

n° d'ordre: 1732

THESE

présenté à

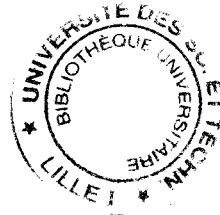
L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement
UFR de Physique

Pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par Eva FLORIANOVA



TRAITEMENTS THERMOMECHANIQUES, MICROSTRUCTURE
ET PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES
COMPOSITES A BASE DE Nb-Ti

Soutenue le 3 Avril 1996

Commission d'examen:

J. FOCT	Professeur, USTL
J. DEBUIGNE	Professeur, INSA Rennes, Rapporteur
G. METAUER	Professeur, Ecole des Mines de Nancy, Rapporteur
C. E. BRUZKE	Docteur, Alsthom Electromécanique Belfort
P. SULTEN	Ingénieur, Alsthom Electromécanique Belfort
R. TAILLARD	Professeur, USTL, Directeur de thèse

Remerciement

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Métallurgie Physique (URA CNRS 234) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur J. Foct. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma thèse.

Que Messieurs les professeurs J. Debuigne et G. Metauer, rapporteurs de cette thèse, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens à remercier Messieurs P. Sulten et C.E. Bruzek qui ont examiné attentivement ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur R. Taillard qui a dirigé ce travail pour sa grande disponibilité et l'intérêt constant qu'il a porté à cette étude. Nos discussions m'ont permis d'accroître mes connaissances en microscopie et surtout en métallurgie. Ses nombreux conseils ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie les membres permanents du laboratoire, enseignants et administratifs, qui par leurs encouragements m'ont aidé et soutenu.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier les étudiants du laboratoire, doctorants et non doctorants, avec qui j'ai collaboré.

SOMMAIRE

Glossaire	7
Introduction	11
I Supraconductivités et composites supraconducteurs	15
I.1 Supraconductivité	15
I.1.1 Résistance zéro	15
I.1.2 Effet Meissner	17
I.1.3 Deux types de supraconducteurs	18
I.1.3.1 Deux longueurs caractéristiques	18
I.1.3.1.a Longueur de pénétration	18
I.1.3.1.b Longueur de cohérence	19
I.1.3.2 Théorie microscopique de la supraconductivité - paires de Cooper	19
I.1.3.3 Energie de surface	20
I.1.3.4 Deux types de supraconducteurs	22
I.1.4 Supraconducteur de type II	23
I.1.4.1 Réseau de vortex	24
I.1.5 Deux champs critiques H_{c1} et H_{c2}	24
I.1.6 Courant critique	26
I.1.7 Epinglage des vortex	28
I.1.7.1 Théorie de l'additivité des forces d'épinglage élémentaires	28
I.1.7.2 Loi d'échelle (scaling law)	29
I.2 Composite supraconducteur	30
I.2.1 Conception d'un brin supraconducteur	30
I.2.1.1 Design des brins à base de NbTi	31
I.2.2 Procédé de fabrication	32
II Techniques expérimentales	39
II.1 Microscopie électronique en transmission	39
II.1.1 Méthodes de préparation des lames minces	39
II.1.1.1 Lames minces en sens travers	39
II.1.1.2 Lames minces en sens long	41
II.1.1.3 Lames minces au niveau des interfaces	42
II.1.2 Microanalyse par dispersion d'énergie (EDX)	43
II.2 Microscopie électronique à balayage	44
II.3 Microscopie optique	44
II.4 Diffractométrie X	45
II.5 Essais de microdureté	45

II.6 Traitements thermiques	45
III Supraconducteurs multifilamentaires à base de Nb-Ti ou Nb-Ti-Ta	49
III.1 Rappels bibliographiques	49
III.1.1 Généralités	49
III.1.2 Supraconducteurs à filaments de Nb-Ti	49
III.1.2.1 Choix de la composition chimique	49
III.1.2.2 Facteurs contrôlant la microstructure	52
III.1.2.2.1 Traitements thermiques	52
III.1.2.2.2 Déformation	53
III.1.2.2.3 Précipitation de la phase α	55
III.1.2.2.4 Homogénéité de l'alliage	56
III.1.2.3 Force d'ancrage	57
III.1.3 Supraconducteurs à filaments de Nb-Ti-Ta	58
III.1.4 Conclusions	60
III.2 Echantillonnage	62
III.3 Résultats	65
III.3.1 Influence des schémas de fabrication	65
III.3.1.1 Microstructure des composites à filaments de Nb-Ti ou de Nb-Ti-15%Ta	65
III.3.1.1.1 Sous-structure de la phase β	65
III.3.1.1.2 Phase α	69
III.3.1.1.2.a Phase α "intercellulaire"	74
III.3.1.1.2.b Phase α -Widmanstätten	78
III.3.1.1.3 Microdureté	80
III.3.1.1.4 Propriétés supraconductrices	82
III.3.1.1.5 Etat des interfaces	84
III.3.1.2 Composites à filaments de Nb-Ti-25%Ta	89
III.3.2 Influence d'un traitement thermique isotherme sur la microstructure	91
III.3.2.1 Sous-structure de la phase β	91
III.3.2.2 Phase α sur les sous-joints	92
III.3.2.3 Phase α -Widmanstätten	94
III.3.2.4 Phase ω	97
III.3.2.5 Microdureté	98
III.3.3 Discussion	100
III.3.3.1 Corrélation entre la microstructure des filaments et les propriétés supraconductrices	100
III.3.3.2 Schémas de traitements thermomécaniques optimisés pour les alliages Nb-Ti et Nb-Ti-Ta	109
III.3.3.2.1 Cas des alliages Nb-Ti	110
III.3.3.2.2 Cas des alliages Nb-Ti-Ta	113
III.3.3.2.2.a Alliage Nb-44%Ti-15%Ta	114
III.3.3.2.2.b Alliage Nb-44%Ti-25%Ta	117

IV Composés intermétalliques	123
IV.1 Rappels bibliographiques	123
IV.1.1 Généralités	123
IV.1.2 Matrice en cuivre	123
IV.1.3 Matrice en Cu-Ni	126
IV.1.4 Barrière de diffusion	128
IV.1.5 Conclusions	128
IV.2 Echantillonnage	130
IV.3 Résultats	131
IV.3.1 Croissance isotherme des composés intermétalliques dans les composites à matrice de Cu-12at%Ni	131
IV.3.1.1 Aspect macroscopique des couches intermétalliques	131
IV.3.1.1.a Maintien à 825°C	132
IV.3.1.1.b Maintien à 550 et 650°C	136
IV.3.1.2 Cinétiques de croissance des couches	139
IV.3.2 Identification microscopique des composés intermétalliques	143
IV.3.2.1 Maintien à 825°C	144
IV.3.2.1.a Couche A	144
IV.3.2.1.b Couche B	146
IV.3.2.1.c Couche C	147
IV.3.2.1.d Couche D	149
IV.4 Discussion	151
IV.4.1 Interface Nb-Ti / Cu-12at%Ni	151
IV.4.1.1 Microstructure des couches	151
IV.4.1.1.a Constitution chimique	151
IV.4.1.1.a.1 Couche A	153
IV.4.1.1.a.2 Couche B	153
IV.4.1.1.a.3 Couche C	154
IV.4.1.1.a.4 Couche D	154
IV.4.1.1.b Origine des composés intermétalliques	155
IV.4.1.1.c Cinétique de formation des couches A, B, C+D	157
IV.4.2 Influence de la composition de la matrice sur la nature et la cinétique de formation des couches	159
IV.4.2.1 Nature des couches	160
IV.4.2.2 Cinétiques de formation	161
IV.4.3 Composition optimale de la matrice en cupronickel	164
Conclusions générales et perspectives	169
Annexes	177
Annexe 1	179
Annexe 2	187
Annexe 3	195
Annexe 4	199

Glossaire

a, b, c : paramètres de maille cristallographique
 a_f : espacement des vortex
 b : champ réduit
 B : induction du champ magnétique appliqué
 c : célérité de la lumière
 c_x : concentration atomique de l'élément x
 e : charge électrique
 e : espacement finale entre les particules
 f_p : force élémentaire d'épinglage
 F_L : force de Lorentz
 F_p : force d'épinglage
 g_s : densité d'énergie libre de la phase supraconductrice
 g_n : densité d'énergie libre de la phase normale
 h : constante de Planck
 h : champ magnétique réduit
 H : champ magnétique appliqué
 H_c : champ magnétique critique
 H_{c1} : champ magnétique critique 1
 H_{c2} : champ magnétique critique 2
 H_E : champ magnétique appliqué
 I : courant
 I_c : courant critique
 I_x : intensité nette correspondant à une radiation X de l'élément x
 J : densité de courant
 J_c : densité de courant critique
 J_e : densité de courant d'écrantage
 J_T : densité de courant de transport
 k_B : constante de Boltzman
 $K_{x/y}$: constante de Cliff Lorimer
 m : masse des porteurs à l'état normal
 n : indice de transition résistive
 N_p : concentration des centres d'ancrage
 n_s : densité de paires de Cooper
 p : quantité de mouvement des paires de Cooper
 p, q, m : exposants caractéristiques des centres d'épinglages
 R : rapport entre la plus grande taille de particule intermétallique et le diamètre du filament
 T : température
 T_c : température critique
 V : tension
 v_F : vitesse des électrons normaux au niveau de Fermi
 V_α : fraction volumique de la phase α
 Z : numéro atomique
 γ : chaleur spécifique électronique
 ζ : constante représentant le coefficient d'efficacité
 $\Delta\varepsilon$: déformation intermédiaire
 ε_f : déformation finale

ε_p : prédéformation
 κ : constante de Ginsburg - Landau
 λ : longueur de pénétration
 μ_0 : perméabilité du vide
 ξ : longueur de cohérence
 ρ : résistivité effective du matériau
 ρ : densité des particules
 ρ_0 : résistivité résiduelle
 Φ : diamètre du brin
 Φ_0 : flux magnétique

Introduction

Introduction

La découverte de la supraconductivité à 35K dans les oxydes à base de lanthane (1986) et la synthèse d'oxydes tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ avec des températures critiques supérieures à 77K ont ranimé la recherche au sujet de la supraconductivité et de ses applications. Mais les gros problèmes de mise en forme de ces céramiques ainsi que leur capacité médiocre de transport de courant à des champs inférieurs à 8T les rendent difficiles à introduire dans l'industrie.

De ce point de vue les supraconducteurs à « basse température » restent toujours les seuls à être utilisés pour les applications concernant la physique des hautes énergies. Les composites intermétalliques de type Nb_3Sn et les alliages à base de Nb-Ti sont les supraconducteurs les plus couramment utilisés.

Les fils à base de Nb-Ti sont produits pour les bobines composant les appareils d'imagerie médicale qui génèrent des champs magnétiques de 0,5T. Ils sont aussi utilisés pour la réalisation d'aimants pour les accélérateurs de particules.

Les brins se présentent sous forme de composites constitués de filaments de Nb-Ti de diamètres généralement inférieurs à 50 μm dans une matrice à base de cuivre. La composition de la matrice doit répondre à des exigences de conductivité de la chaleur afin d'éviter un réchauffement des filaments susceptible de provoquer une transition depuis l'état supraconducteur vers l'état normal. Pour certaines installations, tels les alternateurs, les fils supraconducteurs sont utilisés en courant alternatif, ce qui nécessite une matrice à haute résistance électrique et des filaments de très petit diamètre (80 nm) afin de limiter les pertes par courants induits et par hystérésis de magnétisation. Les filaments à base de Nb-Ti sont faciles à mettre en forme, c'est pourquoi ils sont préférés aux supraconducteurs Nb_3Sn en dépit de propriétés supraconductrices, notamment le champ magnétique critique, inférieures à celles de ce dernier matériau.

Dans le présent travail nous nous intéressons à la possibilité d'améliorer les propriétés supraconductrices du composite par un changement de composition chimique des filaments ou de la matrice.

En effet, l'addition d'un élément de numéro atomique élevé augmente le champ magnétique critique de l'alliage. De ce point de vue, le choix de l'alliage ternaire Nb-Ti-Ta

semble intéressant. Les capacités supraconductrices pour l'alliage binaire sont dictées essentiellement par la microstructure. L'absence de littérature au sujet de la microstructure des alliages Nb-Ti-Ta nous a conduit à considérer ces matériaux. Ce travail consiste en une étude approfondie et comparative de la microstructure d'un alliage Nb-Ti-Ta et de celle d'un alliage binaire. Nos travaux sont consacrés à l'influence des traitements thermomécaniques sur la microstructure et le comportement supraconducteur des alliages binaires et ternaires, en vue de l'optimisation du procédé de fabrication.

Avec la finalité de l'optimisation de la composition de la matrice, nous avons par ailleurs étudié les réactions aux interfaces de filaments placés dans une matrice de Cu-12at%Ni. Ces réactions interfaciales doivent en effet être maîtrisées car elles consistent en la formation, durant l'élaboration, de composés intermétalliques qui jouent un rôle néfaste sur les propriétés supraconductrices.

Le présent mémoire adopte le plan suivant:

Les généralités concernant la supraconductivité sont présentées, de façon succincte, dans le premier chapitre.

Le second chapitre traite des techniques expérimentales employées au cours de nos travaux.

Le troisième chapitre est consacré aux études effectuées sur les alliages Nb-Ti et Nb-Ti-Ta. Il relie plus particulièrement les paramètres des traitements thermomécaniques à la microstructure interne des filaments et aux propriétés supraconductrices. De plus une comparaison directe du comportement des deux types d'alliage est effectuée. Le problème de l'optimisation du procédé de fabrication des deux types de supraconducteurs est finalement considéré.

La nature ainsi que la croissance des couches intermétalliques, dans le cas des supraconducteurs à matrice Cu-12at%Ni, font l'objet du quatrième chapitre. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus avec d'autres matrices permet d'appréhender le problème du choix d'une composition chimique optimale pour la matrice.

Chapitre I

I. Supraconductivité et composites supraconducteurs

I.1 Supraconductivité

La supraconductivité a été découverte par H.K. Onnes¹ en 1911. Il a mesuré la résistance électrique d'un fil de mercure à la température de l'hélium liquide (4,2K) et observé une chute de la résistance à des valeurs non-mesurables.

L'utilisation massive des supraconducteurs dans l'industrie est limitée par le fait que l'état supraconducteur n'existe que en deçà de valeurs critiques de température (T_c), de champ magnétique (H_c) et de courant appliqué (I_c).

A l'heure actuelle, parmi les matériaux supraconducteurs, celui qui a la température critique la plus élevée est l'oxyde HgBaCaCuO avec $T_c = 133,5 \text{ K}$ ². Il appartient au groupe des supraconducteurs "haute température", qui a été récemment découvert. Nos travaux portent sur les supraconducteurs "basse température", caractérisés par des valeurs de T_c proches de celles de l'hélium liquide.

La suite du chapitre résume les connaissances de base sur la supraconductivité à basse température.

I.1.1 Résistance zéro

En refroidissant, la résistance électrique de tous les métaux diminue. Pour les métaux parfaitement purs, la résistivité est due aux vibrations thermiques du réseau. Vers 0K elle devient nulle. Mais ce n'est pas encore le phénomène de la supraconductivité, en réalité, aucun métal n'est parfaitement pur.

Un métal réel a toujours une résistivité résiduelle ρ_0 (figure 1) même pour la température de zéro Kelvin. Cette résistivité est due aux impuretés.

Certains métaux se comportent un peu différemment: en les refroidissant leur résistivité diminue de façon habituelle mais pour une température donnée, elle chute à zéro. Cette

température, appelée température critique T_c , est quelques degrés au dessus de zéro Kelvin. Le métal est passé dans l'état supraconducteur (figure 2).

