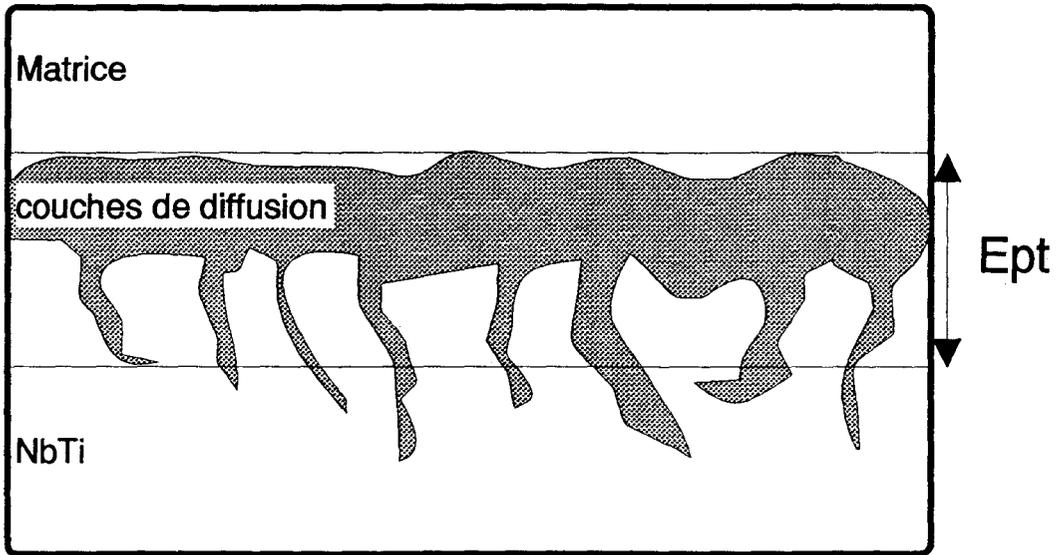


Figure IV-14: Schéma de mesure de l'épaisseur des couches intermétalliques

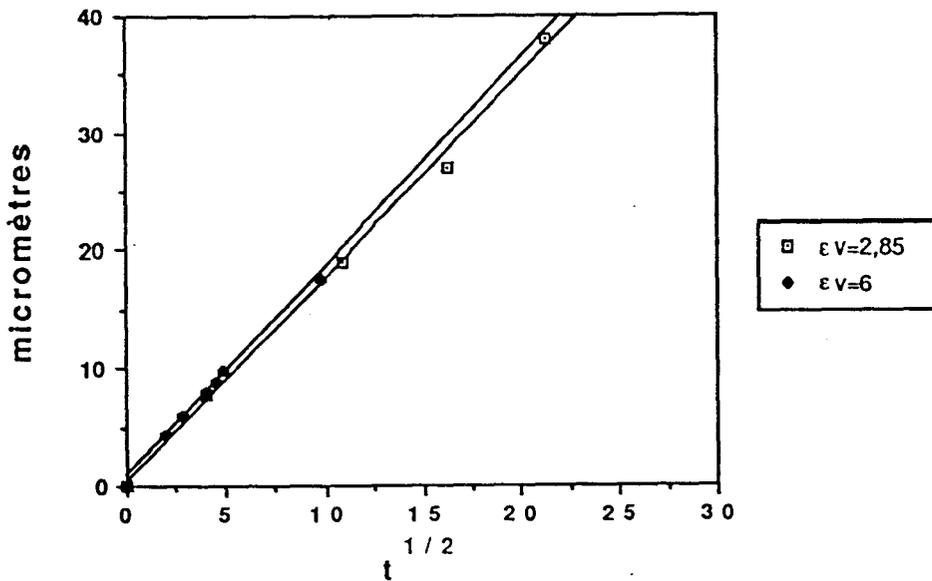


Figure IV-15: Influence de l'état de déformation du brin sur la croissance des couches intermétalliques à l'interface Cu/NbTi

couche	aspect	% at Nb	% at Ti	%at Ni	% at Cu	type de composés
A	claires	11,25	14,75	68,5	5,5	TiNi ₃
	sombres	12	41	2	45	TiCu
B	sombre	7,25	36,75	45	11	TiNi
	claire	45	30	20	5	--
C	joint de grains	25<% at <38	50<% at <62	0<% at<25	0<% at<5	solution solide
	grains	38	55<% at <62	0<% at<5	0<% at< 2	solution solide

Tableau IV-3: Compositions chimiques des diverses couches de diffusion à l'interface Cu 30% at Ni / NbTi

3-c) Cinétiques de croissance des composés intermétalliques aux interfaces Cu/NbTi et CuNi/NbTi

Méthode de mesures

L'irrégularité des épaisseurs de couches, la faible vitesse de croissance des intermétalliques aux basses températures (550°C, 600°C) ainsi que la précision des mesures rendent difficile et plus qu'aléatoire la distinction de l'épaisseur des trois couches. A titre d'exemple, la figure IV-12 illustre la grande incertitude qui entache la vitesse de croissance à 600°C de la couche 1 à l'interface Cu/NbTi (Voir figure IV-8). Aussi nous a-t-il-semblé plus judicieux de mesurer l'épaisseur totale des trois couches.

Les courbes de la figure IV-13 reportent la cinétique de croissance aux trois températures pour les deux types de matériaux. Chaque point est la moyenne de 20 à 30 mesures ponctuelles effectuées au MEB et en microscopie optique. Compte tenu de sa dispersion la pénétration intergranulaire est estimée environ au 3/4 de la longueur maximale de diffusion considérée perpendiculairement à l'interface (Voir schéma IV-14). L'épaisseur des couches est une fonction linéaire de la racine carrée du temps. Ce comportement témoigne d'une croissance par diffusion [Jos 60]. Il faut remarquer que l'état de déformation du brin n'a aucune influence sur la cinétique de croissance des intermétalliques comme indique la figure IV-15.

La pente de ces courbes peut être apparentée à la racine carrée d'un coefficient de diffusion conduisant à des écritures de la forme générale:

$$E_{pt} = \sqrt{Dt}$$

- où E_{pt} est l'épaisseur totale des couches d'interdiffusion
- t est le temps de traitement thermique
- D est le coefficient de diffusion apparent

Les valeurs des coefficients mesurés sont rassemblées dans le tableau IV-4 et comparées à des valeurs trouvées dans la littérature [Lar 85]

températures	D(m ² /s x 10 ⁻¹⁶) Cu / NbTi		D (m ² /s x 10 ⁻¹⁶) Cu 30% at Ni/NbTi
	littérature	mesures	
550°C	1	2,1	1,2
600°C	3	8,9	2,7
825°C	--	480	210

Tableau IV-4: Valeurs des coefficients de diffusion mesurés

Les valeurs de coefficients de diffusion mesurées dans le cas de l'échantillon Cu/NbTi sont du même ordre de grandeur que celles annoncées par Larbaestier et al [Lar 85]. Le manque d'explications concernant la méthode de mesure et le nombre de mesures effectuées, peuvent expliquer nos cinétiques de croissance plus élevées. De plus, ces auteurs n'ont effectué que des traitements thermiques de courte durée pour lesquels les mesures d'épaisseurs de couches intermétalliques sont entachées d'une forte erreur. Il est particulièrement pertinent de remarquer que le changement de matrice de cuivre par le Cu 30 % at Ni conduit à une réduction de la cinétique de formation des couches intermétalliques d'un facteur proche de 2.

La connaissance de ces coefficients apparents permet de calculer l'énergie d'activation globale du phénomène de diffusion/précipitation, en appliquant la loi d'Arrhénius:

$$D(T) = D_0 \exp^{-E/RT}$$

où T est la température absolue de traitement thermique

- R la constante des gaz parfaits
- D_0 le coefficient d'agitation thermique
- E l'énergie d'activation

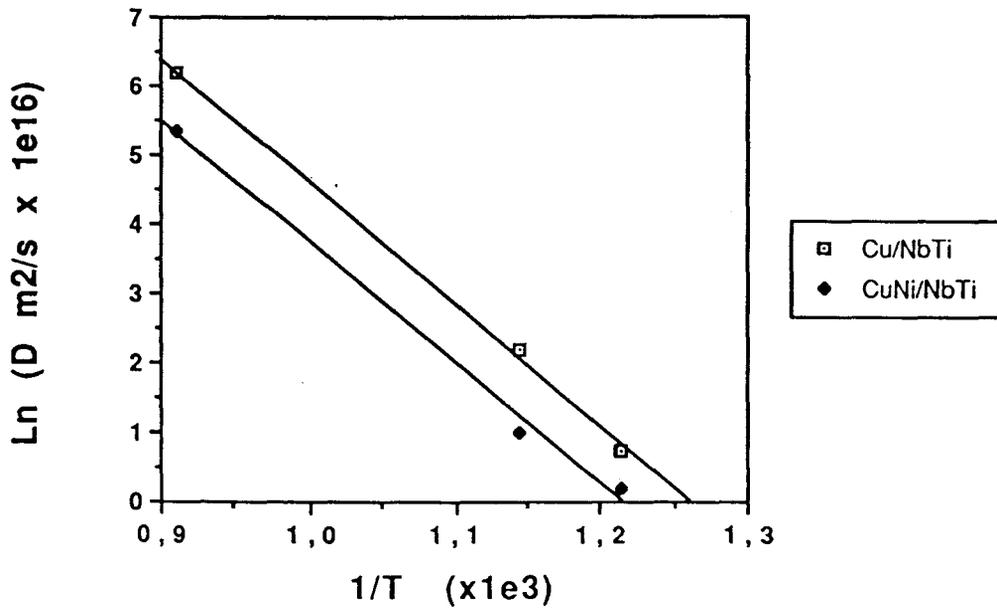


Figure IV-16: Dépendance des coefficients de diffusion apparents avec la température

Les courbes IV-16 relient les variations du logarithme du coefficient de diffusion avec l'inverse de la température.

Les valeurs du coefficient d'agitation thermique et d'énergie d'activation sont rapportées dans le tableau IV-5

matériaux	D_0 ($m^2/s \times 10^7$)	E (kJ/mol)
Cu/NbTi	4,6	77
CuNi/NbTi	1,5	76

Tableau IV-5: Valeurs des constantes de diffusion/précipitation aux interfaces

Les lois trouvées permettent de calculer les épaisseurs de couches de diffusion à des températures plus basses ou pour des temps de traitements thermiques plus courts, correspondant aux traitements thermiques pratiqués lors de la fabrication des brins supraconducteurs.

De manière à vérifier la validité de l'extrapolation de ces lois aux plus basses températures des traitements thermiques ont été effectués pendant 64 j à 380°C sur les deux familles d'échantillons

Le tableau IV-6 compare les épaisseurs de couches calculées à celles mesurées.

échantillons	Ept calculée (μm)	Ept mesurée (μm)
Cu/NbTi	2,2	2
CuNi/NbTi	1,5	1

Tableau IV-6: Comparaison des épaisseurs de couches calculées et mesurées pour un traitement thermique de 64j à 380°C

Les valeurs calculées et mesurées sont semblables compte tenu des erreurs de mesures dues à la finesse des couches obtenues à 380°C. Ce bon accord montre qu'il est possible d'extrapoler les lois de cinétiques de formation des couches intermétalliques aux températures de traitements thermiques industriels.

Le tableau IV-7 présente les valeurs des épaisseurs de couches intermétalliques correspondant aux traitements industriels.

température °C/ nature de la matrice	coefficients de diffusion ($m^2/s \times 10^{16}$)	traitement thermique	Ept(μm) matrice Cu	Ept (μm) matrice CuNi 30%
550 / Cu	2,1	1h 550°C	0,87	0,66
/ CuNi	1,2	2h 550°C	1,24	0,9
380 / Cu	$8,7 \cdot 10^{-3}$	40h 380°C	0,35	0,24
/ CuNi	$4,15 \cdot 10^{-3}$	80h 380°C	0,5	0,33
420 / Cu	$4,1 \cdot 10^{-2}$	40h 420°C	0,77	0,5
/ CuNi	$1,9 \cdot 10^{-2}$	80h 420°C	1,1	0,7

Tableau IV-7: Epaisseurs calculées de couches d'intermétalliques

Les épaisseurs de couches intermétalliques dans le cas de traitements thermiques à 380°C sont plus faibles que à celles obtenues dans le cas des traitements thermiques à 550°C. Au contraire à 420°C, les traitements thermiques conduisent à des épaisseurs d'intermétalliques comparables à celles formées à la suite des recuits de préchauffage des billettes avant filage.

4) Discussion

De façon à diminuer l'énergie libre des différents éléments des matériaux, il va y avoir précipitation de composés intermétalliques. La nature des composés dépend de trois facteurs

- le gain d'énergie libre,
- la concentration des éléments présents à l'interface,
- la cinétique de précipitation.

4-a) Cas de l'interface Cu/NbTi

les composés intermétalliques pouvant précipiter sont ceux présents sur le diagramme d'équilibre Cu-Ti (V. annexe II). Les formules suivantes permettent d'évaluer l'enthalpie libre de formation (ΔG) des divers composés en fonction de la température. La référence est l'état liquide "L" pour lequel:

$$G^\circ(\text{Cu,L}) = G^\circ(\text{Ti,L}) = G^\circ(\text{Nb,L}) = 0$$

La littérature donne les relations rassemblées dans le tableau IV-8 pour calculer les ΔG de formation des composés intermétalliques par rapport au liquide.

G formation	[Mur 83] ¹	[Sau 85]
G (Ti ₂ Cu)	-24702+11,338 T	-25725+12,072 T
G (TiCu) ²	-20368+7,297 T	-26725+11,921 T
G (Ti ₂ Cu ₃)	-26741+13,176 T	-40278+24,237T
G (TiCu ₄) ²	-23428+14,130 T	-19650+10,768 T

Tableau IV-8: Formules donnant l'enthalpie libre de formation des composés intermétalliques Cu_xTi_y en fonction de la température.

Les enthalpies libres de mélange " ΔG_m " des alliages Cu-Ti peuvent être calculées en utilisant l'hypothèse de la solution solide régulière de structure cubique à faces centrées (CFC), utilisée par Kaufmann [Kau 78]:

Formule 1:

$$\Delta G_m(\text{CFC}) = G^\circ(\text{Ti,CFC})(1-X_{\text{Cu}}) + G^\circ(\text{Cu,CFC}) X_{\text{Cu}} + RT \{ (1-X_{\text{Cu}})\ln(1-X_{\text{Cu}}) + X_{\text{Cu}}\ln(X_{\text{Cu}}) \} + X_{\text{Cu}}(1-X_{\text{Cu}}) B(\text{CFC})$$

où $G^\circ(\text{Ti,CFC}) = -17238 + 12,134 T$ en J/mol [Kau 78]

$G^\circ(\text{Cu,CFC}) = -13054 + 9,623 T$ en J/mol [Kau 78]

B(CFC) paramètre d'interaction: B(CFC)= 8097 J/mol [Sau 85]

X_{Cu} est la fraction atomique de Cu

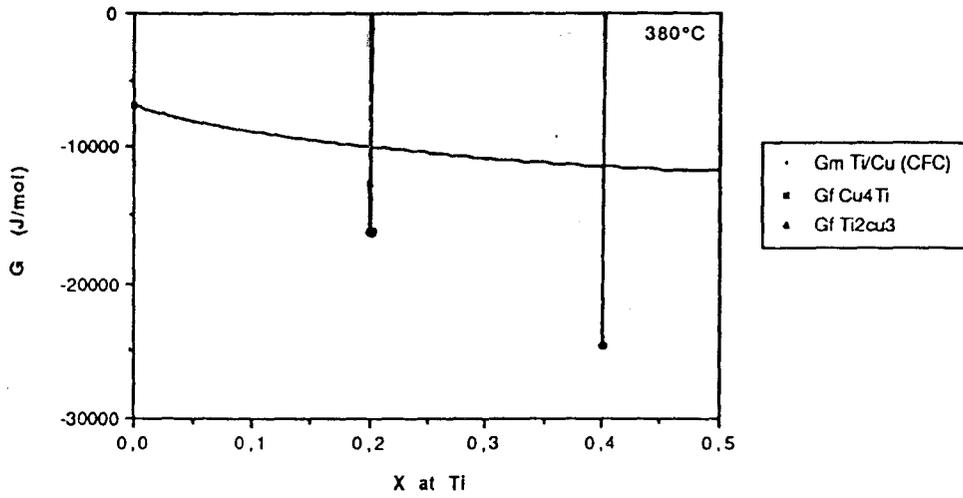
T la température absolue

et R la constante des gaz parfaits

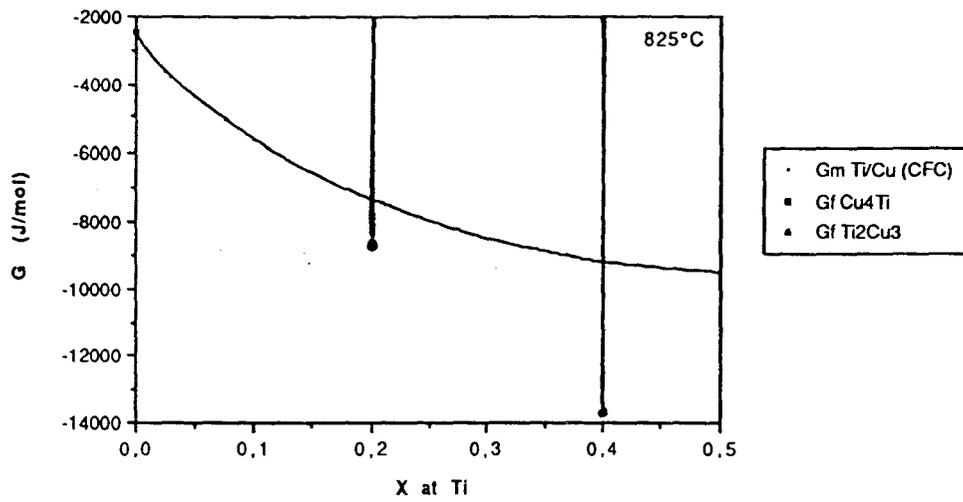
le tableau IV-9 rapporte les valeurs calculées des ΔG de formation des divers composés intermétalliques [Sau 85]. Les valeurs sont exprimées en J/mol.

¹D'un point de vue thermodynamique, cette référence est rejetée car les calculs ne permettent pas de prévoir l'existence du composé CuTi pourtant mis en évidence expérimentalement.

²Quoique présentant des écarts à la stoechiométrie, l'enthalpie libre de formation de ces composés est calculée en les considérant comme stoechiométriques.



a)



b)

Figure IV-17: ΔG de mélange des alliages Ti-Cu et ΔG de formation du composé Cu_4Ti et Ti_2Cu_3 à la température: a) 380°C , b) 825°C

phases	380°C	550°C	600°C	825°C
G (Ti ₂ Cu)	-17841	-15789	-15186	-12469
G (TiCu)	-18435	-16409	-15812	-14620
G (Ti ₂ Cu ₃)	-24451	-20330	-19119	-13665
G (TiCu ₄)	-12618	-10787	-10249	-7826

Tableau IV-9: Valeurs des ΔG de formation des divers composés intermétalliques présents dans le diagramme d'équilibre Cu-Ti

Il est intéressant de remarquer que sur l'intervalle de température considéré, le composé TiCu₄ se forme préférentiellement aux autres composés en dépit de son enthalpie libre de formation plus faible.

Le cuivre est au contact du NbTi au début des recuits isothermes. Le manque d'affinité du cuivre pour le niobium (V. annexe II) permet de simplifier le problème du système ternaire Nb-Ti-Cu au système Ti-Cu pour la couche extérieure.

Tout au cours des traitements thermiques, le cuivre va pénétrer par diffusion dans le NbTi. En contrepartie, le titane diffuse dans le cuivre. Les courbes IV-17 représentent l'évolution du ΔG de mélange des alliages Ti-Cu, calculés en utilisant la formule 1, en fonction de la concentration atomique en titane. Dès que la limite de solubilité du titane dans le cuivre va être dépassée, Cu₄Ti énergétiquement favorable (voir figure IV-17) va précipiter à l'interface formant ainsi la couche 1 (Voir figure IV-8)

Dans l'hypothèse de l'assimilation du système Nb-Ti-Cu au système Cu-Ti, le composé Cu₄Ti devrait se trouver en équilibre avec l'intermétallique Cu₃Ti₂ (Voir figure IV-17). Expérimentalement, ce dernier composé n'a cependant pas été identifié. Cette remarque laisse supposer que le niobium intervient pour empêcher la formation des composés binaires Ti-Cu dans les couches internes. Il en résulte que la simplification du système ternaire Nb-Ti-Cu au système Ti-Cu, effectuée pour la couche 1, ne va plus être valable pour les deux couches intérieures (2 et 3 voir figure IV-8). La couche 2 est constituée de Cu₄Ti et de Cu(NbTi). La microstructure de cette couche ne devient détectable à l'échelle du microscope électronique à balayage, qu'au bout de traitements thermiques prolongés (64j à 550°C). Il paraît logique de penser que les précipités Cu₄Ti se situent dans les joints de grains de la couche 2. L'existence de ces précipités est conforme avec les considérations de diffusion suivantes:

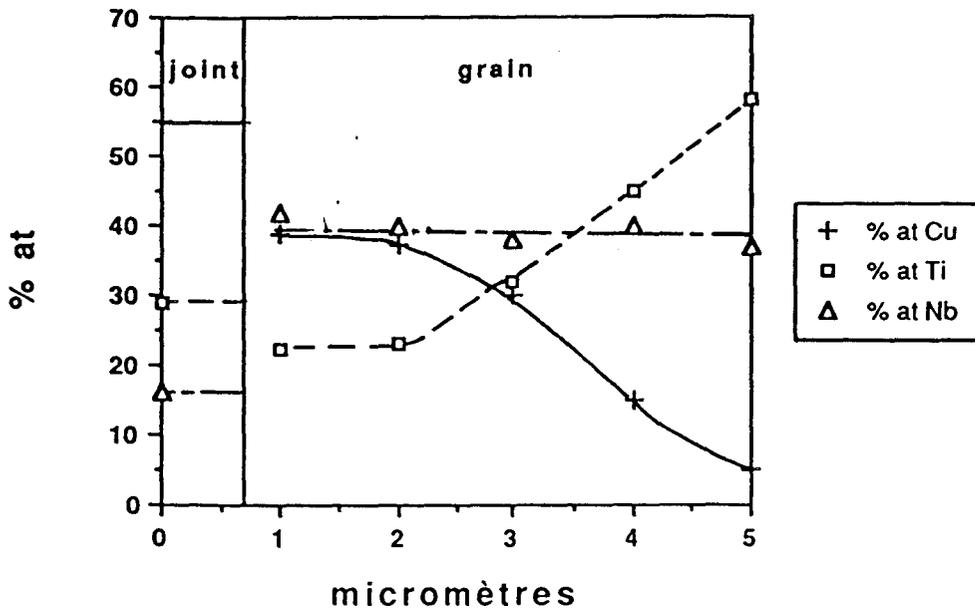


Figure IV-18: Profil de diffusion dans un grain de NbTi de la couche n°3

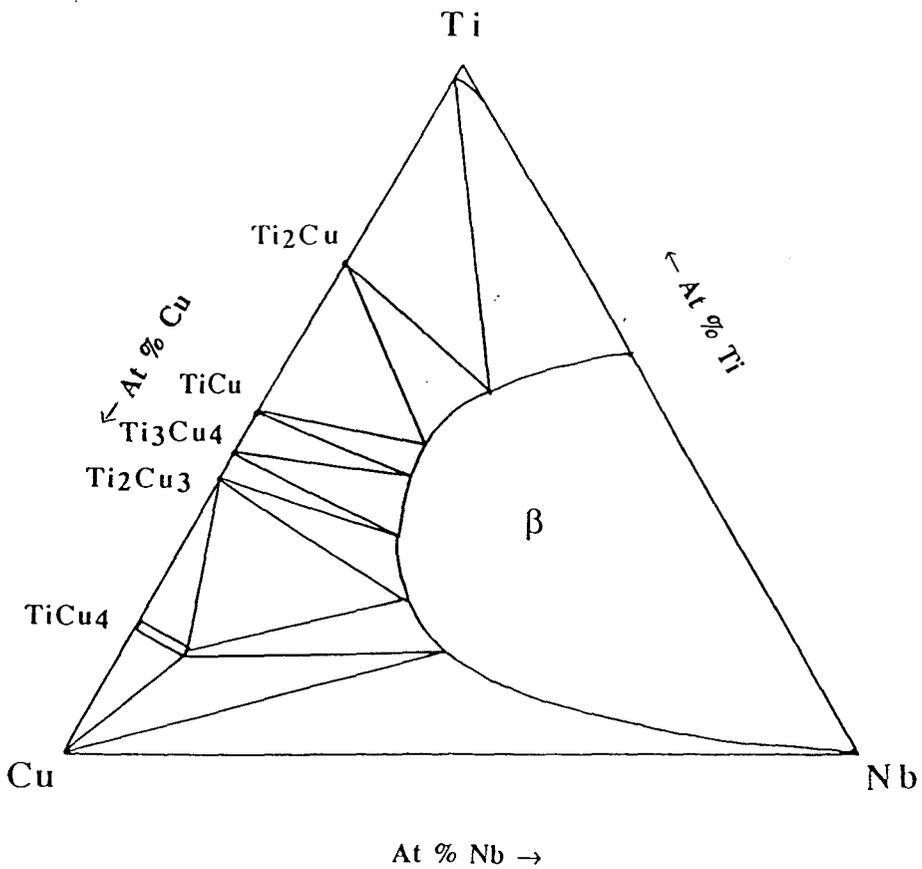


Figure IV-19: Ebauche de diagramme ternaire Cu-Ti-Nb à 600°C

1) Le coefficient de diffusion en volume du cuivre dans le niobium de l'ordre de 10^{-19} cm²/s à 550°C [Mro 80].

2) La diffusion est essentiellement de nature intergranulaire aux températures de vieillissement considérées correspondant à des températures homologues inférieures à 0,8 pour le NbTi.

A titre d'information, la température de fusion de l'alliage NbTi est de l'ordre de 2000°C (V. annexe II: diagramme Nb-Ti)

La localisation intergranulaire de la phase Cu₄Ti entrave la croissance des grains de NbTi et explique la microstructure difficilement résolvable de la couche 2. Cette explication s'accorde bien avec les observations suivant lesquelles les filaments des brins supraconducteurs peuvent être sensible à la recristallisation à des températures de recuits proches de 400°C [Tai 88]. Cette grande aptitude à la recristallisation est la conséquence des très fortes déformations imposées par la fabrication. La forte teneur en cuivre des particules Cu₄Ti explique sa raréfaction en s'éloignant de l'interface. Il en résulte que les joints de grains sont plus mobiles. L'aspect plus grossier de la couche 3 découle directement de cette interprétation. En continuité avec la composition de la couche 2, les joints de grains de la couche 3 sont enrichis en cuivre et en titane (Voir figure IV-18). Ces enrichissements témoignent de la pénétration intergranulaire du cuivre et présage de la formation de Cu₄Ti.

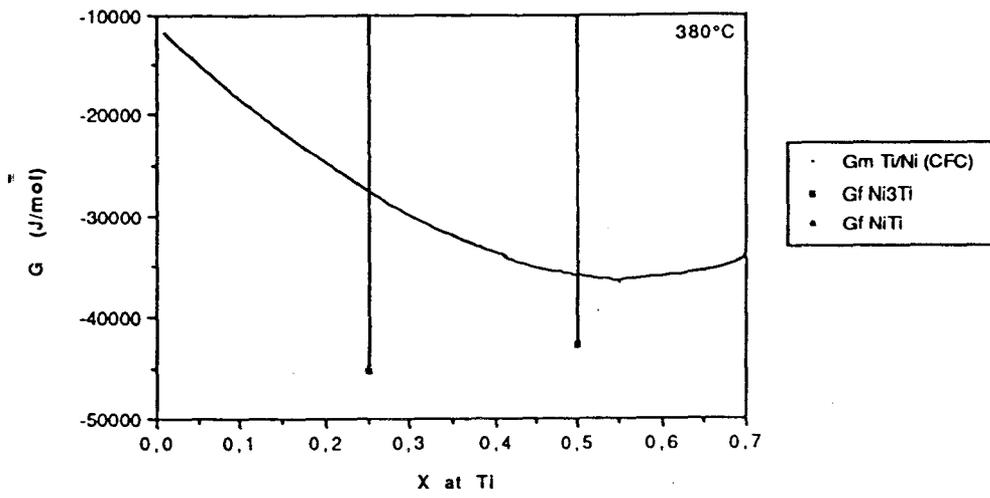
L'ensemble de ces résultats indique un équilibre vraisemblable entre la phase Cu₄Ti et une solution solide ternaire Cu, Ti, Nb riche en cuivre.

Il est important de remarquer que cette observation s'accorde avec l'ensemble des mesures des profils de diffusion qui nous permettent de proposer l'ébauche de diagramme ternaire de la figure IV-19 sur lequel sont reportés les chemins de diffusion.

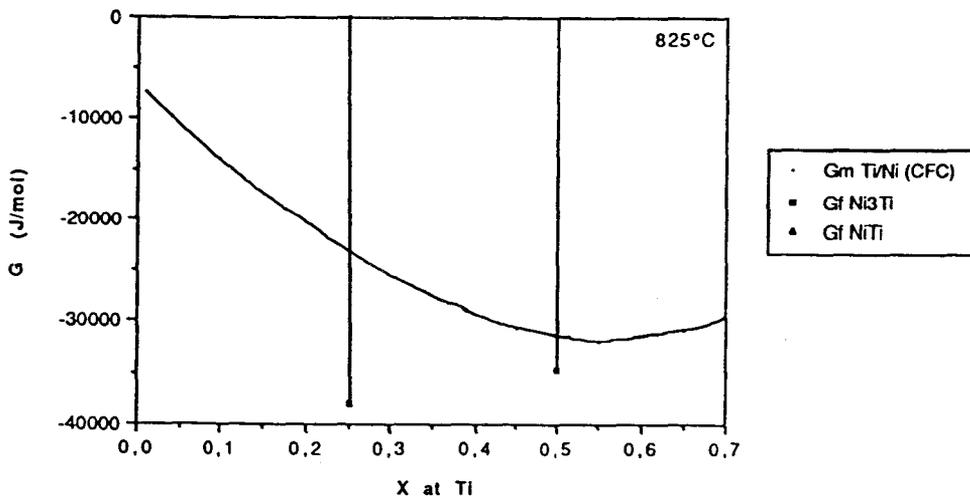
4-b) L'interface CuNi/NbTi

Le nickel semble jouer un rôle important sur la nature des composés intermétalliques formés à l'interface CuNi/NbTi

Les considérations thermodynamiques semblables à celles utilisées dans le cas de Cu/NbTi sont difficilement applicables au système quaternaire Cu-Ni-Nb-Ti.



a)



b)

Figure IV-20: ΔG de mélange des alliages Ti-Ni et ΔG de formation des composés intermétalliques Ni_3Ti et $NiTi$ aux températures: a) $380^\circ C$, b) $825^\circ C$

Ce système est par ailleurs très complexe du fait des possibilités de formation de composés intermétalliques quaternaires $Ni_xCu_yTi_zNb_{1-(x+y+z)}$. Cette hypothèse trouve sa justification dans l'existence de composés binaires de type $Cu_{x1}Ti_{1-x1}$, $Ni_{x2}Nb_{1-x2}$, $Ni_{x3}Ti_{1-x3}$ et de composés ternaires $Cu_{x4}Ni_{y4}Ti_{1-(x4+y4)}$ [Van 82]. Il n'en reste pas moins intéressant de calculer les enthalpies libres de formation des composés binaires Ni_xNb_{1-x} , Ni_yTi_{1-y} et de les comparer aux enthalpies libres de formation Cu_xTi_{1-x} .

Ces énergies sont calculées grâce aux relations regroupées dans le tableau IV-10 et IV-8.

composés intermétalliques	ΔG de formation en J/mol [Sau 80]
Ti ₂ Ni	-49120 + 17,208 T
TiNi	-55585 + 15,962 T
TiNi ₃	-54600 + 18,133 T
NbNi ₃	-30000 + 16,35 T

Tableau IV-10: Formules donnant l'enthalpie libre de formation des composés intermétalliques binaires à l'interface CuNi/NbTi, en fonction de la température

L'application de ces formules aux températures de traitements isothermes conduit aux résultats consignés dans le tableau IV-11.

phases	380°C J/mol	550°C J/mol	600°C J/mol	825°C J/mol
Ti ₂ Ni	-37880	-34950	-34100	-30220
TiNi	-42750	-39670	-38770	-34690
TiNi ₃	-45160	-42450	-41650	-38058
NbNi ₃	-19240	-16462	-15720	-12050

Tableau IV-11: Valeurs des enthalpies libres de formation des composés intermétalliques binaires base Ni

Les figures IV-20 comparent les énergies libres de formation des divers composés intermétalliques binaires dont la composition est proche de celles obtenues à la suite des analyses. Elles illustrent clairement la très forte affinité du nickel pour le titane et à moindre échelle pour le niobium, les valeurs obtenues pour NbNi₃ restant supérieure à celles des composés Cu₄Ti. De plus l'affinité du nickel pour le niobium accroît cette différence par rapport au cuivre qui est repoussé par le niobium.

En parfait accord avec la formation privilégiée des composés intermétalliques base nickel, il y a un enrichissement de la zone interfaciale en nickel (voir figure IV-10). Cet enrichissement de nickel a pour conséquence la formation d'une zone plus riche en cuivre à son contact et dans la matrice CuNi.

Le coefficient de diffusion du Ni dans le Cu ($7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 550°C) [Mro 80] est nettement plus fort que celui du Ti qui est dans le Nb de l'ordre de $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 550°C [Mof 88]. Aussi l'enrichissement en Ni de l'interface va être plus rapide que son enrichissement en Ti. Des observations identiques sont rapportées par F.J. Van Loo [Van 82] dans le cas de couples de diffusion CuNi/TiNi. Il faut toutefois noter que le cuivre résiduel entraîne la formation dans la couche A, de composés riches en cuivre (couche A partie sombre). Il est remarquable de constater que ces composés ne présentent pas la composition Cu_4Ti , mais plutôt CuTi avec une substitution mal localisée en niobium. Cette différence résulte vraisemblablement du manque d'affinité entre le cuivre et le niobium. La présence d'un composé de type NiTi dans la couche B peut s'expliquer. Le diagramme de phase Ni-Ti-Cu (annexe II) proposé par F.J. Van Loo [Van 82] révèle en effet l'existence d'un bertholide Ni-Ti fortement substitué en cuivre. Ce composé peut être en équilibre avec des particules de composition Ni_3Ti et avec un composé ternaire assez méconnu appelé D. La finesse de la couche B et les difficultés de préparation de lame-mince dans les couches n'ont pas permis de résoudre totalement la microstructure de la couche B. La couche C résulte de la diffusion intergranulaire essentiellement du nickel dans le NbTi. Par comparaison avec les brins à matrice de cuivre, l'enrichissement des joints de grains en éléments de la matrice est moins prononcé. Cette observation s'accorde avec la forte enthalpie libre de formation des composés de type Ni_xTi_y . De plus, le faible enrichissement en nickel des joints de grains est compatible avec la faible concentration en soluté de la matrice (30% at Ni). La diminution de la taille de grain du NbTi observée au contact de l'interface entre les couches B et C est due à la présence du nickel dans les joints de grains. Cet élément sous forme atomique ou de précipités entrave le déplacement des joints de grains. Le Ni ayant des affinités chimiques à la fois pour le Ti et le Nb, il n'y a pas d'enrichissement ou d'appauvrissement préférentiel au niveau des joints de grains. Les remarques faites au paragraphe IV-3-a concernant la taille des grains du NbTi sont applicables à l'interface CuNi/NbTi.

5) Conclusion

Du fait de l'incompatibilité chimique du cuivre pour le niobium, les réactions de précipitation aux interfaces Cu/NbTi se font entre le titane et le cuivre, comme prévu par les lois de la thermodynamique. Cependant, certains des composés intermétalliques issus de ces réactions présentent une substitution du titane par le niobium. Le manque de

données bibliographiques sur les alliages ternaires Cu-Nb-Ti lié aux difficultés de réalisation d'alliages de ce type (point de fusion élevé du Nb 2400°C, oxydation du titane et du niobium, etc...) et aux difficultés de préparation de lame mince dans les couches intermétalliques, ne permet pas d'identifier avec certitude la cristallographie des composés. Seule une analyse quantitative de leur composition chimique à été possible. Ces compositions sont rapportées dans le tableau IV-2. Les cinétiques de croissance des couches intermétalliques annoncées par Larbalestier [Lar 85] ont été vérifiées.

Dans le cas des matrices CuNi, la très grande affinité chimique du nickel pour le titane a pour conséquence, la précipitation de composés intermétalliques riches en nickel au détriment des composés riches en cuivre. Cette réaction nécessite un fort enrichissement en nickel de l'interface qui ralentit d'un facteur 2, la cinétique de précipitation des composés intermétalliques (voir tableau IV-4). A ce propos, il semblerait particulièrement intéressant d'optimiser la teneur en nickel de la matrice ou de changer la nature de la matrice de manière à essayer de réduire encore la formation des intermétalliques. Le caractère judicieux de cette optimisation de la teneur en nickel s'impose d'une part du fait du contrôle par diffusion de la croissance des intermétalliques consécutif à la réduction de la valeur du coefficient d'interdiffusion avec la teneur en nickel, et d'autre part à cause du degré d'enrichissement en nickel nécessaire à la formation des intermétalliques.

V) Barrière de diffusion

Les composés intermétalliques ont un rôle néfaste sur les propriétés supraconductrices [Che 86] et sur l'aptitude à la mise en forme (§ Chap IV-1). Conformément au chapitre précédent, ils sont la conséquence des réactions chimiques entre la matrice de cuivre ou de cupronickel et les filaments de NbTi. Pour empêcher leur formation, il paraît judicieux d'interposer entre le filament et la matrice une feuille d'un élément ou d'un alliage qui ne permet aucune précipitation à la fois au contact de la matrice et du filament. Dans cette optique et dans le cas de l'interface Cu/NbTi le niobium pur est un choix convenable:

- il ne dissout le cuivre qu'en très faible quantité aux températures de mise en oeuvre des brins. Cependant, il existe des réactions de précipitation entre le nickel et le niobium (§ Chap IV-4-b).

- il cristallise selon la même structure cristallographique de mêmes paramètres de maille que le NbTi β qui est le principal constituant des filaments. Cette proche parenté cristallographique assure une bonne cohésion de cette interface. Le niobium présente l'avantage supplémentaire de pouvoir adopter une ductilité proche du NbTi.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons tout particulièrement à l'efficacité de l'interposition d'une feuille de niobium à l'interface filament/matrice, vis-à-vis des réactions de précipitation des composés intermétalliques.

1) Brins à matrice de cupronickel

1-a) Mise en évidence de l'existence de nodules intermétalliques

La micrographie de la figure V-1 est typique de l'aspect des filaments entourés d'une feuille de niobium dans une matrice de cupronickel, en stade terminal de fabrication. Les filaments portent un grand nombre de nodules intermétalliques, situés à l'extérieur de la barrière de niobium comme l'indique la figure V-2.

La présence de nickel dans la matrice favorise la formation de composés intermétalliques riches en nickel. La diffraction électronique et la microanalyse par dispersion d'énergie identifient ces composés à des particules de type Ni_3Nb cristallisant selon une structure orthorhombique de paramètres de maille $a=0,511$ nm, $b=0,425$ nm $c=0,454$ nm, (Voir figures V-3). Toutefois les analyses effectuées après attaque à l'acide nitrique de la surface des échantillons, révèlent une substitution variable du niobium par du titane ou du cuivre. Le tableau V-1 rassemble les compositions chimiques les plus fréquentes, trouvées par microanalyse par dispersion d'énergie

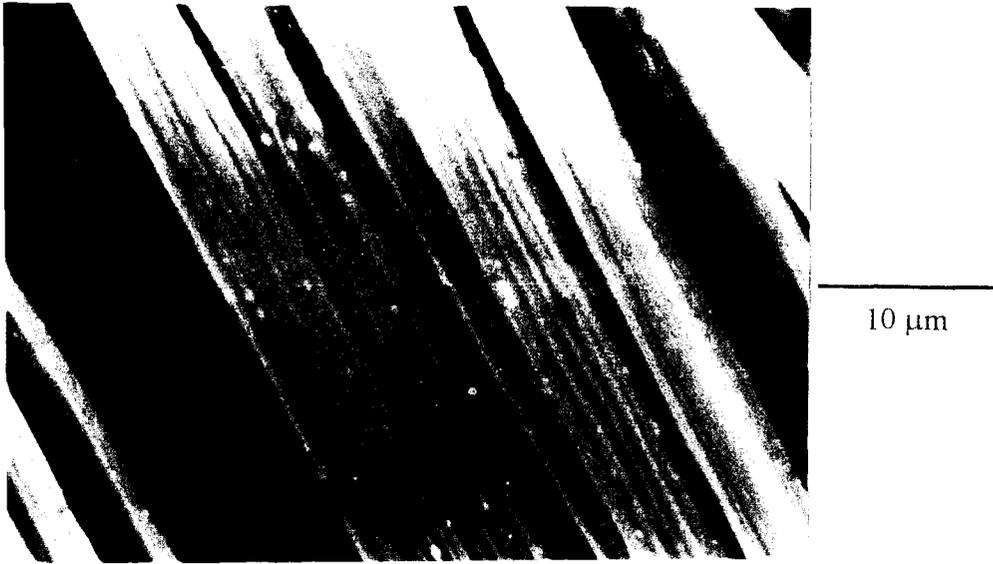


Figure V-1: Aspect des filaments entourés d'une feuille de niobium extraits d'une matrice de CuNi

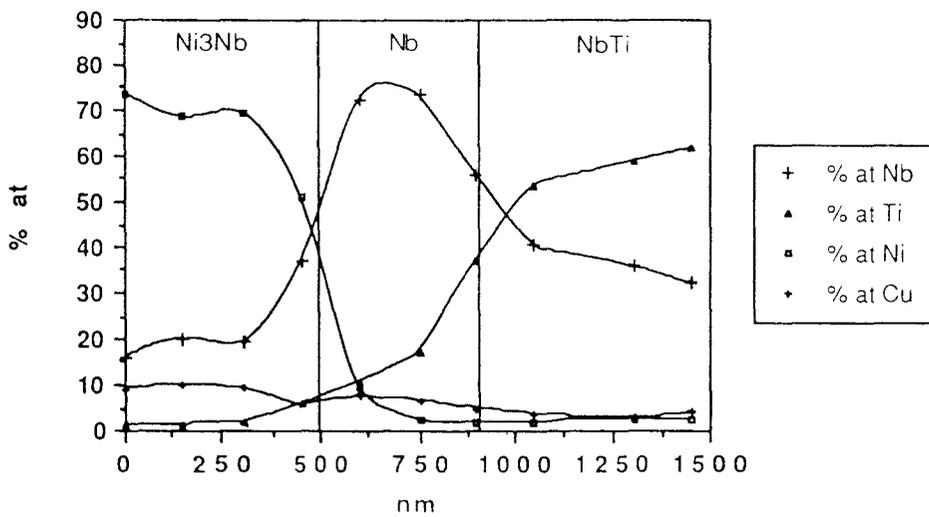
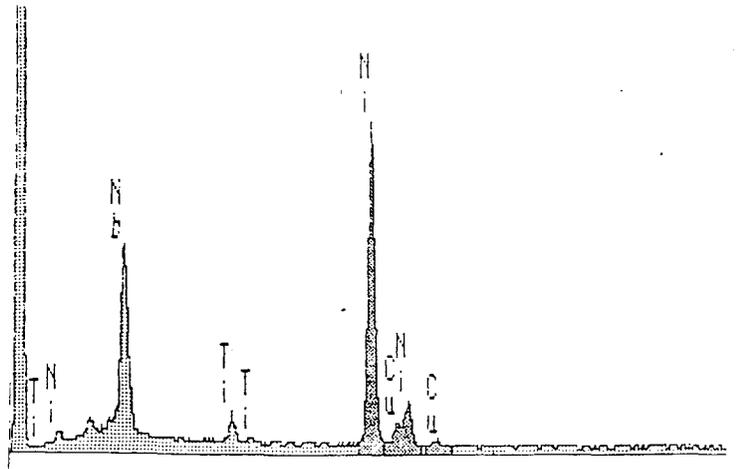


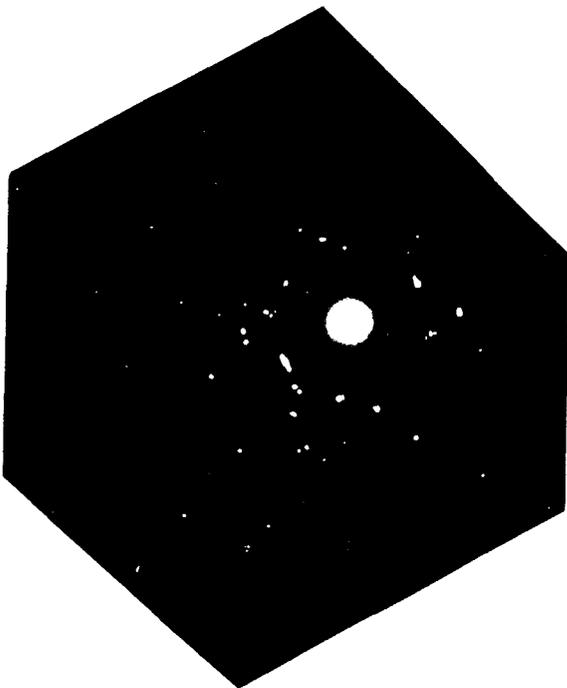
Figure V-2: Localisation des composés intermétalliques



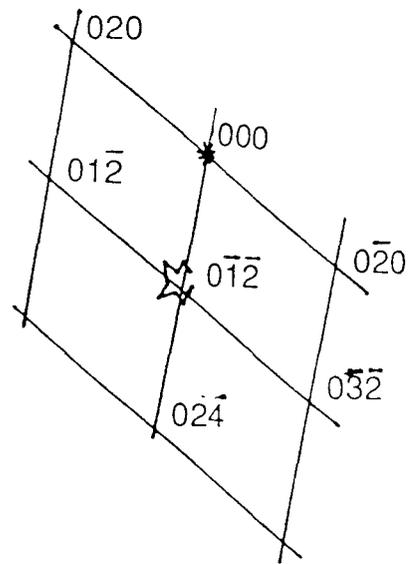
200 nm
a)



b)



c)



coupe $[100] \text{Ni}_3\text{Nb}$

d)