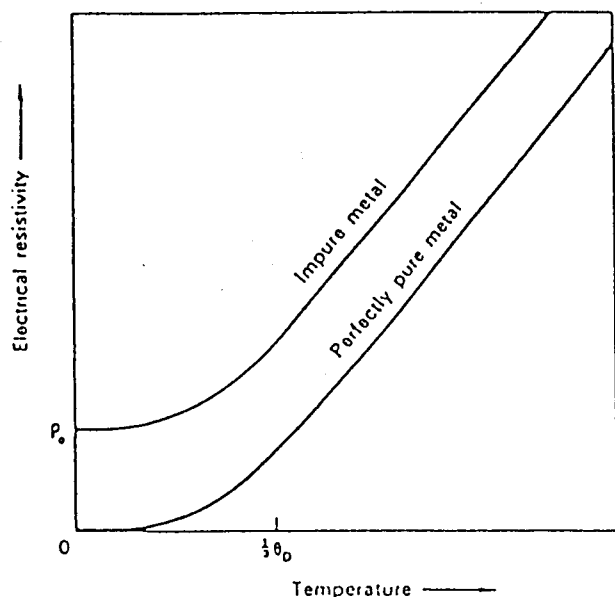


figure 1 Variation de la résistivité avec la température - cas des conducteurs normaux

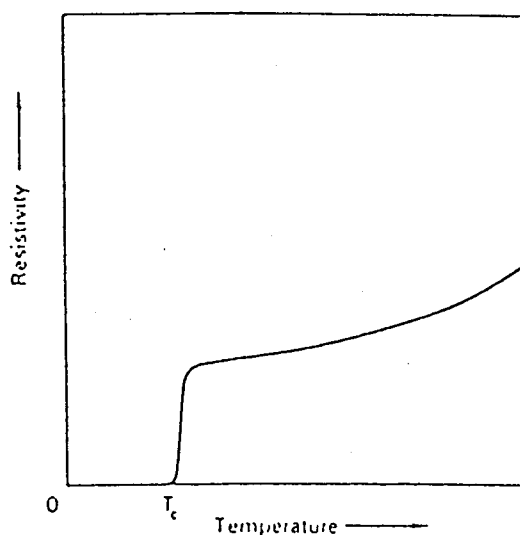


figure 2 Perte de la résistivité d'un supraconducteur pour une basse température

tableau 1 Températures critiques de quelques matériaux supraconducteurs

Matériau	T_c (K)	Réf.	Matériau	T_c (K)	Réf.
Hg (α)	4,2	3	Nb-46,5%Ti	9,1	4
In	3,4	3	Nb ₃ Sn	1,3	4
Pb	7,2	3	Nb ₃ Ge	2,2	16
Ta	4,5	3	V ₃ Si	1,9	3
Nb	9,3	3	PbMo ₆ S ₈	15,3	3
			HgBaCaCuO	133,5	2

La supraconductivité n'apparaît pas seulement dans certains métaux mais aussi dans des alliages métalliques, des composés intermétalliques, des oxydes et des composés organiques. La température critique varie de un à quelques dizaines de Kelvins pour les meilleurs oxydes de type Y-Ba-Cu-O (tableau 1).

I.1.2 Effet Meissner

Une autre propriété spectaculaire d'un supraconducteur est son comportement dans un champ magnétique. En fait, un supraconducteur se conduit comme un diamagnétique parfait, c'est-à-dire qu'il exclut l'induction magnétique par des courants persistants en surface (figure 3). Ces courants produisent un champ magnétique de signe opposé à celui appliqué. En conséquence, à l'intérieur du matériau l'induction magnétique est nulle. Cet effet est connu sous le nom d'effet Meissner.

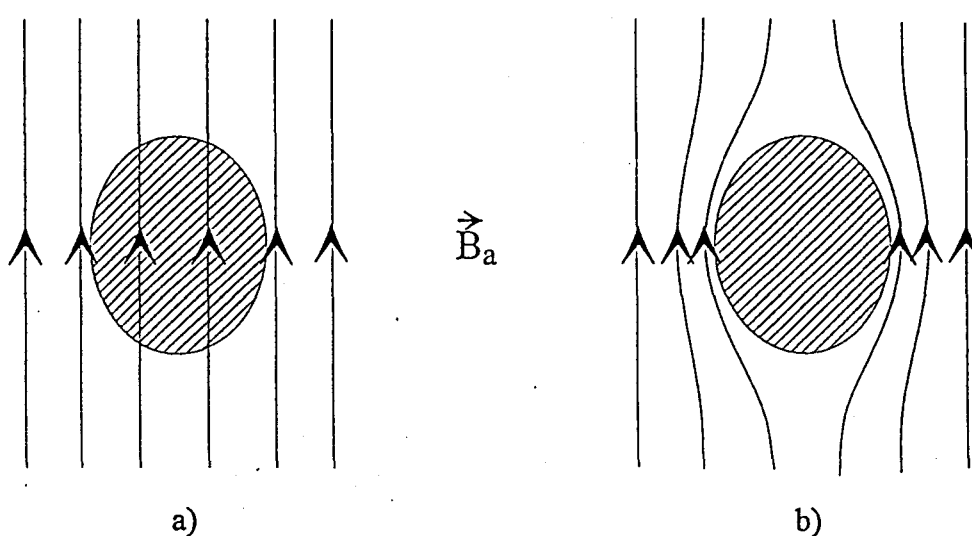


figure 3 Comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique a) dans l'état normal b) dans l'état supraconducteur

tableau 2 Champs critiques (μ_0 est la perméabilité magnétique du vide)

Matériau	$\mu_0 H_c$ (T)	Réf.
Hg (α)	0,041	3
In	0,028	3
Pb	0,080	3
Ta	0,083	3

En augmentant le champ magnétique appliqué, pour une valeur donnée, le champ commence à pénétrer dans l'échantillon, ce qui est incompatible avec le diamagnétisme parfait et le matériau devient normal. Cette limite est appelée champ critique H_c et elle est caractéristique de chaque matériau (tableau 2) comme la température critique T_c .

I.1.3 Deux types de supraconducteurs

I.1.3.1 Deux longueurs caractéristiques

I.1.3.1.a Longueur de pénétration

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'écrantage de l'induction magnétique d'un supraconducteur se fait par les courants persistants en surface. En réalité, les courants sont répartis dans une épaisseur finie en dessous de la surface. Le champ magnétique externe pénètre ainsi jusqu'à cette épaisseur (figure 4), appelée par conséquent longueur de pénétration λ .

La variation locale du champ est présentée sur la figure 4. Le champ local $H(x)$ varie avec la distance x à la surface suivant la formule:

$$H(x) = H_E \cdot \exp(-x/\lambda)$$

où H_E est l'intensité du champ magnétique appliqué.

Pour des températures proches de T_c , la longueur de pénétration varie selon la loi parabolique:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_L}{\sqrt{2}} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}$$

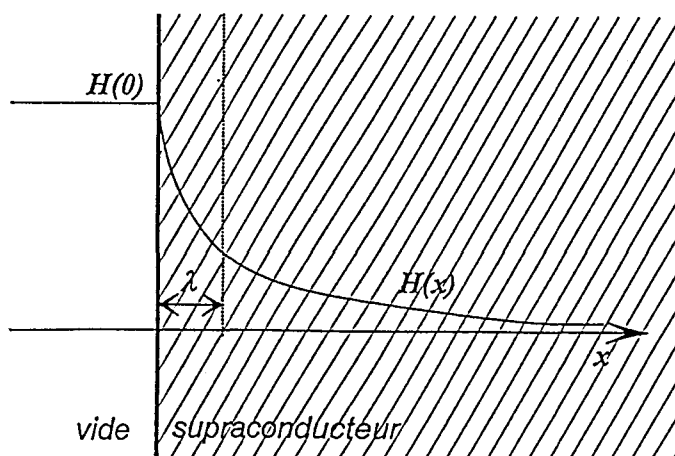


figure 4 Variation du champ magnétique en fonction de la distance x à la surface

où $\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi e^2 n_s}}$ avec n_s - densité de paires de Cooper*, e charge électrique élémentaire et m masse des porteurs à l'état normal.

I.1.3.1.b Longueur de cohérence

La longueur de cohérence ξ est associée aux variations spatiales de la densité des superélectrons (paires de Cooper) qui croît de zéro à l'interface supraconducteur/vide à une valeur homogène $n_s(\infty)$, suivant la relation⁵ :

$$n_s(x) = n_s(\infty) \left[\tanh\left(\frac{x}{\xi\sqrt{2}}\right) \right]^2.$$

L'expression liant ξ à la température est semblable à celle de la longueur de pénétration λ :

$$\xi(T) = \xi_1 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}$$

où $\xi_1 = 0.74 \xi_0$ et $\xi_0 = 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$. v_F - vitesse des électrons normaux au niveau de Fermi

k_B - constante de Boltzmann

et $\hbar = h/2\pi$ avec h constante de Planck

I.1.3.2 Théorie microscopique de la supraconductivité - paires de Cooper

Les deux longueurs caractéristiques sont issues de la théorie microscopique de la supraconductivité proposée par Bardeen, Cooper et Schrieffer⁶ en 1957 (la théorie BSC). Un autre résultat très important est l'interaction des superélectrons.

* La définition des paires de Cooper sera donnée au § I.4.2.

Les électrons de conduction à l'état supraconducteur doivent parcourir le matériau sans aucun obstacle, afin que la résistivité soit nulle. Cooper⁷ a proposé un modèle expliquant cette propriété, basé sur l'interaction attractive entre deux électrons ayant des spins opposés. Cette interaction est faite par des phonons et elle doit excéder la répulsion coulombienne. Les deux électrons ainsi couplés (paires de Cooper), ont une quantité de mouvement $\vec{P}$ constante et doivent interagir continuellement pour la garder inchangée. Cette conservation se traduit par une résistance nulle.

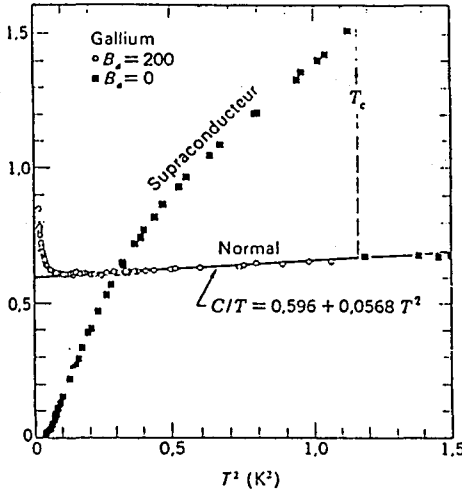


figure 5 Capacité calorifique à l'état normal et à l'état supraconducteur

Une bande interdite $E_g = 4k_B T_c$ ⁸ résulte de cette interaction attractive des paires de Cooper. Elle sépare les électrons supraconducteurs au-dessous de la bande, des électrons normaux au-dessus. Son existence est mise en évidence entre autre par le changement de capacité calorifique dans l'état supraconducteur (figure 5) qui suggère l'excitation des électrons par dessus une barrière d'énergie.

I.1.3.3 Energie de surface

L'état supraconducteur est plus ordonné que l'état normal. Cette affirmation est confirmée par une diminution de l'entropie lors du passage de l'état normal à l'état supraconducteur (figure 7).

Soit $g_s(T, 0)$ la densité d'énergie libre d'une phase supraconductrice pour la température T dans un champ magnétique nul et $g_n(T, 0)$ la densité d'énergie libre pour la phase normale, la variation de la densité d'énergie libre du supraconducteur avec le champ appliqué est présentée sur la figure 6 et est donnée par la relation⁹:

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

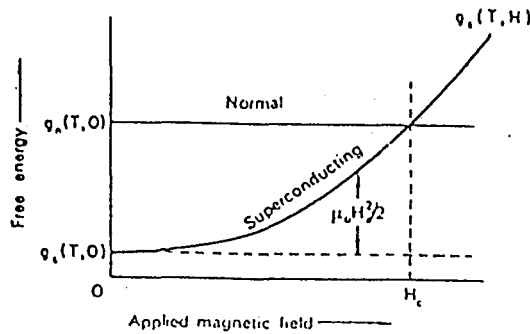


figure 6 Variation de la densité d'énergie libre du supraconducteur avec le champ magnétique appliqué

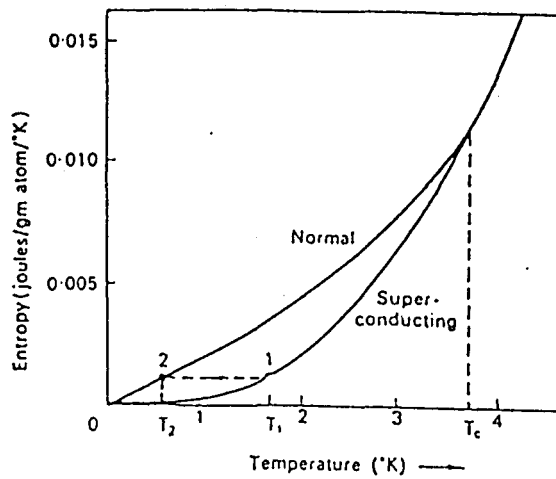


figure 7 Entropie S dans l'état normal et dans l'état supraconducteur

Si l'interface est stable, les régions supraconductrices et normales doivent être en équilibre, c'est-à-dire leurs énergies libres par unité de volume sont égales. Il y a deux contributions à l'énergie libre de la phase supraconductrice relative à la phase normale. La présence des paires de Cooper implique que la densité d'énergie libre est diminuée d'une valeur $g_n - g_s$. De plus, il y a une valeur positive $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$ (figure 8) due à l'aimantation du matériau normal.

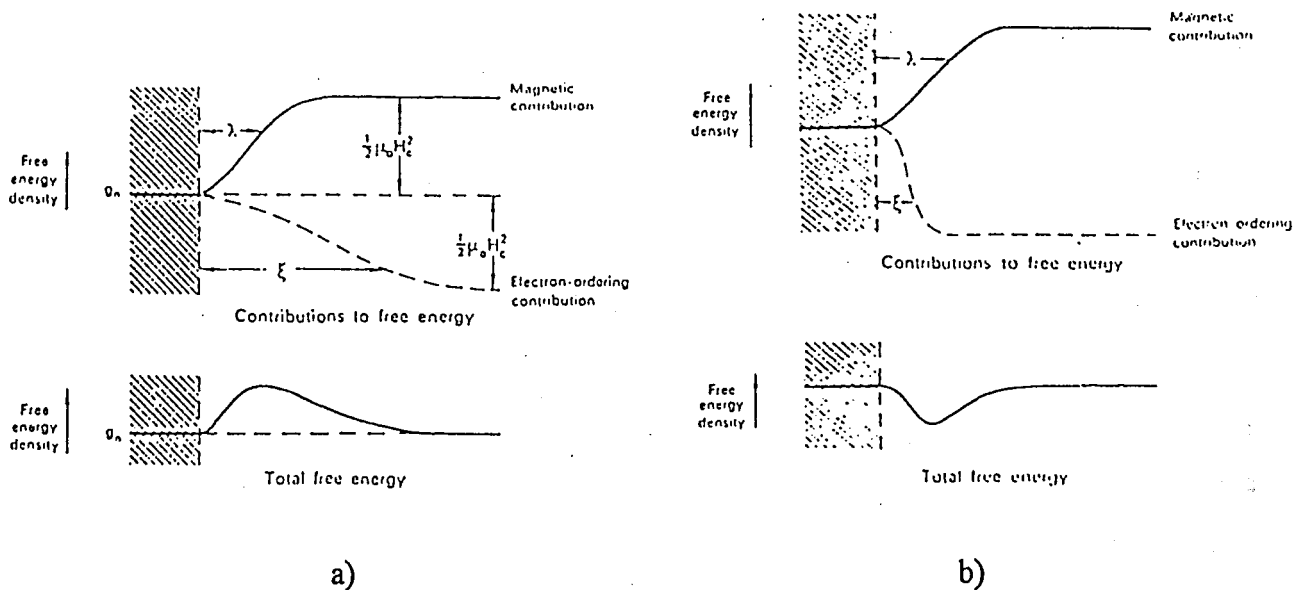


figure 8: Origines de l'énergie de surface a) l'énergie de surface positive - supraconducteurs du type I. b) l'énergie de surface négative - supraconducteurs du type I

Par conséquent, pour l'équilibre à l'interface on obtient $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 = g_n - g_s$. Ainsi les deux contributions s'annulent et la densité d'énergie libre est égale à celle de la phase normale. Mais nous avons vu que le changement de la densité des paires de Cooper et du champ magnétique local ne se fait pas subitement mais sur une distance égale à la longueur de cohérence et à la longueur de pénétration respectivement. La somme des deux contributions est représentée sur la figure 8. Au contact immédiat de l'interface, la somme n'est pas nulle et la perte ou le gain d'énergie est appelé "énergie de surface". Son signe dépend de la valeur du rapport $\kappa = \lambda/\xi$ entre la longueur de pénétration à la longueur de cohérence. Cette constante κ , appelée la constante de Ginzburg - Landau, varie pour chaque matériau et elle détermine le type du supraconducteur.

I.1.3.4 Deux types de supraconducteurs

Dans le cas de la figure 8 b), la longueur de cohérence est plus petite que la longueur de pénétration et en conséquence l'énergie de surface est négative. En formant des régions normales dans le supraconducteur, il y a d'une part une augmentation d'énergie libre due aux régions normales et d'autre part une réduction grâce aux interfaces. Pour une certaine valeur de champ magnétique appliqué, cela peut devenir énergiquement plus favorable de créer ces parties normales dans le supraconducteur. Elles vont être disposées de façon à avoir le plus grand rapport surface/volume, avec l'interface entre la phase supraconductrice et la phase normale parallèle au champ appliqué. Les matériaux qui se comportent de cette façon ($\lambda > \xi$ et leur énergie de surface est négative) sont les supraconducteurs de type II.

Les supraconducteurs avec l'énergie de surface positive ($\lambda < \xi$) et par conséquent sans apparition de parties normales, sont de type I. Dans ce groupe on trouve presque tous les métaux purs et des alliages à très faible concentration.

Du point de vue industriel, les matériaux les plus intéressants sont les supraconducteurs de type II. Il s'agit d'alliages de haute concentration, de métaux impurs, de composés intermétalliques. Dans la suite, nous allons nous intéresser uniquement aux supraconducteurs de type II.

I.1.4 Supraconducteurs de type II

I.1.4.1 Réseau de vortex

Nous avons vu que la différence entre les deux types de supraconducteurs est la réponse au champ magnétique appliqué. Pour le type I en augmentant le champ, l'aimantation du matériau croît (figure 9a) jusqu'à la valeur du champ magnétique critique H_c pour laquelle l'aimantation chute à zéro et le matériau devient normal (le diamagnétisme parfait est détruit).

Le comportement du type II est présenté sur la figure 9 b). Jusqu'à ce que le champ H_{c1} soit atteint le matériau réagit de la même façon que le type I. Une fois H_{c1} dépassé, pour diminuer son énergie libre, les zones normales apparaissent dans le supraconducteur sous forme de cylindres dont l'axe est parallèle au champ appliqué H (figure 10). Ces zones sont disposées dans le matériau en réseau hexagonal ou triangulaire. Cet état est appelé état mixte et seulement les supraconducteurs de type II transitent de cette manière.

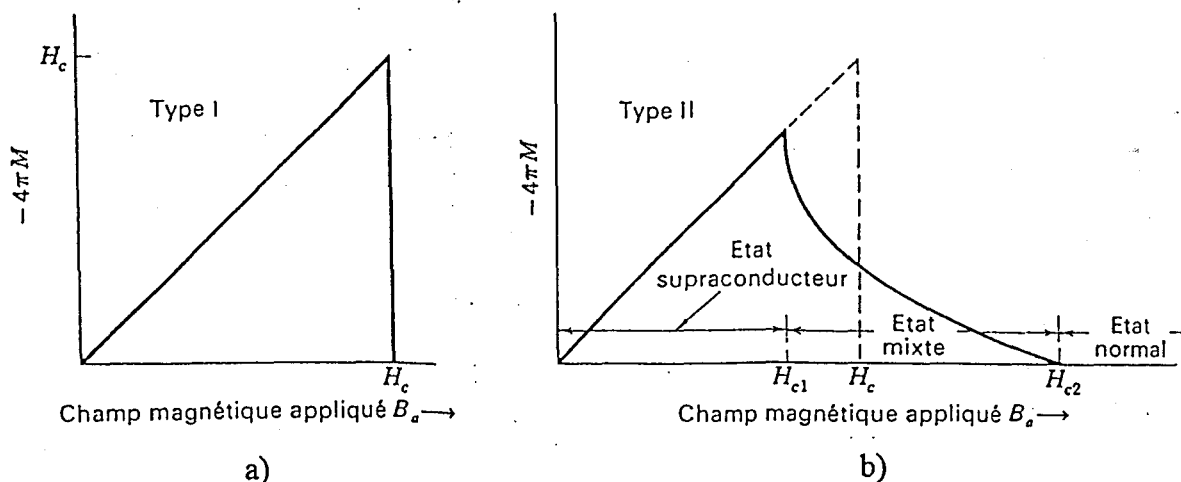


figure 9 Aimantation du supraconducteur en fonction du champ magnétique appliqué a) type I
b) type II

Les parties normales sont des vortex, encerclés par des courants persistants qui génèrent un flux magnétique Φ_0 dans le cylindre. La valeur du flux est quantifiée et atteint

$\Phi_0 = \frac{h}{2e}$. L'espacement des vortex a_f dans le réseau vaut $a_f = \left(\frac{2\Phi_0}{B\sqrt{3}} \right)^{1/2}$ où B est l'induction du champ magnétique appliqué¹⁰.

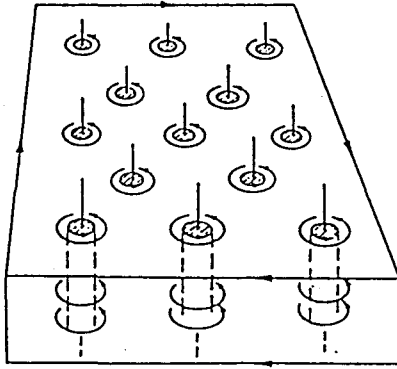


figure 10 Distribution des zones normales (vortex) dans un supraconducteur de type II

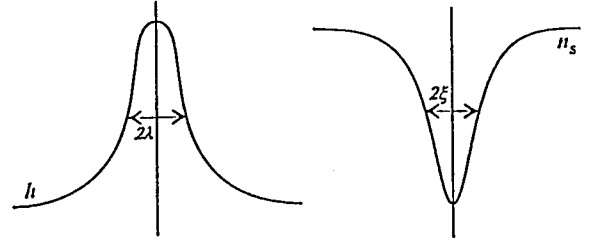


figure 11 Variation spatiale de la densité de paires de Cooper n_s et du champ magnétique local au voisinage d'un vortex

Les variations spatiales de densité de paires de Cooper n_s et du champ magnétique local sont présentées sur la figure 11. Au cœur du vortex, la densité de paires de Cooper est nulle et le champ magnétique vaut Φ_0 - cette zone est normale. Le changement de la densité de paires de Cooper se fait sur la longueur de cohérence ξ et donc la dimension d'un vortex en section transverse est 2ξ (figure 11).

1.1.5 Deux champs critiques H_{c1} et H_{c2}

En dépassant la valeur de champ critique H_{c1} , le supraconducteur se trouve dans l'état mixte. En augmentant le champ magnétique au dessus de cette valeur, de plus en plus de zones normales sont créées et pour une valeur H_{c2} l'échantillon transite à l'état normal. Cette quantité de champ est appelée le champ critique 2 et elle est plus élevée que H_c pour le type I. Énergétiquement, pour le type I il est plus favorable de devenir directement normal

contrairement au type II où on gagne de l'énergie en formant des parties normales. Le tableau 3 indique quelques valeurs de H_{c2} .

tableau 3 Valeurs des champs critiques H_{c2}

Matériaux	$\mu_0 H_{c2}$ (T) (T = 4,2K)	Réf.
Nb-46,5%Ti	12.2	4
Nb-44%Ti-16%Ta	12.4	4
Nb ₃ Sn	25	4
Nb ₃ Ge	38	16
V ₃ Ga	35	3
PbMo ₆ S ₈	60	3

Il a été montré⁹ que H_{c2} est proportionnel à κ , constante de Ginzburg-Landau, ce qui signifie que le champ H_{c2} n'est pas limité. Mais des mesures expérimentales ont démontré que le champ H_{c2} est plus bas que celui prévu par la théorie. Cette limitation, appelée paramagnétique, est due aux alignements des spins des électrons de conduction avec le champ magnétique appliqué. Cet alignement n'est pas compatible avec la supraconductivité qui exige que les spins des électrons de paires de Cooper soient antiparallèles. L'effet du paramagnétisme est négligeable pour les champs faibles, mais dans le cas des utilisations en hauts champs il faut le considérer.

Les champs critiques H_{c2} (mais aussi H_{c1} et H_c pour le type I) varient avec la température suivant la loi:

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2]$$

où $H_c(0)$ est le champ critique pour le zéro absolu et T_c est la température de transition. Le diagramme de phases pour les deux types de supraconducteurs est représenté sur la figure 12. Pour les supraconducteurs de type II le symbole H_c décrit un champ magnétique thermodynamique utilisé pour calculer l'énergie libre du supraconducteur (voir chapitre III).

Les valeurs de H_{c2} et T_c sont les paramètres qui caractérisent le domaine d'application des supraconducteurs. Le troisième paramètre très important pour des applications industrielles est la densité de courant critique J_c .

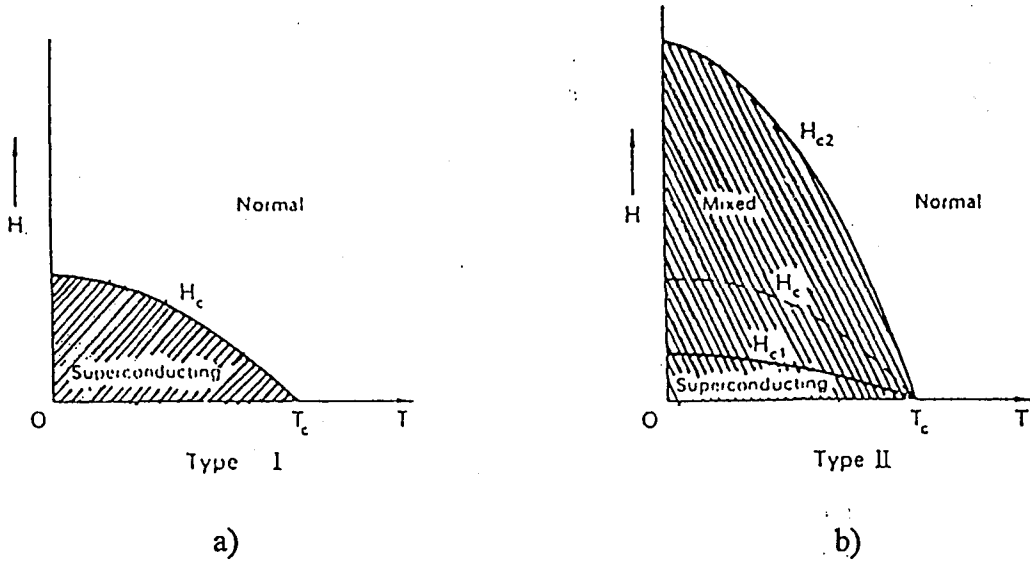


figure 12 Le diagramme de phase suivant la variation du champ magnétique critique avec la température a) type I, b) type II

I.1.6 Courant critique

De même que pour le champ magnétique et pour la température, il existe un courant critique pour lequel la supraconductivité disparaît et le matériau devient normal.

Dans l'état purement supraconductif, les courants de transport passent sur l'interface dans une épaisseur λ . Ces courants sont identiques à des courants d'écrantage qui empêchent le champ externe de pénétrer dans l'échantillon. La densité de courant total[†] est donc:

$$J = J_e + J_T \leq J_c$$

où J_e est la densité de courant d'écrantage, J_T de transport et J_c la densité de courant critique. Cette équation doit être vérifiée afin de rester dans l'état supraconducteur.

Dans le cas de l'état mixte, la situation est plus compliquée. Le courant de transport ne passe pas seulement sur la surface mais dans tout l'échantillon. Il interagit avec le champ

[†] Plutôt que le courant I , nous allons utiliser la densité de courant $J = I/S$ [A/mm²] avec S section droite du matériau supraconducteur, ce qui est plus convenable pour des applications pratiques

magnétique des vortex et sous l'influence de la force de Lorentz $\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B}$ les vortex se déplacent. Ce mouvement introduit une dissipation d'énergie et ainsi une résistivité. A ce moment-là, l'échantillon n'est plus dans l'état supraconducteur. Pour que le courant passe sans résistance, il faut alors empêcher les vortex de bouger. Il faut les épingler.

Dans le cas des vortex ancrés, nous pouvons déduire le courant critique à partir de l'équilibre entre la force d'épinglage F_p et la force de Lorentz F_L :

$$F_p = B.J_c = F_L \quad (\text{champ } \perp \text{ à } J_c)$$

$$\text{soit } J_c = F_p / B$$

Cette expression est aussi utile pour l'estimation de la force d'épinglage totale.

Dans la pratique, la valeur de J_c correspond conventionnellement à la densité de courant limite à partir de laquelle la résistivité effective ρ du matériau dépasse une valeur seuil ($\rho = 10^{-14} \Omega\text{cm}$ est un exemple de critère couramment utilisé). Elle est mesurée à partir de la courbe $V = f(I)$, présentée sur la figure 13.

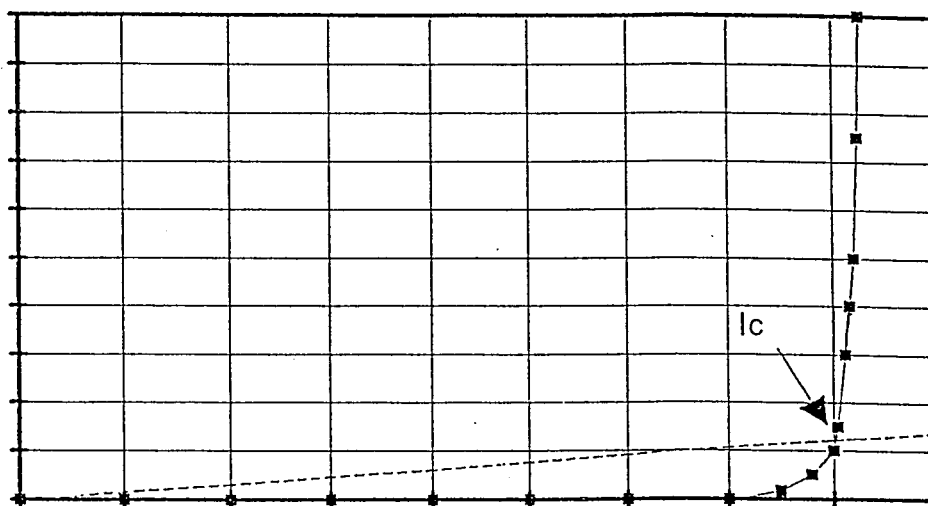


figure 13 Courbe $V = f(I)$ utilisée pour des mesures de J_c

I.1.7 Épinglage des vortex

D'un point de vue pratique, le mouvement des vortex est réduit en introduisant des défauts cristallins dans le matériau. Ces défauts peuvent être des dislocations, des amas de lacunes, des joints de grains, des précipités ou des secondes phases. On les appelle centres d'épinglage.