Figure V-3: Identification des composés intermétalliques par microscopie électronique en transmission

a) champ sombre
c) diagramme de diffraction

b) spectre EDX
d) interprétation du diagramme

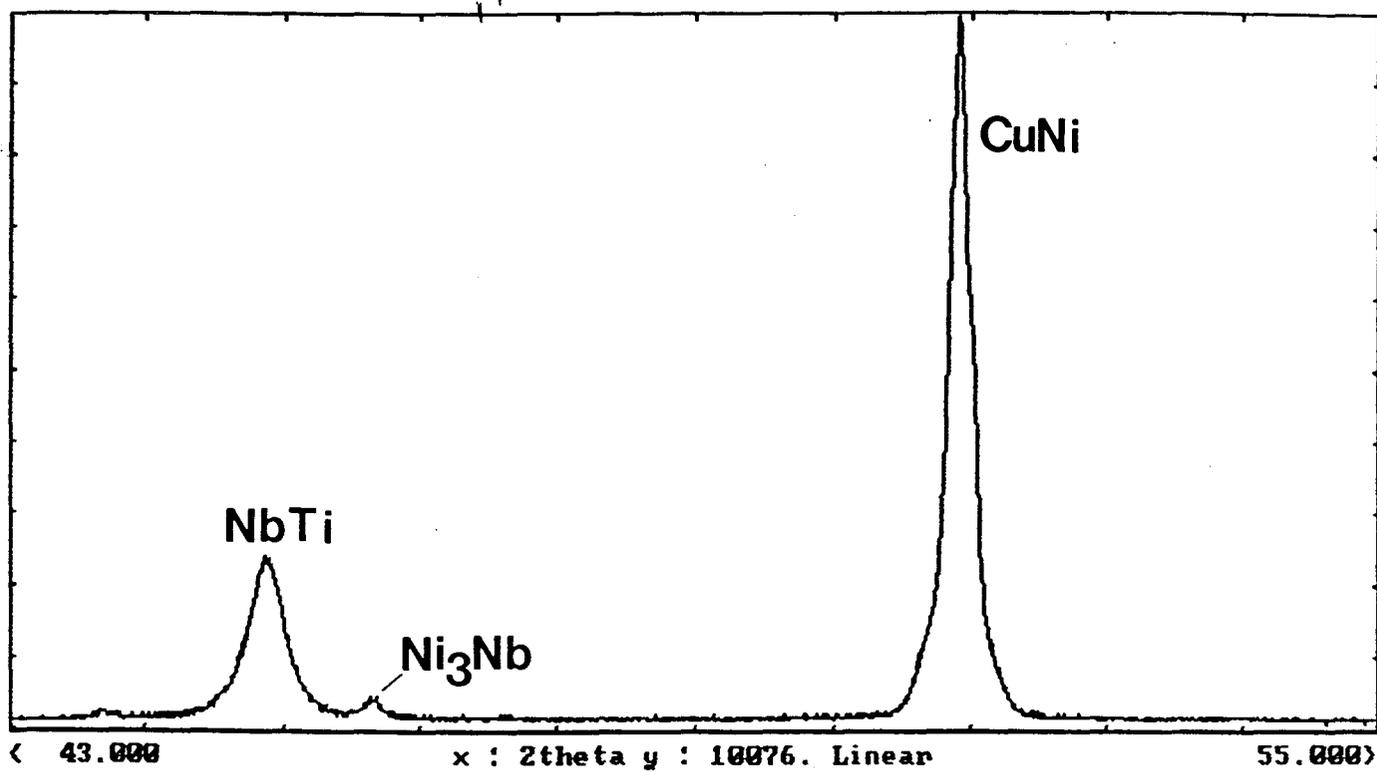


Figure V-4: Spectre de diffraction X d'un échantillon brut de fabrication

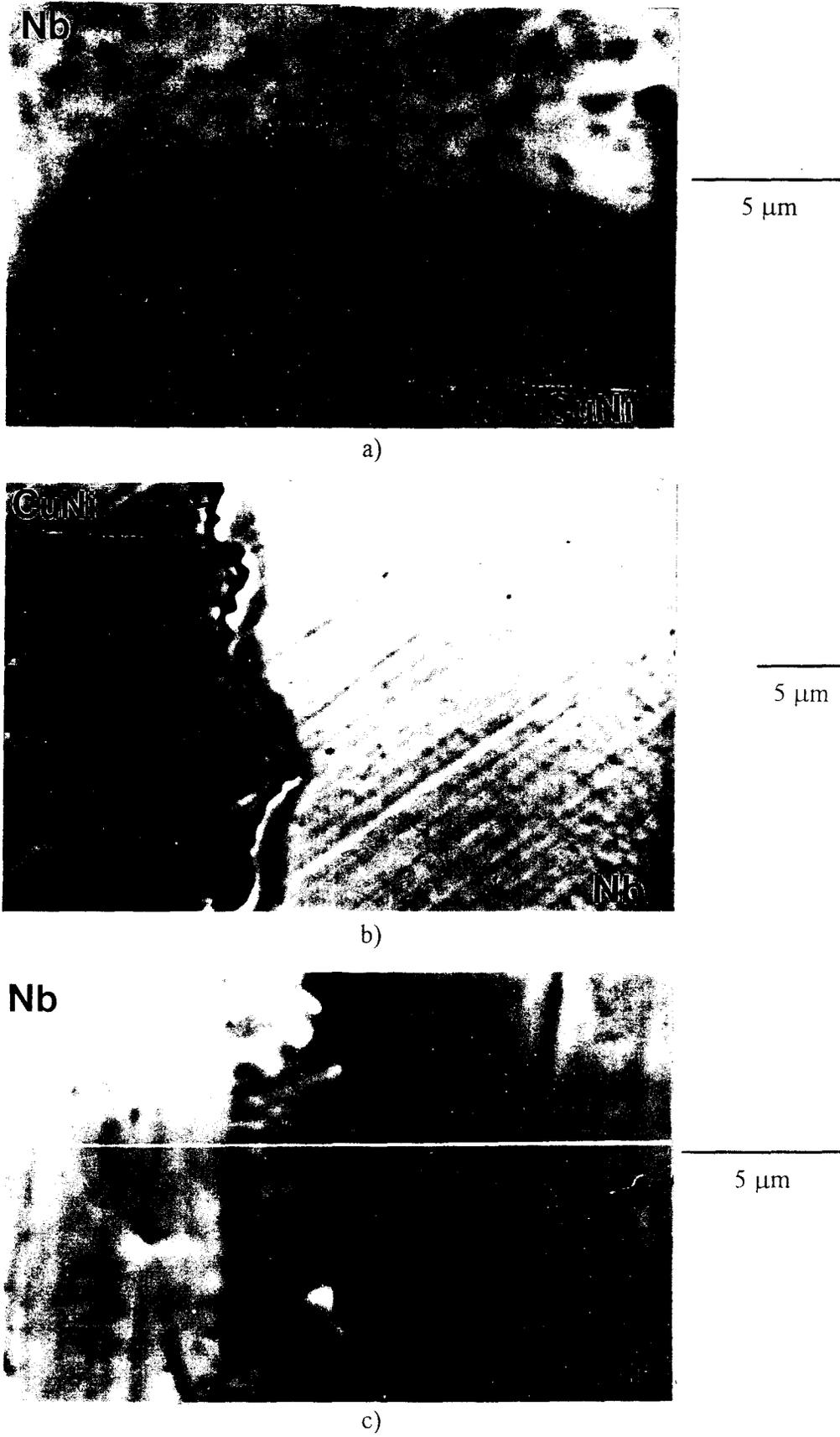


Figure V-5: Micrographie des couches intermétalliques à l'interface CuNi/Nb après traitement thermique de 100h à:
a) 600°C b) 700°C c) 800°C

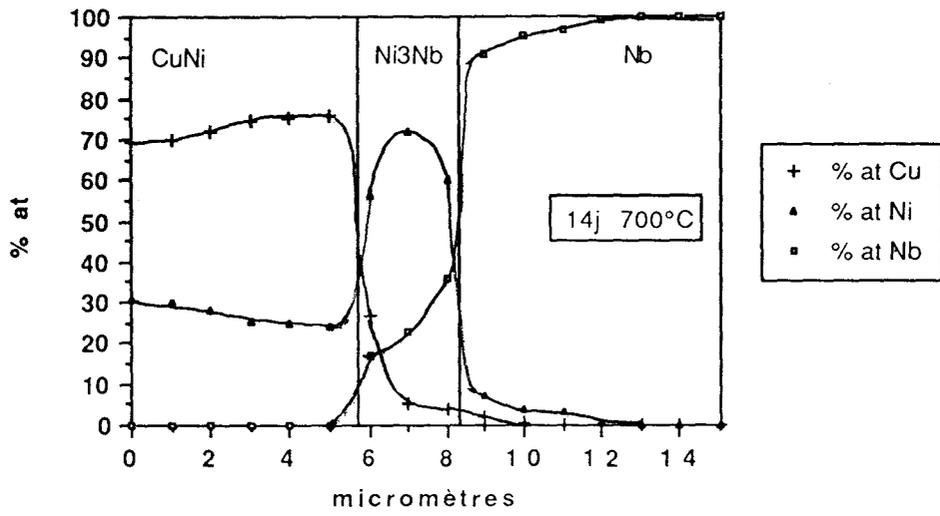


Figure V-6: Profil de diffusion à l'interface CuNi/Nb après traitement thermique de 14j à 700°C

% at Ni	% at Ti	% at Cu	% at Nb
74,5	2,5	3	20
77,5	7	5	10,8

Tableau V-1: Compositions chimiques des nodules intermétalliques Ni₃(NbTiCu) aux interfaces CuNi/Nb

Il faut noter l'existence de composés intermétalliques de plus petite taille et beaucoup moins nombreux, identifiés par microanalyse par dispersion d'énergie comme du Ni₂Ti ou Cu₄Ti. Ces composés présentent les mêmes phénomènes de substitution que les Ni₃Nb (Voir tableau V-1). Toutes ces identifications sont compatibles avec les résultats de diffraction des rayons X (figure V-4). Toutefois, il faut remarquer que le diffractogramme X présente des pics correspondant vraisemblablement à des composés inconnus.

1-b) Croissance isotherme des composés intermétalliques à l'interface CuNi/Nb

Ce paragraphe considère des échantillons à barrière épaisse. (type D et E-§ tableau III-1).

1-b-1) Aspect des couches de diffusion

Les températures de recuits isothermes choisies sont 600°C, 700°C et 800°C de façon à accélérer les cinétiques des réactions. Les micrographies V-5 sont caractéristiques de l'état des interfaces après recuit. Les traitements isothermes conduisent à la formation d'une couche unique à l'interface CuNi/Nb. A l'échelle des observations (MEB, Microscopie optique), il n'y a pas d'évidence de diffusion intergranulaire du nickel ou du cuivre dans le niobium. Les profils de diffusion de la figure V-6 montrent clairement un palier de concentration à 70% at Ni, 5% at Cu et 25% at Nb et l'appauvrissement en nickel de la matrice en contact avec la couche intermétallique. Cet appauvrissement en nickel donne lieu à un enrichissement en cuivre, qui tend jusqu'à du cuivre pur pour des traitements thermiques très sévères (de l'ordre de quelques dizaines d'heures à des températures supérieures à 825°C).

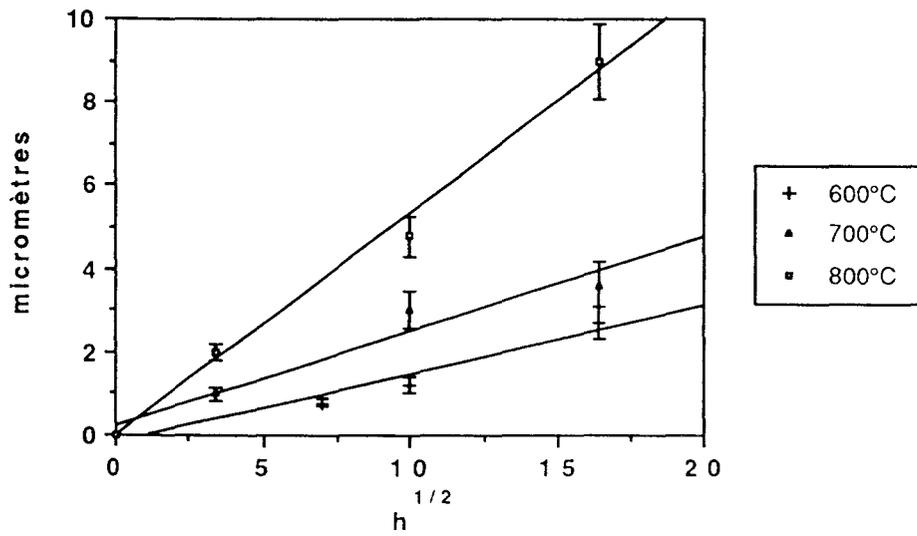


Figure V-7: Cinétique de croissance des intermétalliques à l'interface CuNi/Nb.

1-b-2 Cinétique isotherme de croissance des composés intermétalliques à l'interface CuNi/Nb

Les températures de recuit retenues pour mesurer la croissance des couches intermétalliques sont 600°C, 700°C, et 800°C. Ces traitements thermiques ont été effectués sur des échantillons présentant des filaments de NbTi revêtus de feuille de niobium de 20 µm d'épaisseur (type E § tableau III-1), de façon à mesurer la cinétique de croissance des composés intermétalliques intrinsèque à l'interface CuNi/Nb.

L'épaisseur des couches intermétalliques a été mesurée en respectant les méthodes définies dans le cas des échantillons sans barrière (§ Chap IV-3-c). Les valeurs des épaisseurs de couches intermétalliques s'alignent encore en fonction de la racine du temps de recuit dénotant ainsi un mécanisme de précipitation contrôlé par diffusion unidirectionnelle.

La figure V-7 rapporte pour les différentes températures de traitements thermiques la cinétique de croissances de la couche.

La pente des courbes peut être apparentée à la racine carrée, d'un coefficient de diffusion conduisant à des écritures de la forme générale:

$$E_{pt} = \sqrt{Dt}$$

- où E_{pt} est l'épaisseur totale de la couche d'interdiffusion,
 t est le temps de traitement thermique,
 et D est le coefficient de diffusion/précipitation

Les valeurs des coefficients mesurés sont rassemblées dans le tableau V-2.

température	D (m ² /s x 10 ⁻¹⁶) CuNi/Nb
600°C	0,073
700°C	0,143
800°C	0,8

Tableau V-2: Valeurs des "coefficients de diffusion" mesurés

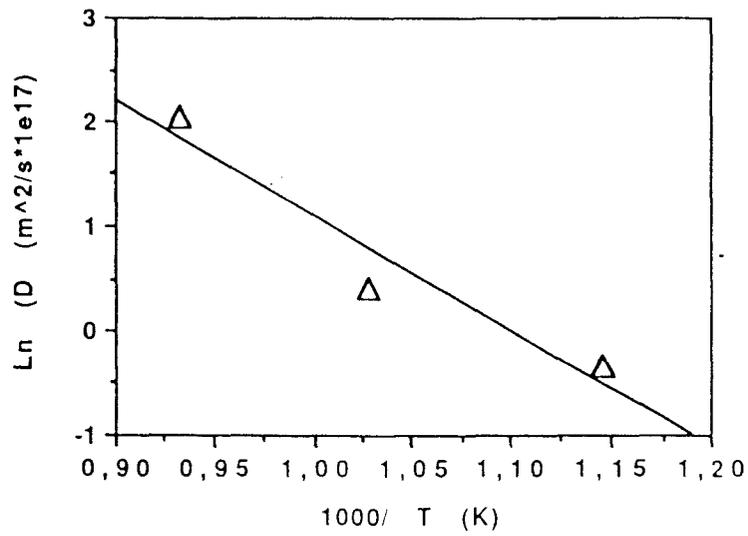


Figure V-8: Dépendance des coefficients de diffusion apparents avec la température



Figure V-9: Micrographie de l'interface CuNi/Nb après maintien de 34 j à 380°C

La connaissance de ces coefficients apparents permet de calculer l'énergie d'activation globale du phénomène de diffusion/précipitation, en appliquant la loi d'Arrhénius:

$$D(T) = D_0 \exp^{-E/RT}$$

- où T est la température absolue de traitement thermique,
- R la constante des gaz parfaits,
- D₀ le coefficient d'agitation thermique,
- et E l'énergie d'activation

Les courbes de la figure V-8 relient les variations du logarithme du coefficient de diffusion à l'inverse de la température.

Les valeurs du coefficient d'agitation thermique et de l'énergie d'activation sont rapportées dans le tableau V-3

matériaux	D ₀ (m ² /s x 10 ¹²)	E (kJ/mol)
CuNi/Nb	1,2	91,2

Tableau V-3: Valeurs des constantes de diffusion/précipitation aux interfaces CuNi/Nb

Les lois trouvées permettent de calculer les épaisseurs de la couche de diffusion à des températures plus basses, correspondant aux traitements thermiques pratiqués lors de la fabrication des brins supraconducteurs (température plus basse et durée de traitement plus courte).

De manière à vérifier la validité de l'extrapolation de ces lois aux plus basses températures des traitement thermiques ont été effectués pendant 34 j à 380°C.(Voir Figure V-9)

La mesure de l'épaisseur de ces couches aboutit aux résultats consignés dans le tableau V-4. Ce tableau vérifie l'accord satisfaisant entre le modèle et l'expérience.

échantillons	Ept calculée (µm)	Ept mesurée (µm)
CuNi/Nb	0,5	0,6

Tableau V-4: Comparaison des épaisseurs de couche calculée et mesurée pour un traitement thermique de 34j à 380°C

1-c) Croissance des composés intermétalliques aux interfaces d'échantillons CuNi/Nb/NbTi à barrière de niobium de faible épaisseur.

1-c-1) Aspect des couches intermétalliques

Les micrographies de la figure V-10 sont représentatives de l'état microstructural des interfaces CuNi/Nb/NbTi, présentant des barrières de niobium fines (de l'ordre de 1,2 μm), après recuit de 15j à 550°C (fig V-10-a) et 825°C (fig V-10-b)

Par opposition aux cas des barrières épaisses, le titane traverse la barrière par diffusion. Sa présence provoque un changement de nature des composés intermétalliques à l'interface CuNi/Nb. Les profils de diffusion de la figure V-11 montrent clairement la substitution du niobium présent dans la couche intermétallique Ni_3Nb par du titane.

Le nickel et le cuivre pénètrent profondément au sein du filament de NbTi en utilisant les joints de grains. Il devient possible de définir 4 couches de diffusion.

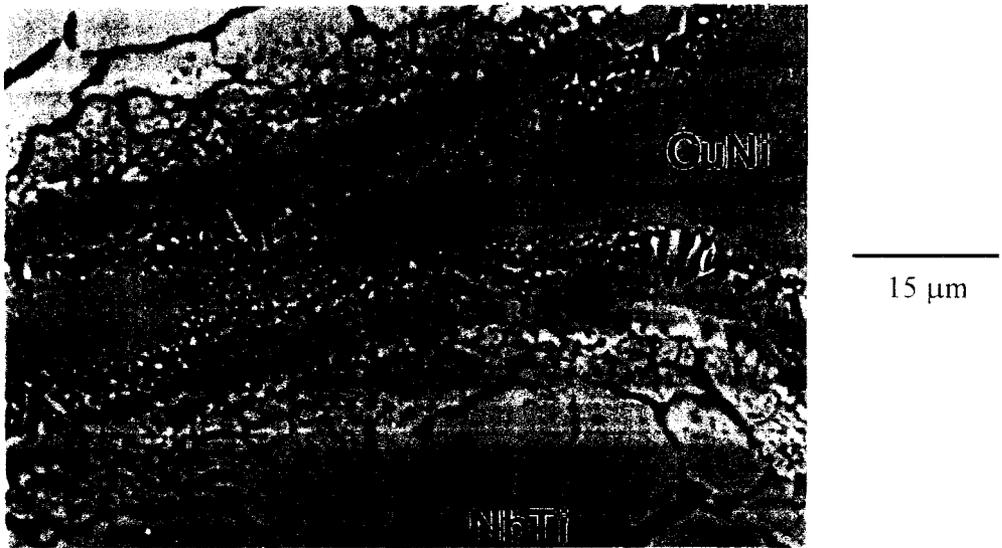
Soit en allant de la matrice vers le filament :

- 1 couche extérieure composée principalement de cuivre (couche α),
- 1 couche intermédiaire uniforme constituée d'un composé intermétallique riche en nickel et en titane (couche β), type Ni_3Ti ,
- 1 couche correspondant au reste de la barrière de niobium contaminée par diffusion intergranulaire (couche γ),
- 1 couche d'interdiffusion polyphasée correspondant à la pénétration intergranulaire du nickel et du cuivre dans le filament (couche δ).

Le tableau V-5 donne la composition chimique des diverses couches pour un échantillon recuit à 825°C.



a)



b)

Figure V-10: Aspect des couches de diffusion aux interfaces CuNi/Nb/NbTi

(ep Nb= 1.2μm)

a) 150h 550°C

b) 8h 825°C

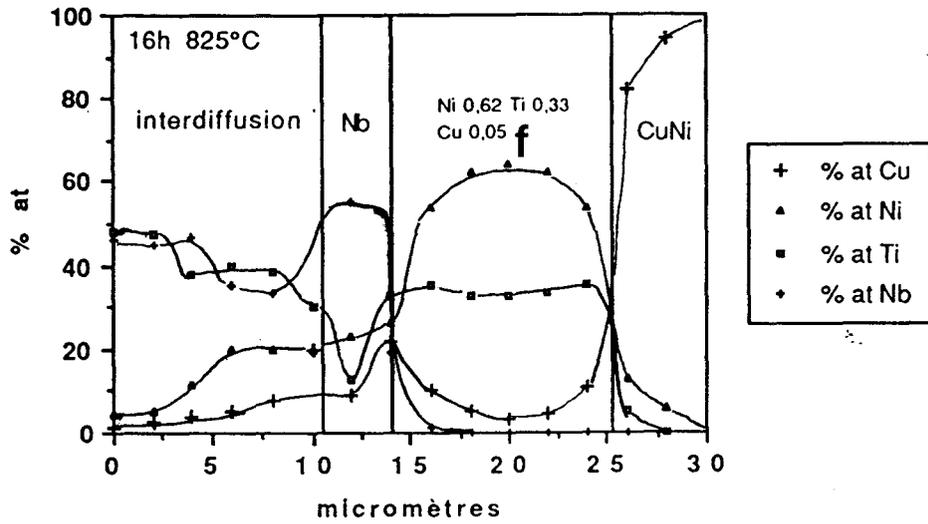


Figure V-11: Profil de diffusion à travers une barrière de Nb après maintien de 16h à 825°C

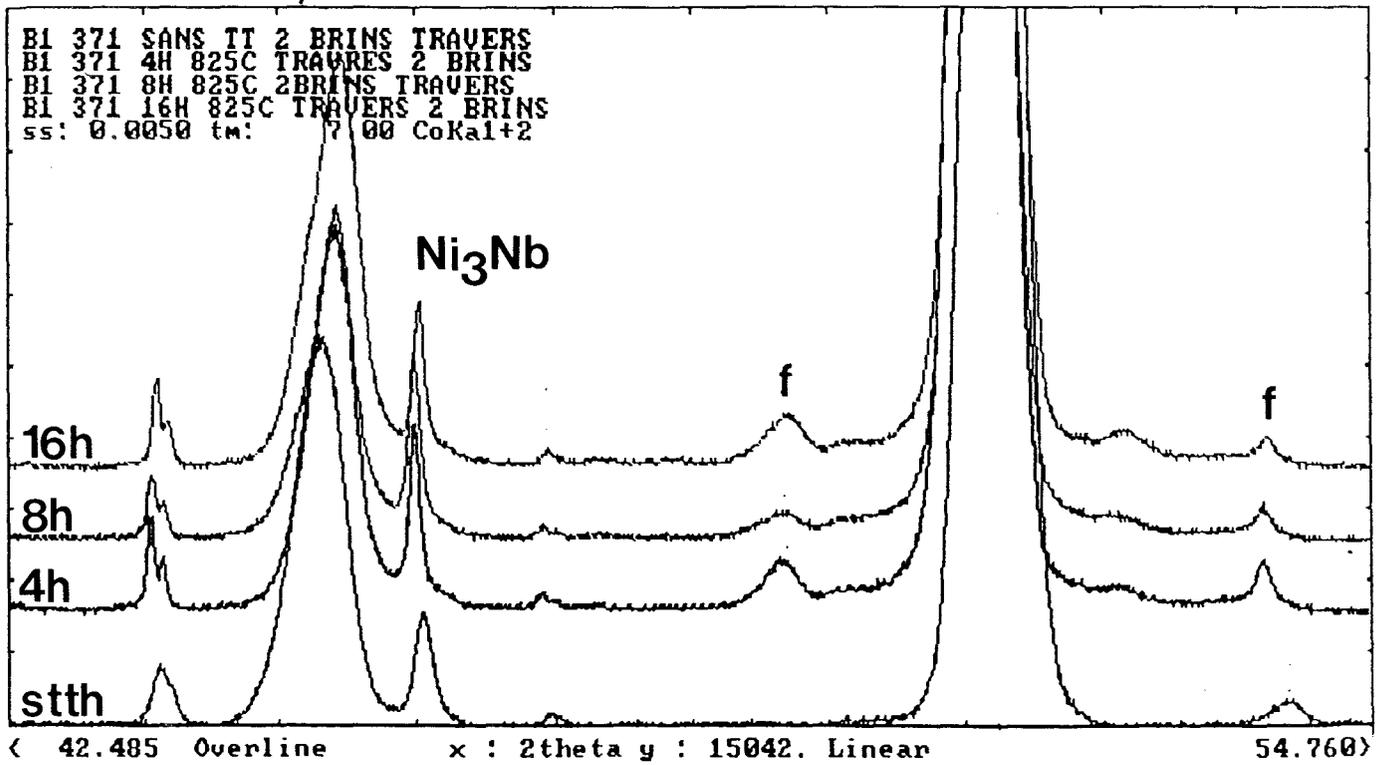


Figure V-12: Spectre de diffraction X des échantillons CuNi/Nb (1,2 μm) /NbTi recuit à 825°C

couche	aspect des zones	% at Nb	% at Ti	% at Cu	% at Ni
couche α	homogène	0	1	92	7
couche β	homogène	0	25	5	70
couche γ	partie claire	45	25	15	15
	partie sombre	4	32	24	40
couche δ	grains	52	44	2	2
	joints de grains	1	70	4	25

Tableau V-5: Composition chimique moyenne des diverses couches de diffusion aux interfaces NbTi/Nb et CuNi/Nb

La nature des couches intermétalliques est confirmée par la diffraction des rayons X. La figure V-12 est représentative des diffractogramme Θ - 2Θ enregistrés à partir d'échantillons CuNi/Nb/NbTi après traitements thermiques à 825°C. L'indexation des spectres est reportée sur la figure V-12. Elle témoigne du changement de la nature des intermétalliques.

1-c-2) Cinétique de croissance isotherme des couches intermétalliques

Ces mesures ont été réalisées à 825°C en respectant la méthode de mesure établie pour les échantillons sans barrière de niobium (§ Chap IV-3-c). Les épaisseurs s'alignent en fonction de la racine carrée de la durée de traitement thermique. La figure V-13 compare les cinétiques de croissance des échantillons avec barrière de niobium de 1,2 μm à ceux sans barrière. Le tableau V-6 compare la valeur des coefficients de diffusion/précipitation des deux types d'échantillons à 825°C.

Type d'échantillon	D (m ² /s) x 10 ⁻¹⁶ à 550°C	D (m ² /s) x 10 ⁻¹⁶ à 825°C
CuNi/NbTi	1,2	210
CuNi/Nb/NbTi (épaisseur Nb=1,2 μm)	0,36	200

Tableau V-6: Comparaison des coefficients de diffusion/précipitation aux interfaces CuNi/NbTi et CuNi/Nb/NbTi (ep Nb=1,2 μm)

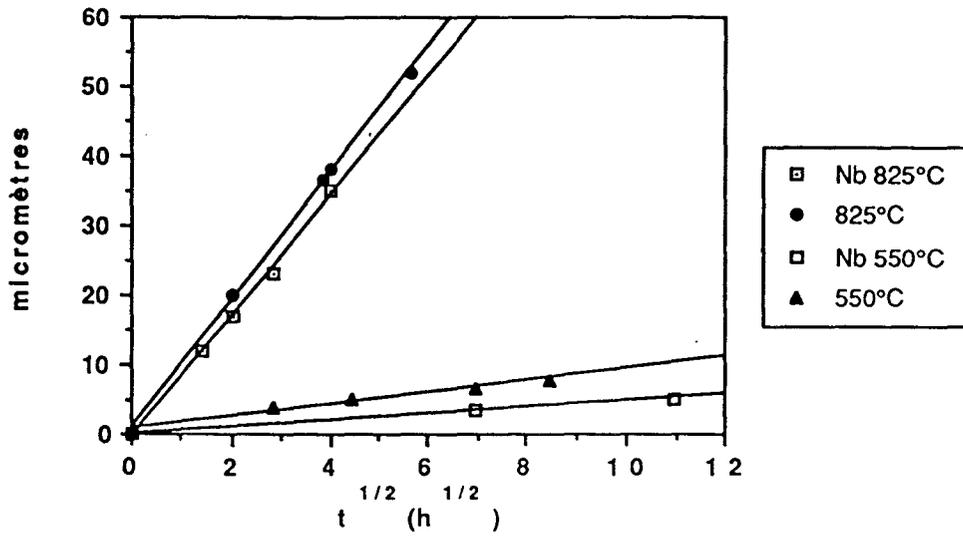


Figure V-13: Comparaison des cinétiques de croissance à 825°C aux interfaces CuNi/NbTi et CuNi/Nb/NbTi

1-d) Discussion

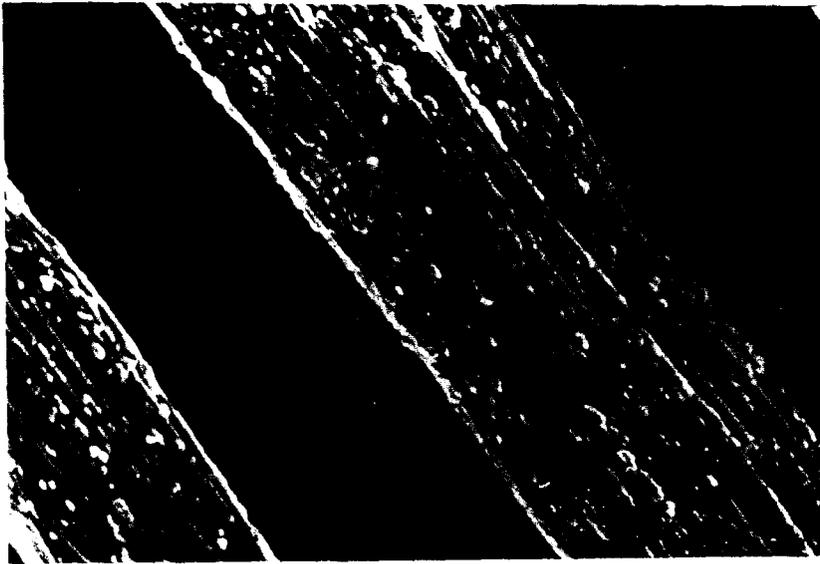
L'ensemble des résultats obtenus sur la cinétique des couches intermétalliques démontre une forte influence de l'épaisseur de la feuille de niobium.

Lorsque l'épaisseur est fine (1,2 μm), les cinétiques sont très proches avec et sans barrière. Au contraire, en présence d'une barrière de niobium épaisse on réduit de deux ordres de grandeur (Voir figure V-7) le coefficient de diffusion/précipitation.

Ce changement de cinétique s'explique par le changement de nature des composés intermétalliques. (Comparer les figures IV-10, figure V-6 et figure V-11). L'étude attentive de ces profils de diffusion révèle un appauvrissement en nickel très marqué de la matrice au contact des composés Ni_3Ti alors que cet appauvrissement est beaucoup moins net au contact des composés Ni_3Nb . Cette observation témoigne de la cinétique de formation de Ni_3Nb qui est beaucoup plus lente que celle de Ni_3Ti . Par ailleurs, les appauvrissements en nickel au contact des couches indiquent une croissance contrôlée par la diffusion. L'absence du composé NiNb prévu par le diagramme d'équilibre semble pouvoir être reliée à la présence de cuivre au sein de la couche intermétallique (Voir figure V-6). Par comparaison au composé Ni_3Nb , sa formation nécessiterait un enrichissement en niobium a priori incompatible avec le manque d'affinité du cuivre pour le niobium.

D'un point de vue fondamental, il serait particulièrement intéressant de voir le rôle de la composition en nickel de la matrice sur la cinétique de croissance des composés intermétalliques Ni_3Nb .

Les changements de composition des composés intermétalliques à l'interface CuNi/Nb lors de la pollution de la barrière de niobium par le titane indiquent une plus forte stabilité des composés du type Ni_3Ti . Cette remarque confirme les résultats obtenus lors de l'observation des couches intermétalliques formées sur les échantillons sans barrière de niobium (§ Chap IV-4).



a)



b)

Figure V-14: Aspect des filaments extraits de la matrice
a) dépourvus de barrière de Nb b) avec barrière de Nb

2) Brins à matrice de cuivre

Les micrographies de la figure V-14 montrent l'aspect des filaments extraits de deux échantillons fabriqués selon le même schéma mais respectivement, l'un contenant une barrière de niobium (1,6 % en surface) et l'autre pas.

L'échantillon avec une barrière de niobium ne présente que de très petits nodules intermétalliques (inférieure à 2 μm) alors que l'échantillon sans barrière est recouvert de gros amas (certains ont une taille supérieure à 10 μm).

En conséquence et conformément aux prévisions, la feuille de niobium diminue nettement la densité de composés intermétalliques.

Il n'en reste pas moins surprenant de constater la présence de composés intermétalliques de composition CuTiNb.

Le niobium ne permet pas la diffusion du cuivre pour des concentrations supérieures à 0,05% At comme l'indique le diagramme d'équilibre Cu-Nb (V. annexe II). Il semble ainsi particulièrement intéressant d'étudier les causes de la présence de ces nodules.

2-a) Perméabilité de la barrière de Niobium

2-a-1) Premiers stades de la précipitation en présence de barrière

Les profils de diffusion de la figure V-15 enregistrés sur des demi-produits en sortie de premier filage, caractérisé par de fortes épaisseurs de barrière de diffusion (>100 μm) indiquent que le cuivre ne pénètre pas dans la barrière. Même à la suite de traitements thermiques prolongés (>50 j) à hautes températures (>500°C), il n'y a pas de composés intermétalliques. Cependant le titane contenu dans le filament Nb-Ti diffuse dans la barrière sans la traverser.

Tout au cours de la fabrication des brins supraconducteurs, l'épaisseur de la barrière de niobium diminue pour atteindre quelques dixièmes de micromètres à quelques micromètres au moment des longs traitements thermiques de précipitation de phase α (> 40h) à une température de 380°C. Appliqués à un échantillon dont les filaments sont recouverts d'une feuille de niobium de 1 μm d'épaisseur, à l'issue du dernier traitement de précipitation de phase α (80h 380°C), il n'y a pas d'évidence d'une précipitation de composés intermétalliques (voir figure V-16). La figure V-17 représente les variations des concentrations atomiques du cuivre, titane et niobium au contact des interfaces. Il convient de remarquer un léger enrichissement en cuivre sur une profondeur de 1 à 2 μm , à l'interface Nb/NbTi. Le cuivre a contaminé toute l'épaisseur de la barrière.

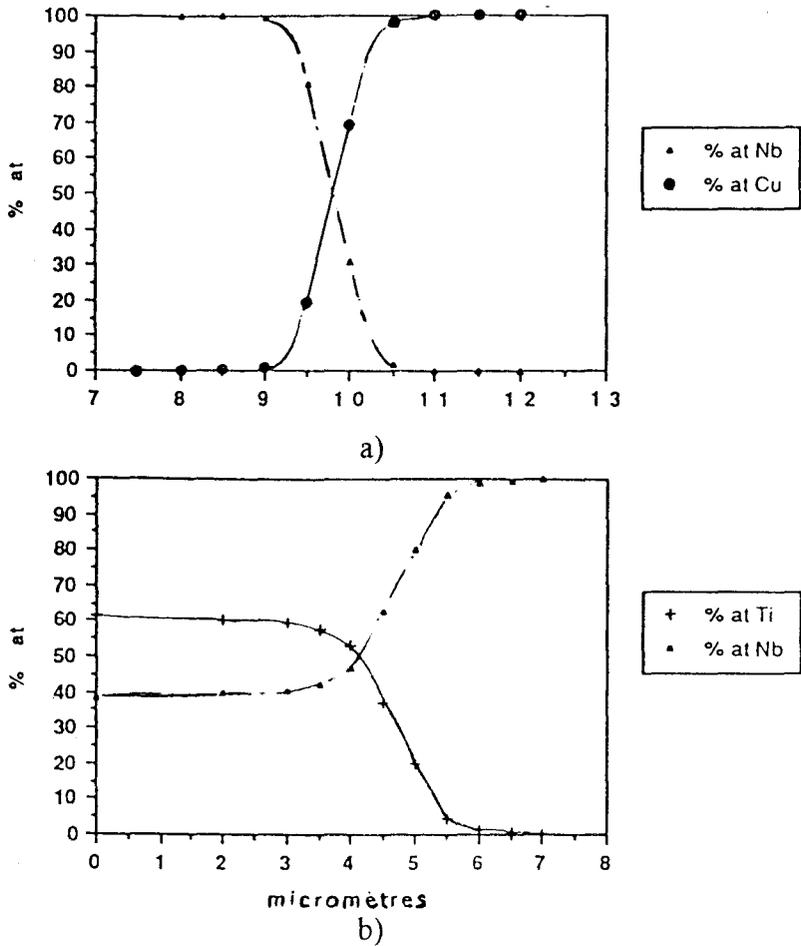


Figure V-15: Profils de diffusion après un maintien de 43j à 550°C aux interfaces:
 a) Cu/Nb b) Nb/NbTi

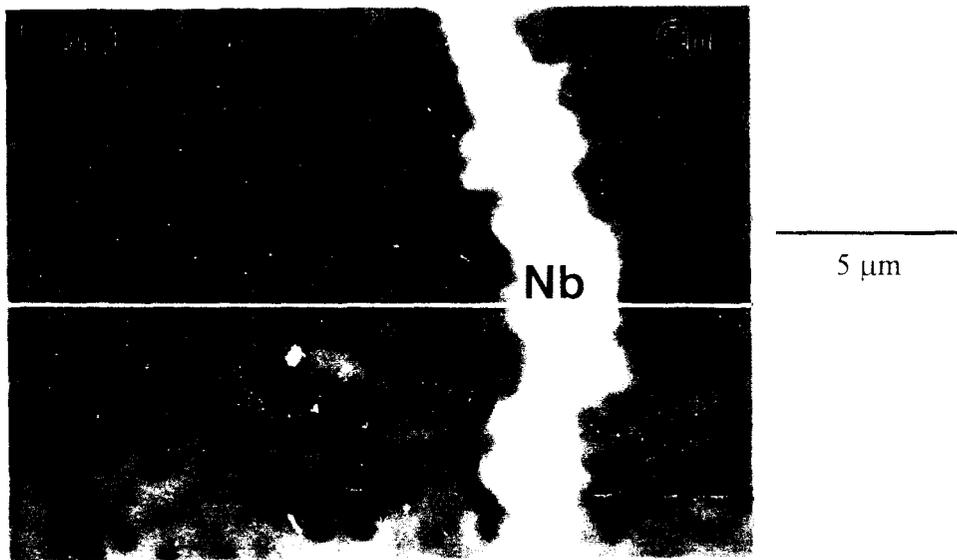


Figure V-16: Aspect des interfaces Cu/Nb et NbTi/Nb après un maintien de 80h à 380°C

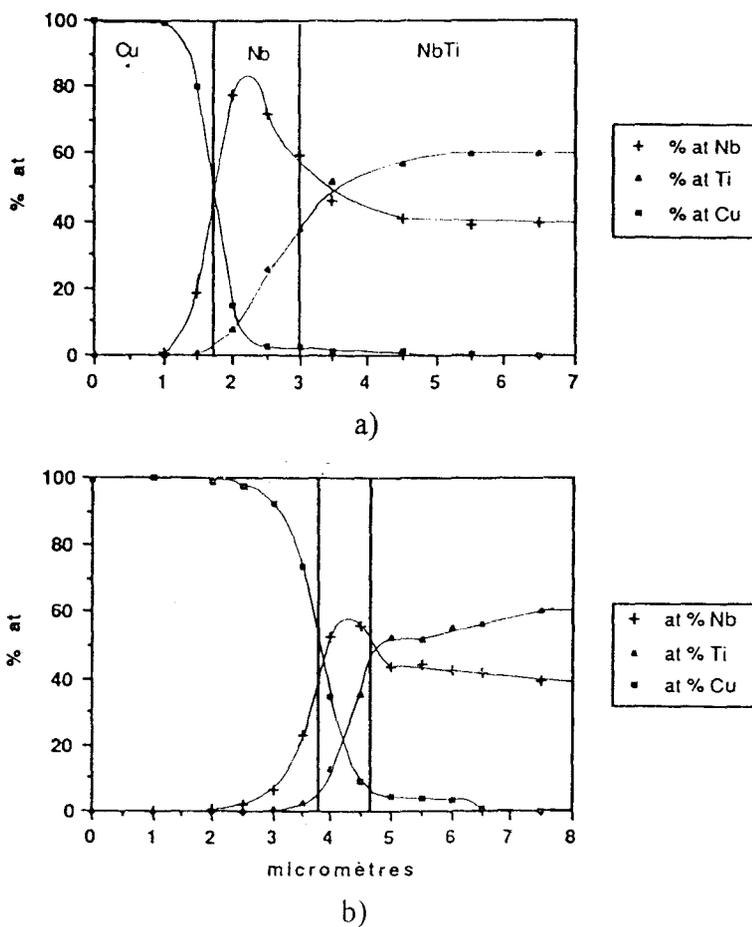


Figure V-17: Profils de diffusion à travers la barrière de Nb après maintien de 80h à 380°C

a) barrière de Nb de 1,3 μm

b) barrière de Nb de 0,8 μm

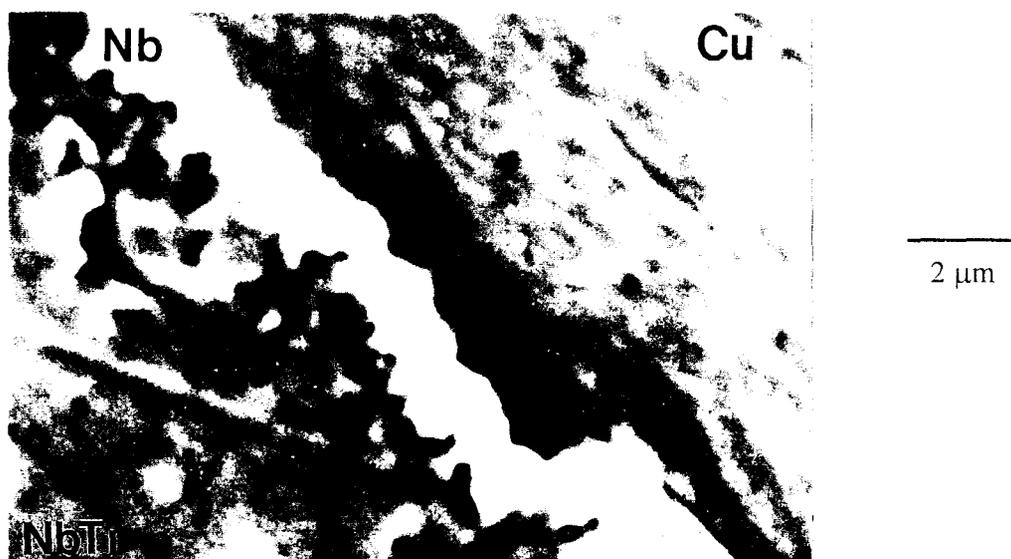
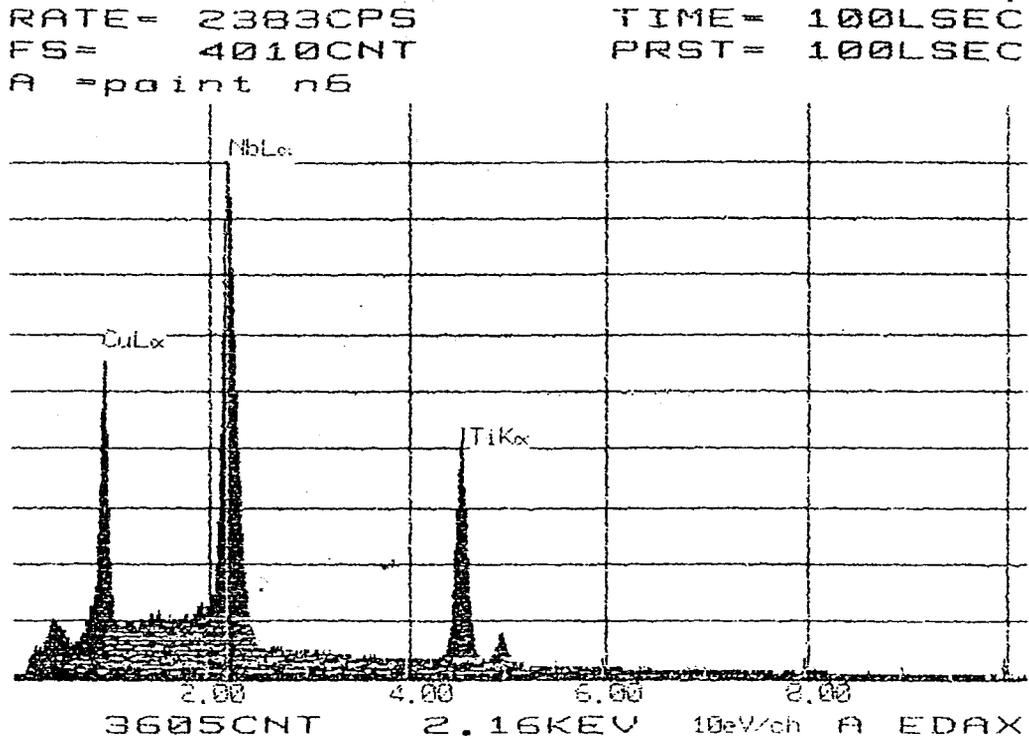
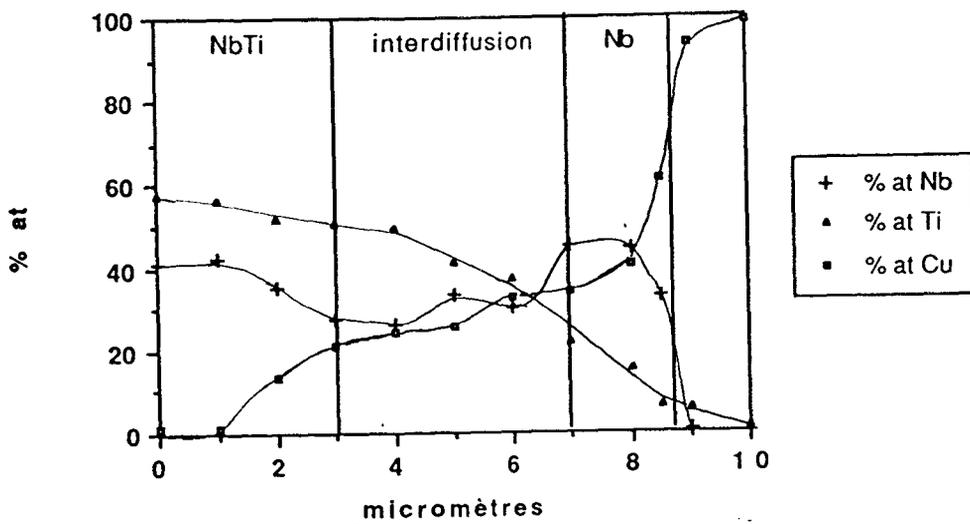


Figure V-18: Aspect de la précipitation après un maintien de 150h à 550°C

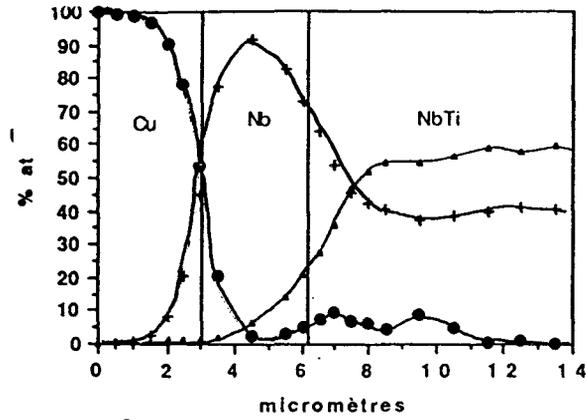


a)

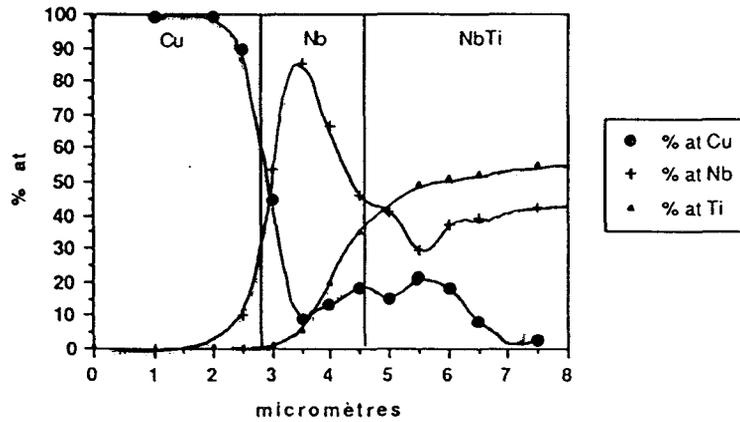


b)

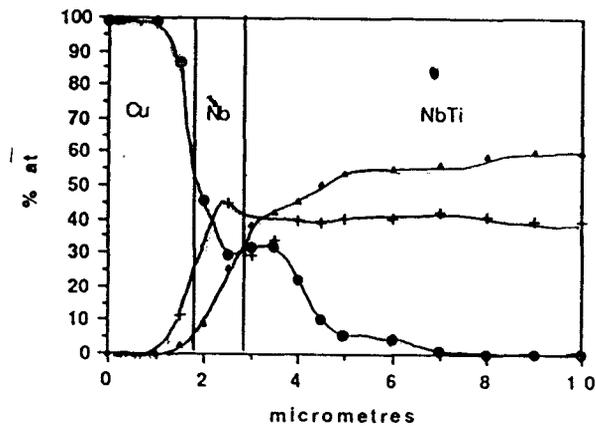
Figure V-19: Spectre de microanalyse EDX des précipités intergranulaires a) et profil de diffusion à travers la barrière de Nb après un maintien de 150h à 550°C b)



a)



b)



c)

Figure V-20: Influence de l'épaisseur de la barrière de Nb sur la pénétration du Cu dans le NbTi après recuit de 24h à 600°C

a) épaisseur de barrière 3,5 μm

b) épaisseur de barrière 2 μm

c) épaisseur de barrière 1 μm

Par ailleurs, le titane a diffusé jusqu'à la matrice de cuivre en polluant toute l'épaisseur de la feuille de niobium.