Dans le cas des supraconducteurs à base de NbTi, les centres d'épinglage sont la phase α (solution solide de titane pur qui n'est pas supraconductrice - voir chapitre III.). L'énergie libre d'un vortex peut être diminuée s'il s'installe dans un précipité plutôt que de rester dans une région supraconductrice. Les précipités normaux agissent comme des centres d'épinglage attractifs.

La force maximale exercée par un défaut est appelée force d'épinglage élémentaire et elle change avec le type de défaut. La densité de force d'épinglage globale résulte du type et de la morphologie des centres, de leur concentration, de la température et du champ appliqué.

I.1.7.1 Théorie de l'additivité des forces d'épinglage élémentaires

La théorie de l'additivité essaye d'exprimer la densité de force d'épinglage macroscopique F_p en fonction de la force élémentaire f_p et de la concentration par unité de volume de centres d'ancrage N_p . Elle a été proposée pour la première fois par Labusch¹¹ (1969). Il obtient $F_p \sim N_p f_p^2$ pour des ancrages faibles. Les mêmes résultats ont été obtenus par Yamafuji et Irie¹² et Schmid et Hanger¹³ par la théorie dynamique.

Le cas des centres d'épinglage forts a été étudié par Matsushita¹⁴. Pour les densités de centres importants ($N_p > \alpha_f^{-3}$) il trouve $F_p \sim N_p^{1/2} f_p$ et pour N_p faible $F_p \sim N_p f_p$.

Larkin et Ovchinnikov¹⁵ ont proposé une théorie d'ancrage collectif en mettant en compétition les forces d'ancrage et la rigidité du réseau de vortex. La déformabilité du réseau de vortex due à un manque d'efficacité des sites d'ancrage conduit à une dépendance $F_p \sim \zeta N_p f_p$, où ζ est une constante inférieure à l'unité représentant le coefficient d'efficacité. Cette théorie est valable pour des centres d'épinglage faibles.

I.1.7.2 Loi d'échelle (scaling law)

La force d'épingle totale dépend aussi de la température et du champ magnétique appliqués. Empiriquement, cette corrélation s'écrit:

$$F_p \sim H_{c2}^m(T) f(b),$$

où $f(b)$ est une fonction du champ réduit $b = B/\mu_0 H_{c2}$. Cette fonction a, dans la plupart des cas, la forme:

$$f(b) = b^p (1-b)^q.$$

Les exposants p, q et m sont caractéristiques pour chaque centre d'épingle (tableau 4).

Si l'on compare les résultats théoriques et expérimentaux, la loi d'échelle est très utile pour une meilleure compréhension des mécanismes d'épingle. Les centres d'épingle opérant dans un cas donné peuvent être identifiés (voir tableau 4) et ainsi la microstructure adéquate obtenue. La loi d'échelle permet aussi de vérifier la théorie d'additivité et d'estimer la densité de courant critique pour des champs et des températures variés.

tableau 4 Les valeurs des paramètres p, q et m pour les différents types d'ancrage

Matériau	m	p	q	Centre d'ancrage
NbTi		1	1	précipité normal
Nb ₃ Sn	2 - 5/2	1/2	2	joint de grains
Pb-Bi	2	1/2	1	précipité normal Bi

I.2 Composite supraconducteur

Dans la partie précédente nous avons vu l'intérêt des supraconducteurs de type II. Les métaux étant du type II, sont d'autant plus intéressants que leur mise en forme est facile. Dans la suite de ce chapitre, nous allons aborder la problématique du design et de la fabrication des supraconducteurs métalliques en général et ensuite plus particulièrement des supraconducteurs à bases NbTi.

I.2.1 Conception d'un brin supraconducteur

Les supraconducteurs "basse température" sont utilisés principalement pour des bobines électromagnétiques. Ces aimants produisent de forts champs magnétiques impossibles à obtenir au moyen d'électroaimants usuels. Ils sont destinés à de nombreuses applications telles que la fusion thermonucléaire contrôlée, le stockage de l'énergie, l'imagerie médicale en résonance magnétique, les accélérateurs de particules et la lévitation magnétique des trains.

Les plus grands problèmes des supraconducteurs dans le passé étaient leurs instabilités et leurs densités de courant critique très basses pour créer de hauts champs magnétiques. La conception actuelle du brin supraconducteur composite a permis de remédier à ces inconvénients ^{10,16,17}.

- La microstructure doit être capable d'ancrer les vortex, afin de permettre le passage de courants d'intensité importante, ce qui implique l'existence de nombreux défauts cristallins (voir § I.4.4.).
- Le matériau supraconducteur doit être sous forme de filaments de faibles diamètres ($< 68 \mu\text{m}$ à 4,2K 1T pour le NbTi)¹⁰ afin de limiter les sauts de flux¹⁸, qui se traduisent par l'invasion catastrophique du matériau supraconducteur par les fluxoïdes magnétiques¹⁹.
- La matrice doit bien conduire la chaleur pour éviter le réchauffement susceptible de provoquer une transition à l'état normal. Ces réchauffements se développent en cascade: une instabilité thermique locale va diminuer la force d'ancrage, les vortex commencent à bouger, l'énergie est dissipée sous forme de chaleur et la température croît de nouveau.... En utilisant un bon conducteur thermique autour des filaments, la chaleur va être vite dissipée

et la transition ne se produira pas. Ce type de matrice assure à la fois une bonne cryostabilité et un transfert thermique entre le fluide cryogénique et les fils.

- Un torsadage de filaments est utilisé pour réduire les pertes par courant induit.

Pour certaines installations (aimants d'accélérateur, générateurs, lignes de transport...) il faut utiliser les fils supraconducteurs en courant alternatif. Une matrice à haute résistance électrique est utilisée dans ce mode de fonctionnement car elle limite les pertes hystérétiques.

Un facteur important qui caractérise la qualité du brin, est mesuré à partir de la courbe $V = f(I)$ (figure 13), utilisée pour les mesures de J_c . La résistance longitudinale d'un brin est proportionnelle à I^n au voisinage de I_c . L'exposant n est appelé indice de transition résistive et plus sa valeur est importante meilleure est la qualité de brin.

I.2.1.1 Design des brins à base de NbTi

En dépit de propriétés supraconductrices non-transcendantes, les alliages de NbTi sont les plus utilisés du point de vue industriel du fait de leur grande aptitude à la mise forme.

L'aspect d'un produit final est présenté sur la figure 14.

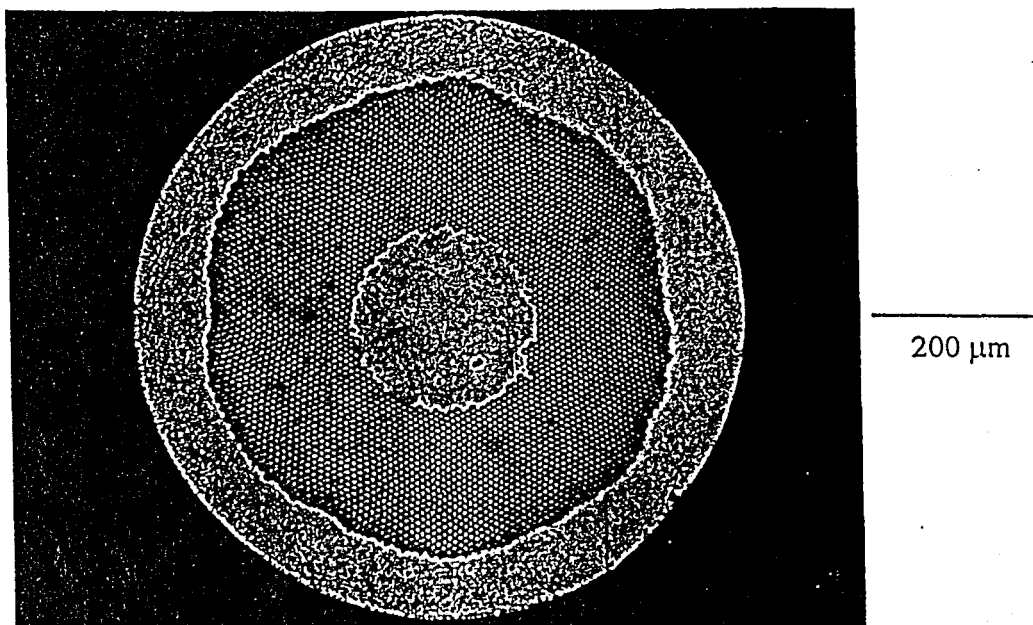


figure 14 Brin supraconducteur NbTi produit par ALSTHOM Intermagnetics

Le nombre de filaments varie entre l'unité et le million selon l'application future du fil. Les diamètres de filaments sont compris entre quelques centaines d'Angströms et quelques dizaines de micromètres, ce qui minimalise les pertes par sauts de flux.

La composition exacte du filament change avec les valeurs du champ et de la température dans lesquelles le supraconducteur est destiné à travailler. L'alliage de base est NbTi et en variant les taux d'un élément par rapport à l'autre ou en ajoutant un autre élément (Ta, Zr, Hf.), H_{c2} , T_c ou J_c peuvent être changés (voir chapitre III.).

Les filaments sont noyés dans une matrice de cuivre très pur qui est bien adaptée aux exigences de la cryostabilité et du transfert thermique. Pour les usages en courant alternatif, on utilise une matrice résistive de Cu-Ni avec un taux de nickel compris entre 5% et 30%, de Cu-Mn²⁰ ou de Cu-Si^{21&22}. Le rapport des aires en section travers matrice/filament varie selon l'affectation du supraconducteur.

Les filaments peuvent être entourés d'une feuille de Nb qui forme une barrière de diffusion pour empêcher la formation des particules intermétalliques (voir chapitre IV.). Ces intermétalliques ont un rôle néfaste au cours de la fabrication car ils sont très durs et pendant la mise en forme ils provoquent souvent un endommagement mécanique des filaments. Le choix du niobium comme constituant de la barrière est particulièrement bien adapté aux composites à matrice de cuivre pur.

I.2.2 Procédé de fabrication

Les composites à base de NbTi sont aisément mis en forme par coétirage à haute température (~ 650°C) et coétirage ("cotréfilage") à température ambiante. Durant ces opérations, le diamètre des billettes passe de quelques dizaines de centimètres à quelques micromètres.

La figure 15 représente le schéma de fabrication d'un brin multifilamentaire. La fabrication procède par plusieurs étapes de mise en forme.

La billette d'étage 0 est constituée d'un lopin de NbTi de diamètre compris entre 8 et 25 cm qui est glissé dans un tube de matrice de Cu ou d'un alliage à base de Cu. La billette est d'abord comprimée hydrostatiquement à chaud afin d'assurer une bonne adhésion entre les

filaments et la matrice. Par la suite, elle est filée à une température voisine de 600°C, puis étirée de manière à réduire le diamètre à quelques centimètres. Le produit est ainsi sous forme de tige monofilamentaire, hexagonale ou carrée.

A la fin de cette étape les billettes sont découpées et réempilées dans un autre tube de matrice, constituant ainsi la billette d'étage 1. Un chemin de mise en forme identique à l'étage 0 est alors suivi. Le nombre d'étapes est adapté au nombre de filaments voulus.

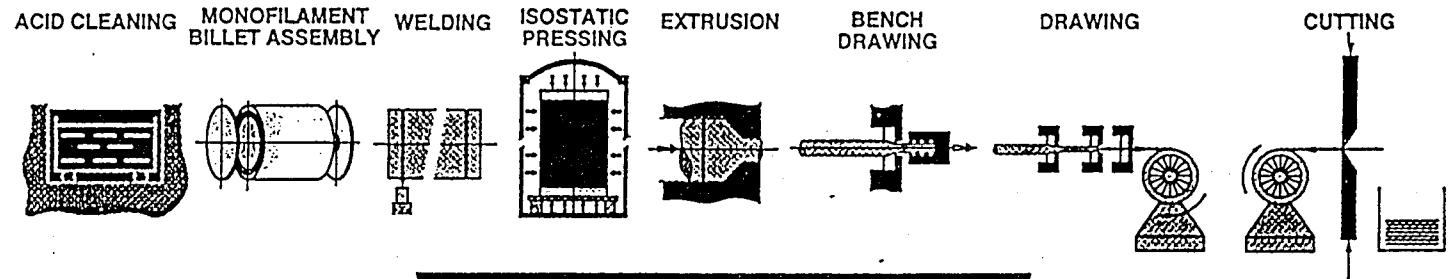
Le procédé est complété par des traitements thermiques destinés à former des sites d'ancrage de vortex.

ALSIHOM INTERMAGNETICS



SINGLE STACKING SUPERCONDUCTING WIRE PROCESS MANUFACTURING

MONOFILAMENT BILLET PROCESS



MULTIFILAMENT BILLET PROCESS

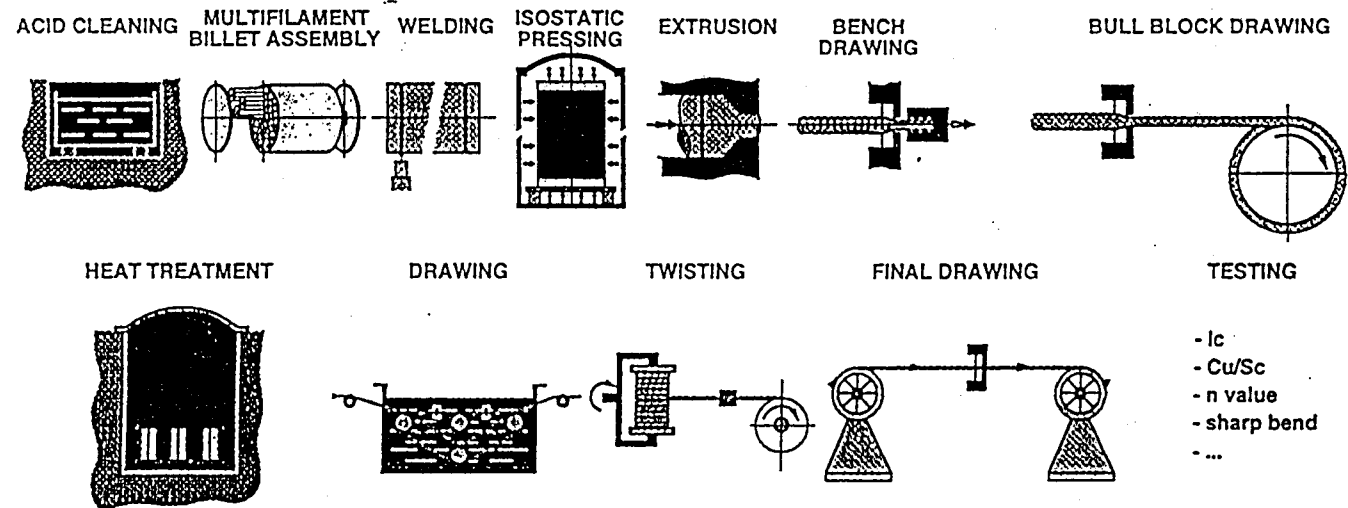


figure 15 Schéma de fabrication d'un brin multifilamentaire

Références bibliographiques

- ¹ Onnes H.K., Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14, 113, 818, (1911)
- ² Irie F., Composite Supraconductors, Introduction, ed. K. Osamura, Marcel Dekker Inc., New York, (1994)
- ³ Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. et Quéré Y., *Eléments de métallurgie physique 6, Les matériaux supraconducteurs*, 2103, (1991)
- ⁴ Larbalestier D.C. and Maley M.P., MRS Bulletin XVIII., (8), 51, (1993)
- ⁵ de Genne P.G., Superconductivity of Metals and Alloys; W.A.Benjamin Ed. (1966)
- ⁶ Bardeen J., Cooper L.N. and Schrieffer J.R., Phys. Rev., 106, 162 (1957)
- ⁷ Cooper L.N., Phys. Rev., 104, 1189 (1956)
- ⁸ Kittel C., Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc., 357, (1976)
- ⁹ Rose-Innes A.C. and Rhoderick E.H., Introduction to supraconductivity, Pergamon Press (1978)
- ¹⁰ Osamura K., Composite Superconductors, Marcel Dekker, Inc., New York (1994)
- ¹¹ Labusch R., Cryst. Lattice Defects, 1, 1, (1969)
- ¹² Yamafuji K. and Irie F., Phys. Lett., 25A, 387, (1967)
- ¹³ Schmid A. and Hauger W. J., Low Temp. Phys., 11, 667, (1973)
- ¹⁴ Matsushita T. and Yamafuji K., J. Phys. Soc. Jpn., 46, 1101, (1981)
- ¹⁵ Larkin A.I. and Ovchinnikov Yu.N., J. Low Temp. Phys., 34, 409, (1979)
- ¹⁶ Laumond Y., Revue Alstom N°3, 31, (1985)
- ¹⁷ Bruzek C.E., Thèse, USTL (1993)
- ¹⁸ Wipf S.L. and Lubell M.S., Phys. Lett., 16, 103, (1965)
- ¹⁹ Ogasawara T., Factors of Design of Composite Superconductors, in Composite Superconductors, Marcel Dekker, Inc., New York, 173-237, (1994)
- ²⁰ Kreilick T.S., Gregory E., Wong J., Scanlan R.M., Ghosh A.K., Sampson W.B. and Collings E.W., Adv. Cryog. Eng., 34, 895, (1988)
- ²¹ Tachikawa K., Koyama S., Akita S., Torii S., Kasahara H., Tanaka Y. and Matsumoto K., IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 3, 1, 1374, (1992)
- ²² Akita S., Torii S., Kasahara K., Matsumoto K., Tanaka Y., Ajioka T. and Tachikawa K., Cryogenics, 33, 199, (1993)

Chapitre II

II. Techniques expérimentales

II.1 Microscopie électronique en transmission

La microstructure des échantillons est caractérisée par microscopie électronique en transmission (MET) en utilisant les méthodes d'imagerie en champ clair et sombre, la diffraction en faisceau parallèle et convergent et la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X.

Les observations sont effectuées au moyen d'un microscope Jeol 200CX fonctionnant sous une tension d'accélération de 200kV ou d'un microscope Philips CM30 opérant sous une tension de 300kV.

II.1.1 Méthodes de préparation des lames minces

Trois types d'échantillons ont été préparés:

II.1.1.1 Lames minces en sens travers

Ces échantillons sont utilisés surtout pour l'observation de la microstructure des filaments de NbTi.

L'échantillon est découpé à la scie diamantée dans un brin (figure 1) de diamètre supérieur à 3 mm (diamètre des échantillons pour le MET). La tranche a une épaisseur d'environ 1mm. Elle est polie mécaniquement en utilisant des papiers de granulométrie 1200 à 3600 afin d'éviter l'écrouissage de la lame. L'épaisseur après polissage est d'environ 60 μm . Des rondelles de 3mm de diamètre sont estampées. L'étape finale consiste en un amincissement ionique à deux canons, utilisant des ions d'argon.

Les conditions d'amincissement ionique pour les alliages NbTi:

tension: 5,5 kV

courant: $2 \times 0,5$ mA

angle: 13° à la fin 11°

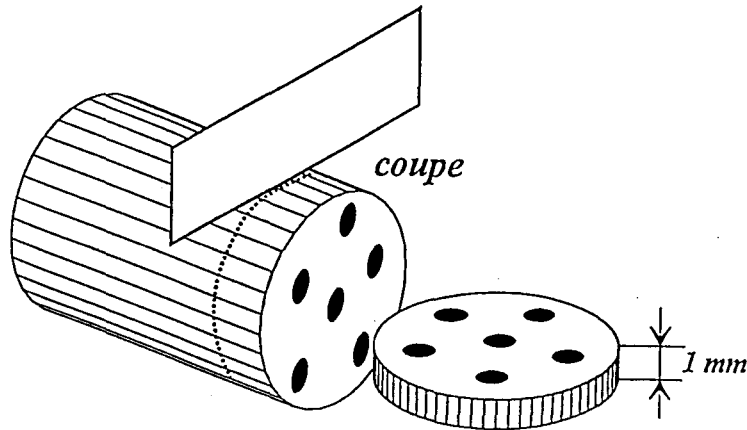


figure 1 Aspect du prélèvement d'une lame en sens travers

Dans le cas des échantillons prélevés vers la fin du procédé de fabrication et ayant un diamètre inférieur à 3mm, une tranche est coupée, polie mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ $30\mu\text{m}$ et ensuite collée avec de l'Araldite entre des rondelles de Cu ou de Ni. Les rondelles ont le diamètre de 3mm et elles sont trouées au centre. La taille du trou varie entre 60 et $1000\mu\text{m}$. Elles servent de support mais aussi de masque recouvrant les parties de matrice qui risquent d'être enlevées prématurément par l'amincissement ionique. La préparation de la lame est finie par amincissement ionique dans des conditions identiques à celles décrites précédemment. Le seul paramètre à changer est l'angle d'incidence qui doit être augmenté à 14° à cause des rondelles qui font écran aux ions.

II.1.1.2 Lames minces en sens long

Comme les lames en sens travers, ces échantillons sont utilisés pour l'étude de la microstructure des filaments. Les filaments étant fortement texturés les deux directions d'observation sont indispensables pour obtenir des informations complémentaires.

Une tranche d'épaisseur proche du millimètre est coupée selon la longueur du brin (figure 2). Elle est polie mécaniquement avec finition au diamant $1\mu\text{m}$ jusqu'à une épaisseur de $100\mu\text{m}$. Ensuite des disques de 3mm sont estampés.

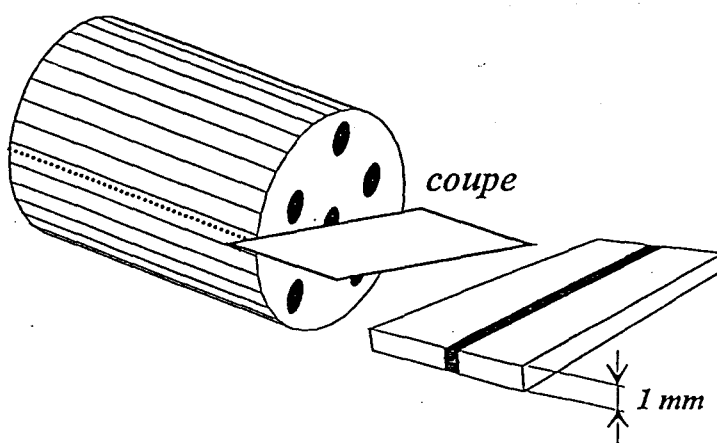


figure 2 Coupe d'une lame en sens long

L'amincissement final est effectué électrolytiquement par la méthode des jets. Les conditions pour le polissage électrolytique du NbTi sont:

électrolyte: 95% CH_3OH , 5% H_2SO_4

température: -70°C

tension: 16V

II.1.1.3 Lames minces au niveau des interfaces

L'observation des interfaces entre les filaments et la matrice par MET est nécessaire afin de caractériser les divers composés intermétalliques formés pendant la fabrication. Cependant la préparation des lames est très délicate. Il faut amincir plusieurs types de matériaux (matrice, filaments, composés intermétalliques) ayant des conditions d'amincissement très différentes.

La technique consiste en un prépolissage mécanique de l'interface, effectué à l'aide d'un Dimpler. Il s'agit d'un système présenté sur la figure 3. L'échantillon est poli jusqu'à une épaisseur de 100 μ m, puis estampé afin d'obtenir un disque de 3mm en diamètre. Le disque est collé sur une platine avec de la cire. La platine tourne horizontalement et la roue, lubrifiée par une solution abrasive, perpendiculairement à la platine (figure 3).

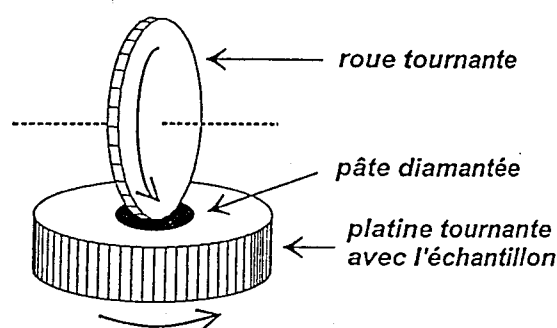


figure 3 Système de prépolissage par Dimpler

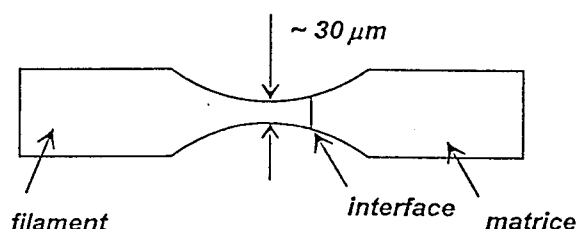


figure 4 Aspect de l'échantillon après prépolissage

L'échantillon peut être positionné très précisément et ainsi la roue creuse une cupule dans un endroit précis. La lame est placée sur la platine afin d'avoir l'interface légèrement décalée par rapport à l'endroit au fond de la cupule. Ce positionnement localise la partie la plus mince (30 μ m) dans une zone où l'amincissement ionique est plus difficile (filament). L'aspect de l'échantillon après le prépolissage est illustré sur la figure 4.

L'amincissement final est effectué par amincissement ionique dans les mêmes conditions que pour les lames minces en sens travers.

II.1.2 Microanalyse par dispersion d'énergie (EDX)

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un système Tracor de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X qui utilise un détecteur au germanium sans fenêtre.

L'analyse semi-quantitative de la composition chimique est effectuée au moyen de relations du type¹:

$$\frac{c_A}{c_B} = K_{A/B} \frac{I_A}{I_B}$$

où c_A , c_B sont les concentrations atomiques respectives des éléments A et B,

I_A , I_B sont les intensités nettes correspondant respectivement à une radiation X de l'élément A et à un rayonnement de l'élément B,

$K_{A/B}$ est la constante de Cliff et Lorimer.

tableau 1 Valeurs de constantes de Cliff et Lorimer mesurées

JEOL 200CX		PHILIPS CM30	
$K_{Cu/Ni}$	1,10±0,05	$K_{Cu/Ni}$	1,23±0,05
$K_{Nb/Ti}$	0,83±0,05	$K_{Nb/Ti}$	0,73±0,05
$K_{Ni/Ti}$	0,91±0,05	$K_{Ni/Ti}$	0,94±0,05

Les raies retenues sont les pics L_α du Nb et K_α du Cu, du Ni et du Ti. Les alliages sélectionnés pour la mesure des constante d'étalonnage de Cliff et Lorimer sont Ni-45%Ti, Cu-30%Ni et Nb-34,6%Ti. L'étalonnage a été fait par la méthode de correction sans paramètre de Van Cappelen². Elle est basée sur l'extrapolation à l'épaisseur zéro des mesures

inexactes, faites pour différentes épaisseurs d'échantillon. Les valeurs de constantes de Cliff et Lorimer mesurées pour les deux microscopes sont regroupées dans le tableau 1.

II.2 Microscopie électronique à balayage

L'observation sur des coupes des interfaces (filament/matrice) et des surfaces des filaments extraits a été réalisée au moyen d'un microscope électronique à balayage Philips 525 fonctionnant sous une tension accélératrice de 20kV.

La préparation des échantillons consiste en un enrobage des brins dans une résine conductrice et en un polissage mécanique avec finition au diamant 1 μ m. Dans le cas des observations des états de surface des filaments, ceux-ci ont été extraits par une dissolution de la matrice dans l'acide nitrique pur et observés immédiatement au microscope.

Les profils de diffusion aux interfaces ont été effectués à l'aide d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X, Edax, installé sur le microscope. Les spectres ont été enregistrés sous une tension de 10kV, ce qui réduit la poire d'émission des rayons X à une taille inférieure à 0,5 μ m. Ainsi la dimension de la zone analysée ne dépasse pas cette valeur.

II.3 Microscopie optique

La microstructure des échantillons est observée au microscope optique Olympus BR après polissage mécanique avec finition au diamant 1 μ m et attaque chimique.

Les réactifs utilisés varient avec la nature chimique de la zone observée:

Matrice et composés intermétalliques

réactif	HNO ₃ dilué-50%
durée	1 à 2s

Filament de NbTi

réactif	15%HF, 15%HNO ₃ et 70%H ₂ O déminéralisée
durée	1-2min

II.4 Diffractométrie X

La fraction volumique^{3,4} de la phase α dans le NbTi est évalué par diffractométrie des rayons X. Les spectres sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens Kristalloflex 810 équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda_1 = 1,78901\text{\AA}$ et $\lambda_2 = 1,79289\text{\AA}$) au moyen d'échantillons polis mécaniquement.

Les échantillons sont, soit des sections droites de brins de forts diamètres, soit, dans le cas des brins de diamètres inférieurs à 5mm, des tapis de fils constitués par juxtaposition de leurs sections droites sur une plage de dimension voisine à 1 cm².

La méthode de dosage est développée dans l'annexe I.

II.5 Essais de microdureté

Les mesures de dureté Vickers ont été effectuées au moyen d'un microduromètre Leitz sous une charge de 50g. Les empreintes ont été systématiquement réalisées au milieu des filaments centraux afin d'éviter les mesures incorrectes dues à l'hétérogénéité de déformation du brin⁵.

II.6 Traitements thermiques

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

Références bibliographiques

- ¹ **Williams D.B.**, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, par Philips, (1984)
- ² **Van Cappelen E.**, Communication personnelle
- ³ **Cullity B.D.**, Elements of X-Ray Diffraction, Adison-Wesley Publishing Company inc., (1967)
- ⁴ **Guiraldenq P.**, Les possibilités actuelles de l'analyse aux rayons X de l'austénite résiduelle, communication présentée à la Vi^{ème} journée des aciers spéciaux à Toulouse le 8 juin 1967
- ⁵ **Dieter G.E.**, Mechanical Metallurgy, International Student Edition, second edition, (1976)

Chapitre III

III. Supraconducteurs multifilamentaires à base de Nb-Ti ou Nb-Ti-Ta

III.1 Rappels bibliographiques

III.1.1 Généralités

Au début des années 80, les premiers fils supraconducteurs à base de Nb-Ti sont commercialisés et utilisés dans les bobines électromagnétiques. Les premières études générales sur la métallurgie et la fabrication des brins supraconducteurs composites à filaments de Nb-Ti sont publiées par Hillmann¹ et Larbalestier² en 1981. Une étude englobant un nombre important de résultats concernant les propriétés mécaniques, électromagnétiques et supraconductrices des alliages à base de Nb-Ti est faite par Collings^{3,4} en 1985. Ces résultats généraux sont complétés par ceux de Osamura⁵ en 1993.