Pour des traitements thermiques plus sévères, la précipitation de composés intermétalliques devient indéniable. A titre d'exemple, la figure V-18 est représentative de l'état de précipitation après un traitement thermique de 146 h à 550°C, effectué sur un échantillon du même type. Des précipités sont nettement visibles dans les joints de grains au voisinage de l'interface Nb/NbTi. Il est a priori intéressant de constater que les composés intermétalliques apparaissent sous la barrière de niobium, au contact du filament de NbTi. Cette localisation témoigne d'une diffusion plus rapide du cuivre que du titane à travers la barrière de niobium légèrement polluée par du titane. Cette aptitude à la diffusion est confirmée par le profil de concentration (Voir figure V-19), enregistré à travers la feuille de niobium. Le cuivre a pénétré sur une profondeur de 6 μm dans le filament alors que le titane est tout juste parvenu à la matrice de cuivre. Il est important de retenir la grande solubilité du cuivre (40 % at) dans la barrière de niobium pollué à 15% at en titane. Ce résultat est logique compte tenu d'une part de la différence de gradient de concentration de cuivre et de titane de part et d'autre de la barrière et d'autre part de la différence de température homologue pour le cuivre et pour le NbTi. Le spectre de microanalyse par dispersion d'énergie de la figure V-19 est représentatif de la composition CuNbTi des composés intermétalliques. Cette identification est à comparer à la composition chimique de la couche de diffusion N°2, zone claire, observée dans le cas d'échantillons sans barrière de niobium (§ tableau IV-2).

2-a-2) Influence de l'épaisseur de la barrière de niobium

Les profils de concentrations de la figure V-20 ont été enregistrés après un maintien de 24h à 600°C aux interfaces d'échantillons, numérotés respectivement 1, 2, 3 et caractérisés par des barrières de niobium de 3,5 μm , 2 μm et 1 μm d'épaisseur respective.

Les trois échantillons présentent à l'interface Nb/NbTi des enrichissements de cuivre dont l'importance varie en sens contraire de l'épaisseur de la barrière. Dans le cas de l'échantillon 1, il y a un appauvrissement très net en cuivre au milieu de la barrière de niobium. Cette zone désertée par le cuivre existe de façon moins marquée dans l'échantillon 2, pour devenir inexistante dans l'échantillon 3.

Ces remarques sont à relier aux observations des couches intermétalliques dans les échantillons CuNi/Nb/NbTi dont les filaments sont recouverts d'une feuille de niobium de 1,2 μm (§ paragraphe V-1-d). Le cuivre et le nickel avaient franchi la barrière de niobium et diffusaient à forte concentration dans les joints de grains du NbTi. Il avait été aussi surprenant de constater le manque d'efficacité de cette barrière fine de niobium

devant la cinétique de précipitation des intermétalliques. Dans le cas de ces échantillons le titane était présent en faible concentration (5% at), à l'interface niobium/matrice.

Il est important de remarquer que dans le cas de tous les échantillons, le titane a traversé la barrière. La comparaison des profils de diffusion des figures V-17, V-19 et V-20 suggère la nécessité d'une concentration en titane à l'interface Cu-Nb de l'ordre de 5% at pour permettre la pénétration significative du cuivre (Cu ~ 30 % at) à travers toute la barrière. Cette remarque permet d'entrevoir l'existence d'un domaine monophasé de structure β à fortes concentrations en cuivre et en niobium dans le diagramme ternaire Nb-Ti-Cu. La figure IV-20 présente l'allure de ce diagramme déduite des profils de diffusion. Ces observations démontrent le danger d'une pollution en titane de la barrière.

2-a-3) Conclusions :

- le **niobium pur** est imperméable au cuivre.
- la présence de titane même à faibles concentrations (< 5 % at) à l'interface Cu/Nb permet au contraire la diffusion du cuivre à fortes concentrations dans le niobium à 600°C
- les composés intermétalliques commencent à se former sous la barrière à la périphérie des filaments de NbTi.

L'ensemble de ces résultats suggère la grande importance des mécanismes de pollution de la barrière de niobium.

2-b) Influence du procédé de mise en forme

La fabrication des brins supraconducteurs nécessite des étapes de filage à une température voisine de 600°C et des étapes de tréfilage et d'étirage à température ambiante (§ Chap II). Pour que tous ces stades de fabrication permettent d'obtenir des filaments de forme régulière sans "saucissonnage" marqué, il est en particulier important d'assurer une bonne cohésion entre les filaments et la matrice. Par ailleurs même avec des interfaces de bonne qualité le "saucissonnage" augmente avec l'écartement des filaments, du fait de mauvaise transmission de contrainte [Kre 88]. Les échantillons répondent au critère $\Phi/Di^1 < 0,17$ et ne sont donc pas sensibles à cet effet. Dans les composites Cu/NbTi, cette adhésion est favorisée par la pénétration par diffusion du

¹ Di = diamètre du filament

Φ = espacement entre filaments

cuivre dans les filaments [Col 86]. De la même manière, il est vraisemblable que l'interface Nb/NbTi ne pose pas de problèmes d'adhésion car aux températures de filage, le niobium et le NbTi β sont solubles en toutes proportions. Par opposition, l'interface Cu/Nb ne présente pas cet avantage du fait du manque d'affinité chimique entre le niobium et le cuivre. En conséquence, la mise en forme des brins supraconducteurs dont les filaments sont recouverts d'une feuille de niobium ne devrait pas être aisée. En dépit de cette remarque les filaments gainés de niobium ne montrent pas de "saucissonnage" très marqué (voir figure V-14). Cette constatation suggère une cohésion de l'interface Cu/Nb donc une interpénétration suffisante de ces deux éléments.

2-b-1) Influence du filage

Interface Cu/Nb

La figure V-21 est caractéristique des profils de diffusion enregistrés aux interfaces Cu/Nb à la suite d'une étape de filage. Le cuivre pénètre la feuille de niobium sur une profondeur de l'ordre de 1 μm à 2 μm . A ce stade de la fabrication, cette zone reste négligeable par rapport à l'épaisseur totale de la barrière ($> 100 \mu\text{m}$). La profondeur de pénétration du cuivre diminue pour devenir pratiquement nulle après des traitements thermiques de 2h à 600°C et de 79j à 380°C, comme montrent les profils de diffusion de la figure V-21.

Interface Nb/NbTi

Le titane présent dans le filament, pénètre au sein de la feuille de niobium (Voir la figure V-22). La profondeur de contamination du titane de l'ordre de 2 μm et donc est plus importante que celle du cuivre. Elle reste tout à fait négligeable devant de l'épaisseur de la barrière de diffusion. Contrairement au cuivre, expulsé du niobium à la suite de traitements thermiques à 600°C, le titane reste en solution dans le niobium. Cette constatation s'accorde bien avec le diagramme d'équilibre Ti-Nb (V. annexe II).

2-b-2) Influence du tréfilage et de l'étirage

Les profils de pénétration V-23 ont été enregistrés à travers des barrières de niobium de 2 à 4 μm d'épaisseur, dans des échantillons brut de tréfilage après deux étapes de filages. Ces profils établissent clairement que le titane comme le cuivre ont contaminé la totalité de la feuille de niobium

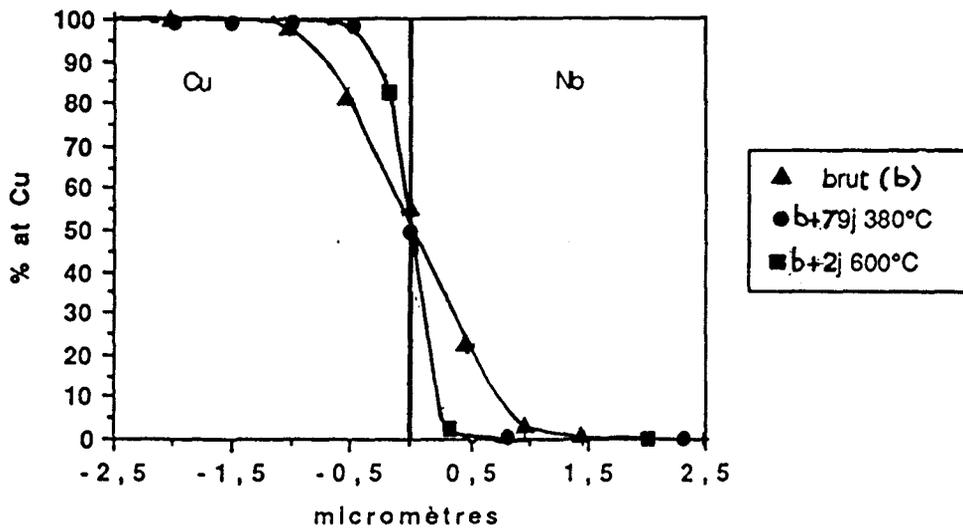


Figure V-21: Pénétration du cuivre après une étape de filage et influence de traitements thermiques sur la pénétration de Cu

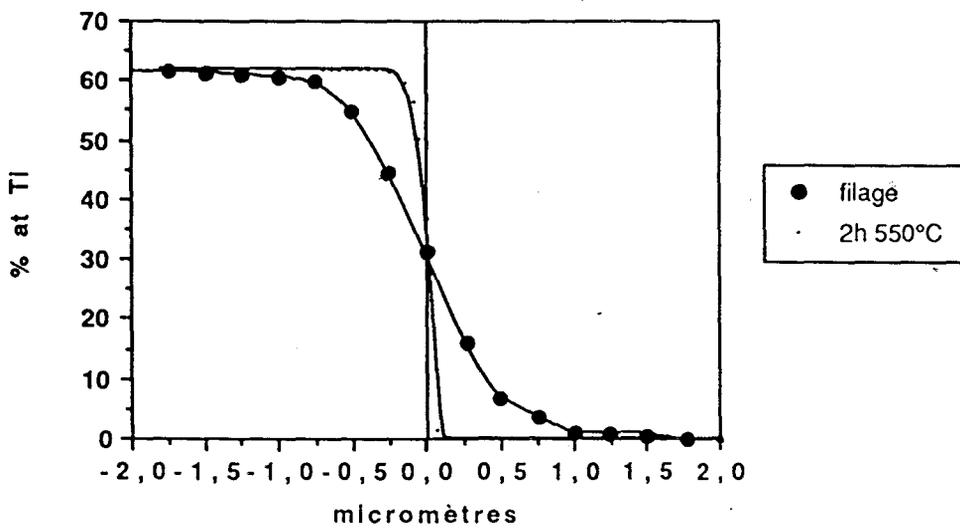
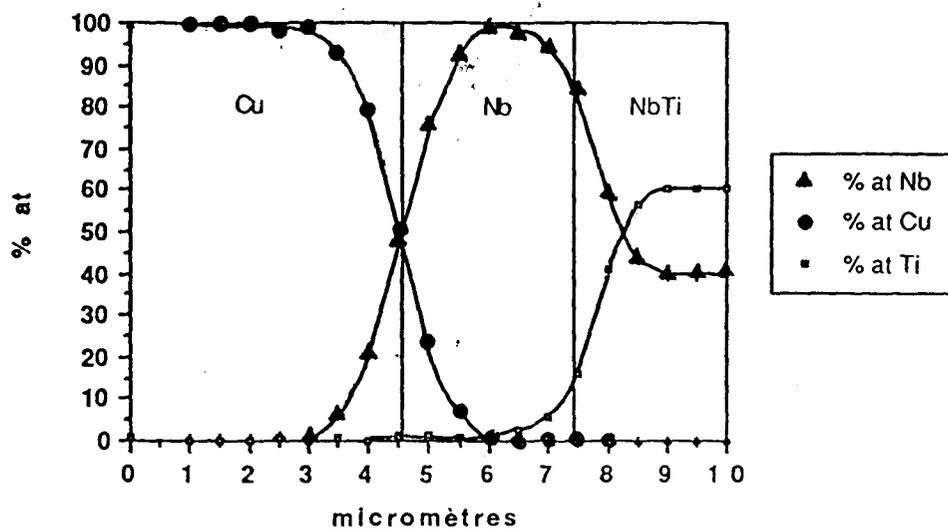
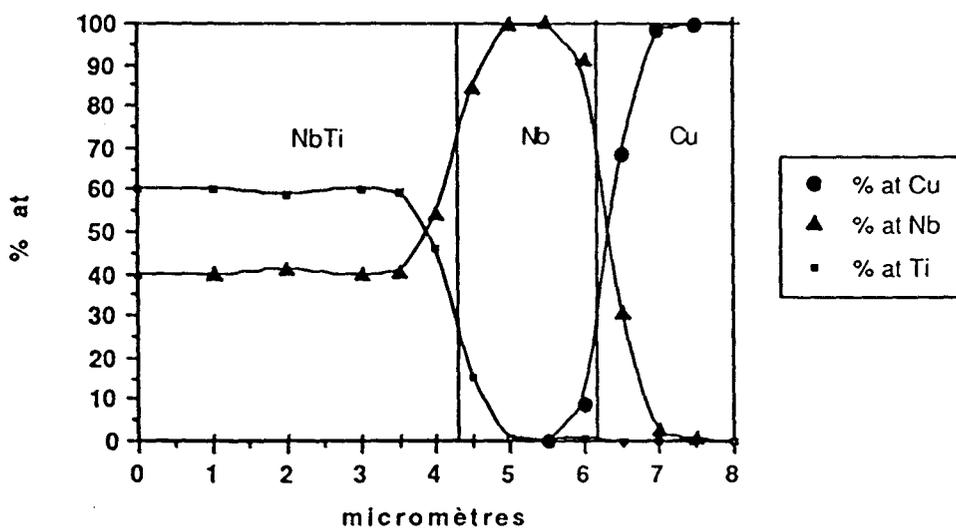


Figure V-22: Pénétration du Ti dans la barrière de Nb après une étape de filage



a)

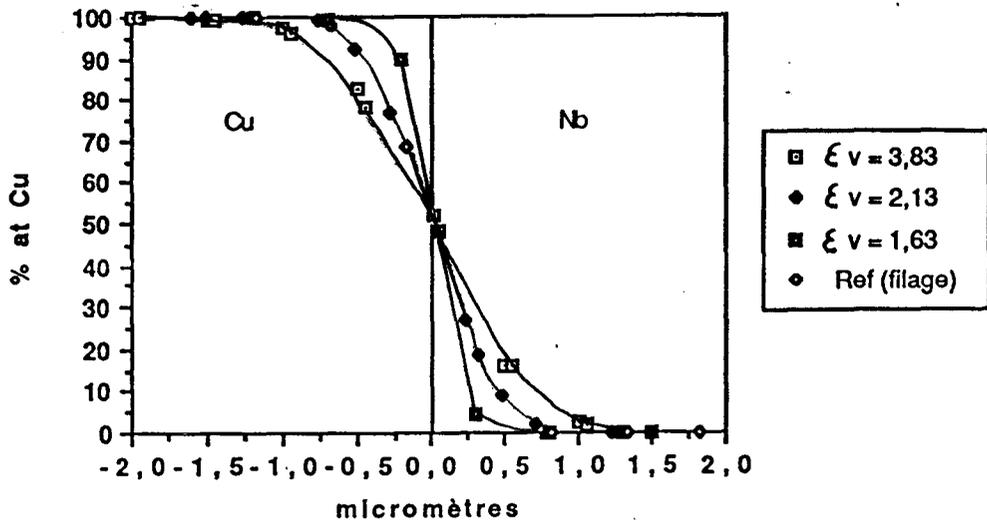


b)

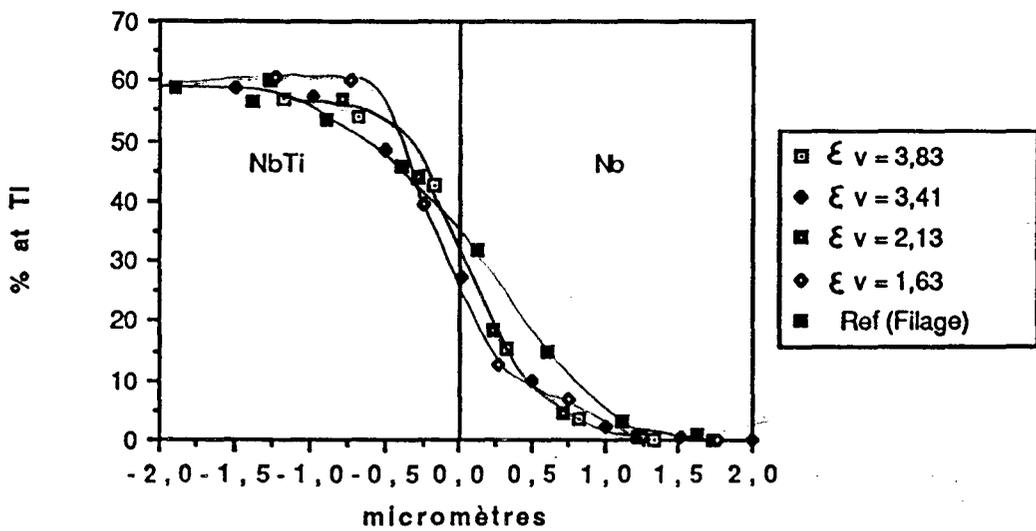
Figure V-23: Profil de diffusion à travers la barrière de niobium dans des échantillons brut d'étirage

a) épaisseur de barrière 3 μm

b) épaisseur de barrière 1,8 μm



a)



b)

Figure V-24: Evolution de la pénétration du Cu a) et du Ti b) à la suite d'étirages successifs

Les courbes V-24 représentent l'évolution de la pénétration apparente du cuivre et du titane au cours d'étirages successifs. Ces profils mettent en évidence que, l'écroutissage est le facteur prédominant de la diffusion sous contraintes du cuivre dans la feuille de niobium. Au contraire, la pénétration apparente du titane ne semble pas être affectée par les étapes successives de déformation à température ambiante. Il ne faut pas en conclure que la pénétration du titane est insensible à l'écroutissage du fait de la forte réduction des épaisseurs de barrière. En effet, le paramètre % de contamination défini comme le rapport pénétration / épaisseur de la feuille de niobium, augmente avec l'écroutissage vrai (Voir figure V-25). Pour finir, ce phénomène conduit à la destruction de l'effet de barrière de diffusion de la feuille de niobium du fait de la solubilité du cuivre dans le niobium en présence de titane (§ paragraphe V-2-a-3). L'accroissement de la profondeur de pénétration du cuivre avec l'écroutissage et la constance de celle du titane semblent devoir être reliée à la plus grande ductilité de la matrice.

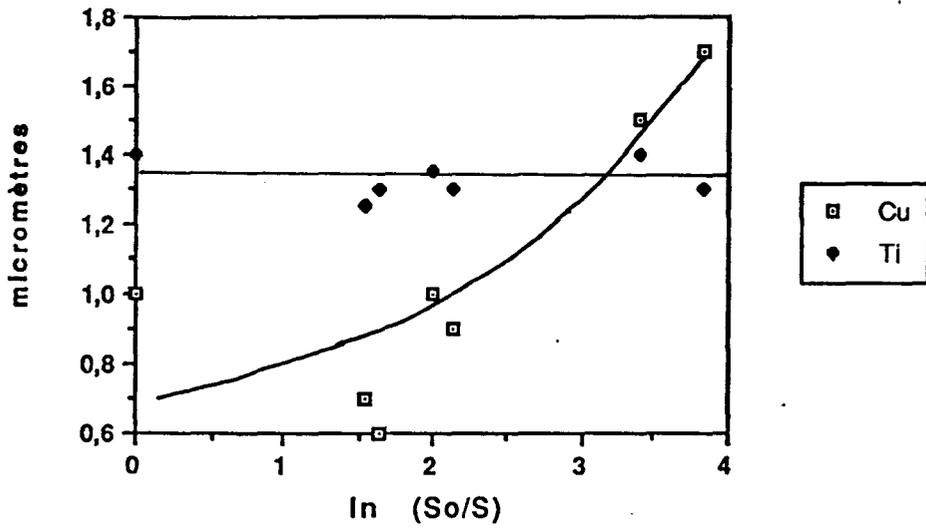
2-c) Discussion

Tous les profils de diffusion enregistrés aux interfaces Cu/Nb et Nb/NbTi montrent une contamination de la barrière de niobium. Ces résultats vérifient que le titane et le cuivre pénètrent sous l'action des contraintes de mise en forme. L'aspect très symétrique de ces profils, ne révèle pas d'influence de la concentration en titane et en cuivre sur la diffusion sous contraintes. Malgré la quasi inexistence d'affinité chimique entre le cuivre et le niobium, le cuivre pénètre à forte concentration sur une profondeur de l'ordre de 1 μm au sein de la barrière. Cette zone d'interpénétration, hors d'équilibre maintient la cohésion de l'interface Cu/Nb permettant la mise en forme sans "saucissonnage" marqué. Cette zone est toutefois instable thermiquement comme l'indique la figure V-21.

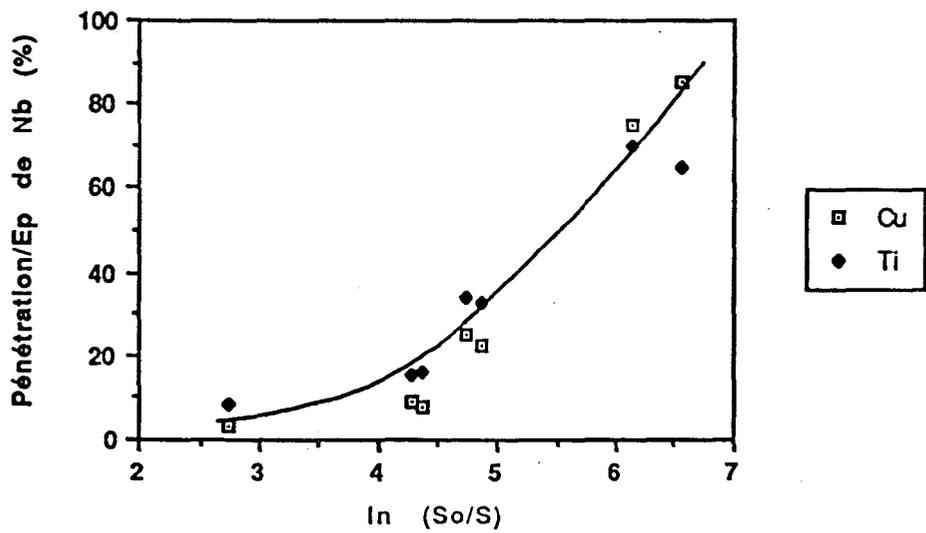
Aux stades finals de la fabrication, la zone polluée mécaniquement en titane atteint la matrice (Voir figure V-20 b et c) permettant ainsi le passage du cuivre à forte concentration dans la barrière de niobium à la suite de recuit à 550°C et 600°C (voir courbes V-20 et V-21). Cette contamination conduit à la suite de traitements thermiques à basses température (< 550°C), à la pénétration par diffusion thermique du cuivre au sein du filament (voir profils V-17), pouvant conduire à des réductions de propriétés supraconductrices [Mor 85].

En fin de fabrication, les étirages et tréfilages successifs permettent au cuivre de franchir la barrière de niobium devenue extrêmement fine (<0,2 μm), à fortes concentrations (>30%). De la même façon le titane se retrouve dans la matrice. Cependant ces éléments ne peuvent précipiter sous forme de composés intermétalliques car les brins ne subissent alors que les recuit de détente de la matrice effectués à basse

température (200°C).



a)



b)

Figure V-25: Influence de l'écrouissage sur la pollution de la barrière par le cuivre et le titane

a) profondeur de pénétration

b) % de contamination

L'analyse de composition chimique des brins en fin de fabrication par microscopie électronique en transmission révèle la présence de cuivre et de Ni en proportion de l'ordre de 4 % at, au sein d'un filament de 200 nm. De la même façon, l'examen d'une lame mince issue d'un brin à filaments de 10 μm indique la présence des éléments de la matrice au "centre" d'un filament, à une composition voisine de 6% at pour le cuivre et de 4 % at pour le Ni (Voir figure III-2). Ces concentrations sont toutefois plus faibles que ne le laissait le supposer les profils établies en microscopie électronique à balayage (Voir figure V-23).

3) La diffusion thermique du titane dans le niobium

L'optimisation de la fabrication des brins supraconducteurs nécessite en plus des processus mécaniques, des traitements thermiques isothermes.

Il semble donc important de connaître les cinétiques de diffusion isotherme du titane dans le niobium.

3-a) Enregistrement des profils de diffusion à l'interface Nb/NbTi

De manière à ne pas fausser la diffusion du titane à travers le niobium par la présence de cuivre, les échantillons retenus présentent une barrière de diffusion d'épaisseur supérieure à 100 μm . Ils ont été prélevés à la suite d'une ou de deux opérations de filage. Le diagramme de phases Nb-Ti (V. annexe II) indique que, pour des concentrations en titane inférieures à 62 % at et pour des températures supérieures à 550°C, les alliages NbTi cristallisent selon la structure cubique centrée β . Il en découle que dans des domaines de températures supérieure à 550°C, le titane peut diffuser à travers le niobium sans discontinuité de concentrations. De façon à se placer dans ces conditions, trois températures de traitement thermique ont été retenues 550°C température de préchauffage des billettes avant filage, et 700°C et 900°C de façon à accélérer les phénomènes de diffusion. Les durées de traitement thermique sont rapportés dans le tableau V-7.

températures (°C)	durée	durée
550	15 j	43 j
700	7 j	15 j
900	7 j	15 j

tableau V-7: définition des traitements thermiques de diffusion

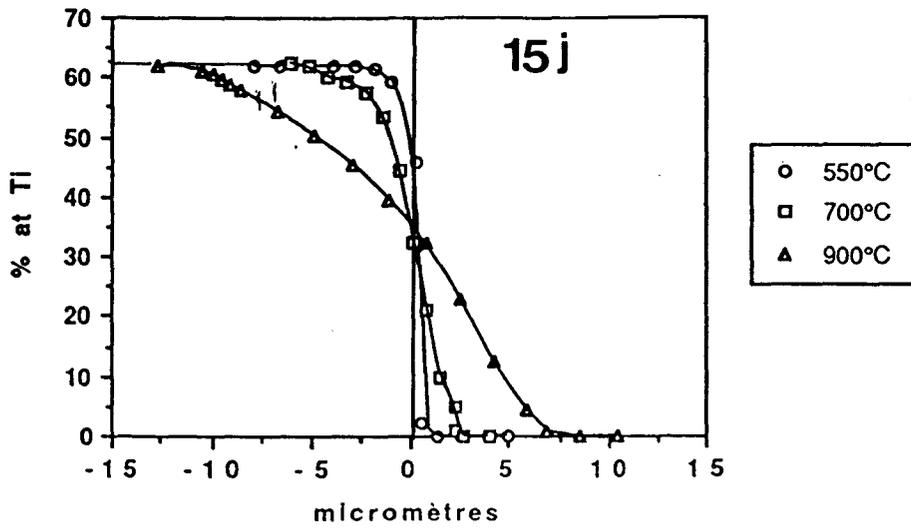


Figure V-26: Profils de diffusion thermique à l'interface Nb/NbTi

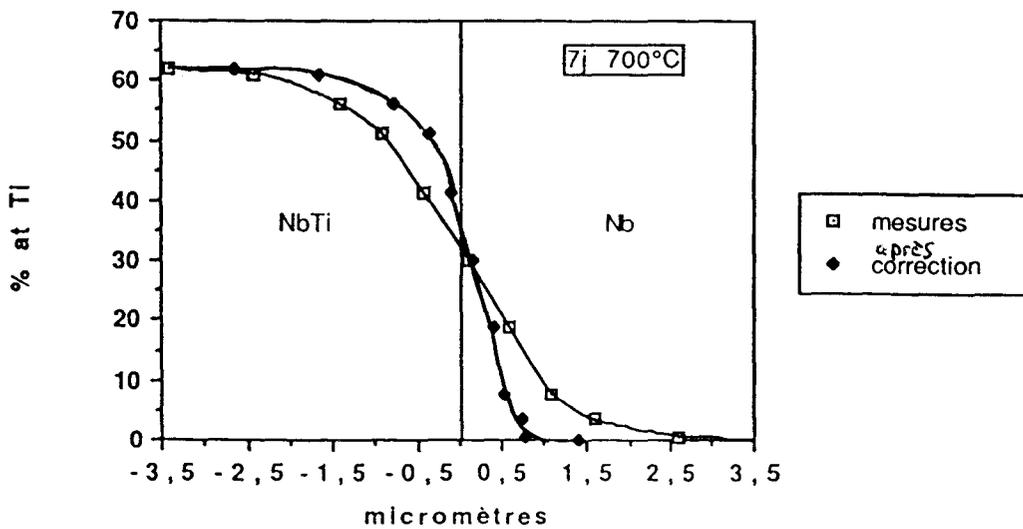


Figure V-27: Exemple de correction des profils de diffusion enregistrés

Des profils de diffusion ont été mesurés selon la méthode développée dans la partie expérimentale (§ Chap III).

La figure V-26 représente les profils enregistrés aux trois températures considérées après maintiens de 15 j.

Comme mis en évidence dans le paragraphe précédent, les échantillons présentent une pénétration du titane dans la barrière de l'ordre de 2 micromètres à la suite des traitements de filage (voir figure V-22). Ce ne sont donc pas des couples de diffusion "classique". De façon à ne tenir compte que de la diffusion thermique du titane, les profils de diffusion bruts de fabrication sont retranchés de ceux obtenus après recuits isothermes. La forme des profils s'en trouve considérablement changée comme le montre la figure V-27.

La mesure des coefficients de diffusion est effectuée par analyse graphique des profils corrigés à l'aide de programmes informatiques élaborés dans ce but.

Le coefficient de diffusion du titane dans le niobium a été évalué par la méthode de Boltzman-Mattono qui est appropriée à l'évaluation de coefficients de diffusion dépendant de la composition. Le détail des calculs est développé dans l'annexe IV.

3-b) Dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration atomique de titane

Les courbes V-28 représentent l'évolution du coefficient d'interdiffusion du titane dans le niobium en fonction de la composition atomique en titane.

La concentration en titane influe fortement sur la valeur du coefficient de diffusion. Cette dépendance suit une loi exponentielle avec le pourcentage atomique en titane, X_{at} , comme l'indiquent les corrélations figure V-29. Pour une température donnée, cette loi purement empirique peut s'écrire sous la forme:

$$D_T = C_1 \exp(C_2 X_{at})$$

Les coefficients C_1 et C_2 associés à ces corrélations sont reportés dans le tableau V-8

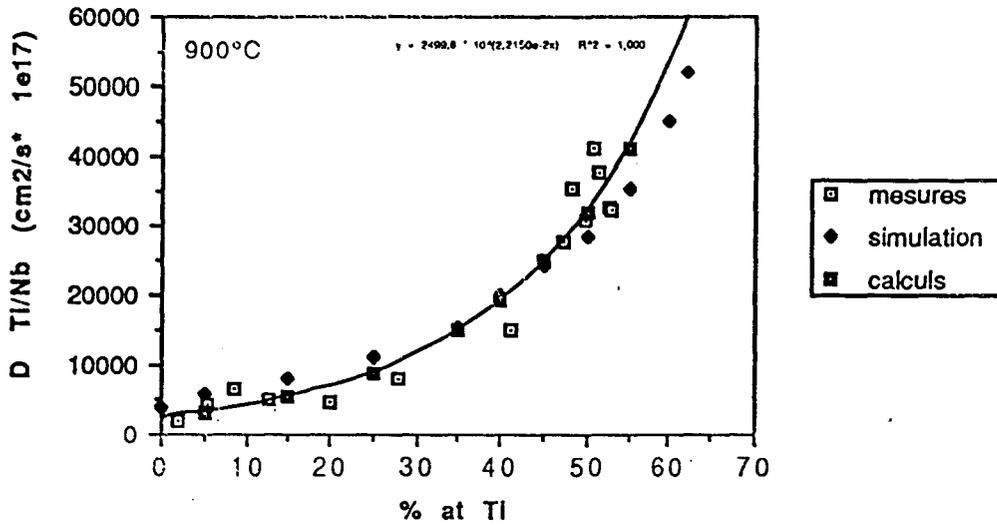


Figure V-28: Evolution du coefficient d'hétérodifusion du Ti dans le Nb avec la concentration atomique en Ti à 900°C

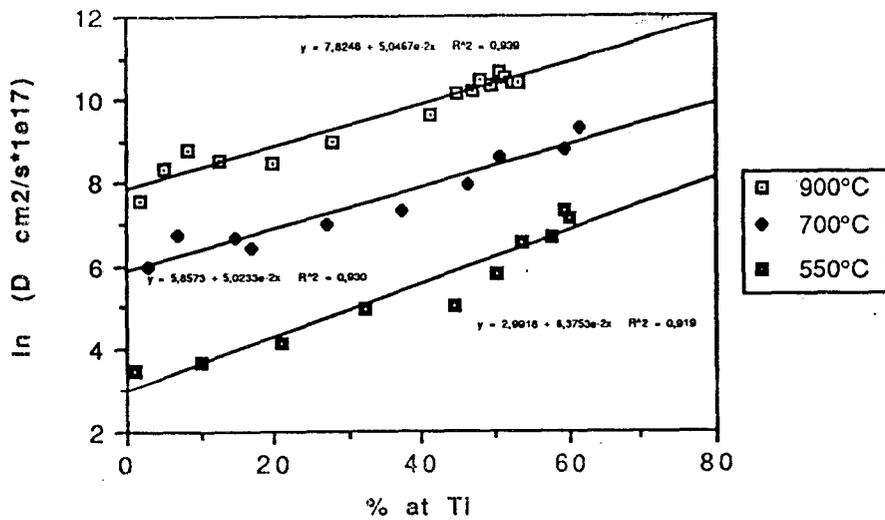


Figure V-29: Relation empirique entre le coefficient de diffusion du Ti dans le Nb et la concentration atomique en Ti

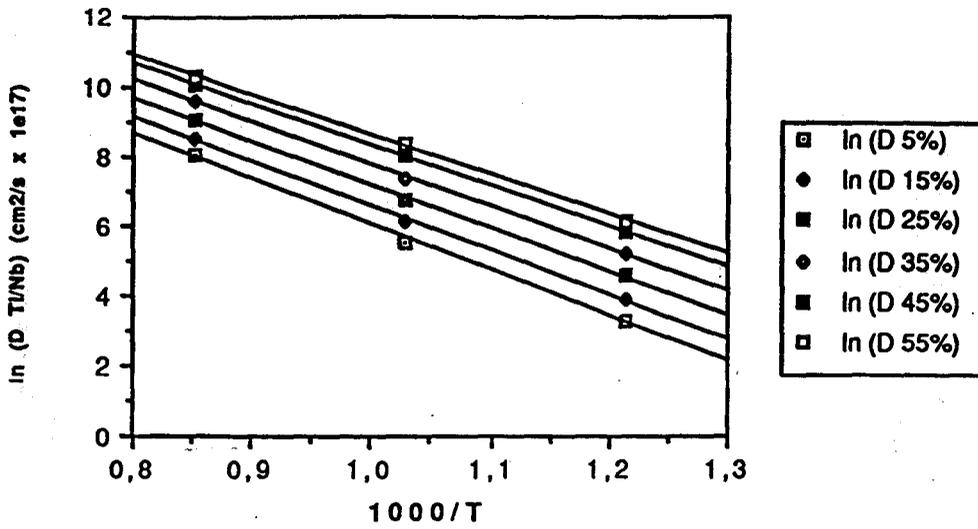


Figure V-30: Evolution du coefficient de diffusion du Ti dans le Nb en fonction de la température

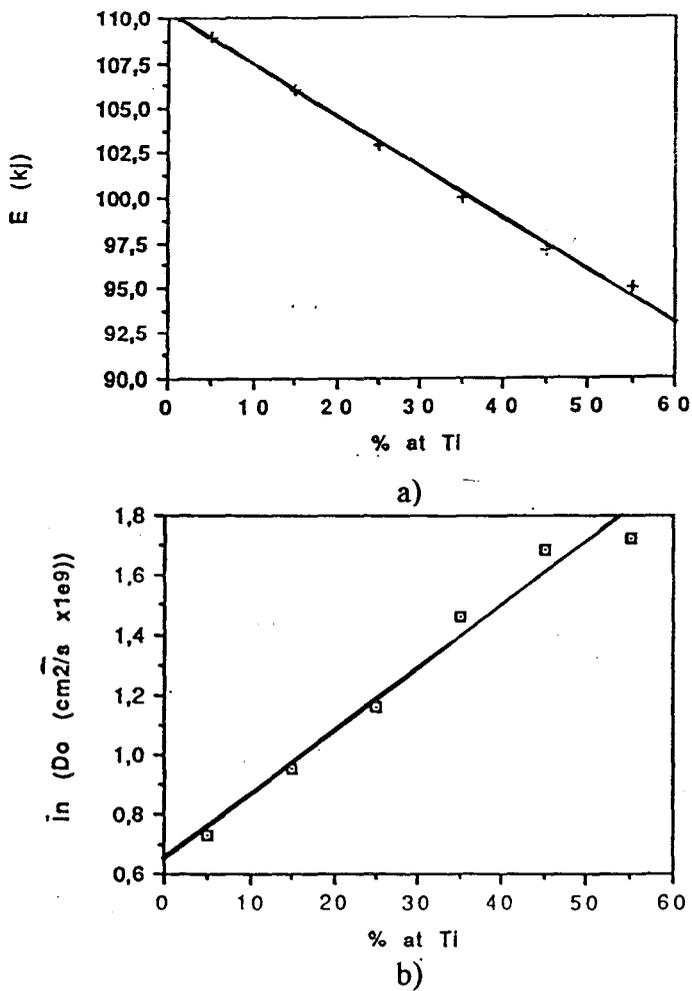


Figure V-31: Evolution de l'énergie d'activation a) et du coefficient d'agitation thermique b) avec la concentration en Ti

constantes	550°C	700°C	550°C
C1 (cm ² /s x 10 ⁻¹⁷)	20	180	2500
C2	6,3 10 ⁻²	6,3 10 ⁻²	5,1 10 ⁻²

Tableau V-8: Valeurs des constantes de la corrélation

C1 représente la valeur du coefficient de diffusion quand le % at de titane tend vers zéro.

C2 n'a pas de signification physique ou chimique particulière. Sa valeur n'évolue pas énormément avec la température.

3-c) Dépendance du coefficient de diffusion avec la température

Les coefficients de diffusion dépendent de la température suivant une loi d'Arrhenius. Les valeurs prises par Ln(D) s'alignent avec l'inverse de la température absolue.

Les courbes V-30 relient le coefficient de diffusion D paramétré par la concentration atomique en titane à la température.

Il est possible d'en déduire l'énergie d'activation, et le coefficient d'agitation thermique Do, à une concentration donnée. Les courbes V-31 corrélient ces mesures avec la concentration.

L'énergie d'activation est une fonction linéaire décroissante avec la concentration, alors que Do augmente exponentiellement.

A température donnée et à concentration atomique donnée, le coefficient d'hétérodifusion du titane dans le niobium peut être calculé par la formule:

Formules 1

$$D = D_0 \exp -E/RT$$

avec

$$D_0 = 1,86 \cdot 10^{-9} \exp (2,34 \cdot 10^{-2} X_{at}) \text{ en cm}^2/\text{s}$$

et

$$E = 110,2 - 0,285 X_{at} \text{ en kJ/mol}$$

où D est le coefficient de diffusion en cm^2/s ,
 X_{at} est le % atomique de titane,
 T est la température absolue,
 et R est la constante des gaz parfaits.

L'utilisation de ces lois à des températures inférieures à 550°C est dangereuse. En effet, la diffusion ne va plus s'effectuer dans le domaine monophasé β mais partiellement dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. De plus les alliages NbTi ne sont pas généralement à l'équilibre thermodynamique. Aussi dans ces domaines de températures le titane va vraisemblablement précipiter sous forme de phase α plutôt que de diffuser à travers la barrière de niobium. A titre de vérification, il n'y a pas d'interdiffusion observable du titane dans le niobium au bout de 79j à 380°C .

Les valeurs des coefficients de diffusion mesurées peuvent être comparées à celles calculées par Moffat [Mof 88]. La courbe V-32 représente l'évolution de D avec le % at Ti à 700°C .