III.1.2 Supraconducteurs à filaments de Nb-Ti

III.1.2.1 Choix de la composition chimique

Le choix de la composition doit être un compromis entre les exigences d'avoir un supraconducteur avec un champ critique important, une température critique élevée et une quantité de phase α suffisante pour obtenir de hauts courants critiques. La variation de ces propriétés en fonction de la composition est discutée dans ce paragraphe.

Les matériaux qui satisfont à ce compromis, sont les supraconducteurs Nb-46,5%Ti et Nb-50%Ti, aujourd'hui commercialisés et couramment utilisés dans de nombreuses applications. Le champ magnétique critique H_{c2} est supérieur pour l'alliage Nb-46,5%Ti ($H_{c2} = 10,7-10,9T$ à 4,2K) alors que pour la composition Nb-50%Ti, H_{c2} vaut entre 9,5 et 9,9T

à 4,2K⁶. Les variations de H_{c2} et de la température critique T_c en fonction de la composition sont présentées sur la figure 1.

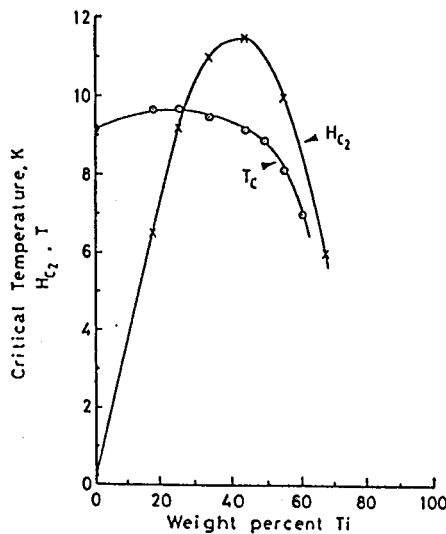


figure 1 Variation de H_{c2} et de T_c en fonction de la composition de l'alliage NbTi monophasé⁷

H_{c2} passe par un maximum sur un intervalle de compositions compris entre 40 et 50%Ti, tandis que la température critique T_c atteint un maximum peu prononcé pour 25%Ti.

Le diagramme d'équilibre des phases des alliages Nb-Ti est tracé sur la figure 2. La phase β a une structure cubique centrée et la phase α est quasiment hexagonale compacte ($c/a = 1,59$). Les données cristallographiques sont indiquées

dans l'annexe II. La vérification expérimentale du diagramme est très délicate, sinon impossible, en raison d'une part de la forte différence des températures de fusion des éléments² et d'autre part de la lenteur des phénomènes d'interdiffusion aux températures de transus β/α .

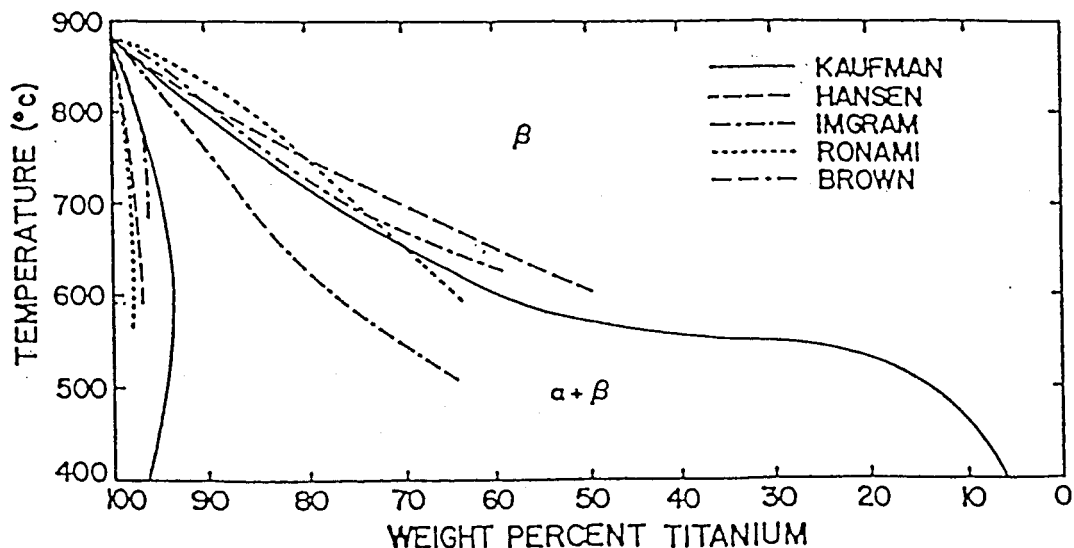


figure 2 Diagramme de phases des alliages Nb-Ti.

Dans ces conditions, la position exacte de la frontière $\beta / \alpha + \beta$ aux températures inférieures à 600°C est incertaine. De ce fait, la prévision de la quantité maximale de phase α produite au cours des traitements thermiques est problématique. La solubilité du niobium dans la phase α est faible (de l'ordre de 5% at)²³.

Les phases métastables α' , α'' et ω ne sont pas indiquées et pour causes sur le diagramme d'équilibre Nb-Ti. Les alliages qui contiennent moins de 10% de niobium se transforment en martensite α' hexagonale compacte tandis que les alliages plus riches en niobium se transforment en martensite α'' orthorhombique². Traités thermiquement suffisamment longtemps, ces phases métastables se transforment en phase β ou $\alpha + \beta$.

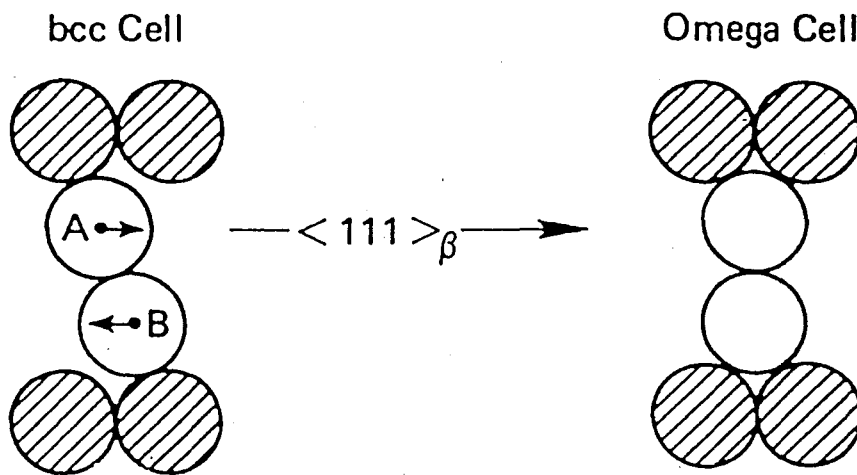


figure 3 Le schéma de l'arrangement atomique dans un plan (110) montrant la formation de la phase ω par un cisaillement de la phase β dans une direction $\langle 111 \rangle$.

Pour les alliages contenant plus de niobium, la transformation en martensite α'' est compliquée par la formation d'une autre phase métastable ω qui vient en compétition à la condition d'une température de trempe élevée. ω cristallise sous la structure hexagonale compacte avec le rapport c/a égal à 1,7⁸. Cette structure est en excellente correspondance avec le réseau de la phase β et dont elle résulte par cisaillement de la phase β ⁹ (voir figure 3). La phase ω se forme soit athermiquement, soit par un traitement thermique à basse température.

La formation athermique de la phase ω se produit uniquement par trempe ultra rapide des alliages qui contiennent entre 17 et 18% Nb. Une phase ω de composition comprise entre 6 et 11 at% de niobium peut par ailleurs être engendrée au cours des vieillissements de plusieurs jours à des températures inférieures ou égales à 450°C. Ce type de phase survient dans les alliages Nb-Ti qui contiennent approximativement entre 10 et 30 at% de niobium¹⁰. Les limites de compositions sont mal définies. Un troisième type de phase ω appelée la phase " ω diffusée" existe également suite au refroidissement rapide des alliages de compositions comprises entre 18 et 57 voir même 100 at% de niobium. Cette phase " ω diffusée" tire son nom de l'aspect des lignes de diffraction (stricks) auxquelles elle donne naissance en diffraction électronique. La phase " ω diffusée" reflète à des degrés divers des fluctuations dynamiques entre les structures cristallines β et ω . Elle ne semble pas être visualisable par microscopie électronique en transmission au contraire de la phase ω thermique qui se présente sous forme de petites particules ellipsoïdales de dimensions souvent inférieures à 10 nm (traitement à 300°C)¹¹. Ces caractéristiques dimensionnelles et cristallographiques rendent son observation en mode image délicate. Elle ne peut être identifiée que par la diffraction électronique.

III.1.2.2 Facteurs contrôlant la microstructure

III.1.2.2.1 Traitements thermiques

Les traitements thermiques (TTh) sont utilisés pour optimiser la microstructure à la fin de la fabrication (voir § I.2.2). La figure 4 détaille un traitement thermomécanique typique de la fabrication des supraconducteurs multifilamentaires.

De nombreuses études ont été effectuées^{6,12,13,14,15&16} afin de comprendre les influences de la température, de la durée et de la multiplicité des traitements sur la microstructure et par suite sur la densité de courant critique J_c .

Une densité de courant critique élevée (voisine de 3700A/mm²) est atteinte pour les brins qui ont subi de multiples TTh (3 à 5), de durées comprises entre 10 et 80h à des températures comprises entre 375 et 420°C.

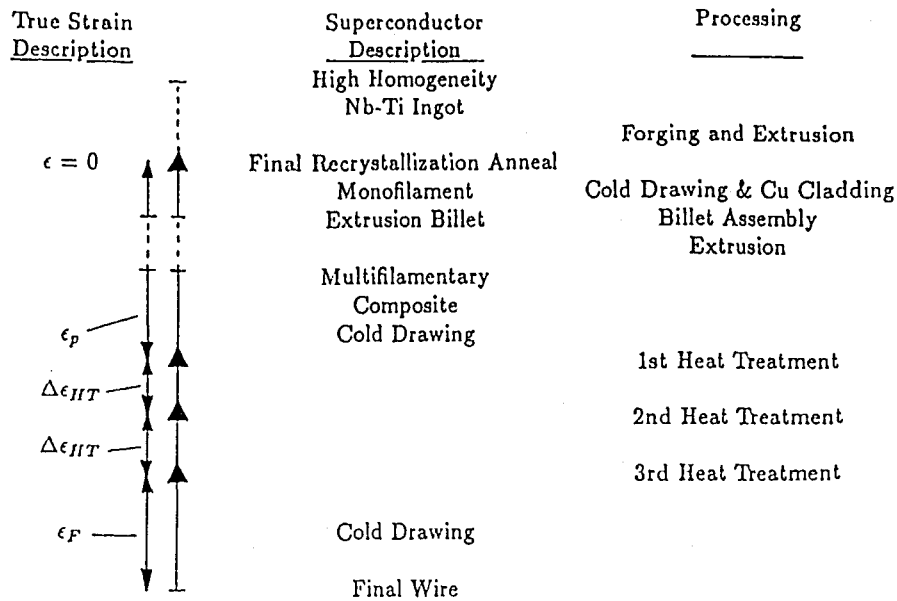


figure 4 Procédé de fabrication d'un supraconducteur composite.

III.1.2.2.2 Déformation

La phase β -NbTi étant filée ou tréfilée, développe, comme tous les matériaux de structure cubique centrée, une texture fibreuse selon l'axe [011]. La déformation des grains non favorablement orientés met en jeu deux systèmes de glissement. Suite à cette déformation planaire les grains adoptent la forme de rubans¹⁷ (voir figure 5).

La déformation, dite vraie, est définie par la relation:

$$\epsilon = 2 \ln d_0/d \quad (1)$$

où d_0 et d sont respectivement le diamètre initial et instantané du brin. La température de filage est généralement comprise entre 500 et 650°C⁵ ce qui est suffisant pour une restauration avancée ou voire même une recristallisation^{18&1}. Ainsi, les valeurs de ϵ calculées à partir de la relation (1) sont surestimées en raison des diminutions des densités de défauts cristallins d'écrouissage au cours du préchauffage de la billette avant filage¹⁹. Le manque d'études de l'effet de filage ne permet pas de quantifier cet écart entre la déformation totale et la déformation réelle. Dans la suite le faible niveau de déformation en sortie de filage est considéré comme étant nul.

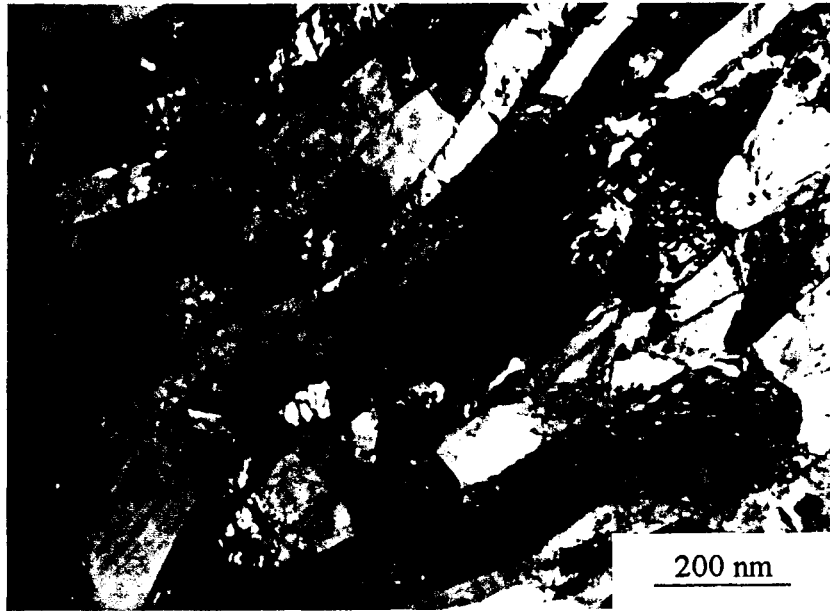


figure 5 Aspect de la microstructure de NbTi monophasé après filage.

La déformation joue un rôle important dans la qualité finale du supraconducteur. La figure 4 distingue trois types de déformation définis en fonction de leur chronologie dans une gamme de fabrication:

- la prédéformation ϵ_p entre la sortie de filage et le premier traitement thermique,
- la déformation intermédiaire $\Delta\epsilon$ entre les traitements thermiques,
- la déformation finale ϵ_f après le dernier traitement thermique.

L'influence de la quantité de prédéformation sur la densité de courant critique J_c a été étudiée par Larbalestier²⁰. L'auteur constate que J_c est plus élevée pour les échantillons ayant subi la prédéformation la plus importante ($\epsilon_p \sim 5$). Il a été aussi remarqué qu'une prédéformation élevée supprime la formation des phases métastables ω et α -Widmanstätten^{7,8&21}. Ces phases ont un rôle néfaste car elles durcissent le matériau²².

Par ailleurs, la déformation finale influe sur la valeur de J_c . A ce titre Larbalestier⁶ et Lee²³ ont observé un maximum de J_c pour des valeurs de ϵ_f comprises entre 3 et 5. Leurs résultats sont présentés sur la figure 6.

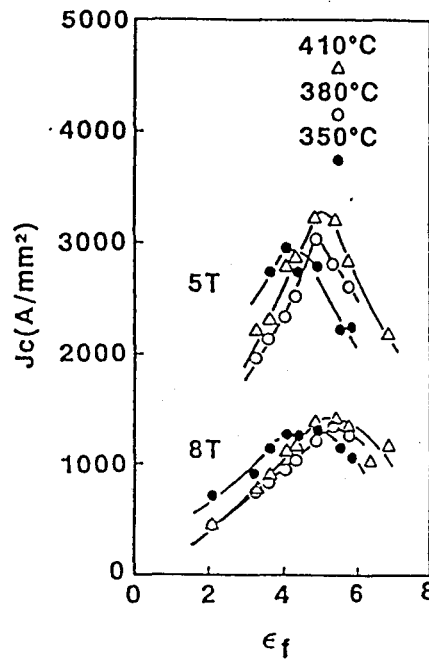


figure 6 Mesures de J_c en fonction de la déformation finale ϵ_f .

III.1.2.2.3 Précipitation de la phase α

Dans le chapitre I (paragraphe I.4.4) nous avons déjà signalé l'importance de la seconde phase α non supraconductrice comme centre d'ancrage des vortex dans les alliages Nb-Ti. Les traitements thermomécaniques déterminent directement la morphologie et la quantité de la phase α et par là la densité de courant critique.

Les observations en microscopie électronique en transmission réalisées par West^{21&24} et Larbalestier⁶ ont mis en évidence des morphologies différentes de la phase α . Ils trouvent des particules équiaxes dans les points triples, qui deviennent de fins rubans après la déformation finale. La phase α est très ductile²⁰ et après la déformation elle peut atteindre quelques micromètres de longueur selon l'axe de filage. Dans des conducteurs optimisés l'épaisseur moyenne de ces rubans à la fin de la fabrication, est d'après Lee²³, de 1nm et leur espacement de 4nm.

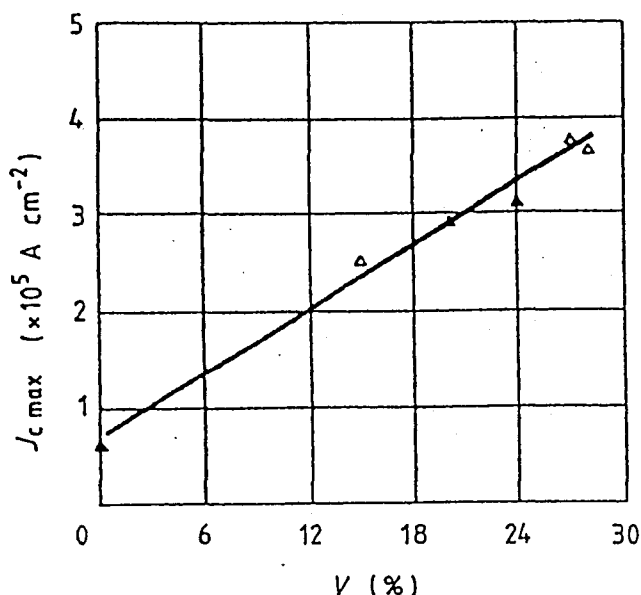


figure 7 Mesures de J_c en fonction de la fraction volumique de phase α

La fraction volumique maximale de phase α dépend entre autres, de la composition chimique du matériau de départ. Plus il y a de Ti, plus la force motrice de précipitation est importante et la proportion de α augmente. Godota et ses collaborateurs²⁵ ont étudié l'influence de la fraction volumique de phase α sur la valeur de J_c . Une dépendance linéaire a été observée (figure 7) et ensuite confirmée par d'autres auteurs^{15&26}.

III.1.2.2.4 Homogénéité de l'alliage

Une grande homogénéité et une pureté élevée du matériau de départ sont nécessaires afin d'assurer la bonne qualité du produit final⁶.

Des variations locales de composition de 4% en poids peuvent changer dramatiquement la densité et la morphologie de la phase α ^{6&22}. La distribution des particules de phase α devient hétérogène, ce qui réduit J_c ²¹. La distribution hétérogène de la phase α apparaît aussi dans le cas d'une prédéformation insuffisante avec les mêmes conséquences de la réduction de J_c (voir paragraphe III.1.2.2.2).

L'hétérogénéité du matériau provoque aussi une déformation non uniforme des filaments. Il s'agit d'une des causes des phénomènes de "saucissonnage"^{27&28} qui qualifient une

variation du diamètre des filaments suivant leur longueur. Cette déformation non homogène va entraîner des instabilités magnétiques du brin.

III.1.2.3 Force d'ancrage

Le principe général d'ancrage des vortex est décrit dans le paragraphe I.1.4.4. Le diamètre d'un vortex pour les alliages NbTi vaut $2\xi = 10\text{nm}$. Ils forment un réseau hexagonal et sont espacés de $a_f = 22\text{nm}$ à 4,2K et 5T.

L'ancrage par les joints de grains²⁹ est observé par Neal³⁰ dans l'alliage Nb-44%Ti. La force d'épingleage F_p augmente avec l'inverse de la taille $1/d$ des cellules, ce qui est illustré sur la figure 8. Elle peut être aussi accrue par un traitement thermique, qui réarrange les dislocations dans les cellules. Le $\Delta\kappa$ entre l'intérieur du grain et le joint est ainsi augmenté et la force d'ancrage croît³¹. κ est la constante de Ginzburg-Landau, définie dans le paragraphe I.1.3.3 qui peut être aussi exprimée par la formule $\kappa = 7,5 \cdot 10^3 \gamma^{1/2} \rho$ où γ est la chaleur spécifique électronique et ρ la résistivité.

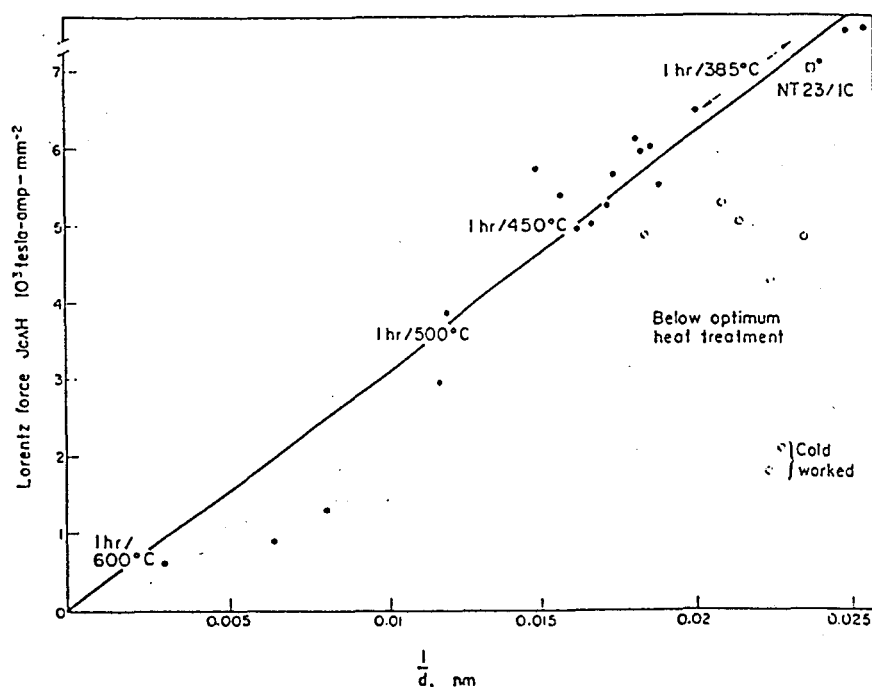


figure 8 Corrélation de F_p avec la taille des cellules

Pour les alliages biphasés à taux de Ti plus important (supérieur à 44%Ti), la corrélation de la figure 8 n'est plus valable. L'épinglage est assuré par les particules de phase normale- α ^{32&33}. Ces particules sont des centres d'ancrage plus efficaces que les joints de grains et ainsi elles dominent le mécanisme d'épinglage des vortex.

La taille efficace de particules devrait être identique ou supérieure à celle des vortex. En effet, Kramer³⁴ a démontré que si le matériau normal est entouré par une zone supraconductrice, il doit avoir une dimension minimale pour que les paires de Cooper n'y entrent pas. Dans le cas de particules de phases α trop fines, l'épaisseur n'est pas suffisante et les superélectrons pénètrent à l'intérieur, ce qui signifie que la supraconductivité est introduite dans la phase α . La phase α cesse alors d'être un centre d'ancrage efficace et la force d'épinglage globale diminue.

Cependant, Lee²³ a récemment observé des forces d'ancrage maximales quand les particules de phase α ont une taille égale au 1/5 de longueur de cohérence ξ (1/10 de la taille d'un vortex), ce qui est en contradiction avec la théorie de proximité de Kramer.

Ces considérations divergentes méritent d'être approfondies.

III.1.3 Supraconducteurs à filaments de Nb-Ti-Ta

Pour des applications en forts champs magnétiques, les alliages ternaires Nb-Ti-Ta (Nb-Ti-Zr, Nb-Ti-Hf,...)³ sont supposés être plus performants^{35&36} que les alliages binaires Nb-Ti. La limitation paramagnétique contrôle la valeur du champ critique H_{c2} des alliages Nb-Ti. Cette limite peut être augmentée en ajoutant un élément de numéro atomique élevé^{37,38&39}. Le tantale ($Z = 73$) est un bon choix en raison de sa compatibilité chimique avec le niobium et le titane.

Cependant l'addition de tantale diminue la température critique T_c des alliages.

Les premières études de Suenaga⁴⁰ et Hawsksworth³⁶ sur les alliages Nb-Ti-Ta ont mis en évidence une augmentation de H_{c2} de 0,3T à la température de 4,2K et plus significative (de 1,5T) à 2K. Les valeurs de champ critique H_{c2} des différentes compositions d'alliage ternaire sont présentées sur la figure 9.

La variation de J_c est sensée dépendre de la manière avec laquelle le tantale est introduit dans l'alliage binaire. Si le tantale remplace le niobium il est logique de prévoir une augmentation de J_c due à l'accroissement de la fraction volumique de phase α . En effet, l'efficacité du tantale en tant qu'élément β -gène est inférieure à celle du niobium⁴¹. Au contraire, si le titane est substitué par du tantale la fraction volumique de phase α et donc J_c doivent diminuer. La composition optimale de l'alliage Nb-Ti-Ta doit satisfaire à un compromis entre les rôles paramagnétiques et β -gène du tantale.

Par ailleurs, les mesures de J_c à la suite de différents traitements thermomécaniques révèlent une plus grande sensibilité des alliages Nb-Ti-Ta comparés à la composition Nb-46,5%Ti^{42&43}.

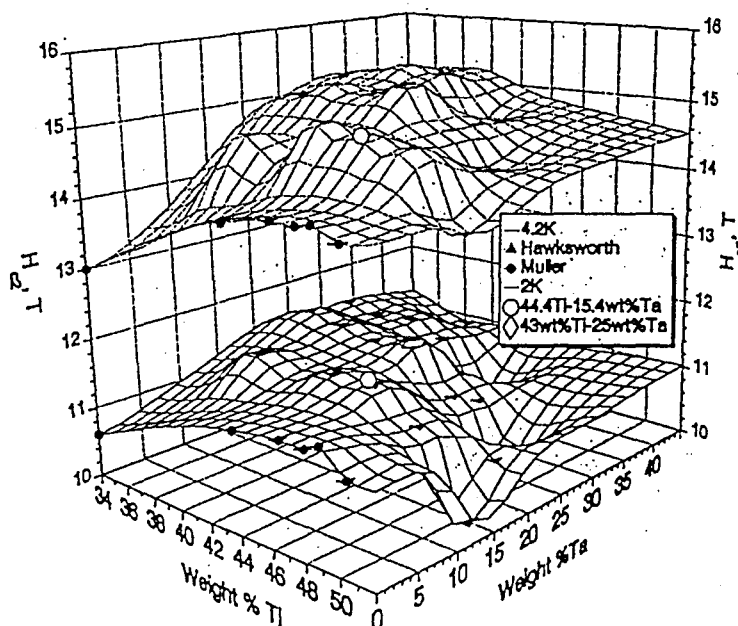


figure 9 Valeurs de H_{c2} pour des alliages ternaires NbTiTa¹².

Cependant, les études microstructurales de l'influence des traitements thermomécaniques sur la répartition de la phase α et sur la conséquence de cette précipitation sur J_c n'ont jamais été effectuées avec des alliages Nb-Ti-Ta.

III.1.4 Conclusions

1. L'alliage Nb-Ti est largement utilisé dans les applications magnétiques à champs compris entre 5 et 8T et à la température de l'hélium liquide (4,2K). L'addition de Ta permet d'étendre l'utilisation à des champs plus élevés proches de 10T à la température de 2K.
2. Grâce aux études microstructurales, les facteurs conduisant à des valeurs élevées de J_c pour Nb-Ti ont pu être mis en évidence. Les paramètres à respecter sont:
 - une grande homogénéité chimique de l'alliage de départ,
 - une prédéformation suffisante,
 - la multiplication des traitements thermiques avec une déformation intermédiaire significative,
 - et une déformation finale appropriée.
3. Dans les alliages Nb-Ti les sites d'ancrage des vortex sont les sous-joints ou les particules de phase α . Cependant la distribution géométrique optimale de la phase α est mal connue. Certains auteurs constatent une densité de courant critique maximale si l'épaisseur de la phase α est supérieure ou égale au diamètre d'un vortex (2ξ) alors que d'autres relient les densités de courant critique maximales à des particules d'épaisseur égale à $1/5 \xi$. Par ailleurs, il est intéressant de souligner que dans le cas de l'alliage ternaire Nb-Ti-Ta, aucune corrélation entre la microstructure et les propriétés supraconductrices n'a été effectuée à ce jour.
4. Les études du composite Nb-Ti-Ta ont été moins approfondies que pour le Nb-Ti. Les idées principales sont les suivantes:
 - L'addition de Ta augmente H_{c2} particulièrement dans le domaine des basses températures (environ 2K).
 - Le remplacement du niobium par le tantale favorise la formation de la phase α , et augmente la fraction volumique de phase α .
 - Le tantale diminue la température critique T_c de l'alliage.

- L'alliage ternaire Nb-Ti-Ta semble être plus sensible aux traitements thermomécaniques que l'alliage Nb-Ti.

III.2 Echantillonnage

Les échantillons ont été fournis par la société GEC Alsthom. Ils sont prélevés au cours et en fin de fabrication. Deux types de filaments de compositions chimiques différentes sont étudiés, Nb-47%Ti (Nb-63at%Ti) et Nb-44%Ti-15%Ta (Nb-60at%Ti-5at%Ta). Une étude supplémentaire est réalisée sur des filaments de Nb-44%Ti-25%Ta (Nb-66at%Ti-10at%Ta).

Les brins composés de filaments de Nb-Ti ou de Nb-Ti-15%Ta ont été élaborés simultanément afin d'assurer des conditions identiques de fabrication. Ils sont constitués de 18 filaments noyés dans une matrice de cuivre pur. Seuls les filaments constitués d'un alliage ternaire sont protégés par une barrière de niobium.

Les deux billettes ont été empilées l'une derrière l'autre puis filées à chaud avec un rapport de déformation de 2,33. Ensuite, elles sont étirées puis tréfilées à température ambiante, traitées thermiquement et finalement encore tréfilées à température ambiante jusqu'au diamètre final.

Cinq traitements thermomécaniques différents ont été effectués sur les billettes. Le schéma de ces traitements est illustré par la figure 10. Les échantillons ont été systématiquement prélevés avant et après chaque traitement thermique.

Des échantillons de Nb-Ti et de Nb-Ti-15%Ta ont été prélevés avant les traitements thermiques. Des traitements isothermes en ampoules scellées sous vide à une température de 380°C ont été effectués sur ces échantillons. Les durées des traitements sont 20, 40, 60, 80, 160 et 240 heures.