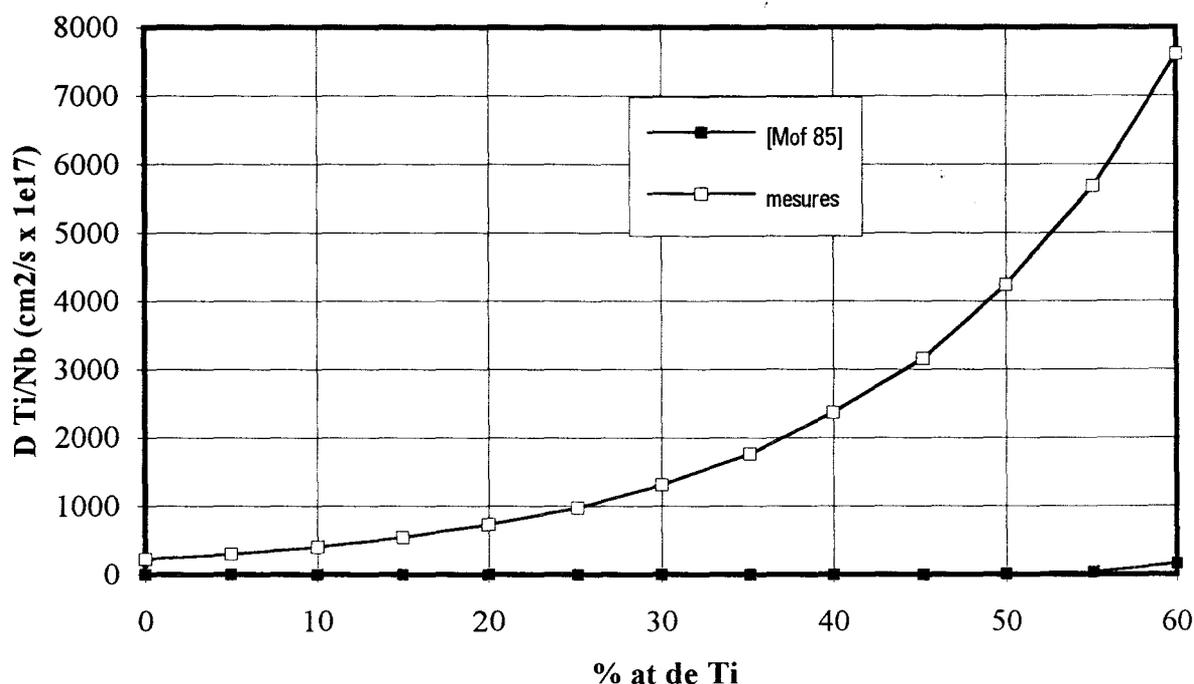


Figure V-32: Variation du coefficient de diffusion avec le % at de Ti à 700°C

Il est clair que les valeurs calculées sont nettement inférieures à celle mesurées et ne permettent pas de rendre compte des phénomènes de diffusion enregistrés à la suite d'expérimentation aux basses températures.

Moffat a extrapolé à basse température des mesures effectuées sur des couples conçus pour la diffusion dans des domaines de températures compris entre 1200°C et 2000°C. Ces coefficients caractérisent vraisemblablement la diffusion en volume.

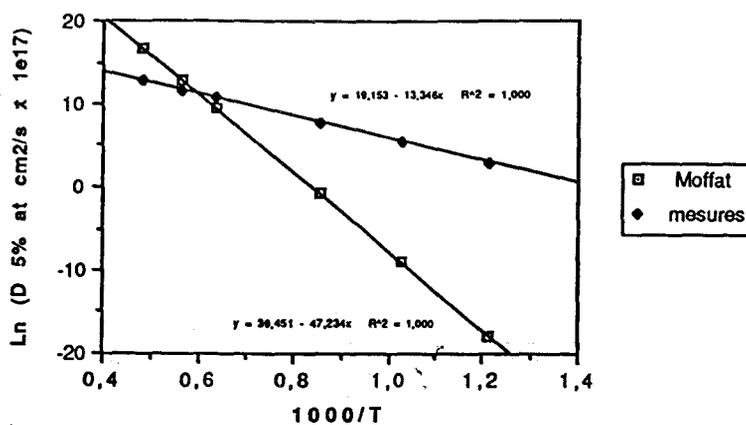
Les courbes V-33 comparent les évolutions en fonction de $1/T$, des coefficients de diffusion mesurés et calculés à partir des formules 1 et calculés à partir des données de Moffat .

Dans les domaines de températures considérés par ce travail, le coefficient de diffusion en volume est très faible aussi la diffusion intergranulaire devient-elle appréciable. De plus le procédé d'obtention des couples de diffusion utilisés pour les mesures aux basses températures, fournit des alliages à faible taille de grains (ou cellules de déformation) de dimensions inférieures à 500 nm favorable à la diffusion intergranulaire. Il n'est donc pas étonnant de mesurer des coefficients de diffusion plus forts que ceux extrapolés de mesures faites à hautes températures. Les courbes V-33 permettent de déterminer la température en dessous de laquelle la diffusion intergranulaire devient appréciable. Cette température de transition diffusion en volume/diffusion intergranulaire, T_t , correspond à l'intersection des deux droites. Les valeurs mesurées indiquent un effet prépondérant de la diffusion intergranulaire, puisqu'il est généralement admis que les phénomènes de diffusion intergranulaire deviennent dominants à des températures inférieures à 0,7 à 0,8 température de fusion.

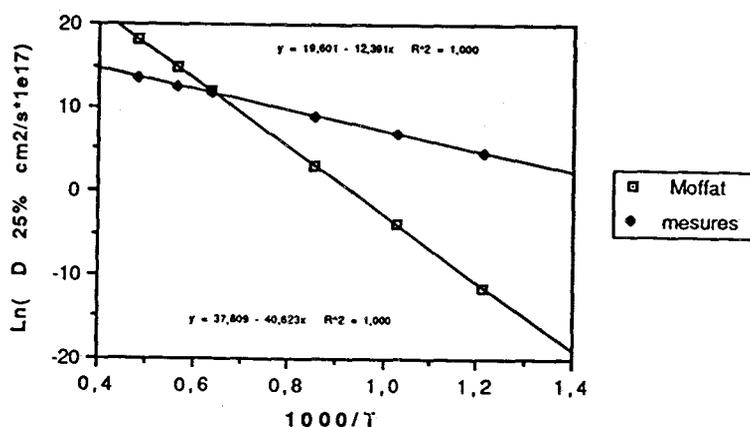
Le tableau V-9 rapporte la température de transition et la température du solidus en fonction de la concentration atomique en titane. Les valeurs mesurées indiquent une possibilité d'activation de la diffusion intergranulaire.

% at Ti	T_t température de transition (K)	T_s température de début de fusion(K)	T/Ts température réduite
5	1673	2673	0,62
25	1573	2473	0,63
35	1473	2448	0,60
45	1413	2198	0,64
55	1313	2098	0,62

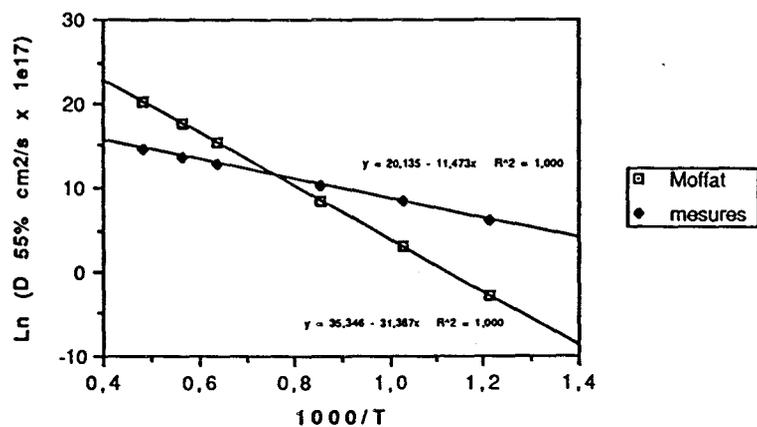
Tableau V-9: température de transition diffusion en volume / diffusion intergranulaire



a)



b)



c)

Figure V-33: Comparaison de l'influence de la température sur les coefficients de diffusion du Ti dans le Nb

a) 5% at de Ti

b) 25% at de Ti

c) 55% at de Ti

La microstructure des brins supraconducteurs conduit à un changement de comportement des atomes diffusants, aux basses températures. Ceux-ci ne se déplacent plus en volume mais dans les nombreux joints de grains, créés lors de la mise en forme. La diffusion intergranulaire accélère considérablement les échanges atomiques.

La connaissance des coefficients de diffusion aux basses températures permet alors de calculer par simulation, la pénétration du titane dans la barrière de niobium au cours des recuits de préchauffage des billettes avant filage et de dilution de la phase α . Les profils simulés ont été calculés grâce à une méthode de résolution numérique informatique. C'est la seule façon de pouvoir résoudre l'équation de Fick quand le coefficient de diffusion dépend de la concentration. Le tableau V-10 rapporte la pénétration thermique de titane à la concentration de 1% atomique de la barrière.

type de traitements thermiques	conditions	pénétration à la concentration atomique de 1% en Ti en μm
Préchauffages des billettes avant filage	2h 550°C	0,075
	2h 600°C	0,082
mise en solution de la phase α	2h 700°C	0,2
	1h 800°C	0,25

Tableau V-10: pénétration du Ti à la concentration atomique de 1%

Ces profondeurs de pénétration sont très faibles comparées à la pénétration après tréfilage (§ paragraphe V-2-d-2). De plus les traitements thermiques énoncés dans le tableau sont appliqués en début de fabrication ou les barrières de niobium présentent des épaisseurs supérieures à $10\mu\text{m}$. Malgré l'accélération des phénomènes de diffusion par la pénétration dans les joints de grains, la diffusion thermique ne va pas être cause de la pollution des barrières de niobium par le titane.

4) Conclusion

La barrière de diffusion de niobium n'est pas adaptée aux brins supraconducteurs à matrice de cupronickel. La cinétique de formation des intermétalliques de type Ni_3Nb reste cependant très lente comparée à la cinétique de formation des composés Cu_4Ti ou Ni_3Ti . Par ailleurs, la comparaison entre les échantillons à barrières fines ($1,2\mu\text{m}$) et sans barrière révèle que la cinétique de formation des composés riches en titane et en nickel est peu sensible à la concentration en titane des interfaces avec la matrice

(respectivement 5% et 62% at). Cette observation s'accorde bien avec un mécanisme de formation contrôlé par la diffusion du nickel et justifie a fortiori l'importance de la pénétration mécanique.

De manière à empêcher la précipitation aux interfaces et à conserver la matrice résistive, il serait souhaitable d'interposer une feuille de cuivre pur entre le niobium et le cupronickel. Un calcul approché de l'épaisseur optimale à interposer donne une valeur minimale de 1,5 μm au début du dernier traitement thermique de filage (2h 550°C). Ce calcul a été effectué en utilisant le coefficient de diffusion du Ni dans le cuivre à 550°C, $D_{\text{Ni/Cu}} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Mro 80], en considérant une accélération des échanges inter atomiques par un phénomène de "pipe-diffusion".

Le Nb pur est un choix judicieux de barrière de diffusion vis à vis du Cu. L'interposition d'une feuille de Nb à l'interface cuivre / filament empêche totalement la précipitation des intermétalliques dans les premières étapes de la fabrication des brins supraconducteurs. Cependant aux stades des traitements thermiques d'optimisation des brins, la barrière présente une épaisseur inférieure à 5 μm et est polluée à la fois par le titane et le cuivre. Cette contamination est la conséquence des fortes déformations nécessaires au procédé de fabrication des brins supraconducteurs. La diffusion thermique du titane dans le niobium est négligeable devant ce phénomène. Il faut pourtant que le titane atteigne une concentration de 5% at avant que le cuivre puisse pénétrer à forte concentration dans la barrière. Une fois la feuille de niobium traversée, le cuivre pollue dans un premier temps le filament de NbTi puis dans un second temps précipite dans les joints de grains de l'alliage NbTi proches de l'interface Nb/NbTi, sous forme de composés intermétalliques de type CuTiNb.

La connaissance des mécanismes de pollution de la barrière et de précipitation des composés intermétalliques permet de définir une épaisseur minimale de barrière de niobium pour protéger les filaments.

Tout le problème réside dans la définition du critère de protection.

- a) Critère de non recouvrement des zones de pollution mécanique

La diffusion du Cu à travers la barrière nécessite la présence de Ti en faible concentration à l'interface Cu/Nb. Il suffit donc d'entourer le filament de façon à empêcher le recouvrement de la zone de la barrière polluée en cuivre et de celle polluée en titane au dernier traitement thermique de précipitation de phase α . Ce critère de protection permet de calculer une épaisseur minimum de barrière de diffusion de niobium

proche de 3 μm correspondant à un pourcentage de surface de barrière de 22%. Il est cependant beaucoup trop sévère pour être pris en compte. A 380°C, la diffusion du cuivre au sein de la barrière et la cinétique de précipitation des composés intermétalliques sont beaucoup trop lentes pour créer un réel danger de précipitation. A titre de vérification, l'observation d'un échantillon traité 34 jours à 380°C et dont les filaments sont gainés d'une barrière de Nb de 1 μm , n'a pas révélé la présence de composés intermétalliques à l'interface Nb/NbTi.

- b) Critère interdisant le passage du cuivre à travers la barrière

Pour que le cuivre puisse traverser la barrière, il faut un niveau de 5% atomique de titane à l'interface cuivre/barrière. Devant le caractère négligeable de la diffusion du titane au cours du dernier traitement thermique d'optimisation, et en considérant les profils de pollution mesurés (Voir figure V-24), l'épaisseur optimale de la barrière doit être proche de 0,9 μm au dernier traitement thermique de précipitation de phase α , soit un rapport de surface de 7%. Cette épaisseur est quelque peu trop importante car elle ne tient pas compte de la diffusion lente du cuivre aux températures de traitement thermique d'optimisation. Elle constitue cependant une solution possible car la surface de NbTi est suffisante pour obtenir des courants critiques important.

- c) Critère de pollution en Cu du filament

Moreland [Mor 85] a montré que pour des concentrations en Cu supérieures à 3 % at dans le périmètre extérieur des filaments de NbTi, les propriétés supraconductrices du brin se trouvent dégradées. Aussi, l'épaisseur protégeant les filaments de NbTi est définie telle que la concentration en cuivre à l'interface Nb/NbTi soit égale à 3 % at avant le dernier traitement thermique d'optimisation. Ce critère conduit à définir une épaisseur minimum de barrière de niobium au dernier traitement thermique de précipitation de phase α de 0,7 μm (soit 4 à 5 % de la surface du filament).

Ce critère perd de sa pertinence devant l'importance de la pénétration sous contraintes du cuivre et du titane aux cours des étapes de tréfilage ultérieures. Cette pollution mécanique peuvent contribuer à la diminution de J_c consécutif à un écrouissage au delà d'un diamètre optimum de brin.

Le dernier critère semble se justifier a posteriori par la fabrication industrielle, puisque des brins dont les filaments sont recouvert d'une barrière de niobium correspondant à 4 %, ne présentent, d'une part que peu de casse et que d'autre part

l'accroissement de l'épaisseur des barrières n'améliore pas les propriétés supraconductrices.

VI) Composés intermétalliques et propriétés mécaniques

Le mode de fabrication des brins supraconducteurs englobe des traitements thermiques isothermes mais aussi des traitements et thermomécaniques, (§ Chap II). Ces étapes de mise en forme se caractérisent par de forts taux de corroyage ou d'érouissage. Il est donc particulièrement intéressant de considérer, l'influence des couches intermétalliques formées au cours de traitements thermiques isothermes, sur le comportement mécanique des brins, sollicités par des modes simples de déformation .

1) Propriétés mécaniques des couches intermétalliques

L'influence mécanique des couches d'interdiffusion a été testée par des essais de microdureté, de pliage d'amplitude 180° et de traction à température ambiante.

1-a) Microdureté

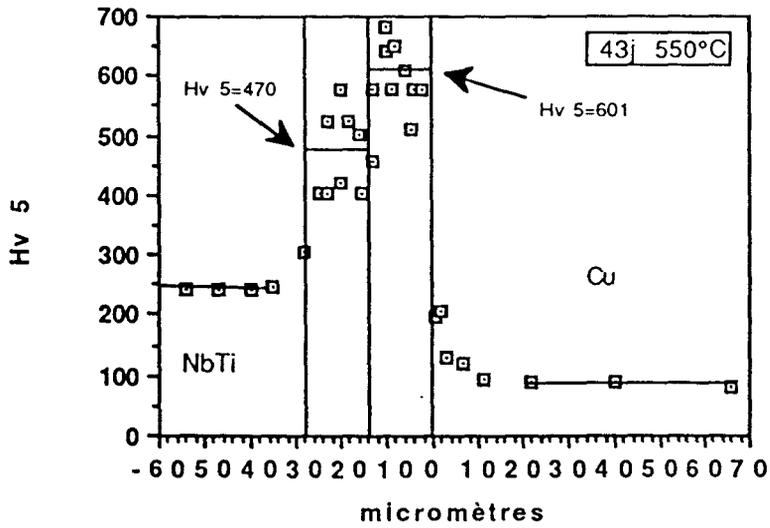
Le tableau VI-1 montre que les couches consécutives aux traitements thermiques isothermes, peuvent être deux à trois fois plus dures que les filaments, et six à sept fois plus dures que la matrice. La microdureté Hv5 est mesurée sous une charge de 5g.

matrice	dureté Hv5		
	NbTi	composés intermétalliques	matrice
Cu	240 ± 25	500 ± 50	80 ± 5
CuNi	230 ± 20	850 ± 45	120 ± 10

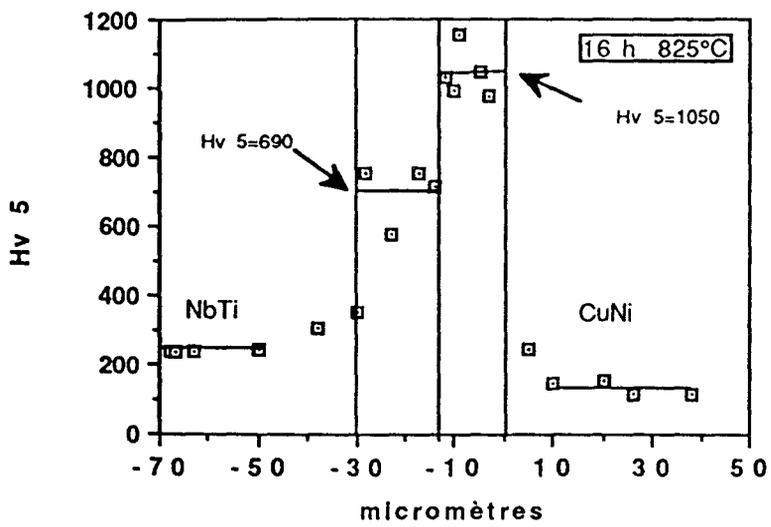
Tableau VI-1: Microdureté Vickers des différents constituants des brins supraconducteurs après recuit de 49j à 550°C

Comparée aux dimensions des empreintes possibles, la microstructure est trop fine pour être complètement résolue par cette technique. Les profils de microdureté de la figure VI-1 mettent toutefois en évidence des discontinuités de dureté des brins supraconducteurs recuits une cinquantaine de jours à 550°C. Dans le cas des brins à matrice de cuivre, la couche la plus dure correspond aux composés intermétalliques Cu₄Ti (couche 1 tableau IV-2), alors que les suivantes (couches 2 et 3) présentent un niveau de dureté moins élevé et non constant. La valeur variable de la dureté des couches 2 et 3 reflète leurs constitution variable. Dans le cas des brins à matrice de cupronickel,

il



a)



b)

Figure VI-1: Profils de microdureté des couches intermétalliques aux interfaces
 a) Cu/NbTi b) CuNi/NbTi

Sous de fortes charges d'indentation (>500g) et quelle que soit la nature de la matrice, les couches se fissurent. Une décohésion de l'interface matrice/filament qui en résulte, révèle le rôle favorable à l'amorçage des ruptures des couches.

1-b) Essais de pliage

La procédure employée pour réaliser les essais de pliage a été rapportée au chapitre III-4-e.

La micrographie de la figure VI-2 met nettement en évidence la fissuration des filaments recouvert de couches intermétalliques dans un échantillon à matrice de cuivre après pliage. Ce brin de 2,3 mm de diamètre comporte 66 filaments de 80 µm et il a été recuit 8h à 600°C.

Aux faibles durées de traitement thermique (<16h), la fissure se propage préférentiellement dans les couches encerclant le filament (Voir figure VI-2). Cette observation vérifie le manque de ductilité des intermétalliques par rapport aux autres constituants du brin. Aux longues durées de traitement thermique, les filaments se rompent. La figure VI-3 est typique du faciès de rupture d'un filament après un essai de pliage. La présence d'une striction et de grosses cupules démontre l'aspect ductile de la rupture du filament. Comme démontré plus tard, une casse de filaments peut conduire à la fissuration de l'ensemble du brin et à sa rupture (Voir Para VIII-3).

Le tableau VI-2 corrèle la rupture des filaments à l'épaisseur relative "er" des couches intermétalliques.

durée de recuit en h	0	4	8	16	20	24	96
er*	0	0,0275	0,0375	0,05	0,0555	0,061	0,11
rupture de brin	non	non	non	non	oui	oui	oui

* er: épaisseur totale des intermétalliques/rayon du filament

Tableau VI-2: Conséquences de l'épaisseur de couches d'intermétalliques sur la rupture en pliage des filaments supraconducteurs à matrice de cuivre.



100 μm

Figure VI-2: Aspect des filaments extraits après un traitement thermique de 8 h à 600°C sollicités par essai de pliage



50 μm

Figure VI-3: Faciès de rupture après pliage d'un filament recuit 24h 600°C

Cette épaisseur relative est définie par le rapport entre l'épaisseur des couches intermétalliques et le rayon des filaments. Ce tableau attribut une valeur critique proche de 0,055 à l'épaisseur relative critique des couches.

1-c) Essais de traction

1-c-1) Précisions expérimentales

Les éprouvettes de traction sont des fils de 0,935 mm de diamètre contenant 66 filaments de NbTi de 50 μm de diamètre. La procédure de traction est présentée dans la partie expérimentale (Voir Para III-4-d). Les fils ont été au préalable recuits sous vide à 600°C. Ces traitements thermiques vont d'une part précipiter des couches intermétalliques aux interfaces (Voir Para IV-1) et d'autre part recristalliser la matrice et les filaments. De manière à isoler l'influence des couches intermétalliques, les propriétés de traction de ces filaments sans barrière sont comparés à ceux d'un échantillon dont les filaments sont recouverts par une barrière de niobium de 1,5 %. Cet état de référence a été recuit à 600°C pendant 1h de manière à obtenir des écoulements plastiques proches pour les filaments et la matrice pour les deux types d'échantillons. Cette adéquation est contrôlée par mesure de microdureté sous une charge de 50 g (Hv50). Toutes ces mesures sont rapportées dans le tableau VI-3.

durée des traitements thermiques (h)	ref	1,5	4	8	19	24
épaisseur des couches (μm)	0	1,5	3,4	5,2	7,8	9
Hv 50 Cu/NbTi	102/195	106/205	101/190	100/192	107/189	105/195

Tableau VI-3: Caractéristiques des échantillons avant traction

1-c-2) Résultats

Au contraire, des résultats obtenus avec les échantillons à filaments gainés de niobium, en l'absence de barrière les courbes de traction montrent la présence d'un palier dans les premiers stades de la déformation (Voir figure VI-4). Le tableau VI-4 rassemble les propriétés mécaniques des brins en traction.

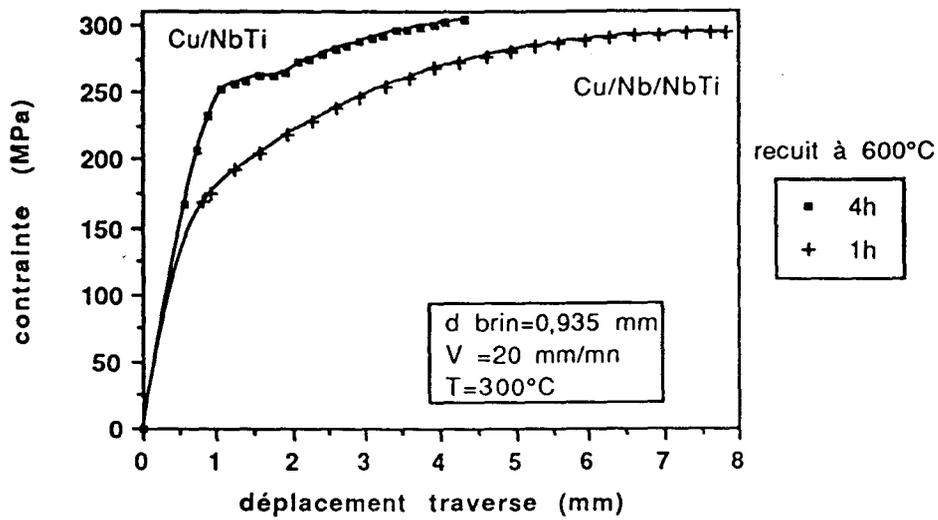


Figure VI-4: Courbes de traction des brins recuits

durée de TT (h)	ref	1,5	4	8	19	24
charge de rupture (MPa)	300	302	301	285	302	303
charge palier(MPa)	---	168	167	164	164	180,5
allongement au début du palier (%)	---	0,615	0,5	0,59	0,46	0,45
allongement à rupture (%)	38	27	25	23	17	12,3

Tableau VI-4: Résultats des essais de traction effectués sur les brins recuits à 600°C

La figure VI-5 a) corrèle les paramètres charge et allongement à rupture avec l'épaisseur des couches intermétalliques. Il est intéressant de remarquer la décroissance de la déformation à rupture avec l'épaisseur des couches tandis que la charge à rupture évolue peu. La figure VI-5 b) montre une décroissance de l'allongement de début de palier à contrainte de palier constante avec une augmentation de l'épaisseur des couches. L'observation des filaments extraits d'un échantillon déformé en début de palier présente en effet une fissuration intergranulaire des couches intermétalliques démontrant ainsi le caractère fragile de leur rupture (Voir figure VI-6).

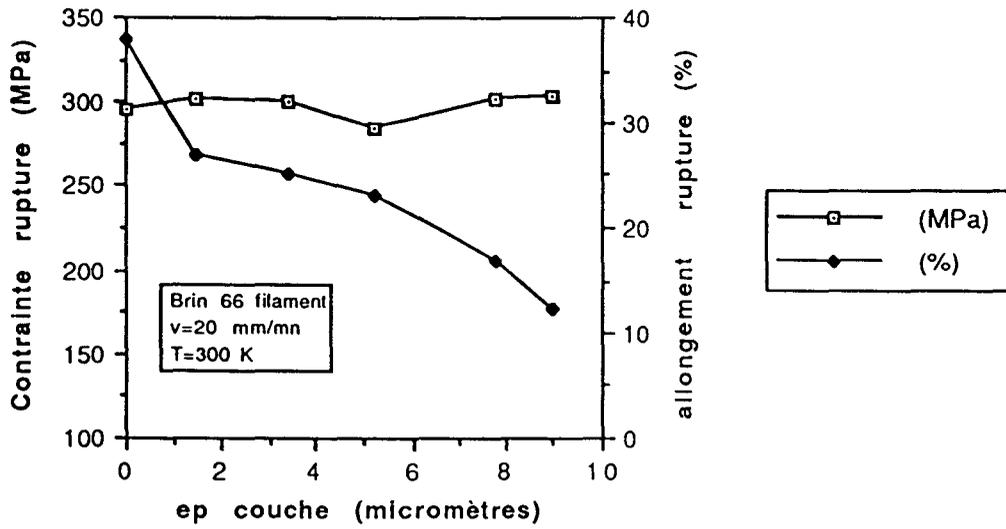
1-c-3) Fractographie

L'observation macroscopique de la zone de rupture des brins sans barrière de niobium indique une rupture par cisaillement à 45° du brin. Le diamètre total du faciès de rupture est de 0,78 mm correspondant à une déformation locale vraie de $\varepsilon_{fv}=0,36$. A plus fort grossissement, il apparaît clairement deux zones caractérisées par des modes de rupture différents (Voir figure VI-7).

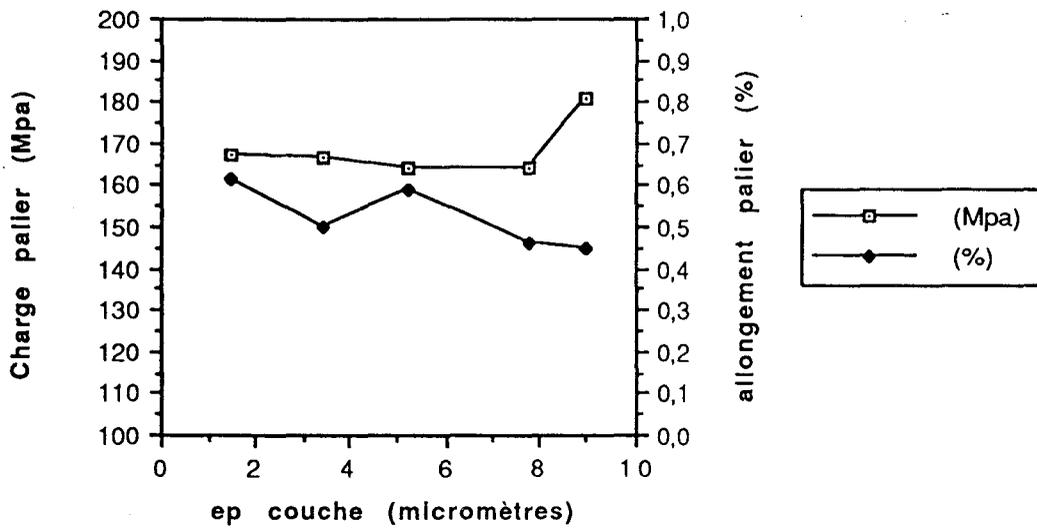
- Les zones centrale et extérieure du brin qui résultent de la rupture ductile du cuivre. Elles seront notées I dans la suite.
- La zone intermédiaire (nommée II) du brin causée par la rupture des zones multifilamentaires est un peu en retrait par rapport aux zones I.

Le caractère en relief du cuivre témoigne de leur rupture en fin d'essai de traction. Une observation de la zone II à plus fine échelle, (Voir figure VI-8) indique que les filaments se rompent par une striction très marquée en forme de pointe. Ce cône est entouré d'une collerette plane perpendiculaire à l'axe des filaments constituée par les composés intermétalliques. Il est remarquable de constater que la largeur de cette zone correspond à l'épaisseur totale de la couche intermétallique. L'existence de ces pointes démontre ainsi la grande ductilité du NbTi **non contaminé par le cuivre**. L'orientation macroscopique de la rupture des collerettes, jointe à l'aspect granulaire de leur faciès de rupture (voir figure VI-9) confirme le caractère fragile de la rupture des composés intermétalliques.

Le diamètre des filaments après rupture est de 50 μm environ correspondant à une déformation locale vraie de $\varepsilon_{fv}=0,35$.

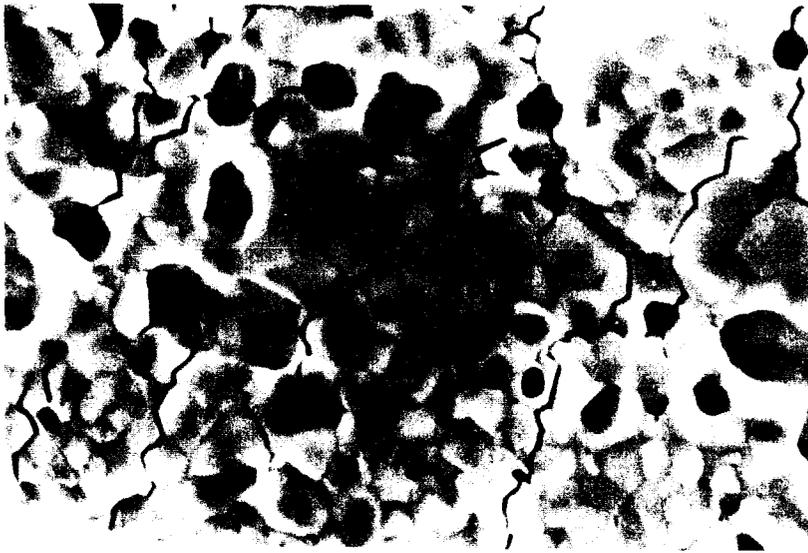


a)



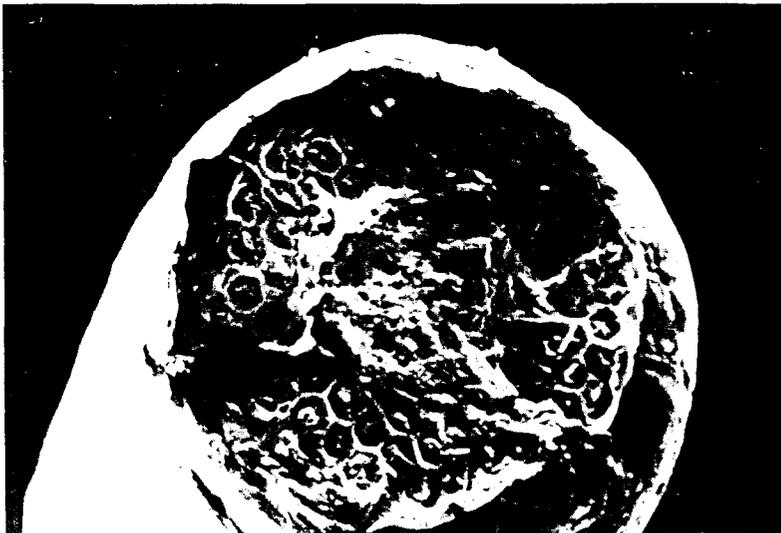
b)

Figure VI-5 : Corrélation des propriétés mécaniques à rupture des brins a) et au début de palier b) avec l'épaisseur des couches intermétalliques



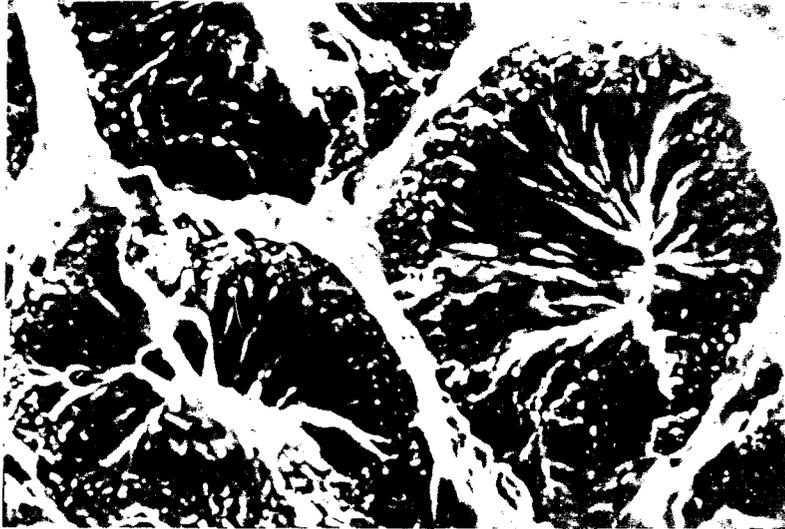
5 μm

Figure VI-6: Fissuration des couches intermétalliques au cours d'un essai de traction interrompu



200 μm

Figure VI-7: Aspect du faciès de rupture d'un brin Cu/NbTi recuit 4 h à 600°C



20 μm

Figure VI-8: Faciès de rupture des filaments de NbTi non protégés par une feuille de Nb après recuit à 4h à 600°C



2 μm

Figure VI-9: Rupture des couches intermétalliques

A titre de comparaison, l'aspect du faciès de rupture de l'échantillon de référence, illustré par la figure VI-10, est très différent. Celui-ci présente une striction macroscopique résultant à la fois de la striction de la matrice et des filaments. Le diamètre du brin a été réduit de 0,935 mm à 0,3 mm environ ce qui indique une déformation locale vraie de $\epsilon_{fv}=2,3$. Le cuivre se retrouve encore dans ce cas en relief. Les filaments de NbTi se sont rompus après une forte striction macroscopique. Le diamètre du filament s'est réduit de 60 μm à 20 μm correspondant à une déformation locale vraie de $\epsilon_{fv}=2,2$. Le faciès de rupture des filaments présente de nombreuses cupules réparties sur toute la surface mais pas les pointes rencontrées précédemment (Voir figure VI-11).

1-c-4) Discussion

La présence d'une couche intermétallique à l'interface filament/matrice détériore la ductilité d'un brin supraconducteur. La constance de la contrainte de fissuration des couches (début de palier) s'accorde bien avec l'existence d'une contrainte critique caractéristique d'un mécanisme de rupture fragile. De la même manière, la décroissance de l'allongement en début de palier peut a priori correspondre à une augmentation de la probabilité d'existence de sites préférentiels de fissuration avec le volume de phase fragile.

L'allongement à rupture du brin diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches intermétalliques (Voir tableau VI-4 et figure VI-5 a)). Par contre dans le domaine d'épaisseur étudiée, les couches intermétalliques n'ont aucune influence sur la charge à rupture du brin. Ce résultat est compatible avec l'effet concentrateur de contrainte des entailles qui augmente avec leurs profondeurs et donc avec l'épaisseur des couches. En effet, le rayon de pointe d'entaille reste à peu près constant quelle que soit l'épaisseur de la couche. Toutefois selon les théories élémentaire de la rupture et compte tenu du résultat précédent, l'invariance de la charge de rupture est à priori surprenante, il serait plus logique d'observer une diminution de la contrainte à rupture avec l'augmentation de l'épaisseur de couche. Ce résultat pourrait être néanmoins compatible avec le manque de consolidation de l'alliage Nb 62% at Ti [Col 86 p101] qui se manifeste par un plateau de contrainte étendu. Une autre explication peut faire appel à des phénomènes de transfert de charge complexe entre les filaments et la matrice par l'intermédiaire des plages non rompues des couches. En effet, des calculs simples d'efforts appliqués montrent que, les filaments peuvent être les éléments du brin supportant la charge à la rupture. La valeur de la charge à rupture du brin peut correspondre à la contrainte de rupture du NbTi massif [Col 86 p155] compte tenu du rapport surface cuivre/surface de NbTi dans la zone interfilamentaire ($\text{Cu/NbTi}=0,5$).



Figure VI-10: Faciès de rupture d'un brin Cu/Nb/NbTi recuit 4h à 600°C

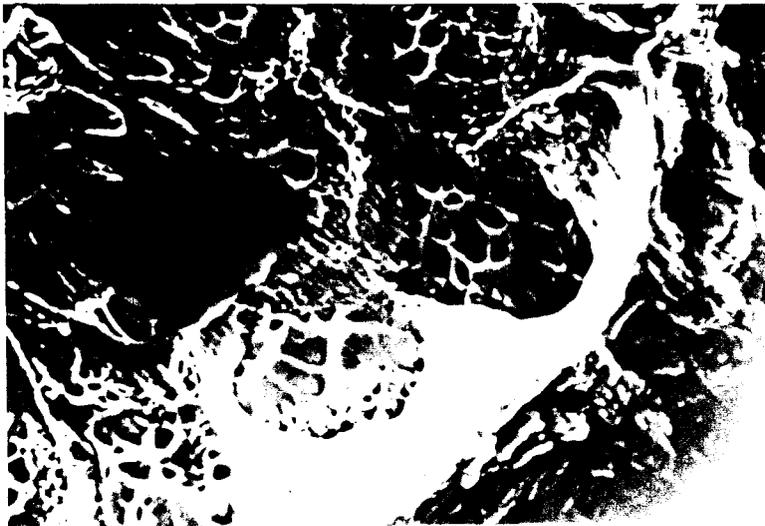


Figure VI-11: Faciès de rupture des filaments protégés par une feuille de Nb recuit 4h à 600°C

Les filaments rompus, la rupture du cuivre est quasi instantanée, du fait de l'importance des contraintes appliquées qui excèdent largement sa charge à rupture. Cette dernière remarque s'accorderait bien avec l'arrachage ductile et le relief très prononcé de la rupture finale du brin qui est localisée dans les zones de cuivre centrale et extérieure.

En conclusion, les phénomènes conduisant à la rupture s'enchaînent de la façon suivante:

-1) Fissuration intergranulaire de la couche intermétallique qui ne peut accommoder les déformations du cuivre et du NbTi. Ce phénomène correspond au plateau de la courbe de traction.

-2) De par la nature même des intermétalliques, ces fissures font partie intégrante des filaments. Elles se développent à la périphérie d'un filament et l'entaillent sévèrement. Les fissures se propagent dans le filament en s'émoissant du fait de la ductilité du NbTi. Elles induisent donc une striction prématurée du filament qui se rompt sous forme de pointe.

-3) Fissuration macroscopique de la zone multifilamentaire du brin à partir des zones à filaments rompus.

-4) Striction du cuivre au centre et à la périphérie du brin.

Les couches intermétalliques sont extrêmement nocives vis à vis de la ductilité globale du brin comme en témoigne la comparaison de la striction des brins à feuille de niobium et ceux sans feuille (respectivement $\epsilon_{fv}=2,2$ et $\epsilon_{fv}=0,35$).

2) Influence des traitements de mise en forme sur les composés intermétalliques

Les composés intermétalliques formés à la suite des traitements thermiques sont moins ductiles que la matrice ou les filaments (§ para VI-1). Soumis aux très fortes déformations imposées par la mise en forme des brins supraconducteurs, les couches se fragmentent en petits morceaux répartis sur toute la longueur du filament. Cependant la figure VI-12 montre qu'il existe des fragments 3 à 4 fois plus gros que les épaisseurs de la couche d'intermétalliques correspondant aux traitements thermiques appliqués aux brins (0,15 μm). Une observation fine par microscopie électronique en transmission de la microstructure des gros composés montre que ce ne sont pas des particules



Figure VI-12: Aspect nodulaire des intermétalliques après traitement de mise en forme



Figure VI-13: Amas de composés intermétalliques

monolithiques mais des agrégats de petites particules. La figure VI-13 illustre cette remarque. Ils semblent résulter de la rupture reconnue [Hill 74] des composés intermétalliques, suivie de l'empilement de leurs fragments au contact d'un résidu. Ceux-ci sont en effet composés de nodules entassés dans une gangue. La structure cristallographique et la composition chimique des nodules isolés identifiés par microanalyse par dispersion d'énergie indiquent des composés de type Cu_4Ti dans le cas des brins à matrice de cuivre et généralement Ni_3Nb dans le cas des brins à matrice de cupronickel (§ Chap IV). Au contraire, la composition chimique moyenne des amas est de type CuNbTi ou CuNiNbTi suivant la nature de la matrice. Cette différence d'identification par rapport aux nodules seuls est la conséquence directe de l'aspect polyphasé extrêmement fin des agrégats, qui ne permet pas d'en analyser les différents composants.

L'influence des conditions de mise en forme sur la distribution des nodules intermétalliques est susceptible de conditionner les propriétés mécaniques et électriques et mérite donc considération.

2-a) Influence des conditions de corroyage

2-a-1) Vitesse et température de filage

La comparaison de deux échantillons comportant 299880 filaments de NbTi dans une matrice CuNi 30%at, ayant subi des conditions de filage différentes va permettre de montrer l'influence de ces étapes de la fabrication sur la distribution des nodules intermétalliques.

Le premier échantillon a été filé à une température de 550°C à vitesse normale (1 m/s), alors que le second a été mis en forme à 500°C et déformé à une vitesse 5 fois plus faible (0,2 m/s).

La figure VI-14 présente les histogrammes de dimensions des nodules d'intermétalliques pour les deux échantillons.

La température de filage de 500°C diminue la fraction volumique de composés intermétalliques formés au cours des traitements thermiques de préchauffage de la billette par la formation de couches plus fines. Pourtant l'échantillon présente une taille moyenne des nodules comparable à celle d'un traitement thermique de préchauffage à 550°C mais filé 5 fois plus vite. Ces remarques montrent l'intérêt de l'augmentation de la vitesse de filage qui morcelle les couches en plus petits nodules répartis plus régulièrement le long d'un filament. Toutefois, les possibilités de variation de vitesse et de la température de filage sont limitées par les optima des conditions de filage.

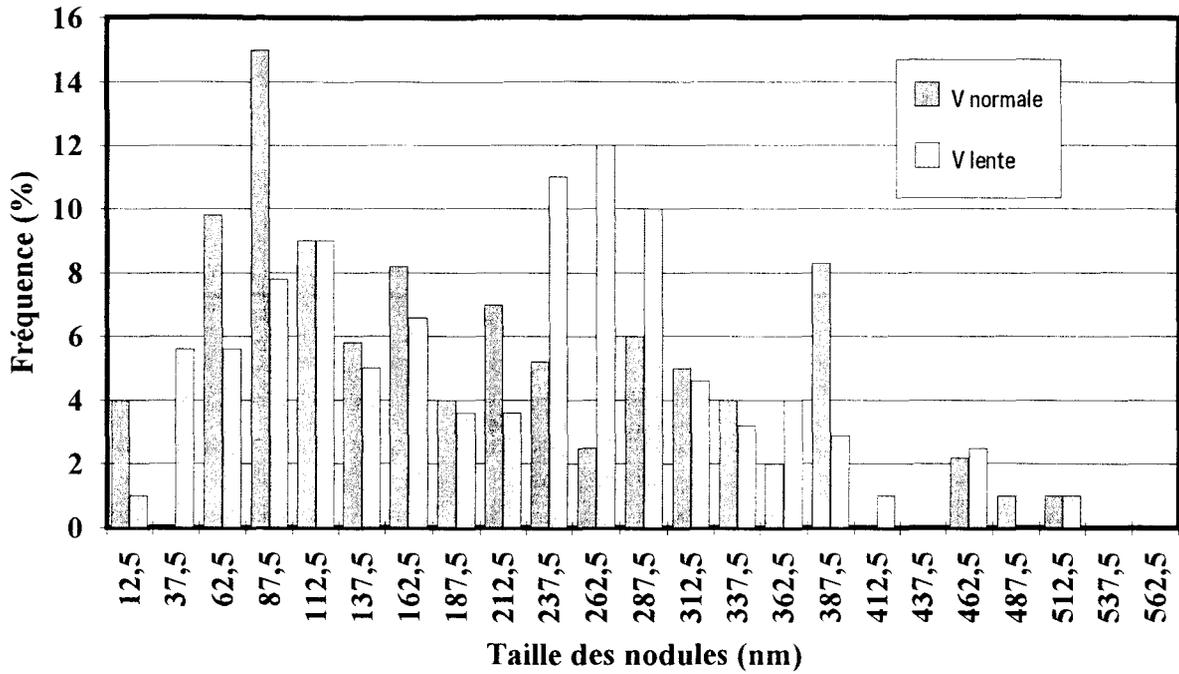


Figure VI-14: Histogrammes de taille des nodules de deux échantillons corroyés dans des conditions différentes

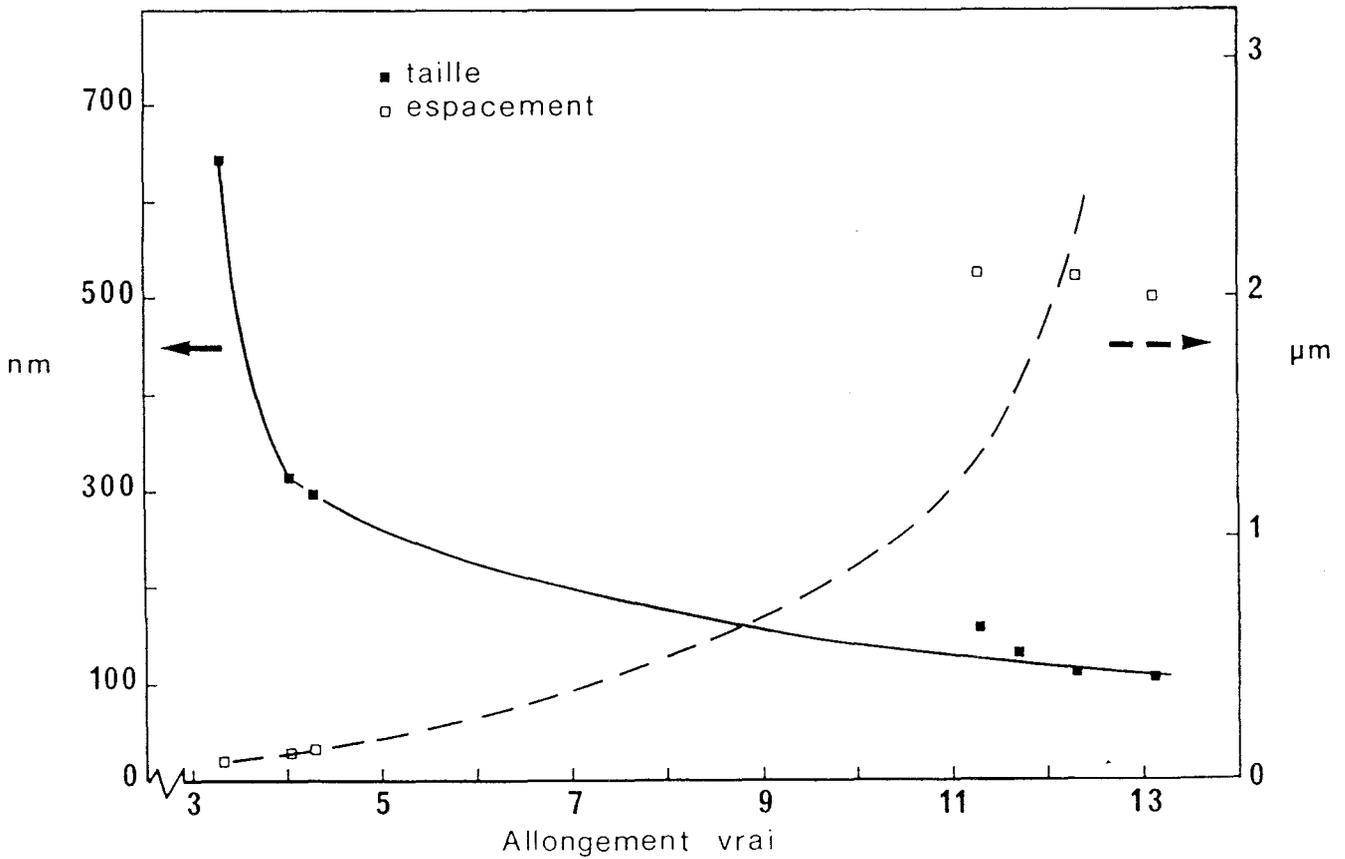


Figure VI-15: Influence de l'écroutissage sur la taille moyenne des nodules intermétalliques

2-a-2) Torsadage à chaud

La conséquence mécanique est la possibilité de torsader à un pas plus faible. Le tableau VI-5 compare la distribution des nodules intermétalliques dans un échantillon torsadé de manière classique (pas p) et d'un échantillon avec un pas six fois plus faible.

Echantillons	p	$p/6$
taille moyenne des nodules (nm)	340	240
espacement moyens des nodules (nm)	7,2	4,9

Tableau VI-5: Influence du torsadage à chaud sur la distribution des nodules intermétalliques.

La comparaison de ces valeurs indique une diminution de la taille et de l'espacement des nodules par augmentation de la déformation à chaud. Ces observations vérifient l'influence des contraintes sur le morcellement des particules.

2-b) Influence du taux d'écroissage

La figure VI-15 représente les évolutions de la taille moyenne des nodules intermétalliques et de leur espacement en fonction de l'écroissage vrai du brin au cours des phases de tréfilage. La dimension des particules diminue moins que le diamètre moyen du filament en cours d'écroissage. En conséquence, le rapport dimension de particule sur diamètre de filament augmente en cours d'écroissage et donc l'effet d'impact des composés intermétalliques devient plus important. Le fractionnement des composés provoque par ailleurs une augmentation de la distance moyenne entre particules.

3) Influence des nodules intermétalliques sur les propriétés mécaniques des brins

Contrairement aux couches intermétalliques issues des traitements thermiques où la liaison entre le NbTi et les intermétalliques est assurée par l'interdiffusion, les nodules intermétalliques viennent indenter les filaments par effet d'impact tout au cours de la mise en forme. L'influence de cet effet d'entaille sur le comportement mécanique a été testée par des essais de traction et de pliage d'amplitude 180°. Les procédures

expérimentales sont identiques à celles employées lors des tests mécaniques des couches intermétalliques.

Les essais mécaniques ont été effectués sur deux familles de brins de 0,935 mm de diamètre, comportant 66 filaments de 50 μm de diamètre. L'une notée 1 a des filaments de NbTi recouverts d'une feuille de niobium alors que l'autre notée 2 en est exempte. Les micrographies de la figure VI-16 montrent l'état de surface des filaments des deux familles.

Distribution des nodules intermétalliques

Une caractérisation de la taille des nodules intermétalliques présents à la surface des filaments de la famille 2 a été effectuée. La figure VI-17 est l'histogramme de tailles des nodules intermétalliques. Il rassemble plus de 200 mesures. La distribution est bimodale. Il est possible de définir une distribution de petites particules de 3 μm de taille moyenne et une distribution de grosses particules de 8,2 μm de taille moyenne. Tous nodules considérés, la distance moyenne entre les intermétalliques est inférieure à 5 μm .

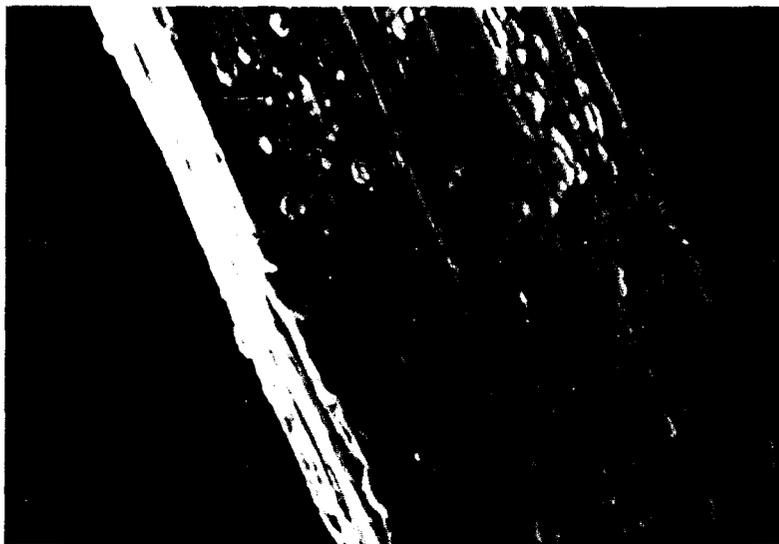
Dans le cas de la famille 1, la présence de nodules n'est pas détectable à la surface des filaments extraits.

3-a) Essais de pliage

Observations des faciès de rupture:

La micrographie de la figure VI-18 est représentative de l'aspect du coude de pliage des échantillons de la famille 2. Le brin présente à sa surface une fissure profonde. Au fond de celle-ci, il est possible de distinguer les sections droites des filaments affleurant la paroi. Ces surfaces sont couvertes de cupules dénotant ainsi la rupture ductile du NbTi. Au contraire, dans le cas des échantillons de la famille 1, le brin ne présente aucune trace de fissuration.

Une observation à la suite d'une attaque à l'acide nitrique révèle que contrairement aux échantillons de type 1, les filaments des échantillons de type 2 présents dans la zone en traction du brin sont rompus (voir micrographies de la figure VI-19). Un examen plus minutieux des filaments rompus permet d'identifier une rupture par cisaillement à 45°, illustrée par la micrographie VI-19 b). Le pourtour du faciès de rupture des filaments est souvent décoré d'une ou plusieurs grosses particules de taille supérieure à 6 μm . La surface jouxtant ces nodules présente un aspect lisse.



a)



b)

Figure VI-16: Aspects des filaments extraits

a) des brins de type 2 Cu/NbTi

b) des brins de type 1 Cu/Nb/NbTi

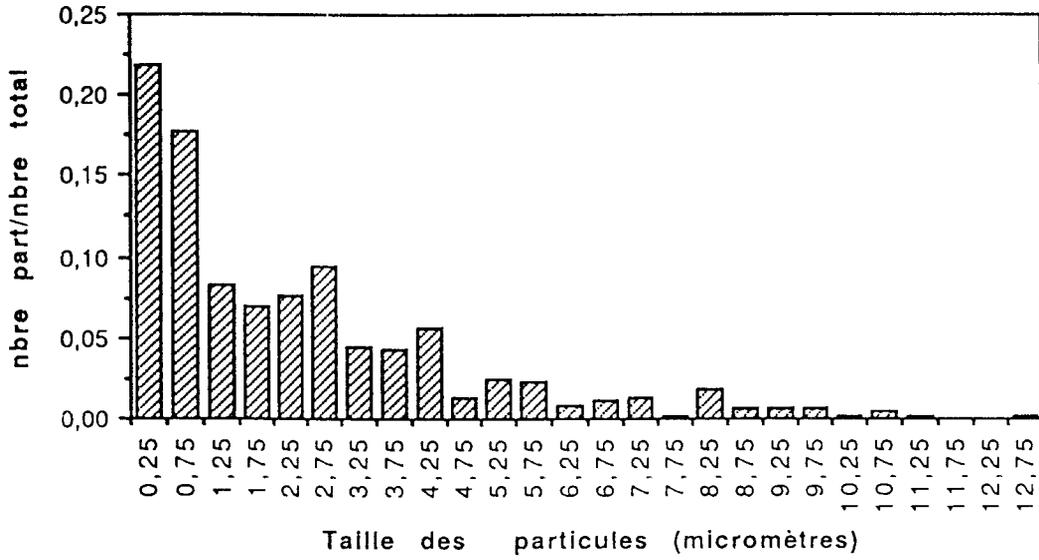


Figure VI-17: Histogramme de répartition en taille de nodules à la surface des brins sans barrière de Nb

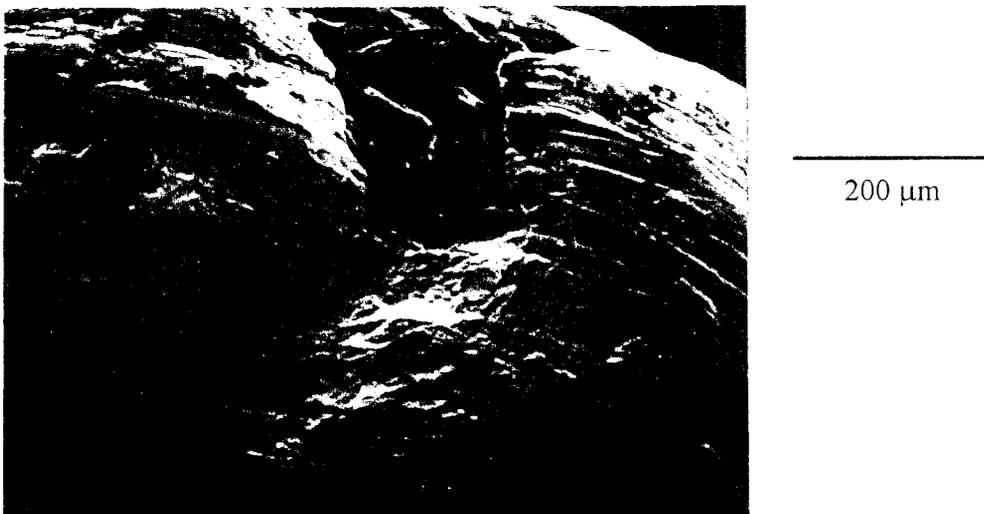


Figure VI-18: Aspect du coude de pliage des échantillons sans barrière de niobium



a)



b)

Figure VI-19: Essai de pliage

- a) rupture par cisaillement des filaments associés à la présence d'un nodule intermétallique
- b) fissures initiées à partir de nodules intermétalliques

On ne retrouve les cupules révélatrices d'une rupture ductile, qu'au sein du filament (Voir micrographies de la figure VI-20).

3-b) Essais de traction

Les essais de traction ont été effectués sur des échantillons semblables à ceux utilisés pour le test de pliage. La figure VI-21 donne l'allure des courbes de traction pour les deux familles. Le tableau VI-6 compare les propriétés mécaniques des deux familles d'échantillons. Il montre une diminution des propriétés mécaniques en traction en l'absence de feuille de niobium.

échantillons	Cu/Nb/NbTi (1)	Cu/NbTi (2)
contrainte à rupture (MPa)	508	446
allongement à rupture (%)	4	3

Tableau VI-6: Propriétés mécaniques en traction des brins supraconducteurs à l'état brut de fabrication

Fractographie:

Les micrographies de la figure VI-22 sont représentatives du faciès de rupture des brins supraconducteurs après essai de traction.

Il est important de remarquer la différence des faciès de rupture des échantillons des familles 1 et 2. La famille 1 se caractérise par une rupture assez lisse. La famille 2 présente un faciès très chaotique où l'on remarque de nombreux trous profonds. Une observation à plus fine échelle montre que ces cavités résultent du déchaussement de certains filaments et il n'est pas rare d'observer des fissures à l'interface NbTi/Cu. L'orientation à 45° des surfaces de rupture des filaments par rapport à une génératrice du brin démontre la rupture par cisaillement du NbTi. Les filaments présentent toutefois une réduction de diamètre de 15 μm correspondant à une déformation vraie effective de $\epsilon_{fv}=0,7$. Cette dernière mesure doit être comparée à la déformation vraie macroscopique du brin de $\epsilon_{fv}=1,3$ qui est nettement plus importante. Ces dernières constatations présagent de la rupture prématurée de certains filaments.

Un examen plus minutieux de la surface de rupture des filaments permet de distinguer deux types de rupture:

- Certaines zones en périphérie du filament présentent un aspect lisse. De manière a priori similaire à ce qui a été observé en pliage (§ Chap VI-3-a), ces zones se trouvent en contact de trous ou de particules situées dans les interfaces Cu/NbTi.



20 μm

a)



10 μm

b)

Figure VI-20: Effet d'entaille des nodules sur le filament a) avec languette de NbTi en contact avec le composé intermétallique b)

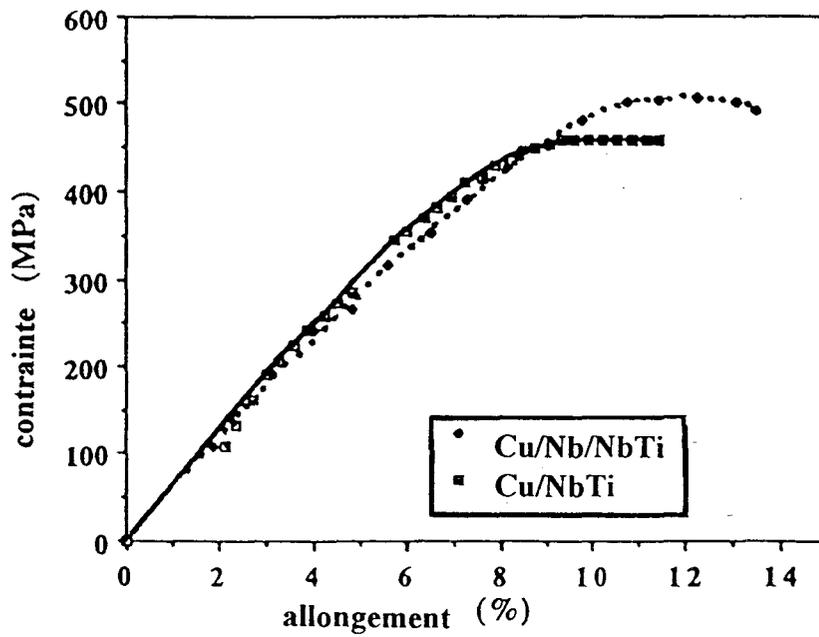
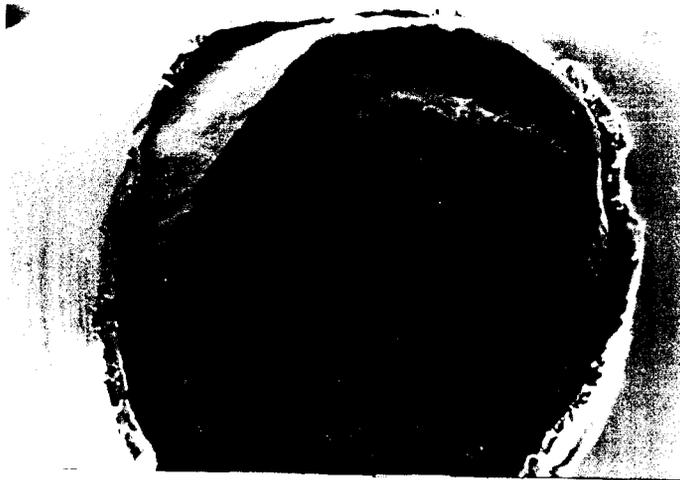


Figure VI-21: Courbes de traction des produits bruts de fabrication



a)



b)

Figure VI-22: Aspect des faciès de rupture de brin après traction
a) Cu/NbTi b) Cu/Nb/NbTi

- Le centre des filaments présente au contraire de nombreuses grosses cupules.

Le faciès de rupture des brins de la famille 1 se caractérise par un aspect lisse quelle que soit la zone considérée. Conformément à la propagation d'une fissure macroscopique, cette rupture passe d'un filament à l'autre, sans changement de plan de fissuration, en conséquence il devient très délicat de définir la partie du brin où la rupture s'est amorcée.

La mesure de striction globale du brin indique que celui-ci a subi une déformation vraie locale de l'ordre de $\epsilon_{fv}=1,4$. Cette déformation est identique à celle des filaments dont le diamètre après déformation n'est plus que d'environ 25 μm ($\epsilon_{fv}=1,4$). Ces remarques indiquent une déformation homogène des constituants du brin. Il n'y a pas comme dans le cas de la famille 2 de rupture prématurée des filaments. Cette conclusion est vérifiée par une observation de l'aspect du faciès de rupture des filaments qui met en évidence des cupules sur toute sa surface.

3-c) Discussion

La présence de nodules intermétalliques est nuisible à la ductilité du brin. Le manque de ductilité des brins de la famille 2 est mis en évidence par la fissuration macroscopique du brin à la suite des essais de pliage et par une diminution à la fois de la charge à rupture et de l'allongement à rupture en traction du brin (Voir tableau VI-6). Des corrélations identiques seront retrouvées plus loin (Voir tableau VII-1). L'observation des faciès de rupture révèle une striction à la fois du brin et des filaments. Dans le cas des brins à barrière de niobium la striction est homogène, alors que dans le cas des brins sans barrière les filaments présentent une striction moins importante que le brin. Ce manque de ductilité est lié à la présence de nodules qui indentent les filaments (Voir figures VI 19 et VI-20) et induise la rupture en cisaillement du filament.

Deux mécanismes sont a priori envisageables:

- Le composé intermétallique très dur comprime le filament avec la conséquence d'une augmentation de la contrainte de cisaillement à son contact immédiat. Cette contrainte peut être suffisante pour amorcer la rupture du filament par cisaillement dans le champ d'influence de la particule. Par la suite la concentration induite en pointe de fissure provoque la rupture ductile du ligament restant.

•L'effet d'indentation des composés intermétalliques crée des zones plastiques au contact des particules. Cette zone plastifiée engendre une concentration de contraintes à l'interface entre la zone plastique et le reste du filament. L'existence de cette concentration de contraintes est parfaitement compatible avec la faible ductilité du matériau (Voir tableau VI-6 et figure VI-21). La concentration de contraintes observée est supposée être à l'origine de la décohésion à l'interface zone plastique/reste du filament. La figure VI-20 b) semble justifier ce concept d'amorçage de fissure à une certaine distance du composé intermétallique. Elle montre, en effet que des lambeaux de filaments peuvent subsister au contact immédiat de la particule. Des phénomènes approchants ont déjà été modélisés dans d'autres matériaux [Che 84]. Cette décohésion donne naissance à une nouvelle concentration de contraintes qui semble être la cause de la rupture par cisaillement de la zone plastifiée par l'effet d'impact. (Voir figures VI-20). La fissure engendrée augmente la contrainte dans le reste du filament anticipant sa rupture par comparaison avec le cas des échantillons de la famille 1. On remarque par ailleurs, que la taille des cupules est plus grande dans les filaments de type 1 que de type 2. Cette différence est à relier à l'importance des surcontraintes. Dans le cas de la famille 2, la rupture des filaments dépend de la distribution aléatoire des composés intermétalliques qui conduit à des ruptures de filaments à différents niveaux. Ce mécanisme de rupture conduit au manque de planéité de la rupture de la zone multifilamentaire qui est caractérisé par le déchaussement des filaments (Voir figure VI-22 a)). Au contraire, l'absence de nodules intermétalliques à la surface des filaments de la famille 1, implique un relief moins prononcé du faciès de rupture conduisant à une striction uniforme de tous les composants du brin.

4) Conclusions

- Les couches intermétalliques sont très dures et fragiles.
- la présence d'une couche est très nocive à la ductilité des brins du fait de sa grande fragilité.
- Un mécanisme de rupture globale du brin à été présenté.
- Ces couches se fragmentent au cours de la mise en forme et les amas résultant peuvent engendrer des concentrations de contrainte qui peuvent donner lieu à la rupture des filaments et des brins par l'effet d'entaille. Ces mécanismes justifient la nécessité de se prémunir de la formation d'intermétalliques.

VII Déchirures des barrières de niobium

1) Mise en évidence

Interposer des feuilles de niobium pur à l'interface Cu/NbTi est un procédé très efficace pour empêcher la formation des composés intermétalliques. Cependant, il est nécessaire d'avoir une feuille de niobium d'épaisseur suffisante et recouvrant l'intégralité de la surface du filament. A la suite des traitements thermomécaniques de fabrication, la feuille de niobium ne présente pas une épaisseur constante et il n'est pas rare de trouver par endroits des déchirures. La micrographie de la figure VII-1 illustre cet aspect des choses. A partir des résultats du chapitre V, il est clair que pour une épaisseur de niobium optimisée, ces déchirures sont nécessaires à la formation de particules intermétalliques à la surface des filaments de NbTi. Si la rupture de la barrière se produit dans les premières étapes de la fabrication (étage 0 ou étage 1), les traitements thermiques de préchauffage des billettes et/ou d'optimisation des propriétés supraconductrices occasionnent une précipitation de composés intermétalliques dans les zones non protégées.

A titre d'exemple, la comparaison de trois échantillons issus d'une même billette mais ayant subi des traitements d'optimisation différents (voir schéma de fabrication),

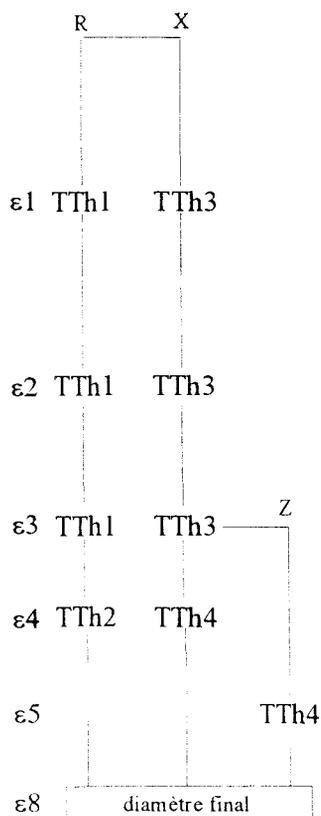


schéma de fabrication des trois brins

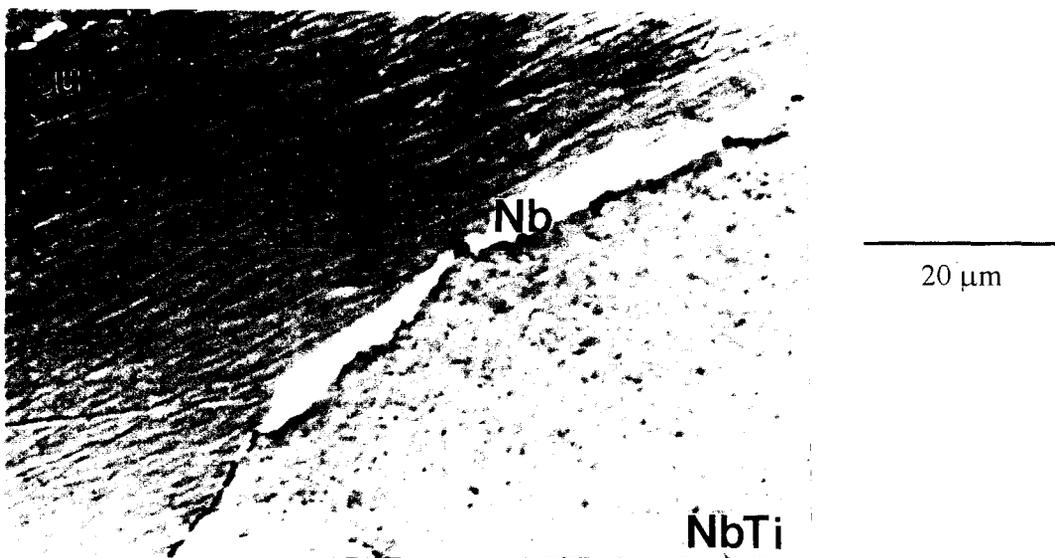


Figure VII-1: Rupture de la barrière de Nb



Figure VII-2: Aspect de la précipitation préférentielle des nodules intermétalliques le long d'une génératrice du filament

permet de démontrer l'effet nocif des intermétalliques à la fois sur les propriétés électriques et sur les propriétés mécaniques. Les filaments de cette billette sont recouverts d'une barrière de niobium de 4% en surface et présentent un diamètre de 6 μm .

Le tableau VII-1 rassemble les différentes propriétés de ces brins. La différence de propriétés mécaniques entre les échantillons R et X (mêmes écrouissages) peut s'expliquer par l'augmentation de taille des nodules intermétalliques sur les filaments associée à la différence de température de traitement thermique. La comparaison des échantillons X et Z met en évidence l'effet de l'écrouissage final. Ces échantillons, ayant subi la même durée cumulée de traitements thermiques, diffèrent par l'importance de l'écrouissage entre les recuits. Les valeurs enregistrées montrent une augmentation à la fois des propriétés mécaniques mais aussi des propriétés supraconductrices avec une diminution de l'écrouissage final. Dans l'hypothèse d'une faible différence de température T_0 et $T_0+40^\circ\text{C}$, cette dernière remarque est la conséquence de l'effet d'impact des nodules intermétalliques sur les filaments (rupture de filaments, pontage électrique des filaments etc...). Ces intermétalliques sont la conséquence directe de déchirures des barrières de niobium à un stade antérieur aux traitements thermiques d'optimisation.

Type de Brin 4082 filaments	R	X	Z
Température de traitement ($^\circ\text{C}$)	T_0	$T_0 + 40^\circ\text{C}$	$T_0 + 40^\circ\text{C}$
écrouissage final ($\text{Ln}(\text{So}/\text{S})$)	4	4	2
Tailles des nodules (μm)	0,62 max= 2,5 μm	2 max= 5 μm	2,2 max= 4,5 μm
Contrainte à rupture (MPa)	482	384	470
ϵ rupture (%)	13,7	10,2	11,8
J_c (A/mm^2)	2580	1875	1950
n	42	15	20

Tableau VII-1: Effet des déchirures de barrières sur les propriétés de brins supraconducteurs.

Ces précipités durs et fragiles (§ Chap VI) vont jouer le rôle d'indentateurs de la barrière de niobium lors des opérations de mise en forme ultérieures. En conséquence, la

barrière va faire défaut tout le long d'une génératrice d'un filament créant ainsi de nouveaux sites de précipitation sous forme de sillons. La micrographie de la figure VII-2 est un exemple typique de ce phénomène.

Dans ce qui suit nous nous sommes intéressés aux causes des écarts d'épaisseur de la feuille de niobium et/ou de sa rupture.

2) Diverses causes de déchirures

Cette partie présente un certain nombre de causes de rupture manifeste des barrières, à savoir la présence de corps hexogènes, la taille de grains des lopins de NbTi de départ et le rôle des composés intermétalliques.

2-a) Corps étrangers

Compte tenu de l'existence d'étapes d'empilage dans le procédé de fabrication (§ Chap II-3), une cause de rupture a priori possible est la présence de corps étrangers plus durs que les constituants du brin dans les interfaces filaments/matrice et barrière /matrice. La figure VII-3 justifie ce concept. Elle montre une striction prononcée dans le plan de cisaillement maximal. Les contraintes de cisaillement sont renforcées par l'effet d'entaille de la particule riche en silicium localisée à l'interface Nb/NbTi. Ces particules ont généralement une petite taille (inférieure à 10 μm). Elles résultent du premier empaquetage des billettes à l'étage O de la fabrication. Leur faible ductilité les empêche de suivre les fortes déformations du brin. Elles se comportent comme des indenteurs de la barrière, et à terme, en provoquent la rupture . Dans ces zones, les filaments se trouvent directement en contact avec la matrice permettant ainsi les réactions de précipitations aux interfaces (§ Chap IV).

2-b) Taille de grains du NbTi

La micrographie de la figure VII-4 permet d'apprécier la régularité des interfaces Cu/Nb et Nb/NbTi dans les échantillons en sortie de premier filage. Il est clair que l'interface Nb/NbTi présente une rugosité plus élevée que l'interface Cu/Nb. Ces irrégularités de surface sont directement en relation avec la microstructure de déformation. Certains grains déformés s'enroulent les uns sur les autres et viennent indenter le matériau le plus plastique. Conformément à ce mécanisme et en accord avec les mesures de dureté du tableau VII-2, les grains de NbTi pénètrent dans le niobium, et les grains du niobium dans le cuivre.

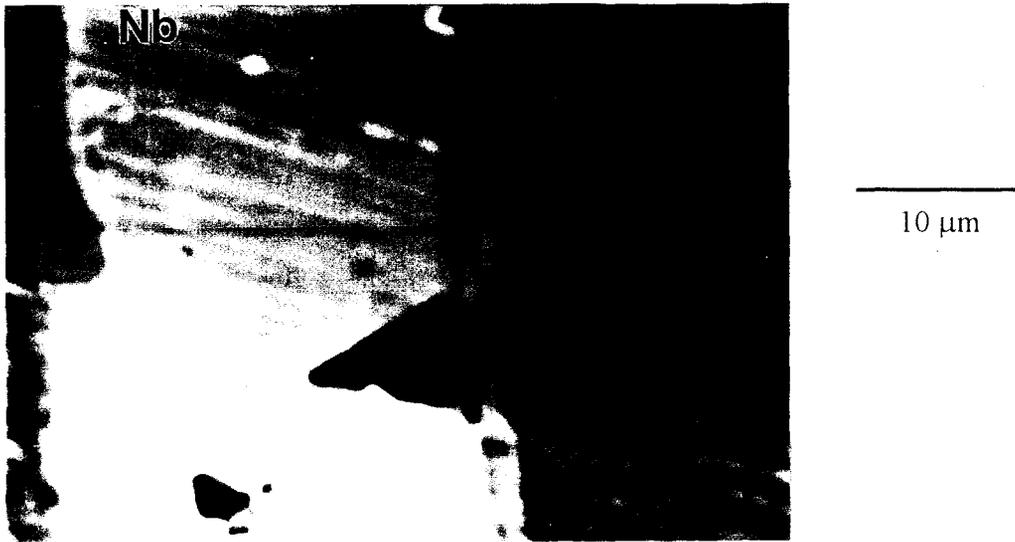


Figure VII-3: Rupture de la barrière due à la présence d'un corps extrinsèque au brin

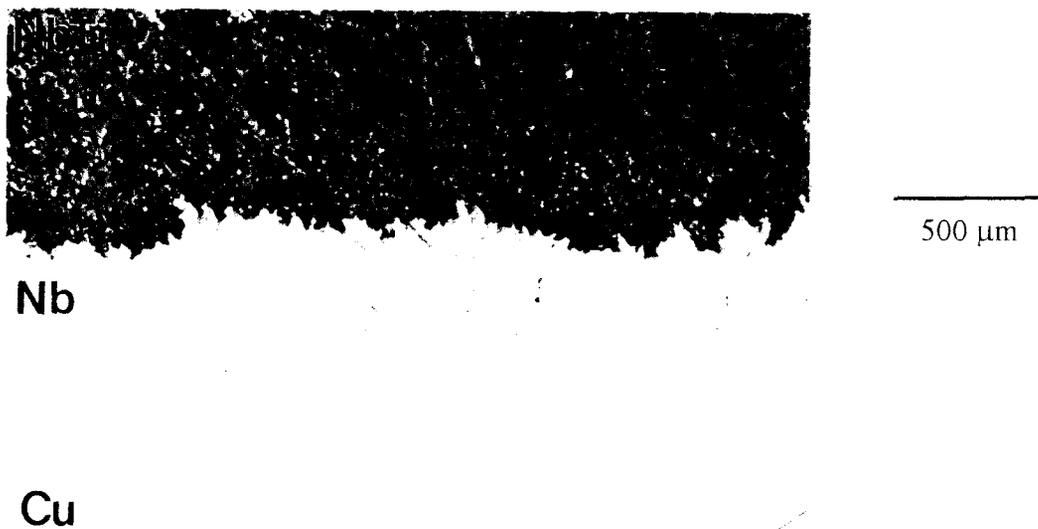


Figure VII-4: Régularité des interfaces après une étape de filage

Il est possible de distinguer deux types d'indentations:

- Une indentation microscopique liée à l'hétérogénéité de déformation des grains dont la figure VII-5 a) donne l'aspect caractéristique.

- Une indentation macroscopique due à la déformation radiale d'un groupe de grains (voir la figure VII-5 b). Ces excroissances peuvent atteindre le dixième du diamètre du filament. L'aspect de ces pointes suggère des problèmes de déformation plastique locaux. Ce manque de ductilité se manifeste de plusieurs manières:

a) les études micrographiques en sens long révèlent un maillage important limité aux gros grains constituant les excroissances (voir figure VII-6);

b) contrairement aux zones à petits grains, les zones à gros grains ne recristallisent pas au cours d'un recuit de 2h à 600°C (Voir figure VII-7);

c) la microdureté (Hv10) des zones à gros grains est proche de 140 contre 220 pour le reste de l'échantillon.

Ce type de défaut peut causer à terme la rupture de la barrière de niobium, en accord avec les observations de la figure VII-8 qui montre une réduction de l'épaisseur de la barrière sur les pointes.

2-b-1 Etude de l'indentation microscopique

Trois échantillons notés 1, 2, 3 et issus de trois lopins de NbTi sont considérés. Ces échantillons présentent une taille de grains hétérogènes constitué d'une population de gros grains et de petits grains (Voir figure VII-9). La taille moyenne des petits grains dans les échantillons 1, 2 et 3 est respectivement 150, 100 et 50 μm . Les micrographies de la figure VII-10 sont caractéristiques de l'état microstructural de ces trois prélèvements après une étape de filage ($\epsilon_v=5,30$). La comparaison des trois échantillons montre que la taille de grains après filage décroît avec la taille moyenne des petits grains initiaux¹. Cependant, pour les trois types de microstructure, la mesure d'un paramètre de forme défini comme le rapport longueur sur largeur des grains après déformation fournit une valeur constante proche de 9. On constate par ailleurs que les indentations microscopiques de l'interface Nb/NbTi diminuent en amplitude avec la taille de grains initiale (Voir figures VII-10 b), c). Cette dernière conclusion est confirmée par la régularité de l'interface Nb/Cu. Les feuilles de niobium présentent des grains homogènes et petits proches d'environ 10 μm avant filage.

¹ Ces micrographies ont été réalisées dans des zones caractérisées par une absence de gros grains au voisinage de l'interface.

Nb



20 μm

a)

Nb



40 μm

b)

Figure VII-5: Indentation de l'interface Nb/NbTi

a) aspect microscopique

b) aspect macroscopique

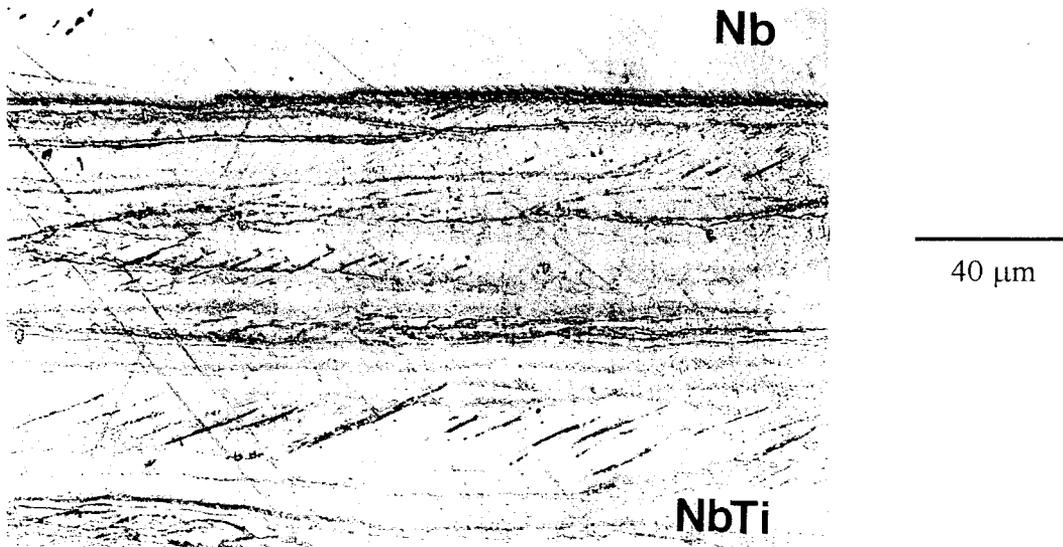


Figure VII-6: Observation des filaments en sens long sous un défaut macroscopique

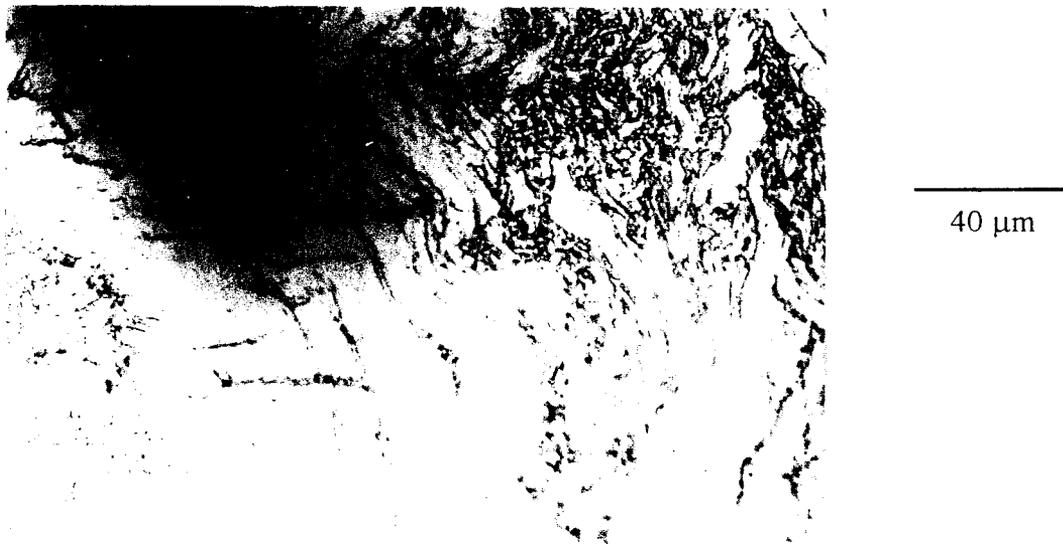


Figure VII-7: Aspect de la microstructure après traitement thermique de 2h à 600°C



Figure VII-8: Déformation hétérogène de la barrière au contact d'une pointe de NbTi



Figure VII-9: Hétérogénéité de taille des grains de la billette de NbTi avant filage

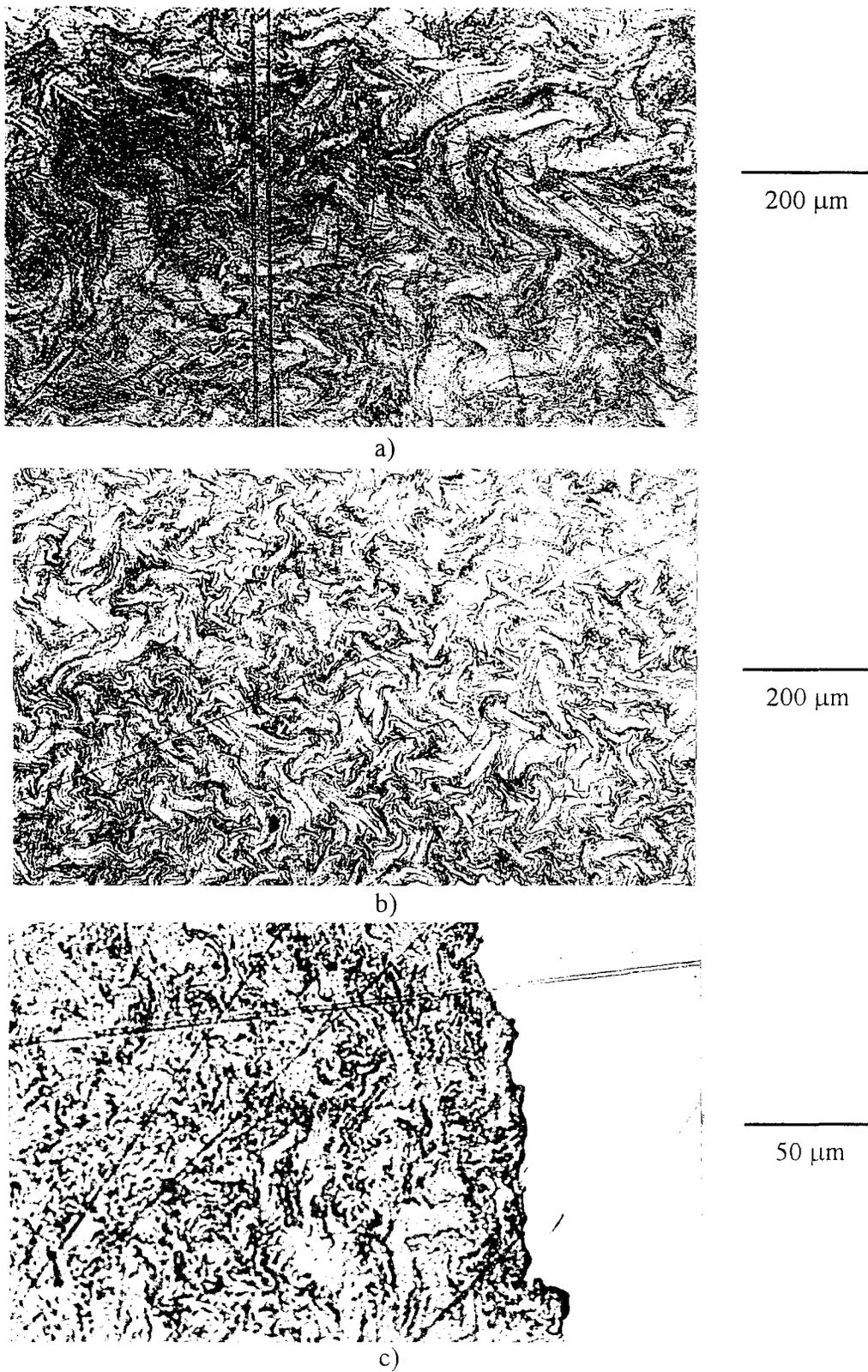


Figure VII-10: Microstructures des lopins de NbTi après une étape de filage et aspect des interfaces NbTi/Nb associés à la taille des petits grains

a) 150 μm b) 100 μm c) 50 μm

L'aspect tourmenté des grains après filage est à relier à la création d'une texture de déformation suite aux opérations de filage ou de tréfilage. Les matériaux de structure cubique centrée (CC) adoptent une texture [110]. Hosford [Hos 64] a démontré que pour poursuivre la déformation d'un grain de matériau CC orienté avec sa direction [110] parallèle à l'axe de sollicitation, il est énergétiquement favorable d'avoir recours à une déformation plane. En conséquence ce grain adopte une section elliptique. La cohésion du matériau est assurée par les grains mieux orientés par les déformations de filage. Ces grains très allongés selon l'axe de déformation ont une très faible section en sens travers. La grande asymétrie des grains après mise en forme conduit à une indentation de la barrière de niobium qui est plus plastique (Voir tableau VII-2).

matériau après filage (étage 0)	Hv 50
Nb	125
Nb 62% at Ti	170

Tableau VII-2: Microdureté sous une charge de 50 g du niobium et de l'alliage Nb62at%Ti

2-b-2 Etude de l'indentation macroscopique

L'observation des échantillons 1, 2 et 3 met en évidence dans les trois cas l'existence d'indentations macroscopiques de la barrière de niobium. Ce phénomène n'est pas une conséquence directe de la taille des petits grains des lopins. Il résulte par contre de la présence de gros grains.

Ces "gros grains" se présentent sous forme de très grandes plages (dix à vingt fois la taille des petits grains) qui ne sont pas résolues par une attaque chimique prolongée (voir figure VII-9). Elles correspondent soit à de très gros grains, soit à un groupe de grains peu désorientés. Si le ou les grains constituant ces zones sont à la fois proches de la surface et mal orientés pour accommoder la mise en forme, il en découle un manque local de déformation. Ce manque de ductilité se traduit par un élargissement du filament conduisant ainsi à un écrasement de la barrière (Voir figure VII-8).

En conclusion, de manière à obtenir des barrières de niobium d'épaisseur constante, il est souhaitable de choisir des lopins de NbTi à petits grains de taille homogène sur leur pourtour. En effet, nous avons vérifié que la présence de gros grains en coeur de lopin ne nuit pas à l'état des interfaces après la mise en forme.

2-c) Composés intermétalliques

Dans le cas des brins à matrice de CuNi, l'interface filament/barrière est le site de formation de composés intermétalliques du type Ni_3Nb (§ Chap IV-2-b). Le manque de ductilité des intermétalliques ne va pas leur permettre de suivre les fortes déformations imposées. En conséquence ils engendrent de profonds sillons au fond desquels se trouvent de plus petits nodules enrichis en titane (Voir figure VII-11). D'autre part, la diffraction des rayons X identifie des composés du type $Cu_{0,035}Ni_{0,6}Ti_{0,365}$, et $TiNi_2Cu$ dans les échantillons en fin de fabrication. Dans un souci de concision, le composé du type $Cu_{0,035}Ni_{0,6}Ti_{0,365}$ sera appelé F par la suite

Les paramètres de mise en forme influent sur les déchirures de barrières. Le tableau VII-3 rassemble les conditions de fabrication variables ainsi que les caractéristiques géométriques des distributions des différents intermétalliques.

Les valeurs exposées dans le tableau VII-3 montrent clairement l'influence bien connue de la température de filage sur la distribution des composés intermétalliques. La fraction volumique des composés de type F reste tout de même inférieure à celle des composés Ni_3Nb . Cette remarque suggère la formation retardée de ces composés de type F compte tenu de la cinétique de croissance plus élevée des composés riches en titane (§ Chap V-2). On remarque par ailleurs que la fraction volumique des composés de type F est d'autant plus faible que la barrière est plus épaisse et que la température de filage est basse (taille de nodule plus petit et espacement plus grand). Tous ces résultats vont dans le sens de la déchirure des barrières par effet d'impact des nodules intermétalliques de type Ni_3Nb .

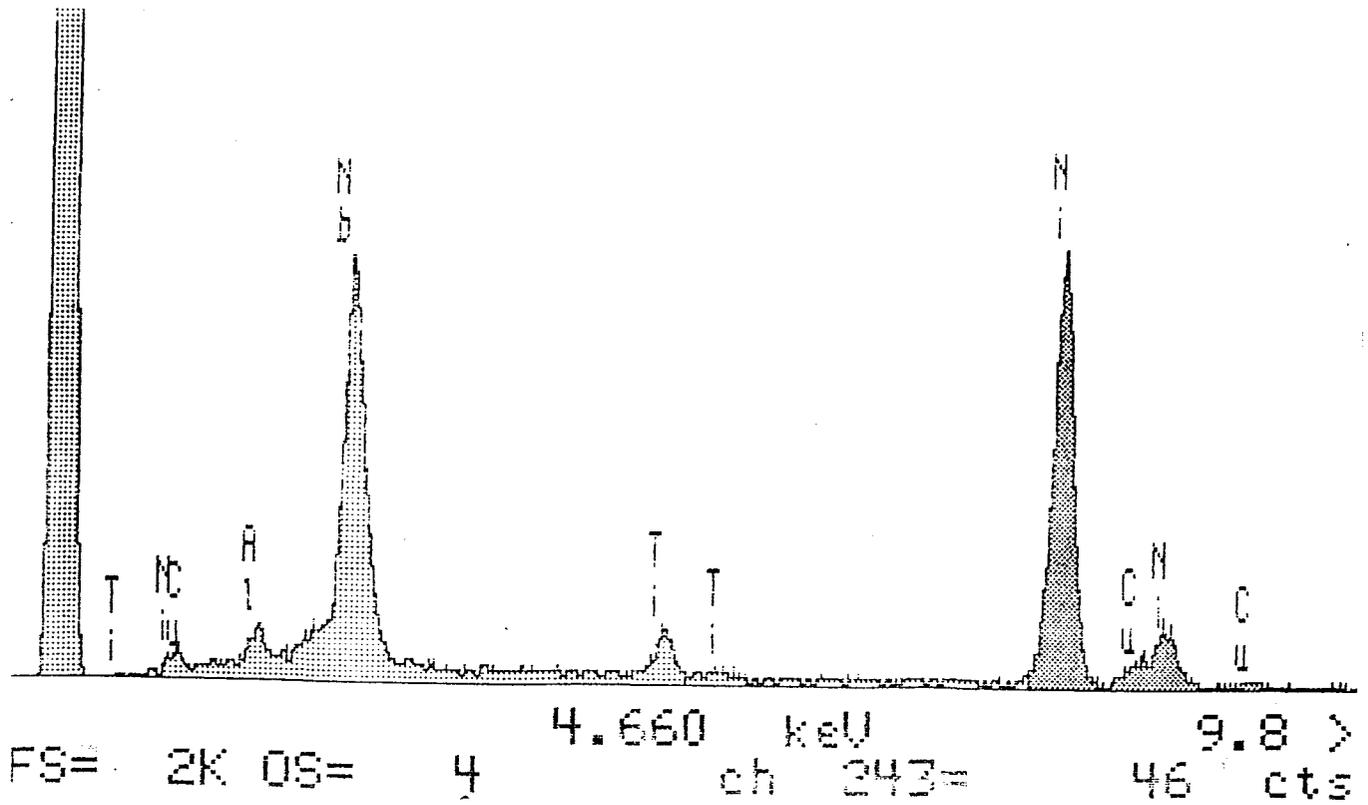
Brins	T (°C)	épaisseur de Nb (μm)	D nod (nm)/ Esp nod (μm)	% Ni_3Nb *	% Composé F *
1	550	0,5	240/ 2	0,74	0,4
2	500	0,5	220/ 4	0,56	0,18
3	550	1	230/ 2,2	0,75	0,29

D nod et Esp nod symbolisent respectivement la dimension moyenne des nodules et l'espacement moyen des nodules.

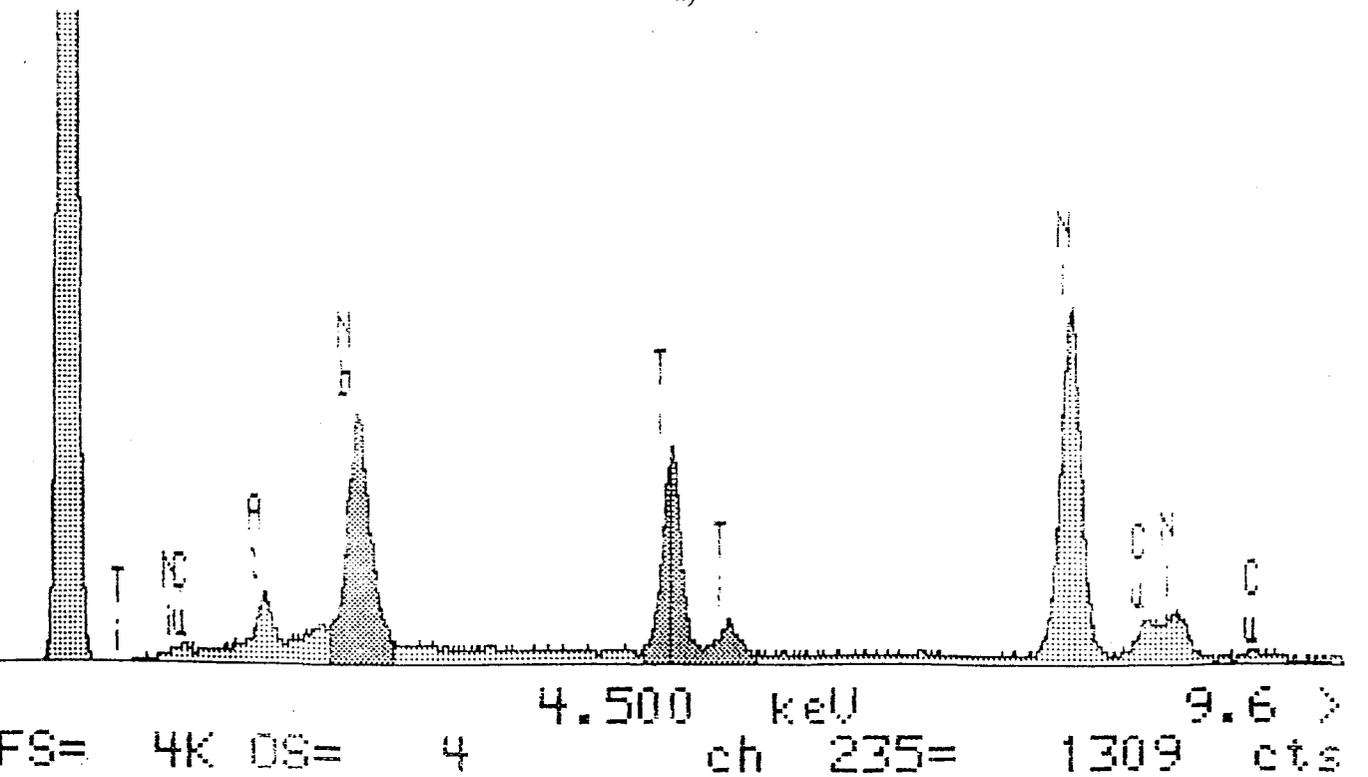
T(°C) est la température de filage

** Ces fractions volumiques ont été obtenues par planimétrie du pic (211) pour le Ni_3Nb et du pic (115) pour le composé F.*

Tableau VII-3: Influence des traitements thermomécaniques sur la fraction volumique de composés intermétalliques.



a)



b)

Figure VII-11: Analyse chimique des particules présentes au sein d'un sillon

a) Grosse particule b) Petite particule

Pour empêcher ce phénomène il suffit d'interposer une feuille de cuivre entre la matrice de CuNi et la barrière de niobium. L'épaisseur optimale de cette feuille de cuivre a été évaluée au chapitre V-2. Malgré tout, cette barrière de cuivre ne supprimera pas les autres modes de déchirures de la feuille de niobium, et même aura tendance à fragiliser l'interface matrice/barrière du fait du manque d'affinité entre le cuivre et le niobium.

2-d) Design du brin

La comparaison de deux fabrications révèle l'influence de la distance entre filaments sur la déchirure des barrières de niobium. Les mêmes prélèvements ont été effectués en cours de fabrication. Le tableau VII-4 rapporte les différences entre les deux fabrications.

échantillon	diamètre des filaments* (μm)	épaisseur de Nb (%)	R (%) ** en sortie de filage étage 1
1	6	4	20
2	6	4	10

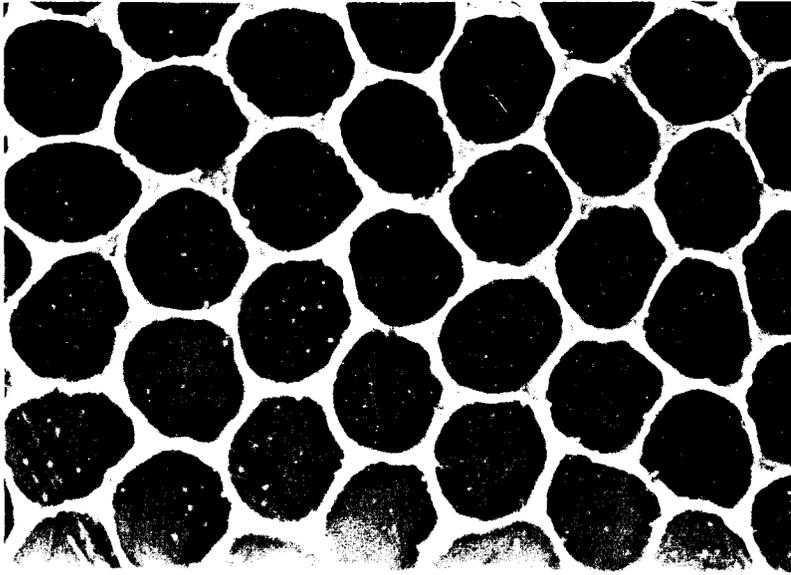
* Cette mesure est faite au diamètre de brin de 0,685 mm.

**R(%) est égal au rapport distance entre filaments sur diamètre de filament (Ce paramètre dépend de la position de prélèvement de l'échantillon par rapport aux extrémités de la billette).

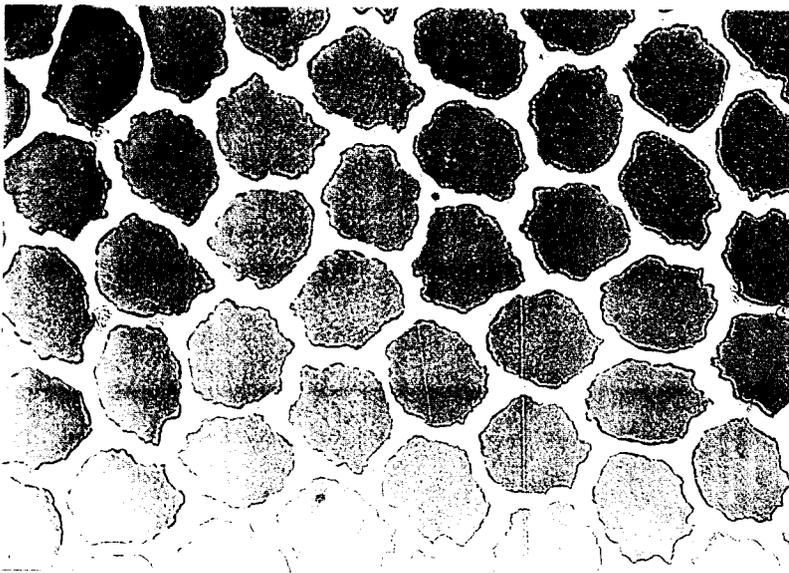
Tableau VII-4: comparaison du "design" géométrique des deux fabrications

Les micrographies de la figure VII-12 permettent de comparer l'aspect des barrières de niobium pour ces deux fabrications au diamètre de brin de 71 mm. Dans le cas de l'échantillon N°1 la barrière est intacte. Par contre, l'échantillon N°2 présente de grosses déchirures. Elles sont souvent localisées sur une face aplatie du filament. Le filament adjacent présente une surface plate parallèle à celle du filament où la rupture de la feuille de niobium a eu lieu. La localisation de la rupture des barrières par écrasement est illustrée par les micrographies de la figure VII-13 obtenues en sens long dans le cas de la fabrication N°2. Cette figure montre en plus que la rupture est occasionnée par des cisaillements ponctuels découlants du très fort écoulement de la matrice de cuivre.

La répartition des contraintes dans le brin au cours du passage dans la filière se fait par l'intermédiaire de la matrice de cuivre. Cependant, pour obtenir des brins



a)



b)

Figure VII-12: Comparaison de la forme des filaments de deux fabrications SSC en sortie de filage (étage 1)
a) Type 1 b) Type 2

présentant de bonnes propriétés supraconductrices à partir de filaments ne présentant pas de "saucissonnage", il est important de ne pas trop espacer les filaments [Hil 79], [Kre 88]. Les filaments exercent une contrainte radiale, les uns sur les autres, par l'intermédiaire du cuivre. A titre d'illustration, il est particulièrement frappant de constater le manque de symétrie des filaments de la couronne externe comparé à la morphologie équiaxe d'un filament entouré par six voisins (voir figure VII-14). Faute de données sur les lois de comportement mécanique des trois matériaux en filage ou tréfilage, nous ne considérerons que leurs comportements en traction monotone à température ambiante. Le tableau VII-5 rassemble les propriétés mécaniques en traction des divers constituants du brin à l'état recuit. La procédure expérimentale utilisée pour les essais de traction a été décrite dans le chapitre III.

Matériaux	module de Young (10^{10} Pa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
NbTi*	8,2	520	3,5
Cu*	11,4	210	17
Nb	7,2	273	4,2

* données issues de [Col 86]

Tableau VII-5: Propriétés en traction des divers constituants d'un brin à l'état recuit

A la lumière des valeurs du tableau VII-2, il est clair que le maillon du brin présentant la moins bonne ténacité est le niobium. Les surcontraintes exercées par les filaments voisins, deviennent d'autant plus importantes que l'épaisseur de cuivre entre les filaments est faible. Dans le cas de la fabrication N°2, elles atteignent un niveau tel qu'elles induisent un aplatissement local des filaments de NbTi. La sommation des contraintes de filage dans la matrice et des contraintes créées par les filaments voisins est alors la cause de la rupture par écrasement de la barrière de niobium. Une solution à ce problème serait de réduire l'importance des passes de filage ou de tréfilage ainsi que la vitesse de déformation. En effet, la compatibilité de déformation entre la matrice et les filaments est facilitée par une réduction de vitesse.

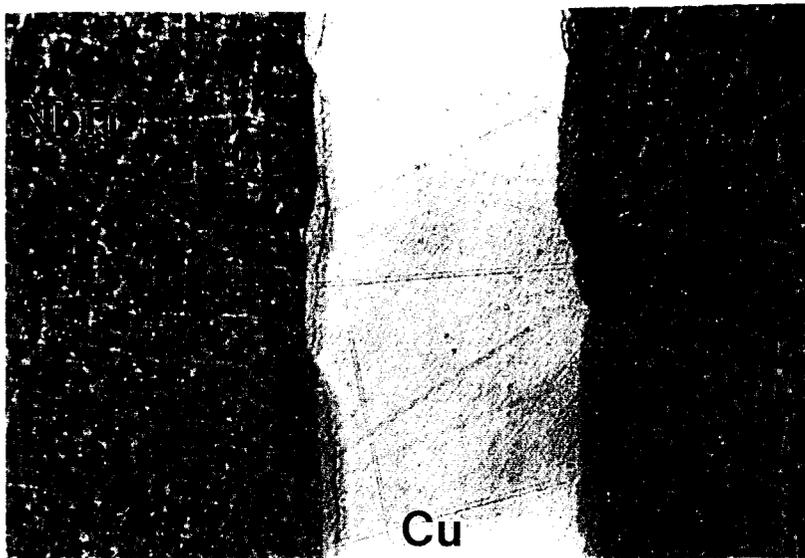
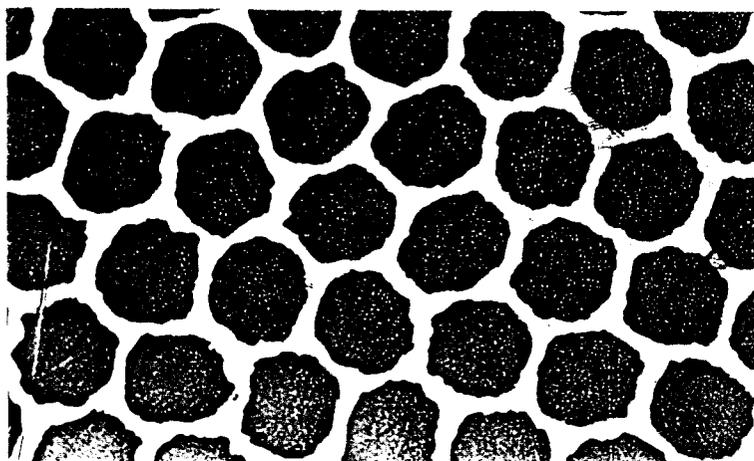
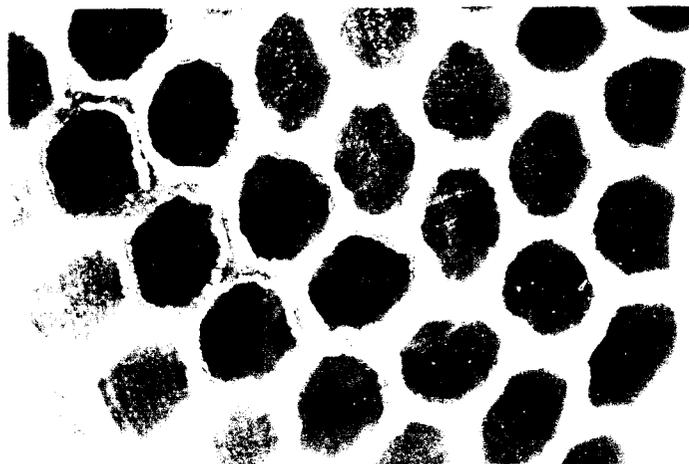


Figure VII-13: Cisaillement des barrières de Nb



a)



b)

Figure VII-14: Forme des filaments

a) entourés de 6 voisins b) de la couronne externe

VIII Casses en cours de fabrication

Lors de la fabrication, les brins subissent des déformations très importantes (§ Chap II). Au cours des traitements de mise en forme à température ambiante, il arrive parfois que les brins se rompent ou présentent des dommages macroscopiques en surface. La rupture d'un brin présente généralement plusieurs origines simultanées. Les causes les plus fréquemment invoquées sont mécaniques ou métallurgiques [Hil 79]. Les faciès de rupture présentent généralement un aspect 'Cup and Cone' (Voir figure VII-1). De ce dernier point de vue le durcissement par précipitation de la phase α , la présence de composés intermétalliques et/ou d'inclusions exogènes aux interfaces sont généralement soupçonnés. Dans ce qui suit, les deux dernières hypothèses vont être vérifiées et une cause plus originale présentée.

1) Rupture associée à la présence de particules intermétalliques

Les observations des fissures secondaires à proximité immédiate du fond de cratère (Cup) vérifient le rôle nocif des composés intermétalliques sur la rupture. Comme illustré par la figure VIII-1 et déjà observé au cours de l'étude des propriétés en traction et en pliages (§ Chap VI), ces particules isolées et dures jouent le rôle de concentrateur de contraintes. Elles induisent ainsi la rupture par cisaillement des filaments qui va conduire à terme à la rupture des brins.

2) Rupture associée à la présence de corps étrangers au sein du brin

Ces échantillons ont été fabriqués selon le procédé 'Single Stacking'. Des problèmes de casses en cours de fabrication ont été observés lors des étapes de tréfilage à des diamètres inférieurs à 2 mm ($\epsilon_v > 9$). Ce brin est constitué de 4192 filaments de 6 à 10 μm de diamètre.

Microfractographie

La micrographie de la figure VIII-2 est caractéristique du faciès de rupture. Sa surface est assez lisse dans la zone à filaments. Un trou d'une centaine de micromètres est cependant remarquable près du bord supérieur de la zone composite du brin, amorce vraisemblable de la rupture. L'observation à plus fine échelle révèle la présence d'une particule de 70 μm x 30 μm au fond de ce trou (Voir la micrographie de la figure VIII-3). Des analyses par dispersion d'énergie, illustrées par le spectre de la figure VIII-4 révèlent une forte teneur en fer au sein de cette inclusion.



10 μm

Figure VIII-1: Rupture de filaments due à la présence de nodules intermétalliques



250 μm

Figure VIII-2: Faciès de rupture en cours de tréfilage d'un brin de 1,125 mm de diamètre

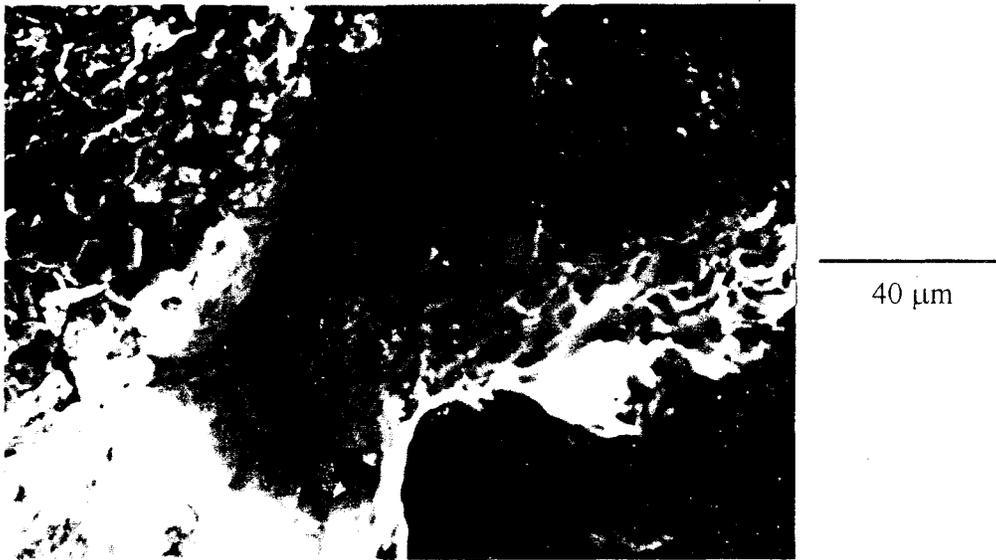


Figure VIII-3: Particule interne cause de la rupture du brin

15-MAY-92 15:08:33 SUPER QUANT
 RATE= 1128CPS TIME= 100LSEC
 FS= 1784/ 1784 PRST= 100LSEC
 B =nodule n:3 B36/4092 Ø, 72mm

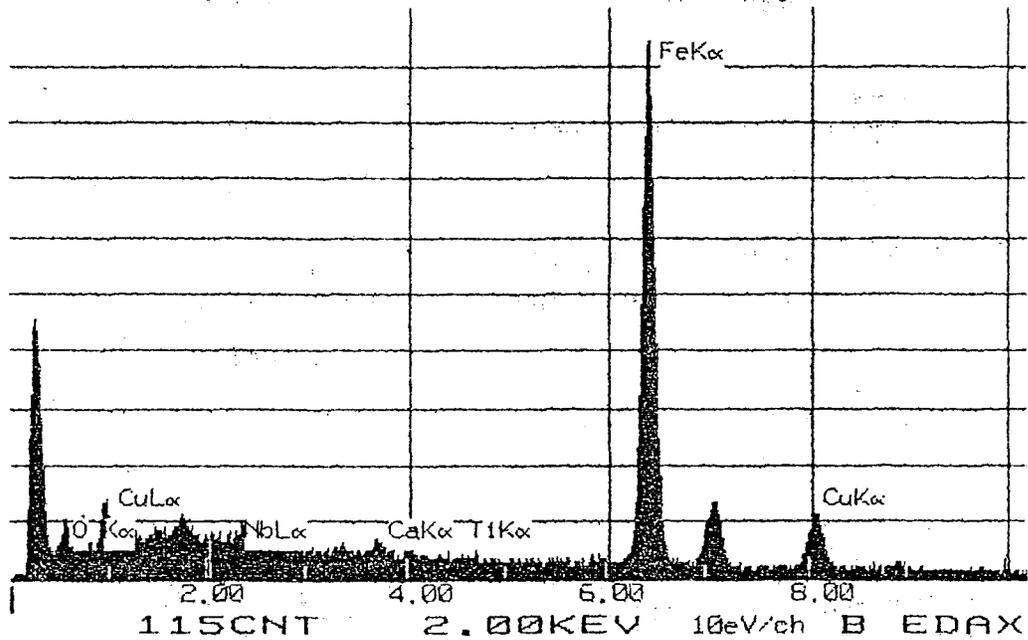


Figure VIII-4: Spectre de microanalyse de la particule

L'existence des raies K de l'oxygène sur le spectre suggère que la particule est de l'oxyde de fer. On remarque par ailleurs une fissuration au niveau de l'interface révélant le manque d'adhésion de la particule avec son environnement. L'analyse chimique des parois du trou montre qu'elles sont constituées de cuivre pur.

Origine de cette particule

La présence de ce corps exogène au sein de la zone à filaments et plus précisément sa localisation dans le cuivre interfilamentaire, indique qu'il a été introduit durant l'empilage des tiges hexagonales avant la deuxième étape de filage. Il s'agit soit d'une crasse soit d'un morceau de filière d'acier, implanté dans le cuivre au cours de l'étirage sous forme de tiges hexagonales.

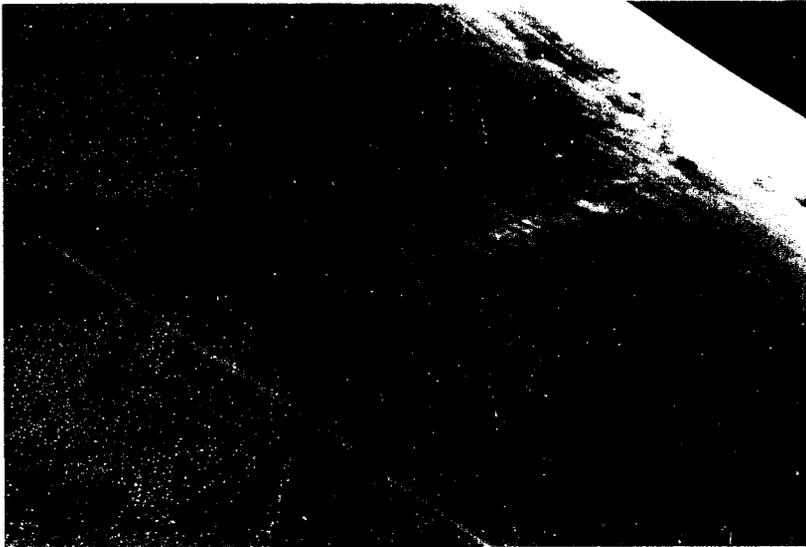
3) Rupture associée à la barrière de niobium

Ces brins étudiés sont composés de 66 filaments protégés par une feuille de niobium.

Microfractographie

La surface des brins présente des défauts sous la forme de renflement ou de fissures marquant nettement la surface extérieure du brin. La micrographie de la figure VIII-5 montre l'aspect d'un de ces défauts. Une dissolution partielle de la gaine de cuivre de ces zones fait apparaître une fissure en forme de V au sein du brin. Cette fissure s'est propagée à la fois dans le cuivre et dans les filaments de niobium-titane comme l'illustre la micrographie de la figure VIII-6-a). A la pointe de ce V se trouve un filament renflé. Ce filament présente une surface de rupture ductile à cupule (Voir figure VIII-7). Au contraire, les filaments adjacents, de taille normale, se sont rompus par cisaillement à 45° par rapport à l'axe de filage. Leurs surfaces présentent aussi de nombreuses cupules, indiquant une rupture ductile.

L'étude en sens long du filament dénudé au voisinage de la zone de rupture montre que le gros filament n'est renflé qu'à son extrémité. La figure VIII-6-b) constitue un exemple typique. Il faut aussi remarquer la différence de contraste électronique existant sur des coupes en sens long polies entre la pointe et le reste du filament (Voir figure VIII-8) Le spectre de microanalyse par dispersion d'énergie de la figure VIII-9 est caractéristique de la composition chimique des zones claires et il révèle qu'elles sont constituées de niobium pur au contraire des zones plus sombres qui sont constituées de Nb-Ti.



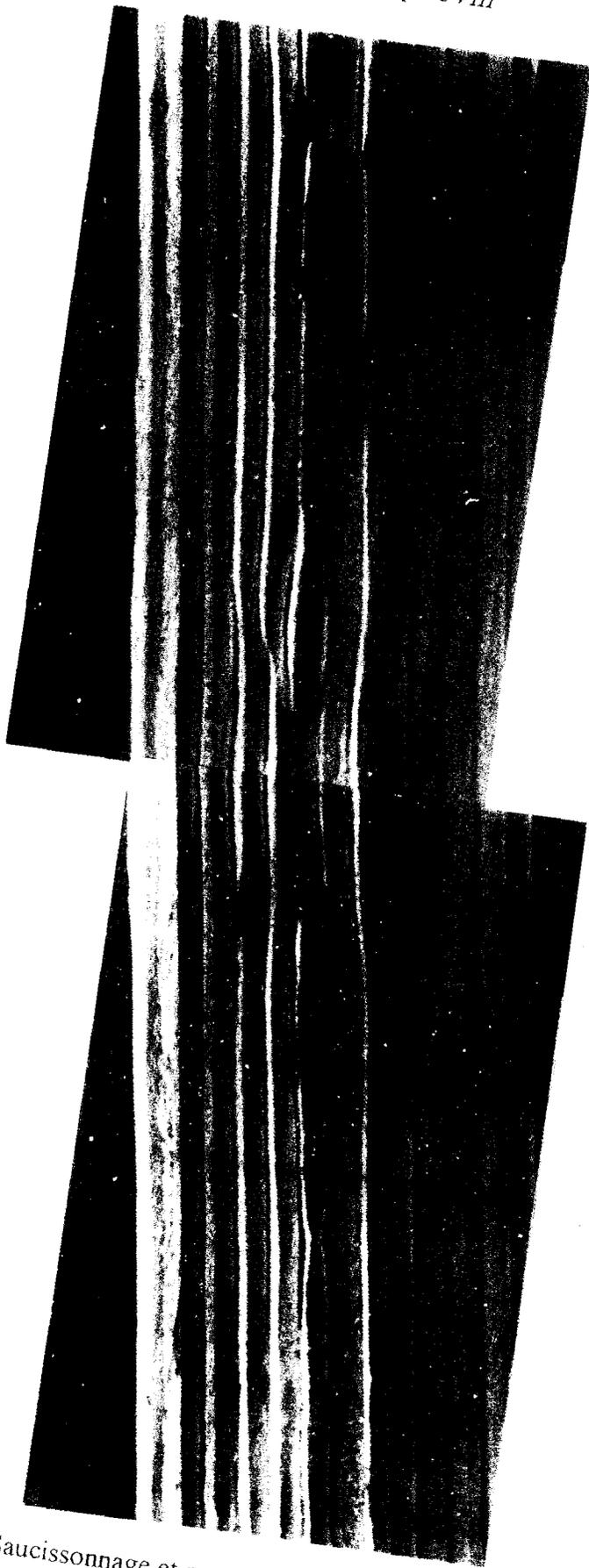
500 μm

Figure VIII-5: Amorce de rupture en cours de tréfilage au diamètre de brin de 1,9 mm



250 μm

Figure VIII-6-a): Cisaillement au sein du brin à partir d'un gros filament



250 μm

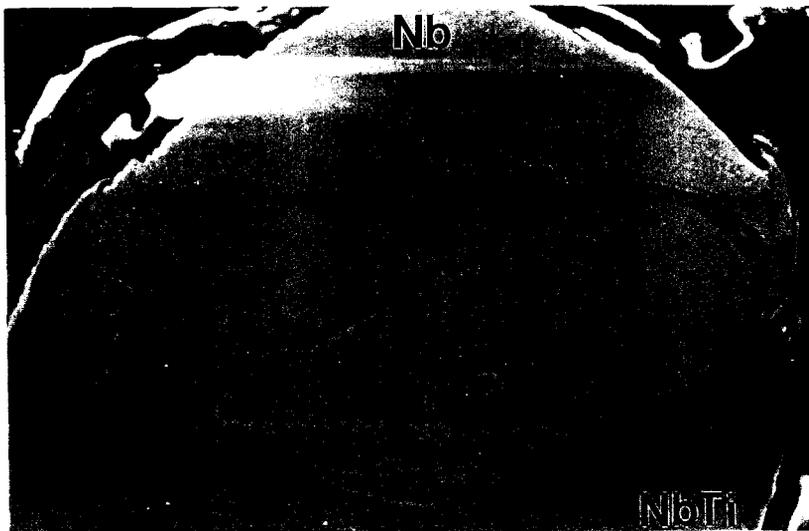
Figure VIII-6-b):

Saucissonnage et rupture d'un filament à la périphérie du brin



10 μm

Figure VIII-7: Aspect de la rupture des gros filaments cassés



40 μm

Figure VIII-8: Observation après polissage du gros filament

La figure VIII-10 est un profil de concentration cheminant du niobium au NbTi. Elle montre que la fraction volumique de niobium chute brutalement au passage de l'interface.

L'étude d'un cas de rupture similaire permet de mettre en évidence la présence de fissures secondaires (Voir micrographie de la figure VIII-11). ces fissures s'amorcent à l'interface entre le niobium (partie claire) et le niobium-titane (partie sombre) et se propagent dans le niobium.

Microdureté

Différents essais de microdureté Vickers ont été effectués à la fois sur la pointe des gros filaments et sur le niobium et le NbTi présents dans les zones non renflées des filaments. Les valeurs moyennes sur 20 essais, enregistrées sous une charge de 15 g, sont rapportées dans le tableau VIII-1.

zones	Hv 15 Nb	Hv 15 NbTi
déformation normale	326 ± 15	420 ± 15
renflement	250 ± 20	415 ± 20

Tableau VIII-1: Microduretés Vickers (Hv₁₅) des filaments

Interprétations

La rupture du brin est associée à la présence de zones de niobium au sein du filament renflé. L'étude des faciès de rupture ainsi que les mesures de dureté Vickers indique le comportement ductile de ce niobium. Cette constatation est a priori incompatible avec certains résultats de la littérature [Hil 89] selon lesquels la rupture des filaments de NbTi pourrait être induite par la présence de noyaux de niobium plus durs que leur environnement.

Le mécanisme de rupture schématisé par la figure VIII-12 explique l'aspect particulier du faciès de rupture des brins.

Les noyaux de niobium contiennent des enroulements de niobium-titane (Voir figures VIII-8 et VIII-11) qui se terminent par des angles plus ou moins vifs. L'écoulement plastique du niobium est plus aisé que celui du niobium-titane.

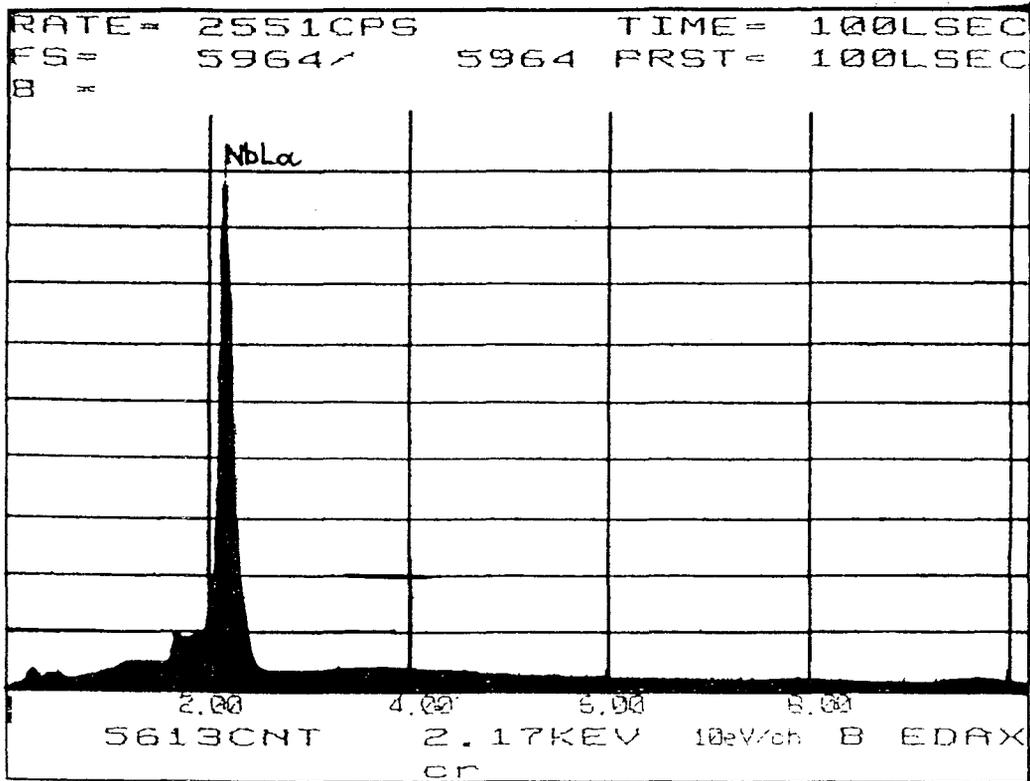


Figure VIII-9: Spectre EDX de la particule de Nb

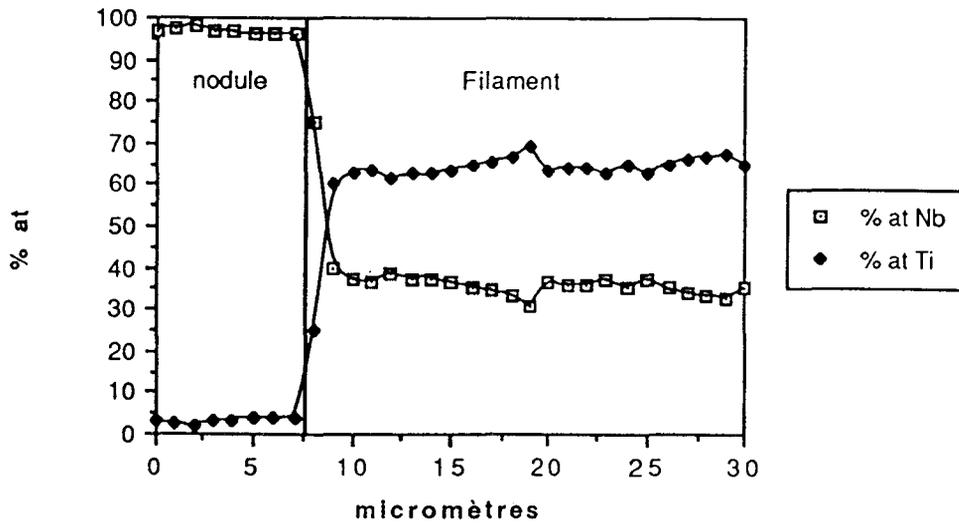


Figure VIII-10: Profil de concentration cheminant du Nb au NbTi



a)



b)

Figure VIII-11:

Fissuration secondaire au niveau des interfaces Nb/NbTi

a) sous la surface de rupture du gros filament

b) dans le gros filament

Cette différence d'écoulement plastique induit la décohésion des interfaces Nb/NbTi perpendiculaires à l'axe de mise en forme. Le phénomène est favorisé par l'existence des concentrations de contraintes aux niveaux des extrémités des enroulements (Voir figure VIII-12-a)). La juxtaposition de plusieurs décohésions induit un écoulement préférentiel à leur contact qui provoque la striction (Voir figure VIII-12-b)) et finalement la rupture du filament. Si l'on poursuit la mise en forme, les deux extrémités cassées du filament s'écartent laissant un vide (Voir figure VIII-12-c)). Le manque de matrice aux surfaces libres créées par la rupture, entraîne une réduction de l'intensité des contraintes de tréfilage sur les extrémités du filament. Ce filament conserve donc un diamètre supérieur à ses voisins non rompus (Voir figure VIII-12-d)). Cette différence de taille provoque le pliage des filaments adjacents qui induit leur rupture par cisaillement à 45°. Ce type de propagation de fissure conduit à la rupture en "V" des brins.

Origine de la présence de niobium pur au sein des filaments

Le niobium présent dans le filament peut a priori provenir d'une mauvaise homogénéisation de la billette de NbTi de départ. Ce manque d'uniformité doit toujours être soupçonné compte tenu de la forte différence des températures de fusion du niobium et du titane. Cependant cette hypothèse se révèle caduque par l'observation de brins fabriqués à partir des mêmes lopins de NbTi mais dont les filaments ne sont pas protégés par des feuilles de niobium. Les ruptures rencontrées en l'absence de barrière sont dues à la présence de composés intermétalliques provenant des réactions matrice/filaments et pas du tout à l'existence de grosses particules de niobium. Ces nodules de niobium sont donc directement associés à la barrière et plus particulièrement à la grande hétérogénéité de déformation de l'interface filament barrière qui conduit à la pénétration du matériau le plus ductile, le niobium dans le NbTi (Voir figure VIII-13). Cette hétérogénéité d'écoulement provient de la déformation planaire des grains des matériaux de structure cubique centrée présentant une texture de fibre. On insistera par ailleurs sur la similitude d'aspect entre la zone d'interpénétration présentée à la figure VIII-13-b) et le caractère composite des noyaux de niobium. L'interpénétration des interfaces est confirmée par l'observation en sens long des mêmes échantillons où il est possible de voir une profondeur de pénétration du NbTi de la moitié de l'épaisseur de la barrière de niobium (voir figure VIII-14). Le niobium est happé par les déformations hétérogènes des grains de NbTi. Dans le cas des casses observées, vu l'ampleur de la pénétration du niobium au sein du filament, il est vraisemblable qu'une décohésion de l'interface Cu/Nb soit venue renforcer ce mécanisme.

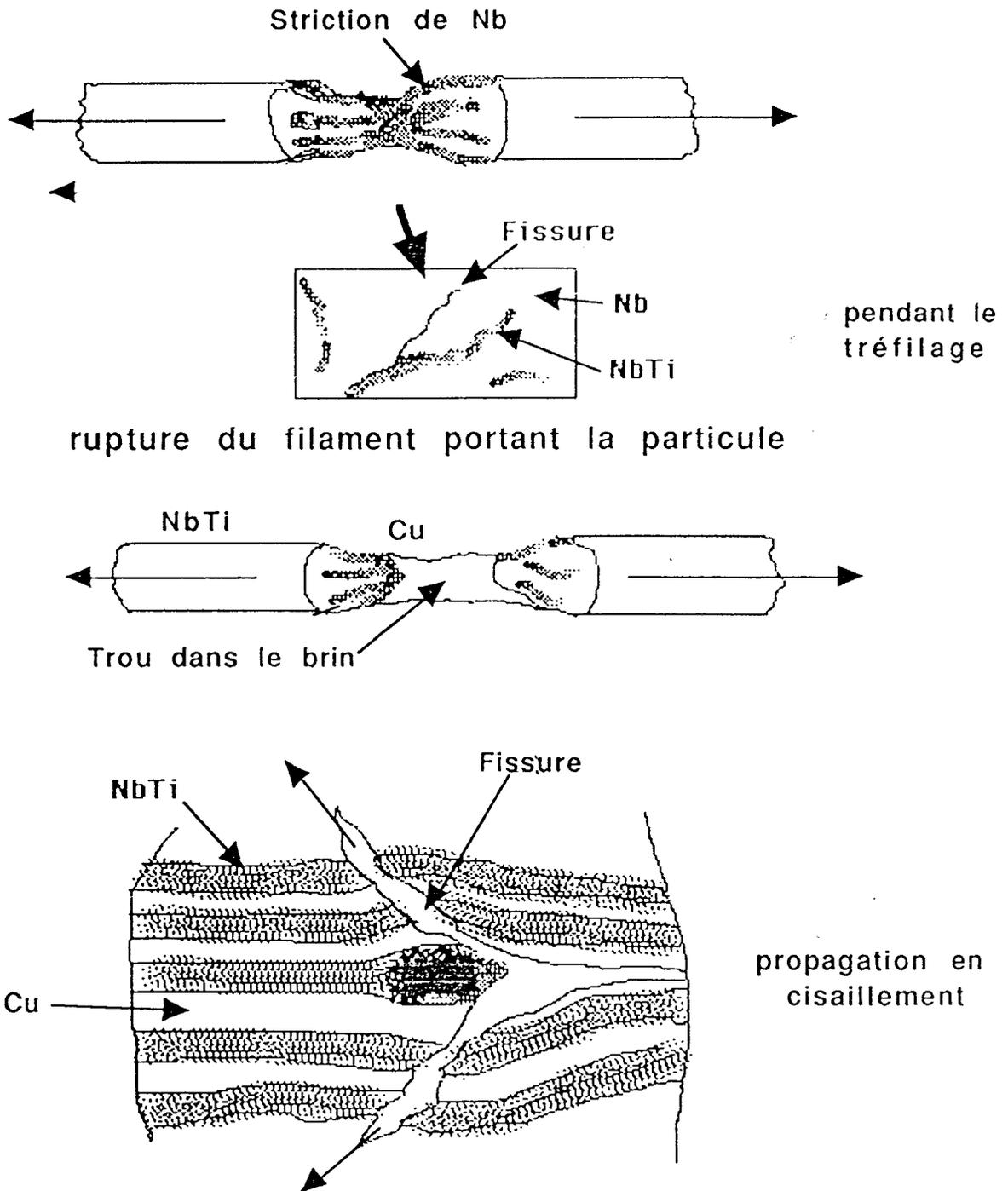
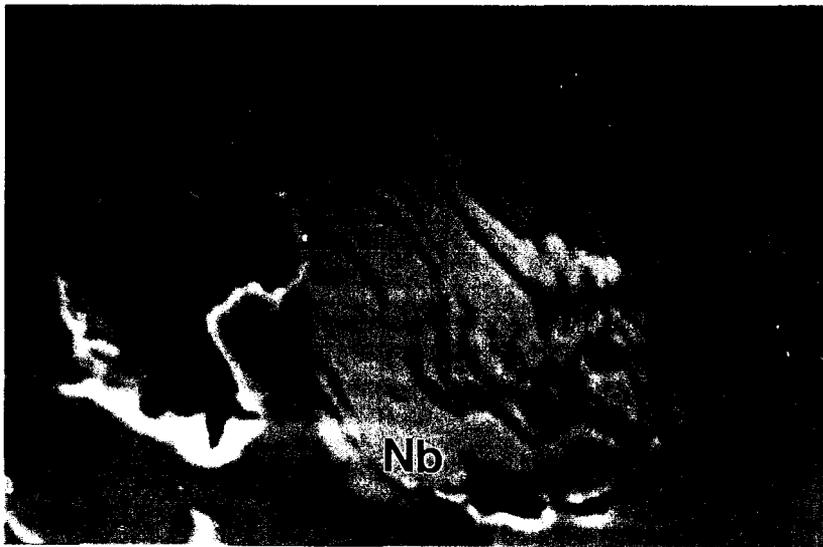


Figure VIII-12: Mécanisme de rupture



a)



b)

Figure VIII-13: Interpénétration lamellaire du Nb dans le NbTi
a) dans le cas des brins rompus b) en sortie de filage d'étage 1

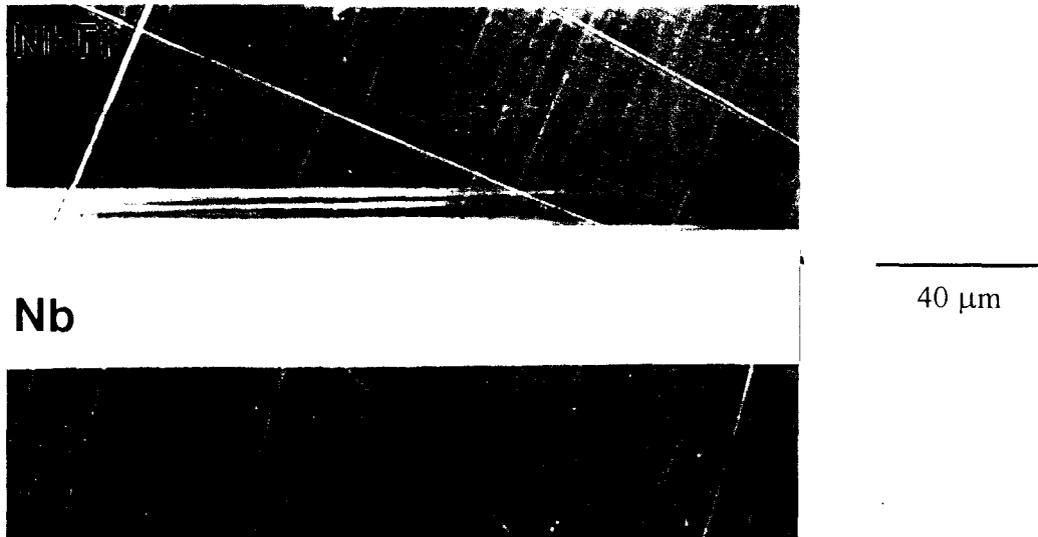


Figure VIII-14: Interpénétration très profonde du Nb dans le NbTi

4)Résumé

Trois causes de ruptures en cours de fabrication ont été identifiées:

- La présence de composés intermétalliques formés à la suite des traitements thermiques

- La présence de corps hexogènes placés au coeur de la billette d'étage 1 à la suite de l'empilage des tiges hexagonales.

- La barrière de niobium qui se trouve entraînée au cœur des filaments à la suite de déformations particulièrement hétérogènes des matériaux de structure cubique centrée. Ce mécanisme engendre des différences d'écoulement plastique entre les noyaux de niobium, qui sont ductiles et les filaments de niobium-titane. Il met d'autre part en évidence la pertinence du contrôle de la taille de grain des lopins de niobium-titane.

IX Microstructure interne du NbTi

L'aptitude d'un brin supraconducteur à transporter un courant de forte intensité est étroitement liée à sa microstructure qui dépend elle-même de son histoire thermomécanique. Ses défauts sont constitués par les cellules de dislocations et les précipités de phase α qui piègent les vortex supraconducteurs. Ces précipités de structure cristallographique hexagonale compacte sont riches en titane et se trouvent généralement dans les parois des cellules de dislocations ou dans les joints de grains. Ils sont obtenus au cours de la fabrication par des successions d'écroissages et de traitements thermiques.

Une étude de la phase α fait l'objet de ce chapitre. Une méthode de dosage par diffraction des rayons X a été mise au point au cours de ce travail. Elle présente l'avantage d'être une technique rapide, de mise en oeuvre aisée pour obtenir la fraction volumique de phase α . Cependant elle ne fournit pas de données concernant la distribution et la taille des précipités. Le principe de cette méthode est développé dans l'annexe V.

1) Etat microstructural des lopins de NbTi de départ

Les lopins de NbTi sont considérés comme constitués d'alliage monphasé de structure cubique centrée (β). Cependant, le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon prélevé à la périphérie du lopin, met en évidence une seconde phase présente au sein du NbTi de départ (Voir figure IX-1). Ce pic de diffraction peut correspondre à la diffraction des rayons X sur le plan réticulaire $[1,-1,0]$ de la phase α . Cette identification n'est cependant pas confirmée par la présence d'autres raies de diffraction caractéristiques de cette phase hexagonale. L'application de la méthode de dosage par diffraction X indique que la phase α est présente à une fraction volumique comprise entre 5 % et 9 %. La micrographie optique de la figure IX-2 montre la présence de précipités dans les joints de grains du NbTi à la périphérie du lopin. Le profil de microdureté de la figure IX-3 indique une décroissance de la dureté Vickers sous 25g avec la distance au bord extérieur. Une observation à plus fine échelle au microscope électronique à balayage met en évidence des petites plaquettes d'une taille proche du micromètre dans les joints de grains (Voir figure IX-4-a). Malgré leur petite taille, la microanalyse E.D.X. permet de montrer que ces précipités sont plus riches en titane que la matrice (Voir figures IX-4-b et IX-4-c).

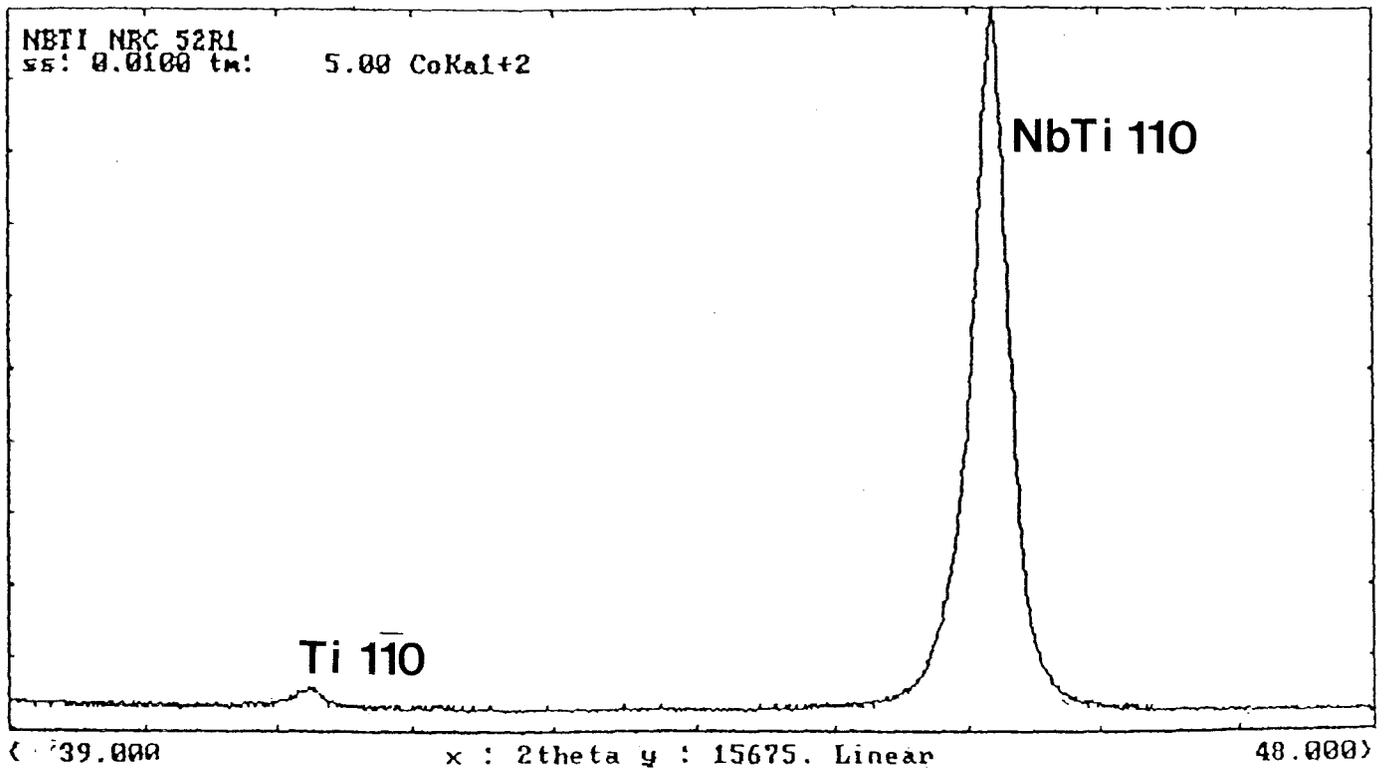


Figure IX-1: Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage NbTi avant mise en forme

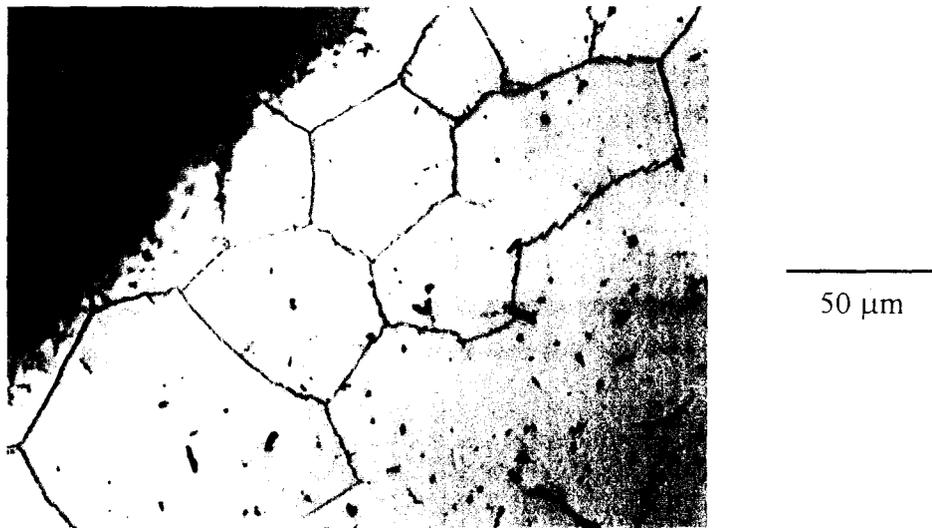


Figure IX-2: Microstructure de la périphérie des lopins de NbTi

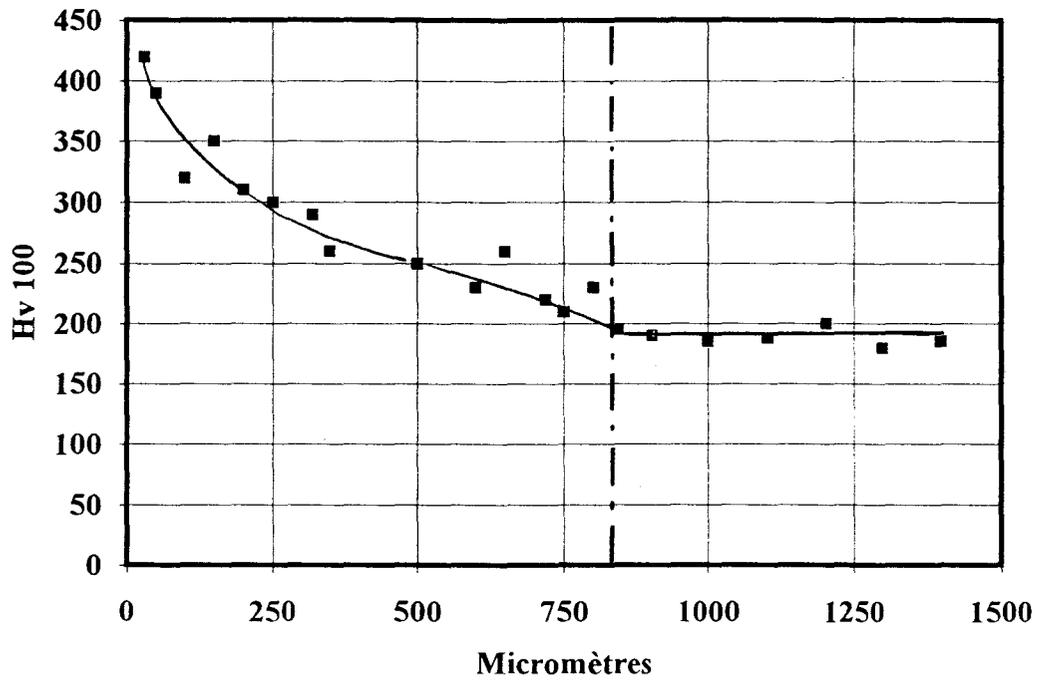
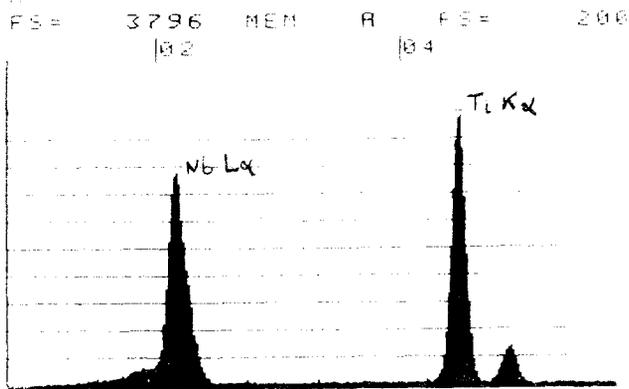


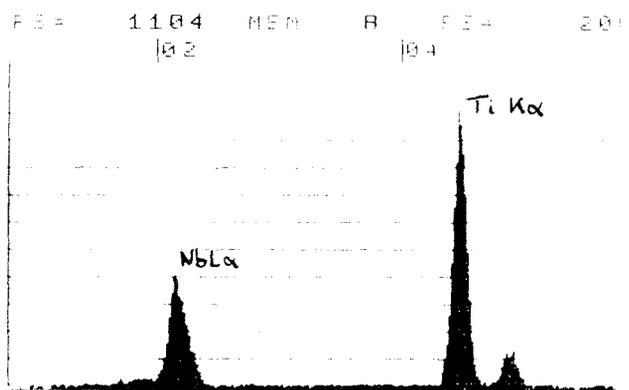
Figure IX-3: Profil de microdureté à la périphérie du lopin de NbTi



a)



b)



c)

Figure IX-4. Microstructure de la périphérie des lopins de NbTi a) et spectre EDX de la matrice b) et des précipités c)

discussion

La diminution de la densité de précipitation (Voir figures IX-2 et IX-4-a) et la décroissance de microdureté Vickers avec la distance au bord (figure IX-3) laisse supposer la diffusion intergranulaire d'un élément gazeux (O, C, N, H...). Cette dernière hypothèse est renforcée par le caractère "alpha-gène" et durcissant des ces éléments gazeux dans les alliages de titane [Col 86 Vol 1]. Le rôle prédominant de l'oxygène sur l'existence des précipités de phase α est confirmé par la microstructure d'échantillons recuits sous vide primaire pendant 3h à 700°C (Voir figure IX-5).

Toutes ces constatations indiquent un écrouissage insuffisant à la suite des opérations de forgeage à chaud ou des recuits de recristallisation des lopins de NbTi.

2) Influence de l'écrouissage sur la fraction volumique de phase α

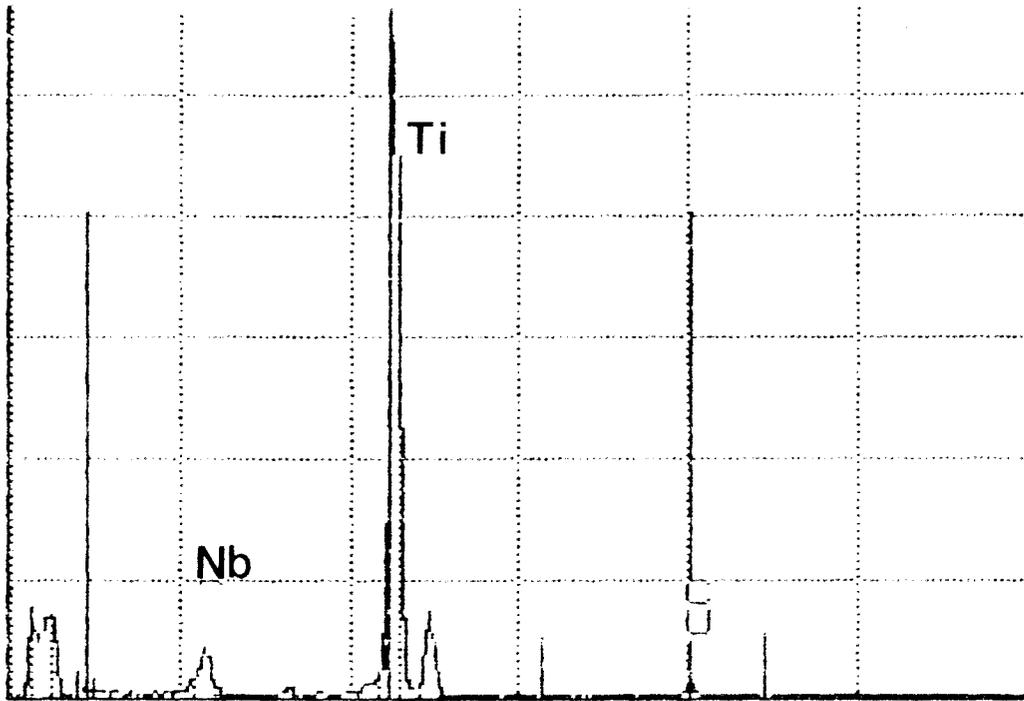
La phase α se signale par un contraste blanc au sein des lames minces observées par microscopie électronique en transmission (voir figure IX-6-b)). Son identification est par STEM-EDX est illustrée par le spectre de la figure IX-6-a). La phase α se forme au cours des traitements thermiques conduits aux environs de 400°C. A titre d'exemple, en fin de dernier traitement thermique de précipitation elle présente deux types de morphologies. D'une part, une forme équiaxe de dimension comparable à la dimension de cellules de dislocations et d'autre part, une forme de lisérés de quelques manomètres d'épaisseur et situés au niveau des joints de grains.

Cependant le brin subit un écrouissage après le dernier traitement thermique pour obtenir le diamètre de brin voulu. Au cours de cette opération, la seconde phase se transforme en fin ruban situés dans les joints de cellule des filaments (voir micrographies IX-7). La fraction volumique de cette phase a été mesurée par diffractométrie X à différentes étapes du tréfilage. Les résultats de cette analyse sont représentés par la figure IX-8 qui montre que le pourcentage de phase α reste constant pendant cette phase d'écrouissage. Cette dernière constatation a une conséquence pratique importante :

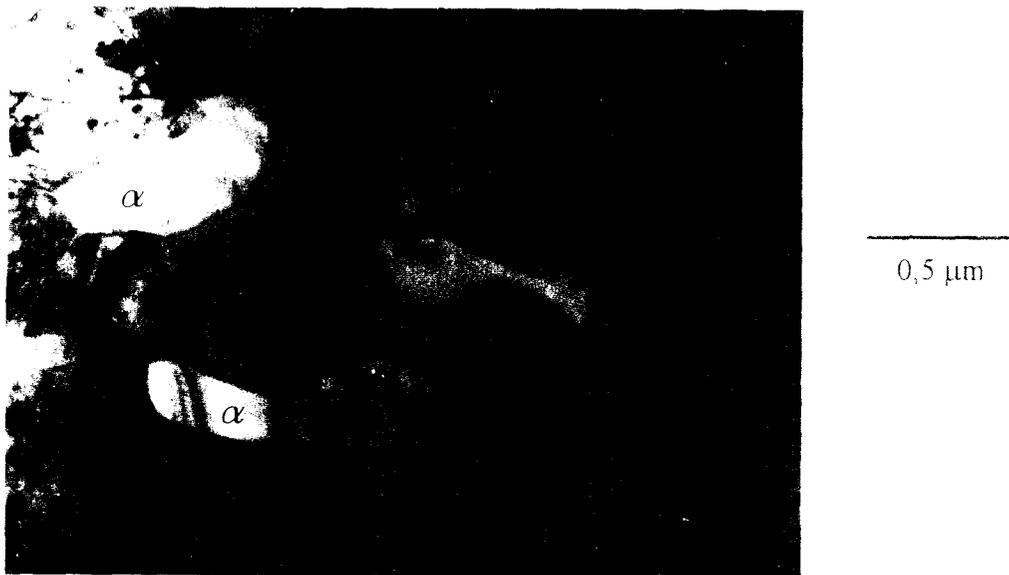
La mesure de la fraction volumique de phase α peut s'effectuer immédiatement à la suite du dernier maintien, du fait de l'influence de la taille des secondes phases sur leur détection par diffractométrie X. Ce résultat sera représentatif de la quantité de phase α présente dans les filaments à tous stades ultérieurs de la fabrication.



Figure IX-5: Microstructure du NbTi recuit 3h à 700°C sous vide primaire



a)



b)

Figure IX-6: Identification a) et morphologie de la phase α b) après traitement thermique à une température voisine de 400°C



a)



b)

Figure IX-7: Microstructure du NbTi après déformation
a) champ clair montrant les sous cellules de déformation (phase β)
b) champ sombre centré sur la tache $[1\bar{1}0]$ de la phase α

3) Choix d'un traitement d'optimisation

Parmi les différents chemins de fabrication, il est important de pouvoir choisir celui qui fournira la fraction volumique maximale de précipités α [Lee 89], dans la mesure où la finesse de la microstructure est quasi invariante, vu les forts niveaux d'écroissage antérieur aux traitements thermiques.

Les expériences ont été menées à partir d'une famille d'échantillons issus d'une même billette d'étagé 1, mais après différents chemins d'optimisation définis au chapitre III-2.

3-a) Précipitation de la phase α

La figure IX-9 rassemble les résultats des dosages de phase α effectués sur ces échantillons. Les traitements thermiques apportent à chaque étape un gain de fraction volumique de phase α jusqu'à atteindre environ 25% en fin de fabrication pour le chemin de fabrication N°2. Le tableau IX-1 rapproche la durée du premier traitement thermique avec la gain de pourcentage de phase α .

type de traitement thermique*	TTh1	TTh2
gain de % α	1,3	5

* Le traitement thermique TTh3 étant effectué uniquement en fin de fabrication n'est pas considéré.

Tableau IX-1: Influence de la durée du premier traitement thermique d'optimisation sur l'accroissement de la fraction volumique de phase α

Les traitements thermiques de type TTh1 ne conduisent qu'à une faible augmentation du pourcentage de phase α (1,5 % environ) alors que les traitements de type TTh2 plus prolongés l'accroissent de manière significative (5% environ). Cependant ce gain va s'amoinrir avec le nombre de traitements thermiques antérieurs comme le montre la courbe de la figure IX-10.

L'écroissage entre chaque traitement thermique ne semble pas avoir d'influence sur le gain de fraction volumique de phase α au cours du recuit suivant, tout du moins aux taux de déformations importants préalablement subis par cet échantillonnage (Voir figure IX-11)

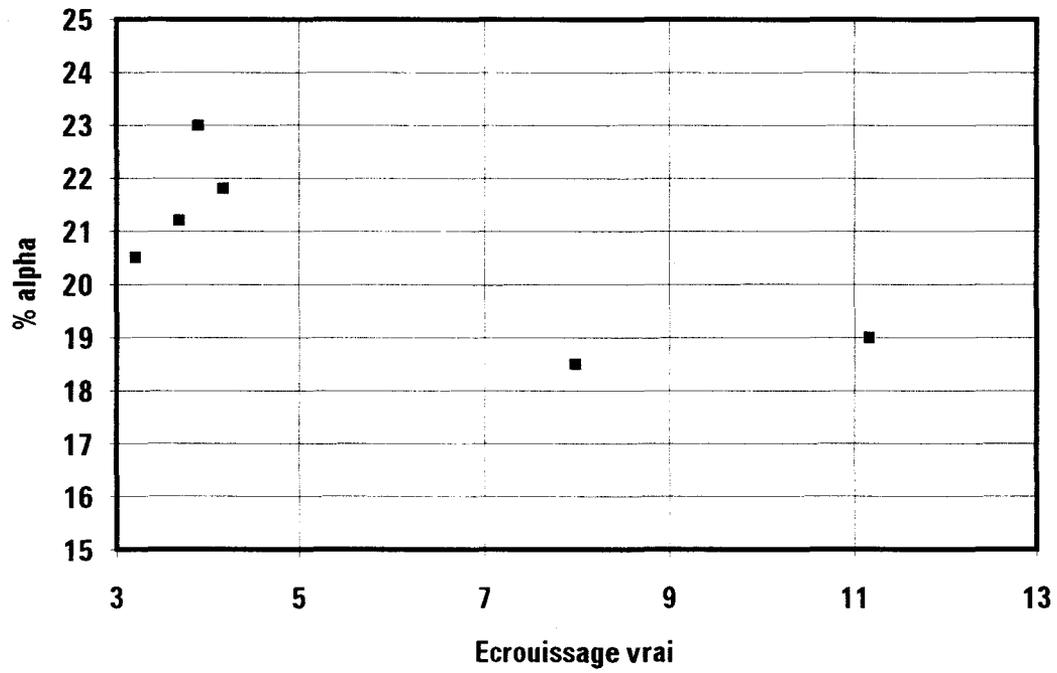


Figure IX-8: Influence de l'écroissage sur la fraction volumique de phase α

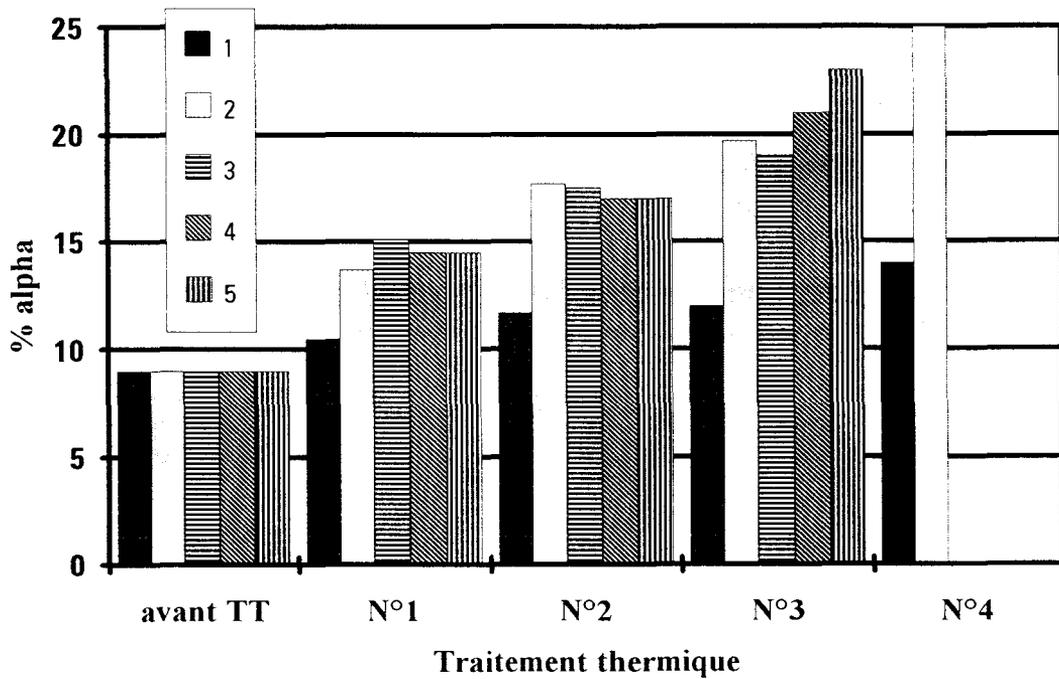


Figure IX-9: Influence du chemin d'optimisation sur la fraction volumique de phase α

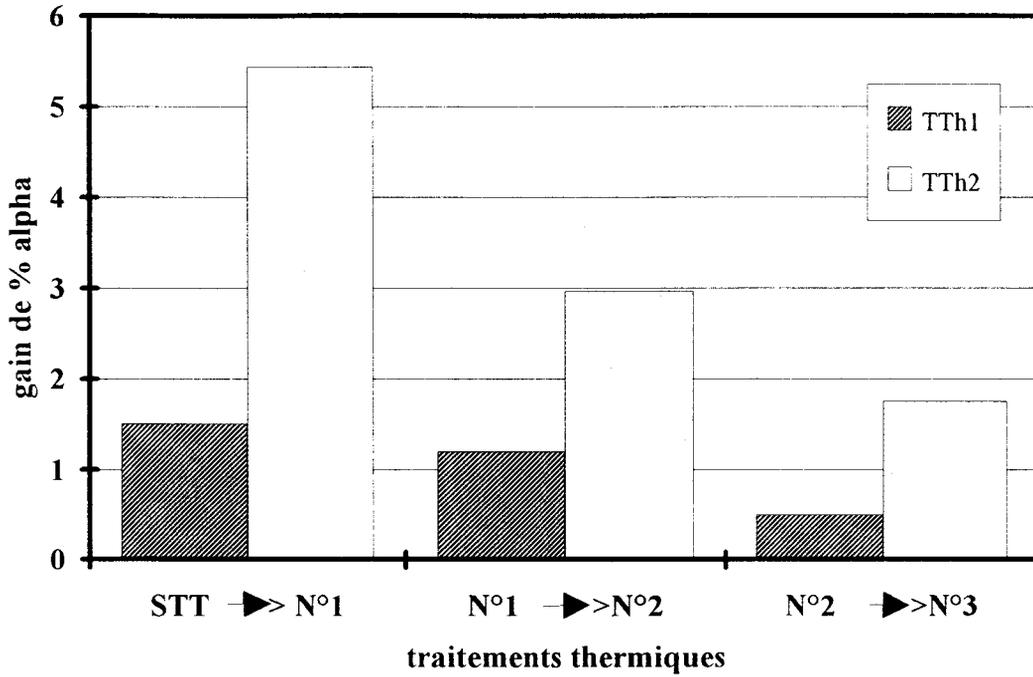


Figure IX-10: Evolution du gain de fraction volumique de phase α en fonction du nombre de traitements thermiques antérieurs

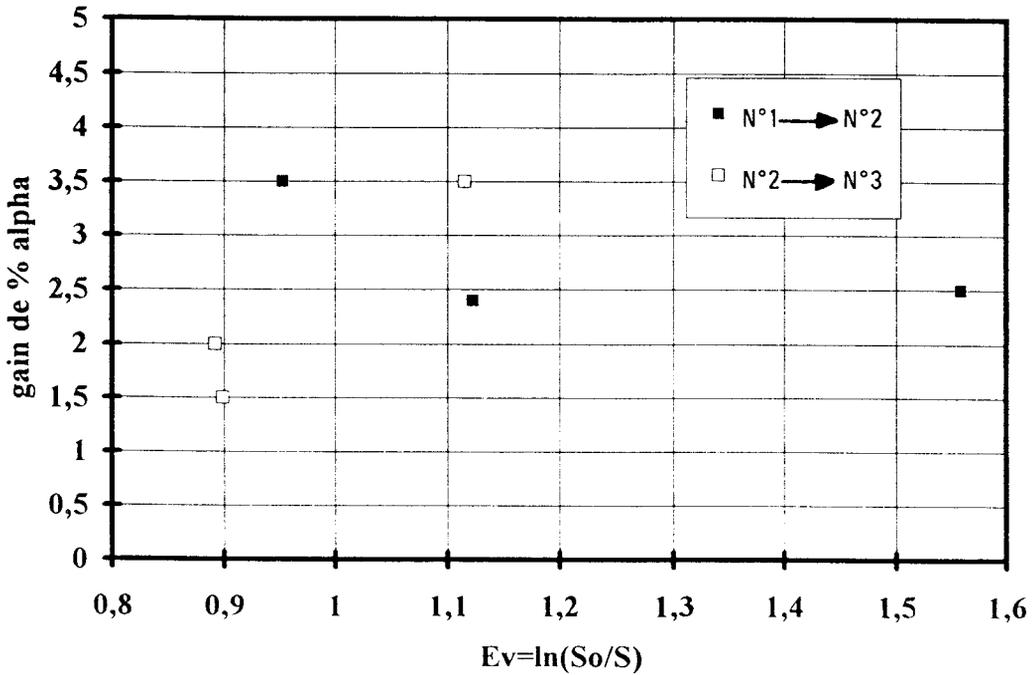


Figure IX-11: Influence de l'écouvissage entre chaque traitement thermique sur la fraction volumique de phase α

3-b) Nature des lopins de NbTi

L'origine des lopins de NbTi utilisés pour les étages 0 peut influencer sur la réponse des matériaux aux traitements thermiques d'optimisation. Ce résultat est illustré par la figure IX-12 qui compare les évolutions de fraction volumique de phase α dans deux familles d'échantillons, seulement différenciées par l'origine des lopins de départ, dont la fabrication a suivi le chemin 2 défini au chapitre III-2. L'origine des différences observées est a priori difficilement interprétable pour cause de manque d'information précise sur les conditions de fabrication des lopins.

4) discussion

L'écroissage final n'influe pas sur la fraction volumique de phase α . Il change par contre la morphologie des précipités qui partant de la forme équiaxe (Voir figure IX-6-a) se transforment en fin rubans alignés selon les génératrices du brin (voir figure IX-7) du fait de la ductilité de la phase α . Les particules équiaxes qui apparaissent sur la figure IX-6-a résultent de la croissance des lisérés intergranulaires consécutif aux traitements thermiques antérieurs [Wes 80]. Au contraire les lisérés intergranulaires visibles sur la micrographie de la figure IX-6-a peuvent être la germination de nouvelles particules de phase α au cours du dernier traitement.

Le plus fort gain de fraction volumique de phase α se produit au cours du premier traitement de précipitation et augmente avec la durée de ce traitement. Le gain de seconde phase consécutif aux traitements thermiques suivants, décroît avec le nombre de recuits précédents. Ces constatations s'expliquent par la raréfaction des sites de germination potentiels avec le nombre de traitements thermiques réalisés. Dans le domaine ($0,9 < \epsilon_v < 1,6$) considéré dans cette étude, l'écroissage avant traitement thermique n'influe pas sur le gain de fraction volumique de phase α du fait de l'invariance de la sous-structure de dislocations. Par ailleurs, des recuits effectués sur des échantillons prélevés en sortie de filage, ne génèrent pas de précipités α et ceci au terme de maintiens de 2 mois à 380°C. Cette dernière constatation indique la nécessité d'un écroissage préalable au recuit sur la germination de cette seconde phase et elle vérifie le caractère hétérogène de la germination de la phase α [Wes 84].

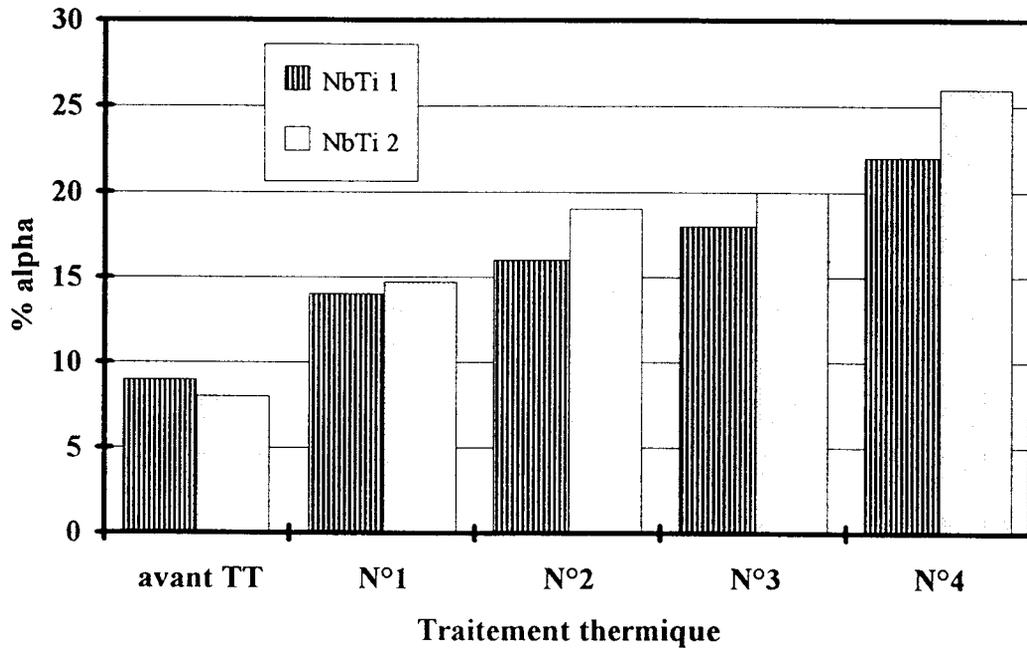


Figure IX-12: Influence de l'origine des lopins de NbTi sur le gain de fraction volumique de phase α

5) Propriétés supraconductrices et phase α

Les propriétés supraconductrices ont été mesurées, à la température de l'hélium liquide $T=4,2$ K, sous deux champs magnétiques extérieurs respectivement 5T et 8T. Le diamètre final du brin est de 0,685 mm. Le brin contient 3900 filaments et présente un rapport (Cu/Sc) fraction volumique de cuivre sur fraction volumique de NbTi de 1,75.

La figure IX-13 corrèle la fraction volumique de phase α avec la densité de courant critique. Ces résultats sont compatibles avec quelques données tirées de la littérature [Lee 89]. A un diamètre final de brin donné, la densité de courant croit avec la fraction volumique de phase α . Malgré la méconnaissance de la répartition de la seconde phase, il est possible de choisir le ou les traitements thermomécaniques fournissant les meilleures capacités de transport à un champ magnétique extérieur donné. Dans l'étude considérée, le chemin de fabrication 2 conduit à la fraction volumique de phase α maximum impliquant la conséquence bien connue [wes 84], [Lee 89], [Tai 89]:

-une valeur maximale de la densité de courant critique.

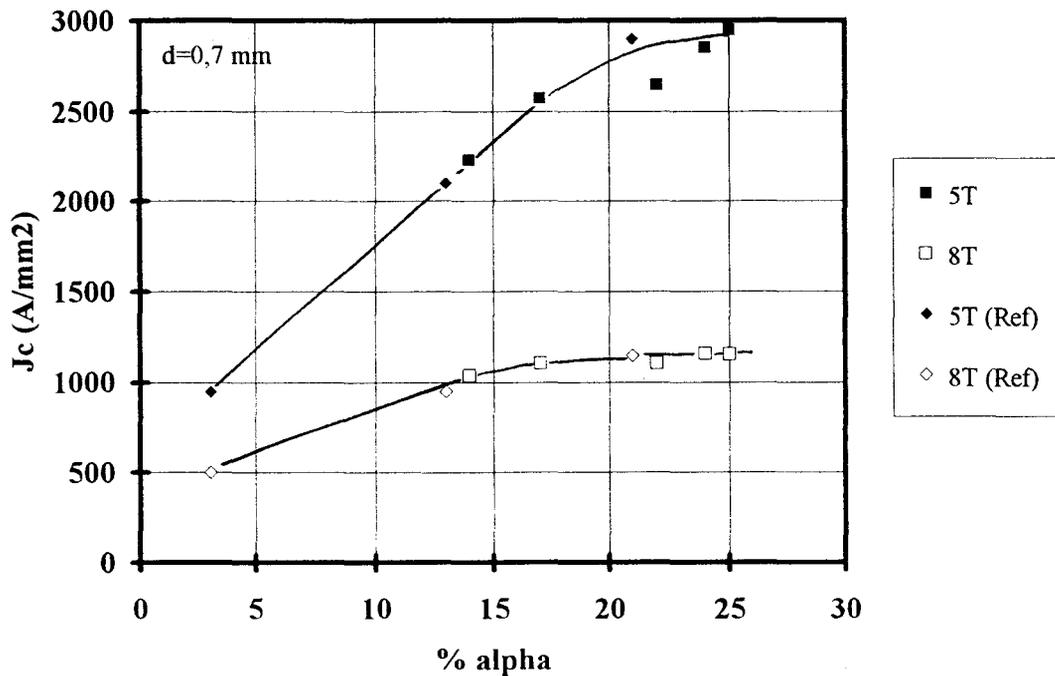


Figure IX-13: Corrélation entre la densité de courant critique et la fraction volumique de phase α

Il est intéressant de constater que le chemin de fabrication 2 implique des traitements thermiques à la fois plus longs et plus nombreux avec la conséquence d'une plus forte densité de particules de phase α plus développées. Le nombre de sites de germination de la phase α augmente avec le nombre d'étapes de tréfilage et la dimension des particules avec la durée d'un traitement (Voir figure IX-6-a)). Les rubans plus larges et plus nombreux qui en résultent sont sensés être des obstacles plus efficaces aux déplacements des vortex. [Lar 85] [Tai 88].

6) Conclusions

Les lopins de niobium-titane ne sont pas constitués uniquement par la phase cubique centrée β mais aussi de phase hexagonale α . Cette seconde phase est située principalement à la périphérie des lopins. Sa formation est vraisemblablement induite par la diffusion d'oxygène lors des opérations de forgeage à haute température ou des recuits de recristallisation.

La phase α présente une morphologie équiaxe après les traitements thermiques d'optimisation et se transforme en fins rubans à la suite d'érouissages.

La succession de traitements thermiques et de déformation permet d'obtenir une forte fraction volumique (25%) de phase α permettant d'atteindre des densités de courant critique très élevées. L'efficacité de la phase α en qualité de site d'ancrage des vortex est démontrée par l'augmentation de la densité de courant avec la fraction volumique de phase α . Il serait cependant intéressant de considérer l'influence de la dimension des particules de phase α sur l'ancrage des vortex.

L'efficacité des traitements thermiques vis à vis de la formation de cette seconde phase:

- augmente avec la durée de traitement thermique,
- décroît avec le nombre de traitements thermiques précédents.

Dans le cadre de cette étude, l'influence de l'écroissage entre traitement thermiques n'a pu être caractérisée. On peut cependant supposer que du fait d'une part de la germination hétérogène de la phase α et d'autre part du peu d'influence du taux d'écroissage sur la dimension de la sous-structure de déformation, des traitements thermiques d'optimisation prolongés effectués à plus faible taux d'écroissage pourraient conduire à une augmentation de la fraction volumique de phase α . Il est en effet intéressant de remarquer que le diagramme d'équilibre Nb-Ti prévoit une fraction volumique d'équilibre proche de 31% et donc supérieure à la valeur maximale de fraction volumique atteinte (25%).

X Conclusions générales

La réalisation des grands anneaux pour la physique des particules à haute énergie nécessite la fabrication de très grandes quantités de brins multifilamentaires monolithiques à base d'alliage Nb 62% at Ti, capables de transporter des densités de courant critique supérieures à $2600\text{A}/\text{mm}^2$ à 4,2 K, sous un champ magnétique de 5,6T.

Ces impositions requièrent une bonne maîtrise des procédés de mise en œuvre, passant par une bonne compréhension des phénomènes métallurgiques mis en jeu.

Les objectifs de ce travail sont de cerner les paramètres permettant:

- 1) d'inhiber les réactions aux interfaces filaments/matrice ou tout du moins de les limiter,
- 2) d'optimiser la microstructure interne du NbTi pour ancrer le plus efficacement les "vortex" supraconducteurs.

Lors des traitements thermiques imposés par le procédé de fabrication des réactions aux interfaces filaments/matrice conduisent à la précipitation de composés intermétalliques sous forme de couches continues à la périphérie des filaments de NbTi. La succession des étapes de filage, d'étirage et de tréfilage fragmente ces couches sous la forme de particules discrètes réparties tout le long des filaments. Ces nodules viennent indenter le NbTi avec les conséquences de la réduction de section et/ou de la rupture des filaments. Ces discontinuités peuvent être à l'origine de faibles aptitudes à la déformation pouvant provoquer la rupture du brin en cours de fabrication et d'une mauvaise capacité de transport de courant.

Dans le but d'une meilleure compréhension des phénomènes de précipitation aux interfaces, une étude de la nature et de la cinétique de croissance des couches intermétalliques a été entreprise dans le cas de deux types de matrices les plus usitées:

Une matrice de cuivre pour les applications en courant continu

L'alliage Cu 30%Ni pour les applications en courant alternatif.

L'étude de la formation des composés intermétalliques en présence d'une matrice de Cu-30% at Ni n'avait jamais été entreprise jusqu'à présent.

Pour les deux types de matrice, il est possible de distinguer 3 couches quelle que soit la température comprise entre 380°C et 825°C.

- Pour la matrice de cuivre, de l'extérieur vers l'intérieur:
 - une couche monphasée continue de $\text{Cu}_3\text{Ti}/\text{Cu}_4\text{Ti}$,
 - une couche présentant une très fine précipitation de $\text{Cu}_3\text{Ti}/\text{Cu}_4\text{Ti}$ dans une matrice de composition voisine de $\text{Cu}(\text{TiNb})$
 - une couche caractérisée par la diffusion du cuivre dans les joints de grains du NbTi

Ces analyses en composition des couches conduisent à une ébauche du diagramme ternaire Cu-Ti-Nb à 600°C.

- Pour la matrice de Cu 30% at Ni , conformément aux lois de la thermodynamique, les intermétalliques précipités, sont à base de nickel. plutôt que de cuivre. Cette remarque nécessite un enrichissement en nickel aux interfaces filaments/matrice.

De l'extérieur vers l'intérieur il se forme:

- une couche de Ni_3Ti dans laquelle se trouve quelques précipités de Cu_4Ti ,
- une couche présentant une fine précipitation de TiNi dans une matrice riche en niobium,
- une couche caractérisée par la diffusion intergranulaire du nickel à forte concentration et du cuivre à plus faible concentration dans les joints de grains de NbTi .

Cependant la finesse de la microstructure rend délicate l'identification précise de ces composés intermétalliques. Il serait souhaitable d'affiner ces observations par des expériences de microscopie électronique en transmission.

L'intérêt pratique de l'exploration des diagrammes d'équilibre ternaire et quaternaire Cu-Ti-Nb et Cu-Ni-Ti-Nb est ainsi démontré. Les considérations thermodynamiques revêtent une grande importance pour interpréter les possibilités de précipitations aux interfaces filaments/matrice.

La détermination précise de la cinétique et des mécanismes de formation des composés intermétalliques dans les composites à matrices de cuivre ou de cupronickel (30% at de nickel) est très instructive. En limitant la formation des composés intermétalliques, qui sont nocifs pour la mise en forme et pour les propriétés supraconductrices, elle peut par exemple servir à améliorer une gamme de traitements thermiques d'optimisation.

En effet, les composés intermétalliques se forment préférentiellement aux cours des étapes de filage qui nécessitent de chauffer les billettes à des températures comprises

entre 500°C et 700°C. Les traitements thermiques d'optimisation des propriétés supraconductrices, conduits durant quelques jours au environ de 400°C, permettent toutefois la formation de ces composés dans des quantités équivalentes au filage (voir tableau IV-7).

En parfait accord avec la faiblesse de ces températures homologues, la diffusion intergranulaire des éléments de la matrice dans le NbTi régit la cinétique de croissance de ces phases.

Dans le cas des matrices cupronickel, la précipitation des composés intermétalliques nécessite un enrichissement en nickel aux interfaces filaments/matrice. Aussi semble-t-il judicieux de diminuer la teneur en nickel de la matrice. Cette dernière conclusion exigerait toutefois des études préliminaires des phénomènes de diffusion en fonction de la concentration en nickel.

Hormis l'optimisation d'une gamme de traitements thermiques, une autre solution aux problèmes des intermétalliques consiste à interposer une barrière de diffusion de nature chimique et d'épaisseur optimales entre les filaments et la matrice. Les cas des matrice cuivre et Cu-30%at Ni sont successivement considérés.

L'interposition d'une barrière de diffusion en niobium remédie efficacement à la formation des composés intermétalliques dans le cas des matrices de cuivre pur. L'étude précise des échanges atomiques au cours des traitements thermomécaniques de mise en forme révèle que la perméation de la barrière résulte plus de phénomènes de diffusion mécanique que de la diffusion thermique, qui était le seul mécanisme invoqué jusqu'à présent.

La détermination quantitative des coefficients d'interdiffusion entre le titane et le niobium s'est, en particulier, avérée indispensable à l'estimation de la pénétration d'origine thermique des barrières. Dans les domaines de températures considérées par la fabrication des brins supraconducteurs, la diffusion a lieu principalement dans les joints de grains et non en volume. Ceci se traduit par une accélération de 10 à 100 fois des phénomènes de diffusion suivant la concentration atomique. Cependant cette augmentation de la vitesse de diffusion ne permet pas de rendre compte des pénétrations de la barrière après tréfilage et étirage.

Par contre soumis aux forts taux de déformation, le titane et le cuivre (ce dernier élément étant pourtant chimiquement incompatible avec le niobium) pénètre la barrière sur une profondeur pouvant atteindre quelques micromètres.

Il faut toutefois que le titane atteigne une concentration atomique voisine de 5 % à l'interface Nb/Cu pour que le cuivre traverse la barrière à forte concentration au cours de traitements thermiques. Une fois cette condition remplie, le cuivre pollue dans un premier temps le filament de NbTi puis précipite dans les joints de grain de l'alliage NbTi

sous forme de composés intermétalliques de type CuTiNb. Ces résultats mériteraient d'être complétés par la quantification de l'influence du niveau de pollution en titane de la barrière sur la diffusion thermique du cuivre.

La quantification des actions de ces mécanismes et la connaissance de ce seuil de pollution en titane nécessaire à la perméation de barrière débouchent sur l'optimisation de l'épaisseur des barrières.

L'épaisseur optimale de barrière dépend du critère que l'on considère:

- Critère de non recouvrement des zones de pollution mécanique

Il suffit d'entourer le filament de façon à empêcher le recouvrement de la zone de la barrière polluée en cuivre et de celle polluée en titane au moment du dernier traitement thermique de précipitation de phase α . Ce critère de protection permet de calculer une épaisseur minimale de barrière de diffusion de niobium proche de 3 μm correspondant à un pourcentage de surface de barrière de 22% (pour un brin de type SSC). Cette fraction surfacique est cependant trop élevée pour pouvoir associer une densité de courant suffisante et en conséquence le critère paraît beaucoup trop sévère. La validité de ce critère est assurée par la lenteur des phénomènes de diffusion du cuivre au sein de la barrière et des phénomènes de précipitation des composés intermétalliques au environ de 400°C.

- Critère interdisant le passage du cuivre à travers la barrière

Pour que le cuivre puisse traverser la barrière, il faut un niveau de 5% atomique de titane à l'interface cuivre/barrière. Devant le caractère négligeable de la diffusion du titane au cours du dernier traitement thermique d'optimisation, et en considérant les profils de pollution mesurées, l'épaisseur optimale de la barrière doit être proche de 0,9 μm au dernier traitement thermique de précipitation de phase α , soit un rapport de surface de 7% (pour un brin de type SSC). Cette épaisseur est quelque peu trop importante car la formation des composés intermétalliques exige la présence de cuivre en quantité significative dans le filament. Cet enrichissement est très lent du fait de la faible cinétique de diffusion du cuivre à travers la barrière aux températures des traitements thermiques d'optimisation. Ce critère constitue cependant une solution possible car la surface de NbTi est suffisante pour obtenir des courants critiques importants.

- Critère de pollution en Cu du filament

Des concentrations en Cu supérieures à 3 % at dans le périmètre extérieur des filaments de NbTi dégradent les propriétés supraconductrices du brin. Aussi, l'épaisseur protégeant les filaments de NbTi est définie telle que la concentration en cuivre à

l'interface Nb/NbTi soit égale à 3 % at avant le dernier traitement thermique d'optimisation. Ce critère conduit à définir une épaisseur minimum de barrière de niobium au moment du dernier traitement thermique de précipitation de phase α de 0,7 μm pour une fabrication de type SSC (soit 4 à 5 % de la surface du filament).

Ce critère perd de sa pertinence devant l'importance de la pénétration sous contraintes du cuivre et du titane aux cours des étapes de tréfilage ultérieures. Cette pollution mécanique peut a priori contribuer à la diminution de J_c consécutif à un écrouissage au delà d'un diamètre optimum de brin.

Le dernier critère se semble justifier a posteriori par la fabrication industrielle, puisque des brins dont les filaments sont recouvert d'une barrière de niobium correspondant à 4 %, ne présentent, d'une part que peu de casses et que d'autre part l'accroissement de l'épaisseur des barrières n'améliore pas les propriétés supraconductrices.

Le choix d'une barrière en niobium est moins approprié au cas des brins à matrice de cupronickel du fait de son action favorable sur la formation des composés Ni_3Nb . Cependant la croissance de ces composés est très lente comparée aux vitesse de formation des composé qui précipitent aux interfaces CuNi/NbTi. Toutefois les intermétalliques occasionnent des déchirures des barrières par effet d'impact, et alors permettent la formation d'intermétalliques riches en titane dans les zones des filaments mise à nu.

Les solutions pratiques reposent sur la redéfinition de la composition chimique des barrières (interdisposition d'une feuille de cuivre entre la matrice de cupronickel et la barrière de niobium) et/ou de la matrice. L'adoption de la plupart de ces solutions exigerait toutefois des études des phénomènes de diffusion et de précipitation avec des matrices d'alliages CuSi, CuMn, ou CuNi à teneurs variables en nickel.

Les solutions proposées sont toutefois susceptibles d'être insuffisants à cause de l'endommagement mécanique des barrières au cours des fabrications.

Les principales causes d'endommagement mécanique des barrières sont présentées. Il en découle que, hormis la présence des nodules intermétalliques, une attention toute particulière doit être attachée à la propretés du procédés, à l'état de recristallisation des lopins de NbTi de départ. En effet, la présence de gros grains mal orientés pour la déformation en filage et repartis à la périphérie du lopin conduit à des indentations macroscopique de la barrière. Ces indentations diminuent l'épaisseur de la barrière et provoquent à terme sa rupture ou son franchissement. Pour minimiser cet

effet, il est important d'utiliser des lopins présentant une taille de grains la plus homogène et la plus petite possible.

L'espacement entre filaments influe aussi sur la rupture des barrière de niobium. La présence autour d'un filament de ses six voisins, augmente la contrainte radiale sur ce filament et favorise l'écoulement du cuivre dans les espaces interfilamentaires. Ces discontinuités de comportement mécanique entre la matrice et les filaments conduisent à un écrasement par cisaillement de la barrière. Une étude plus approfondie de ce phénomène serait nécessaire pour bien comprendre le mécanisme de rupture des feuilles et pour déterminer la distance minimale préservant l'intégrité des barrières.

Le rôle néfaste des intermétalliques sur les propriétés mécaniques et électriques des brins est mis en évidence. Ces phases fragiles sont la cause de fissuration et de casses en cours de fabrication des brins supraconducteurs. Des mécanismes de rupture des brins sollicités en traction sont détaillés.

Sous des sollicitations mécaniques faibles, les couches intermétalliques présentent une rupture intergranulaire. Ces fissures se développent dans toute l'épaisseur de la couche pour former une entaille autour du filament avec la conséquence, de la rupture des filaments, et à terme celle du brin supraconducteur.

Durant le passage dans les filières, les couches se fragmentent en nodules qui écrasent les filaments. La distribution en taille des nodules dépend fortement de la vitesse de mise en forme. Ces nodules exercent un effet d'entaille et fragilisent les filaments.

Du point de vue de l'influence de la microstructure interne, la densité de courant critique augmente avec la fraction volumique de phase α qui est très sensible au schéma d'optimisation. A ce propos une méthode de dosage de la phase α par diffractométrie X a été mise au point. Les mesures des influences des taux d'écroissage entre traitements thermiques, de la durée des maintiens et de leur chronologie révèlent l'intérêt de la multiplication de traitements thermiques prolongés au cours de la phase finale d'optimisation. Pour être efficaces, ces traitements doivent toutefois être séparés, par un taux d'écroissage minimal. Un suivi plus approfondi de l'influence du procédé de mise en forme sur la microstructure du NbTi pourrait se révéler précieux afin de définir ce taux limite de déformation.

L'influence notable de l'origine des lopins sur la fraction volumique et la cinétique de formation de la phase α est également démontrée.

Par ailleurs, la mesure directe des dimensions de la phase α au cours d'une phase de tréfilage final mériterait d'être effectuée afin de mieux comprendre l'influence du diamètre des brins sur la densité de courant.

Annexe I: Données cristallographiques

phase	structure	paramètres de mailles (Å)			groupe de symétrie
		a	b	c	
NbTi β	cubique centrée	3,302	---	---	---
NbTi α	hexagonale compact	2,95	---	4,686	---
Cu	cubique faces centrées	3,619	---	---	---
CuNi	cubique faces centrées	3,621	---	---	---
Cu ₃ Ti	orthorhombique	5,170	4,351	4,527	Pmmn
Cu ₄ Ti	orthorhombique	4,53	4,342	12,930	Pnma
Cu ₃ Ti ₂	quadratique	3,13	---	13,95	P4/nmn
Cu ₄ Ti ₃	quadratique	3,13	---	19,94	I4/mmm
CuTi	quadratique	3,107	---	5,919	P4/nmm
CuTi ₂	quadratique	2,9438	---	10,786	I4/mmm
Ni ₃ Ti	hexagonale	5,093	---	8,32	P63/mmc
NiTi	cubique	2,972	---	---	Pm3m
NiTi ₂	cubique	11,278	---	---	Fd3m
NiNb	rhomboédrique	4,893	---	26,64	R-3m
Ni ₃ Nb	orthorhombique	5,106	4,251	4,556	Pmmn
Ni ₈ Nb	quadratique	7,613	---	3,587	P
CuNi ₂ Ti	quadratique	3,611	---	7,456	I4/mmm
Cu _{0,035} Ni _{0,565} Ti _{0,4}	quadratique	4,403	---	13,525	P4/nmm

Données extraites du fichier cristallographiques ASTM (1988)

Annexe II: Diagrammes d'équilibre

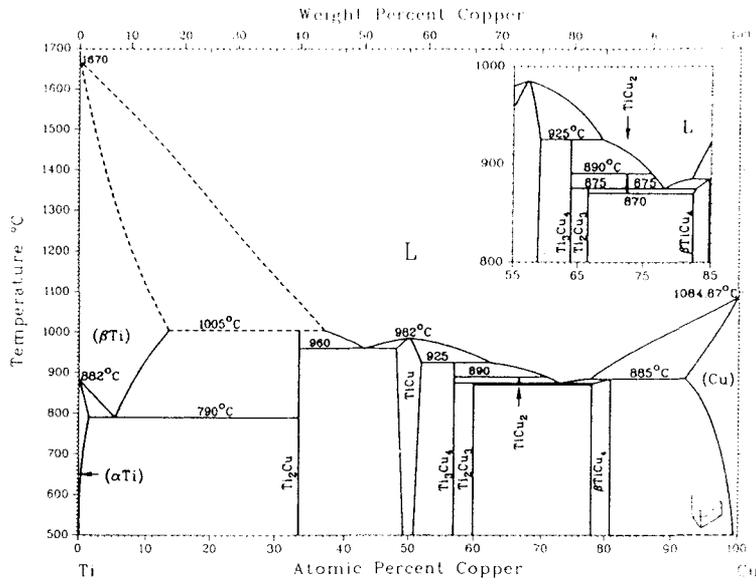


Diagramme d'équilibre Cu-Ti

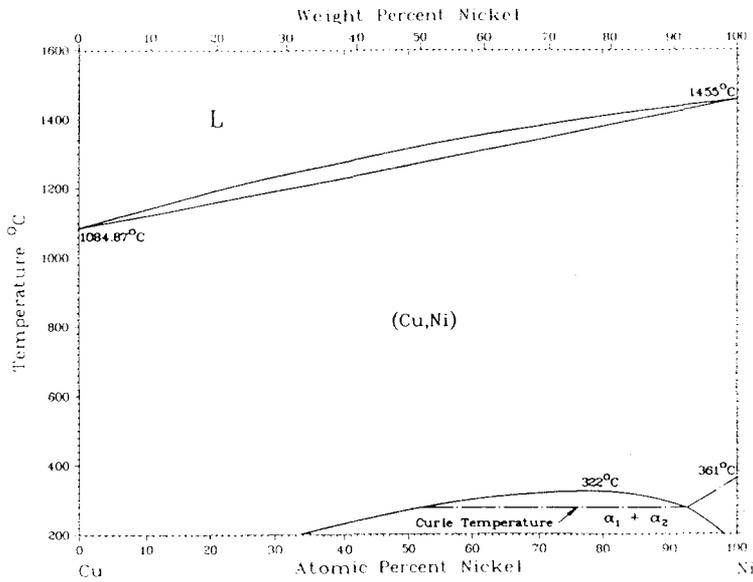


Diagramme d'équilibre Cu-Ni

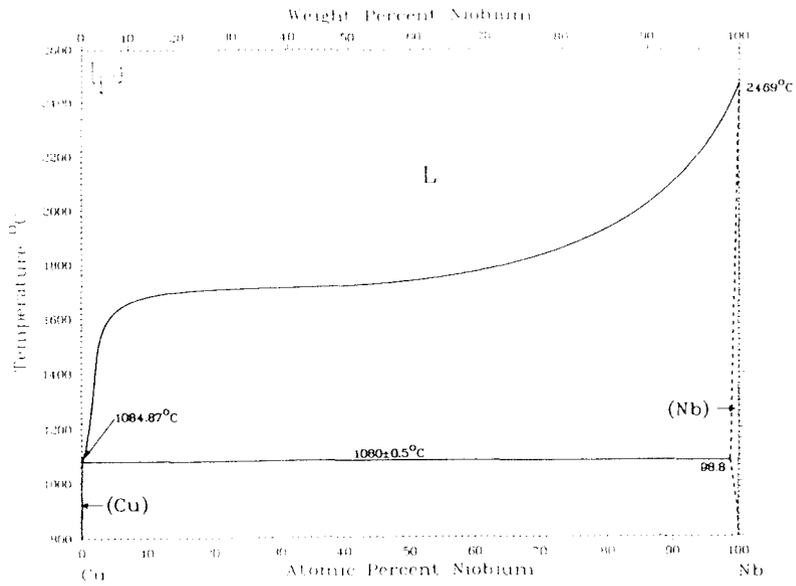


Diagramme d'équilibre Cu-Nb

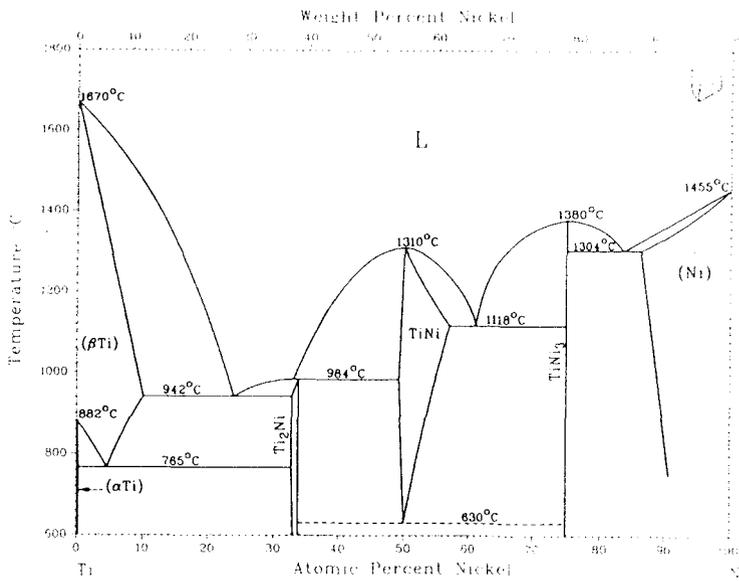


Diagramme d'équilibre Ti-Ni

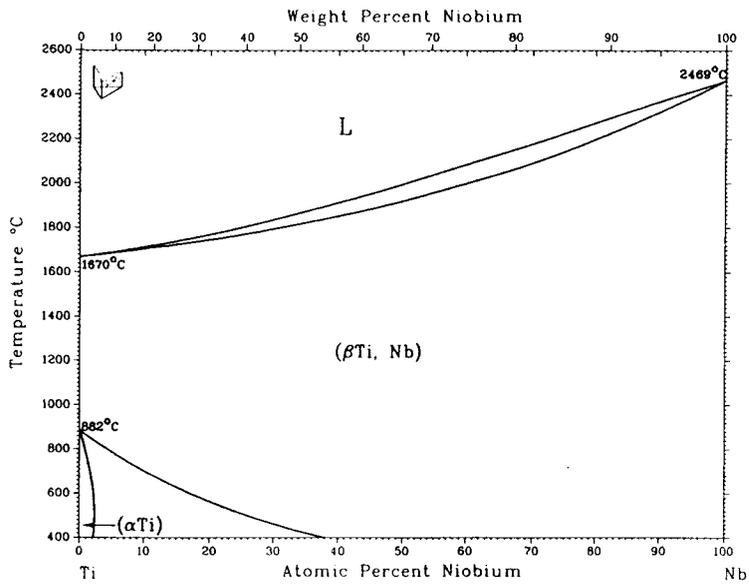


Diagramme d'équilibre Ti-Nb

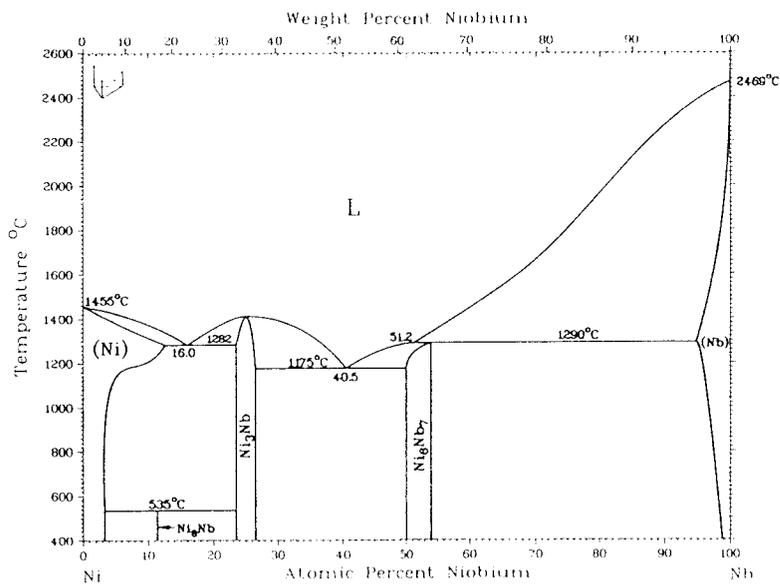


Diagramme d'équilibre Ni-Nb

Annexe III: Méthode de dosage des phases par diffraction X

Si un échantillon contient n phases, l'intensité I_i diffractée par une phase i est proportionnelle à la fraction volumique de cette même phase V_i .

La relation de proportionnalité est donnée par la formule suivante:

$$I_i = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \left(\frac{1}{v^2} \right) \left(|F|^2 \right) \left(p \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right) \left(\frac{e^{-2m}}{2\mu} \right)$$

avec	I_i	l'intensité diffractée par la phase i
	I_0	l'intensité du faisceau incident
	e, m	la charge et la masse de l'électron
	c	la vitesse de la lumière
	λ	la longueur d'onde du faisceau incident
	r	la rayon du cercle de diffraction
	A	la section du faisceau incident
	v	le volume de maille de la phase i
	F	le facteur de structure de la phase i et du plan diffractant
	p	le facteur de multiplicité du plan diffractant
	θ	l'angle de Bragg
	e^{-2m}	le facteur correctif de température
	μ_m	le coefficient linéaire d'absorption du mélange
	V_i	la fraction volumique de la phase i

notations:

$$G = \frac{I_0 e^4 \lambda^3 A}{m^2 c^4 32 \pi r} \quad \text{et} \quad K = \frac{|F|^2 p (1 + \cos^2 2\theta) e^{-2m}}{v^2 \sin^2 \theta \cos \theta} = \frac{4 F^2 p L_p e^{-2m}}{v^2}$$

ou L_p est le facteur Lorentz-polarisation et vaut

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

$$\text{donc } I_i = \frac{G K V_i}{2\mu}$$

Le rapport des intensités diffractées par la phase i sur celle diffractée par une phase r de référence et présente au sein de l'échantillon, permet de s'affranchir des

variations liées aux conditions expérimentales ainsi que du coefficient linéaire d'absorption du mélange qui dépend lui-même des fractions volumiques.

Il suffit alors résoudre un système d'équations du type:

$$\text{n-1 équations} \quad \frac{I_i}{I_r} = \frac{K_i V_i}{K_r V_r}$$

La connaissance des intensités diffractées I_i (surface sous le pic de diffraction) et des constantes K_i liées aux phases considérées et aux plans h,k,l diffractants, permet de déterminer la fraction volumique V_i par la $n^{\text{ième}}$ équation:

$$\sum_{i=1}^{i=n} V_i = 1$$

Application aux brins supraconducteurs:

Dans le cas des brins supraconducteurs, les échantillons sont enrobés dans une résine à froid sous forme de paquet et polis en sens travers, de manière à obtenir la plus grande surface irradiée par le faisceau X incident. Cette procédure permet d'augmenter la quantité de phase diffractante et donc de d'obtenir une intensité des raies de diffraction mesurable.

La connaissance du rapport cuivre/supraconducteurs (Cu/Sc) se révèle très précieuse. Si **toute la surface des échantillons** est irradié par le faisceau incident, le rapport (Cu/Sc) permet d'estimer la fraction volumique de matrice ou de supraconducteur ($\alpha+\beta$), et donc soit de vérifier la validité du dosage ou soit d'estimer la fraction volumique des diverses phases indépendamment (l'utilisation de la $n^{\text{ième}}$ équation n'est alors plus nécessaire).

Dans le cas des brins supraconducteurs, les raies choisies pour effectuer le dosage sont:

phase	raie de diffraction (hkl)	facteur K*
NbTi β	(110)	184,05
NbTi α	(1-10)	35,01
Cu	(111)	188,3
CuNi	(111)	189,4
Cu ₄ Ti	(211)	38,9
Cu _{0,035} Ni _{0,6} Ti _{0,365}	(115)	115,8
Ni ₃ Nb	(211)	134,7

*Ces valeurs sont obtenues grâce aux données cristallographiques de l'annexe I, et à l'ouvrage de B.D. CULLITY [Cul 67].

Annexe IV: Mesure des coefficients de diffusion par la méthode de Botzmann-Matanno

Cette méthode est utilisée afin de mesurer un coefficient de diffusion variant avec la concentration.

Les profils de diffusion peuvent être décrits en résolvant la 2^{ème} loi de Fick réduite à une dimension:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{dD(C)}{dC} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \quad \text{eq (1)}$$

où C est la concentration atomique,
t est le durée de traitement thermique
x est la position,
et D le coefficient de diffusion qui dépend de la concentration "C"

Les conditions aux limites utilisées pour résoudre l'équation sont

$$\text{à } t = 0 \begin{cases} C = C_0 \text{ pour } x < 0 \\ \text{et} \\ C = 0 \text{ pour } x > 0 \end{cases} \quad \text{à } t = t \begin{cases} x = -\infty \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \\ \\ x = +\infty \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Le système est supposé infini selon la direction x.

En faisant le changement de variable:

$$y = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

l'équation (1) se transforme en:

$$\frac{d^2 C}{dy^2} + \frac{y}{2D} \frac{dC}{dy} + \frac{D'}{D} \left(\frac{dC}{dy} \right)^2 = 0 \quad \text{eq(2)}$$

avec $D' = \frac{dD}{dC}$

Mais cette équation ne peut être directement intégrée car C est fonction de y, et D est une fonction arbitraire de C.

Dans le cas considéré, le problème revient à déterminer la fonction $D=f(C)$. Aussi, est-il possible de transformer l'équation (2):

$$\frac{d}{dy} \left(D \frac{dC}{dy} \right) = \frac{y}{2} \frac{dC}{dy} \quad \text{eq(3)}$$

qui conduit après intégration à l'expression :

$$D(C) = -\frac{1}{2} \frac{dy}{dC} \int_0^C y dC \quad \text{eq(4)}$$

La partie droite de l'égalité peut être connue par des méthodes graphiques ou numériques, à partir des profils de diffusion enregistrés expérimentalement.

Dans le cas où le coefficient de diffusion D ne dépend pas de la concentration, l'interface est simplement définie par le plan ayant pour concentration $C=C_0/2$. Dans le cas où D dépend de la concentration, la position de l'interface est modifiée. La position de ce plan doit être déterminée à partir des conditions aux limites du problème qui imposent. :

$$\int_0^{C_0} y dC = 0$$

Cette condition traduit le fait que tous les atomes qui ont diffusé (position $X > 0$) proviennent de la région contenant les atomes diffusants (position $X < 0$). Il est alors possible de définir l'interface comme le plan de part et d'autre duquel les surfaces hachurées (figure I) sont égales. Ce plan est appelé interface de Matano.

Puisque l'équation (3) est appliquée à un système de diffusion, analysé à la fin de l'expérience, elle se réfère toujours à un temps "t" constant, qui est la durée du traitement thermique de diffusion. Il est alors possible de transformer la formule (4) en:

$$D(C) = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_C^{C_0} x dC$$

De façon pratique, après avoir fait diffuser le couple pendant un temps t, une

analyse atomique est effectuée permettant de déterminer C en fonction de la position x . Ensuite, il est aisé de mesurer dx/dC et la valeur de l'intégrale à partir du tracé $C=f(x)$.

L'interface de Matano est défini tel que $S_1=S_2$

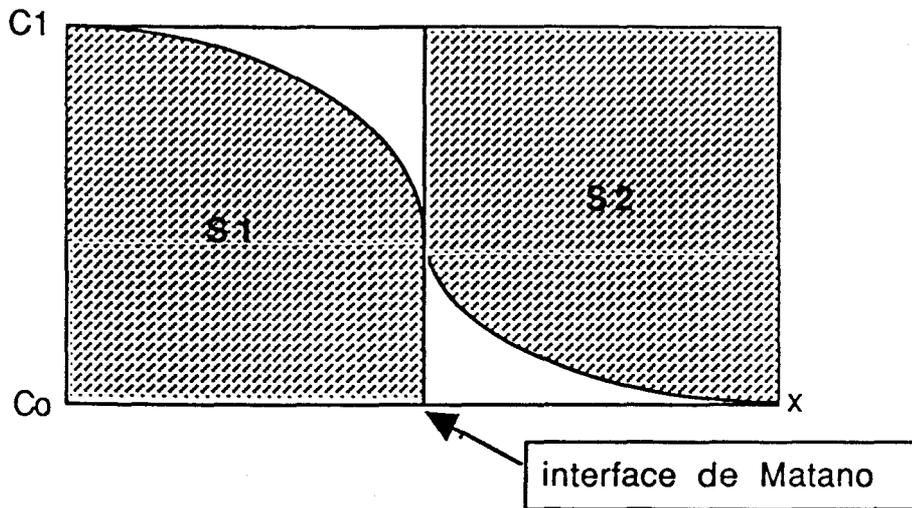


Figure 1: Localisation de l'interface de Matano

Annexe V: Dosage par diffractométrie X de la phase α

Le principe de l'analyse semi-quantitative par diffractométrie X est exposé dans l'annexe III.

La présente annexe est relative à l'estimation de la fraction volumique de phase α . Deux facteurs correctifs sont pris en compte:

- l'existence de feuille de Nb autour des filaments
- la variation de concentration de la matrice de NbTi à la suite de la précipitation de la phase α .

Correction due à la présence de la feuille de Nb autour du filament:

L'intensité du pic (110) β correspond à la somme de l'intensité diffractée par les phases β des filaments de NbTi I_{fil} et de leurs barrières de Nb I_{bar} :

$$I_{\beta} = I_{\text{fil}} + I_{\text{bar}}$$

avec $I_{\text{fil}} = K_{\text{NbTi}\beta} V_{\text{NbTi}\beta}$

et $I_{\text{bar}} = K_{\text{Nb}} V_{\text{Nb}} = K_{\text{Nb}} \left(\frac{x}{1-x} \right) (V_{\alpha} + V_{\text{NbTi}\beta}) = K_{\text{Nb}} \left(\frac{x}{1-x} \right)$

où $x =$ pourcentage surfacique barrière/(filament+barrière)

or $V_{\alpha} + V_{\text{NbTi}\beta} = 1$

d'où $I_{\beta} = K_{\text{NbTi}\beta} V_{\text{NbTi}\beta} + \left(\frac{x}{1-x} \right) K_{\text{Nb}}$

On obtient donc:
$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{K_{\alpha} V_{\alpha}}{K_{\text{NbTi}\beta} V_{\text{NbTi}\beta} + \left(\frac{x}{1-x} \right) K_{\text{Nb}}}$$

Sachant que $V_{\text{NbTi}\beta} = 1 - V_{\alpha}$

il en découle que:
$$V_{\alpha} = \frac{\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} \left[K_{\text{NbTi}\beta} + \left(\frac{x}{1-x} \right) K_{\text{Nb}} \right]}{K_{\alpha} + K_{\text{NbTi}\beta} \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}}}$$

Correction du à la variation de concentration de la matrice NbTi β .

La composition chimique des phases intervient dans le calcul des facteurs de structure.

La phase α a une composition d'équilibre proche de 3 % at de Nb et 97% de Ti (Voir diagramme d'équilibre Nb-Ti de l'annexe II). Soit N_α la fraction molaire d'équilibre de la phase α , il est alors possible d'écrire:

$$N_{\text{Nb}\alpha} = 0,03N_\alpha \quad \text{et} \quad N_{\text{Ti}\alpha} = 0,97N_\alpha$$

avec $N_{\text{Nb}\alpha}$ et $N_{\text{Ti}\alpha}$ fractions atomiques respectives de niobium et de titane dans la phase α

Quand la phase α précipite la concentration en titane de la matrice diminue. L'alliage NbTi $_\beta$ ayant une composition de 62% at de Ti:

$$N_{\text{Nb}\beta} = 0,38 - 0,03N_\alpha \quad \text{et} \quad N_{\text{Ti}\beta} = 0,62 - 0,97N_\alpha$$

D'où

$$\text{atNb}_\beta = \frac{(0,38 - 0,03N_\alpha)}{N_\beta}$$

et

$$\text{atTi}_\beta = \frac{(0,62 - 0,97N_\alpha)}{N_\beta}$$

où atNb_β et atTi_β sont respectivement les fractions atomiques de Nb et de Ti dans la phase β

le facteur de diffusion atomique faisant intervenir les pourcentages atomiques, il varie avec la composition chimique de la phase β :

$$f_b = \text{atNb}_b f_{\text{Nb}}^b + \text{atTi}_b f_{\text{Ti}}^b = \frac{0,62f_{\text{Ti}}^b + 0,38f_{\text{Nb}}^b - N_\alpha(0,97f_{\text{Ti}}^b + 0,03f_{\text{Nb}}^b)}{N_b}$$

posons:

$$B = 0,62f_{\text{Ti}}^b + 0,38f_{\text{Nb}}^b$$

$$D = 0,97f_{\text{Ti}}^b + 0,03f_{\text{Nb}}^b$$

nous obtenons:

$$f_\beta = \frac{B - N_\alpha D}{N_\beta}$$

La relation entre V_α et N_α est: $V_\alpha = N_\alpha v_\alpha$

Le même type de relation lie V_β et N_β

$$\text{donc} \quad \frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{N_\alpha v_\alpha}{N_\beta v_\beta}$$

où:

V est la fraction volumique diffractante
et v le volume de la maille élémentaire

en posant: $q = \frac{v_\alpha}{v_\beta}$ et sachant que $V_\beta = 1 - V_\alpha$ et $N_\beta = 1 - N_\alpha$ la relation devient:

$$N_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha(1-q) + q}$$

$$\text{d'où:} \quad f_\beta = \frac{B + CV_\alpha}{1 - V_\alpha}$$

$$\text{avec} \quad C = \frac{B - D}{q} - B$$

D'autre part, d'après la définition du facteur K (§ annexe III)

$$K_\beta = \frac{12LpF^2}{v_\beta^2} = \frac{48Lpf_\beta^2}{v_\beta^2} = Qf_\beta^2 \text{ pour les plans } \{110\} \text{ du NbTi } \beta$$

car le NbTi β cristallisant sous la forme cubique centrée:
pour les plans $\{110\}$:

le facteur de multiplicité des plans $\{1,1,0\}$ vaut 12
le facteur de structure du NbTi β vaut $2 f_\beta$

$$\text{comme} \quad \frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{K_\alpha V_\alpha}{K_\beta V_\beta} \quad (\S \text{ annexe III})$$

en remplaçant K_β par sa valeur, on obtient

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{K_\alpha V_\alpha}{Q \left[\frac{(B + CV_\alpha)^2}{(1 - V_\alpha)} \right] + E} = M$$

où E est le terme correctif relatif à la barrière de Nb: $E = \frac{x}{1-x} K_{\text{Nb}}$

V_α est ainsi la solution de l'équation du second degré:

$$(MQC^2 + K_\alpha)V_\alpha^2 + (2MQBC - ME - K_\alpha)V_\alpha + ME + MQB^2 = 0$$



Références bibliographiques

- [Arn 74] ARNDT, R., and EBELING, R., Einfluss von gefüge parametern auf die stromtragfähigkeit von niob-titan supraleitern, *Z. Metallkd.* **65**, 364-373 (1974)
- [Bak 67] BAKER, C, and TAYLOR, M.T., Some problems of relating the critical current density to dislocation distribution in worked superconducting alloy, *Philos. Mag.* **16**, 1129-1132 (1967)
- [Bar 57] BARDEEN, J., COOPER, L.N. and SCHRIEFFER, J.R., Theory of superconductivity, *Phys.Rev.* **108**, 1175-1204 (1957)
- [Bru 90] TAILLARD, R., BRUZEK, C.E., KY H.G., et FOCT, J., Analyse microstructurale des supraconducteurs métalliques multifilamentaires Nb-46,5 Ti. Corrélations avec le comportement électrique, *Revue de métallurgie* **9**, 488, (1990)
- [Che 84] CHEN, J.H., KIKUTA, Y, YONEDA, M and MATSUDA, Y, Microfracture behaviour induced by M-A constituent in simulated welding heat affected zone of HT80 high strength low alloyed steel, *Acta.metall* **32**, 1772-1788 (1984)
- [Che 86] CHENGREN, L. and LARBALESTIER, Development of high critical current densities in niobium 46.5 wt% titanium, *Cryogenics* **27**, 171-177 (1986)
- [Col 86] COLLINGS, E.W., Applied superconductivity, metallurgy, and physics of titanium alloys, Vol 1 and Vol 2, *The international cryogenics monograph series, Plenum* (1986)
- [Cul 67] CULLITY, B.D., Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesley publishing compagny (1967)
- [Fie 67] FIETZ, W.A. and WEBB, W.W., Magnetic properties of some type II alloys superconductors near the upper critical field, *Phys.Rev.* **161**, 423-433 (1967)
- [Gar 85] GARBER, M., SUENAGA, M., SAMPSON, W.B. et SABATINI, R.L., Effect of Cu4Ti compound formation on the characteristics of NbTi accelerator magnet wire, *IEEE Trans. Nucl.* **32**, 3681-3683 (1985)
- [Hat 68] HATT, B.A., and RIVLIN V.G., *J Phys DL*, **1145** (1968)
- [Hil 74] HILLMANN, H., Ausscheidungen und Flussverankerung bei hochfeldsupraleitern aus niobtitan, *Siemens Forsch, u Entwickl. Bericht* **3**, 197-204 (1974)
J Chem Thermodynam **13**, 703-715 (1985)
- [Hil 79] HILLMANN, H., BEST, K.J., HOEFLICH, H., RUDOLPH, J., PFEIFFER, I., and WEGER, H., Hochfeldsupraleiter aus NbTi mit stromfähigkeiten über 3000A für die Anwendung in magnetsystem mit wechselfeldkomponenten, *Forschungsbericht NT 1022*, Vacuumschmelze GmbH, Hanau, Germany, (1979)

- [Hil 89] HILLMANN, H., RÜDINGER, K., HEISTERKAMP, F., WAGNER, K.P., HULKA, K., and SIBUM, H., The efficient fabrication of superconducting NbTi, *Jl.Min.Met.Mat.Soc.* **41**, 20-22 (1989)
- [Hoa 84] HOANG GIA KY, J GERARD, P.DUBOTS, Les conducteurs supraconducteurs à base de NbTi- Etat de l'art et industrialisation, *Ann.Chim.Fr.* **9**, 823-831 (1984)
- [Hos 64] HOSFORD, W.J., Microstructural changes during deformation of [011] fiber textured metals, *Transaction of the metallurgical society of aime* **230**, 12-15 (1964)
- [Jep 66] JEPSON, K.S. and BROWN A.R.G., Métallurgie physique et caractéristiques mécaniques des alliages titane- niobium, *Mémoires scientifiques Rev. Metallurg.* **LXIII**, N°6, 575-584, (1966)
- [Jos 60] JOST, W., Diffusion in solids, liquids, gases, *Academic Press, New York*, (1960)
- [Kau 70] KAUFMAN, L., and BERSTEIN, H., Computer calculations of phase diagrams, *Academic Press, New York*, 1970
- [Kau 78] KAUFMAN, L., Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary system III, *Calphad* **2**, 117-146 (1978)
- [Kit 76] KITELL, C., Introduction to solide state physics published by John Wiley & son Inc
- [Kra 67] KRAMER, E.J., and BAUER, C.L., First order dislocation-magnetic fluxoid interactions, *Philos. Mag.* **15**, 1189-1199 (1967)
- [Kre 88] KREILICK, T.S., GREGORY and E., WONG, J., Influence of filament spacing and matrix material on the attainment of high quality uncouple NbTi fine filaments, *IEEE transactions on magnetics* **24**, N°2, 1033-1036 (1988)
- [Lar 85] LARBALESTIER, D.C., LEE, P.J. and SAMUEL, R.W., The growth of intermetallic compounds at a copper niobium titanium interface., ICMC-CEC, Boston Mass 1985
- [Lee 89] LEE, P.J., MCKINNELL, J.C., and LARBALESTIER D.C., Restricted, novel heat treatments for obtaning high Jc in Nb46.5wt% Ti, *advances in cryogenic engineering* (1989)
- [Mof 88] MOFFAT, D.L. and KATTNER, U.R., The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams, *Metallurgical transaction A* **19A**, 2389-2397 (1988)
- [Mor 85] MORELAND, J., EKIN, J.W., and GOODRICH, L.F., *IEEE transactions on magnetics*, **23**, 1101-1108, (1985)
- [Mro 80] MROWEC, S., Defects and diffusion in solid: an introduction, *Materials science monographs* **5**, (1980)

- [Mur 83] MURRAY, J., The Cu-Ti system , *Bull alloy phase diagrams* **4**, 81-95 (1983)
- [Nea 71] NEAL, D.F., BARBER, A.C., WOOLCOCK, A., and GIDLEY, J.A.F., Structure and superconducting properties of Nb44% Ti Wire, *Acta metall.* **19**, 143-149 (1971)
- [Osa 80] OSAMURA, K., MATSUBARA, E., MIYATANI, T., MURAKAMI, Y., HORIUCHI, T, and MONJU, Y., Effect of cold working on precipitation behaviour in superconducting Ti-Nb alloys, *Philos Mag A*: **42**, 575-589 (1980)
- [Pfe 68] PFEIFFER, I., and HILLMANN, H., Der einfluss der structur auf die supraleitung eigenschaften von NbTi 50 und NbTi 65, *Acta metall.* **16**, 1429-1439 (1968)
- [Ric 65] RICKAYZEN, G., Theory of superconductivity, *John Wiley & son* , *New York*, (1965)
- [Sau 80] SAUNDERS, L, The Ni-Ti system , *Bull alloy phase diagrams* **5**, 117-120 (1980)
- [Sau 85] SAUNDERS, L, Phase diagram calculations for eight glass forming alloys, *Calphad* **3**, 115-121(1985)
- [Sev 91] SEVILLANO, J.G., Substructure and strengthening of heavily deformed single and two phase metallic materials, *Journal de physique* **6**, 968-988 ,(1991)
- [Tai 88] TAILLARD, R., J FOCT and H.G.KY, Microstructural study of multifilamentary Nb-46,5% wt Ti superconducting wires, *Advances in cryogenic engineering (mat)* **34**, 959-966, (1988)
- [Tai 89] TAILLARD, R., J FOCT and H.G.KY, Effects of heat treatments on the structure of multifilamentary Ti-36,8% at Nb superconductors and conductors, *Journal de physique* , six world conference on titanium, Edited by P.Lacombe, R tricot and G Beranger, (les éditions de physique) (1989)
- [Tay 71] M.T. TAYLOR, C. GRAEME, BARDER, A.C. BARBER and R.B. REED, Co-processed Nb-25% Zr/Cu Composit , *Cryogenics*, 224-225 (1971)
- [Van 82] VAN LOO, F.J.J. and BASTIN, G.F., Multiphase diffusion in some related ternary metal system, *J.Less common metal* **57**, 580-592 (1982)
- [Wes 80] WEST, A.W., LARBALESTIER, D.C., Transmission electron microscopy of commercial filamentary Nb-Ti Superconducting composites, *in advances in cryogenic engineering (Materials)*, Vol.26, Plenum press p 471-478 (1980)
- [Wes 84] WEST, A.W., LARBALESTIER, D.C., Microstructural changes produced in a multifilamentary Nb-Ti composite by cold working and heat treatment, *metall trans.* **15A**, 843-852 (1984)
- [Wil 84] WILLIAMS, D.B., Practical analytical electron microscopy in materials science, *Verlag chemie international*, (1984)