Un composite ayant subi un autre procédé de fabrication a également été étudié. Il est constitué de 3060 filaments de Nb-Ti-25%Ta entourés d'une barrière de niobium. Le schéma des traitements thermomécaniques est présenté sur la figure 11.

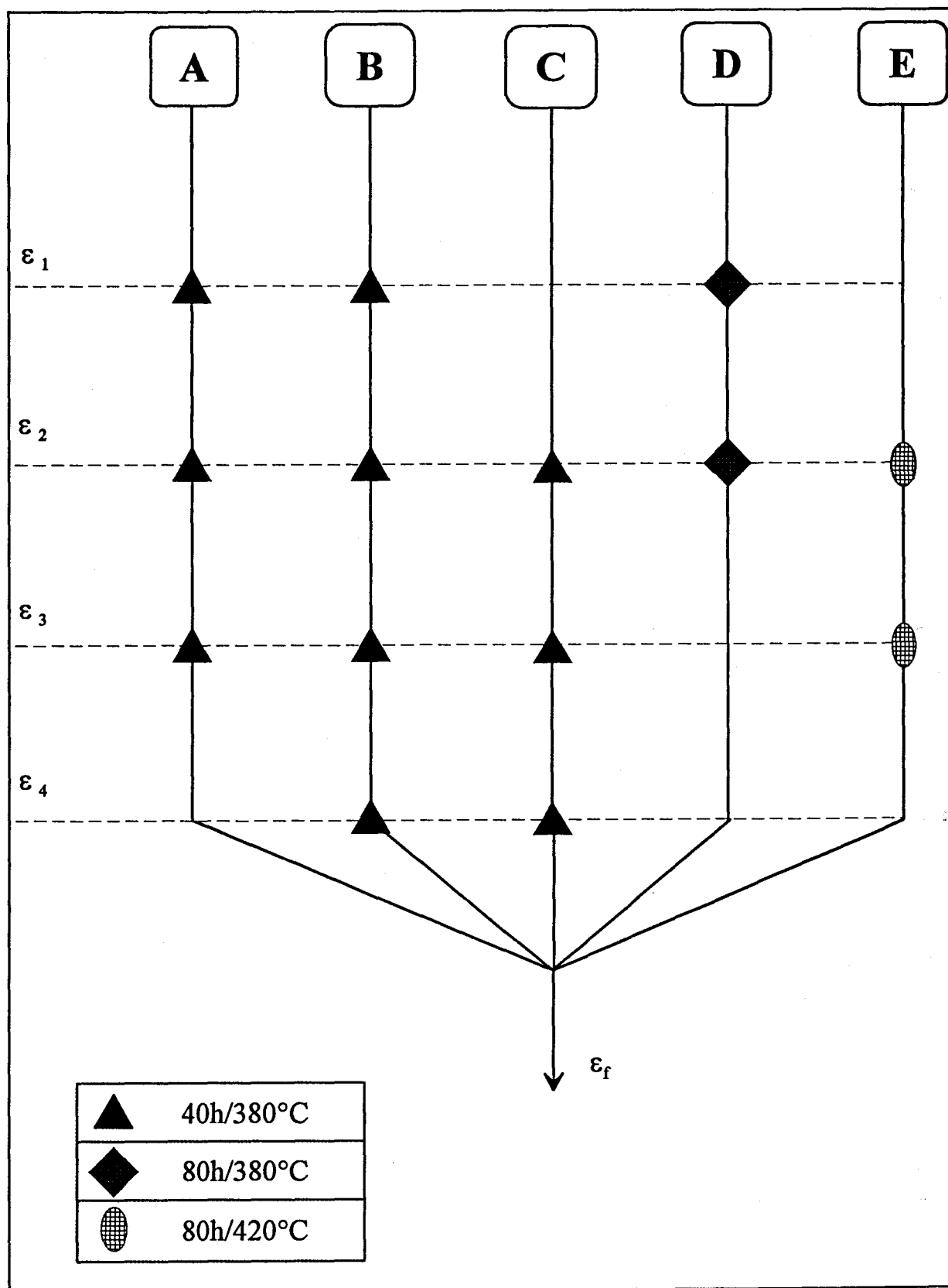


figure 10 Schéma des fabrications A à E de Nb-Ti et de Nb-Ti-15%Ta.

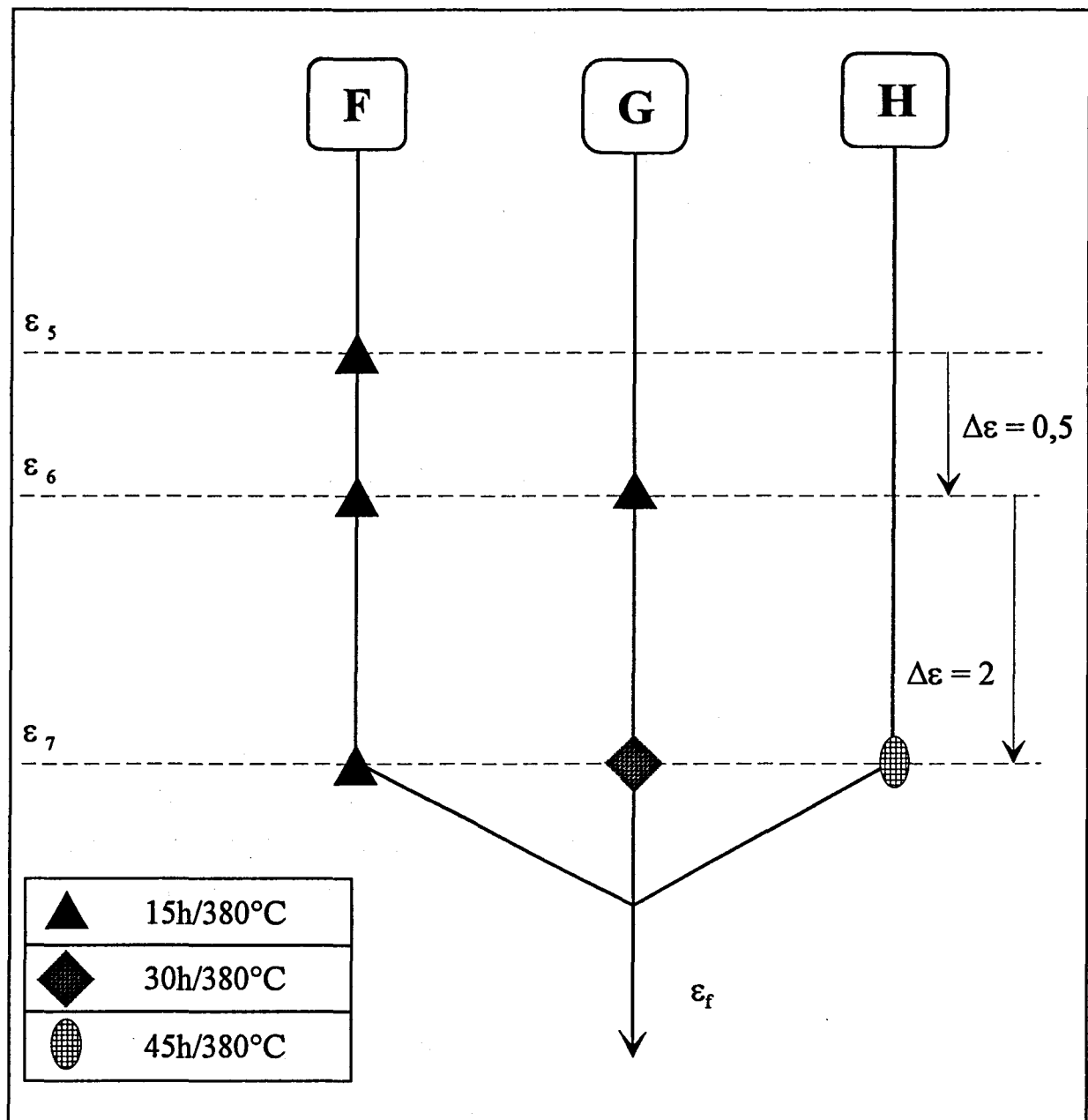


figure 11 Schéma des fabrications F à H de Nb-Ti-25%Ta

III.3 Résultats

Ce paragraphe et le suivant sont consacrés respectivement à la présentation et à la discussion des paramètres microstructuraux a priori susceptibles de contrôler la densité de courant critique. Ces paramètres sont d'une part la microstructure interne et d'autre part la morphologie des filaments.

III.3.1 Influence des schémas de fabrication

III.3.1.1 Microstructure des composites à filaments de Nb-Ti ou de Nb-Ti-15%Ta

III.3.1.1.1 Sous-structure de la phase β

La microstructure des échantillons en sens travers a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique en transmission. L'aspect de la sous-structure en section transverse d'un échantillon de Nb-47%Ti prélevé en sortie de filage de l'étage 0 est présenté sur la figure 12. A l'exception de la mise en chauffe de la billette, aucun traitement thermique n'a été réalisé sur cet échantillon qui n'a subi que la déformation à chaud. Les cellules forment des rubans en accord avec la déformation planaire des métaux cubiques centrés au cours d'un filage (paragraphe III.1.2.2.2).

L'évolution de la morphologie des cellules en section transverse a été étudiée au cours des traitements thermomécaniques de la fabrication B (voir figure 9). La figure 13(a) représente la microstructure de l'alliage Nb-Ti avant le premier traitement thermique. C'est-à-dire, avec une prédéformation ε_p égale à 1,9 (cf. schéma figure 9). La microstructure de Nb-Ti-Ta avant le premier traitement thermique de la fabrication B est illustrée sur la figure 13(b). On constate que la morphologie des cellules n'est pas absolument identique pour les deux alliages. La tendance à la déformation hétérogène en filage des matériaux cubiques centrés (paragraphe III.1.2.2.2) est plus marquée en présence du tantale. Par ailleurs, avant le premier traitement thermique les cellules dans Nb-Ti-Ta sont plus grandes que dans l'alliage binaire.



figure 12 Microstructure en section droite d'un échantillon de Nb-47%Ti prélevé après l'étape de filage de l'étage 0

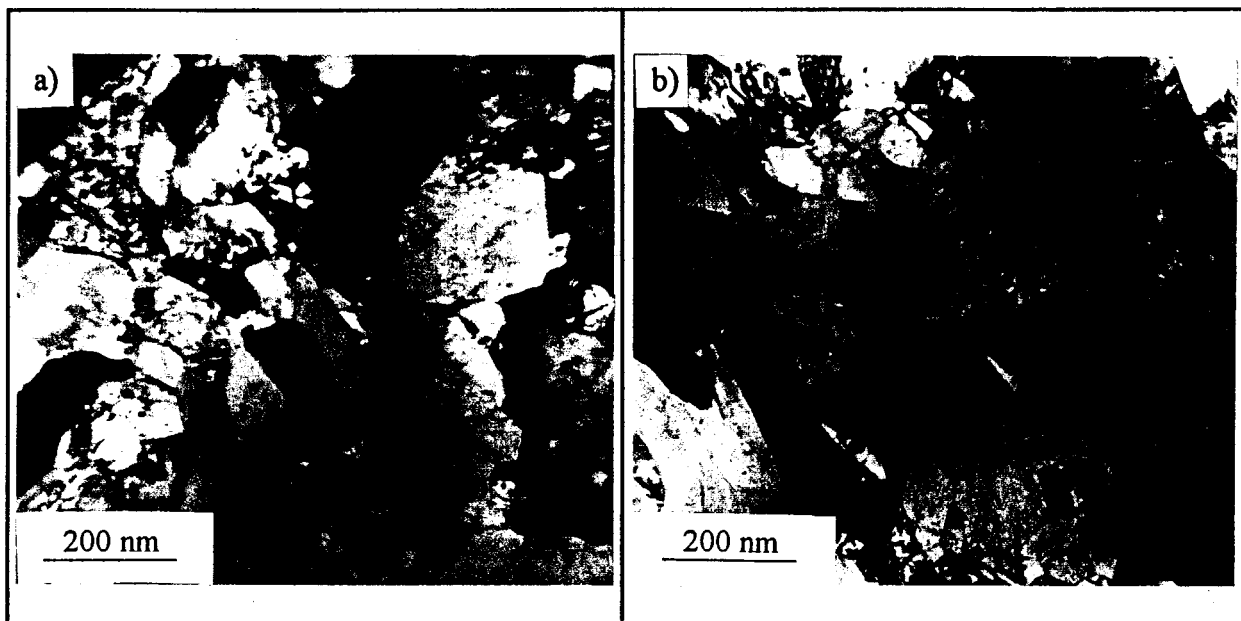


figure 13 Comparaison des microstructures de Nb-47%Ti (a) et de Nb-Ti-15%Ta (b) avant le premier traitement thermique de la fabrication B.

Les mesures de la taille moyenne de cellules sont effectuées à l'aide de la méthode des intercepts linéaires. L'évolution de cette taille, au cours des quatre traitements thermiques de la fabrication B, pour les deux alliages est tracée sur la figure 14. Les cellules croissent après chaque traitement thermique. Cet effet résulte vraisemblablement d'un phénomène de restauration puisque la densité de dislocations intracellulaires reste importante après chaque traitement thermique (cf. figure 15). La figure 14 montre par ailleurs que le grossissement dû à la restauration n'est pas suffisant pour compenser la réduction de taille au cours de la déformation. Globalement, la taille des cellules diminue lors des traitements thermomécaniques. Il est intéressant de remarquer que les cellules de Nb-Ti apparaissent à la fin légèrement plus grosses que celles de Nb-Ti-Ta.

L'évolution de la sous-structure en sens travers des filaments de Nb-Ti et de Nb-Ti-Ta due au traitement thermique de 40h à la température de 380°C est illustrée par les quatre micrographies de la figure 15. Les micrographies (a) et (b) représentent respectivement la microstructure de Nb-Ti avant et après le troisième traitement thermique. Les cellules de Nb-Ti, même après la déformation (figure 15(a)), sont équiaxes, contrairement à celles de l'alliage Nb-Ti-Ta (figure 15(c)) qui sont allongées. Leur morphologie est alors comparable à celle des états filés (figure 12). Une fois l'échantillon traité thermiquement pendant 40h à 380°C, la sous-structure se restaure et les cellules deviennent équiaxes (figure 15(d)).

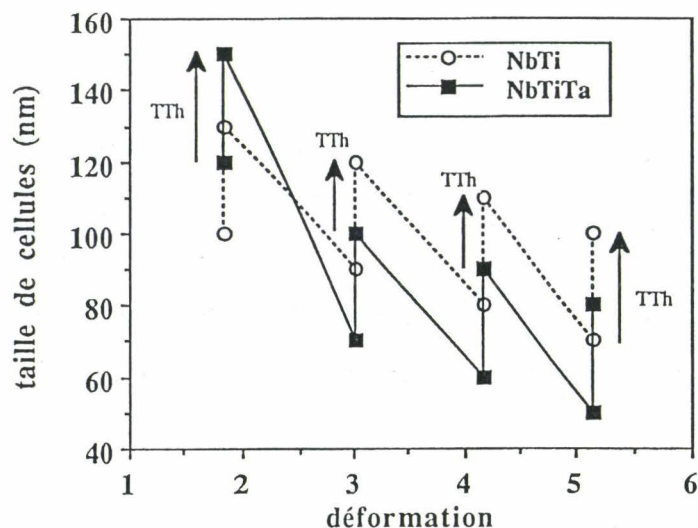


figure 14 Variation de la taille moyenne des cellules de Nb-Ti et de Nb-Ti-Ta au cours des traitements thermomécaniques de la fabrication B. Les flèches représentent l'évolution du paramètre au cours des phases de TTh.

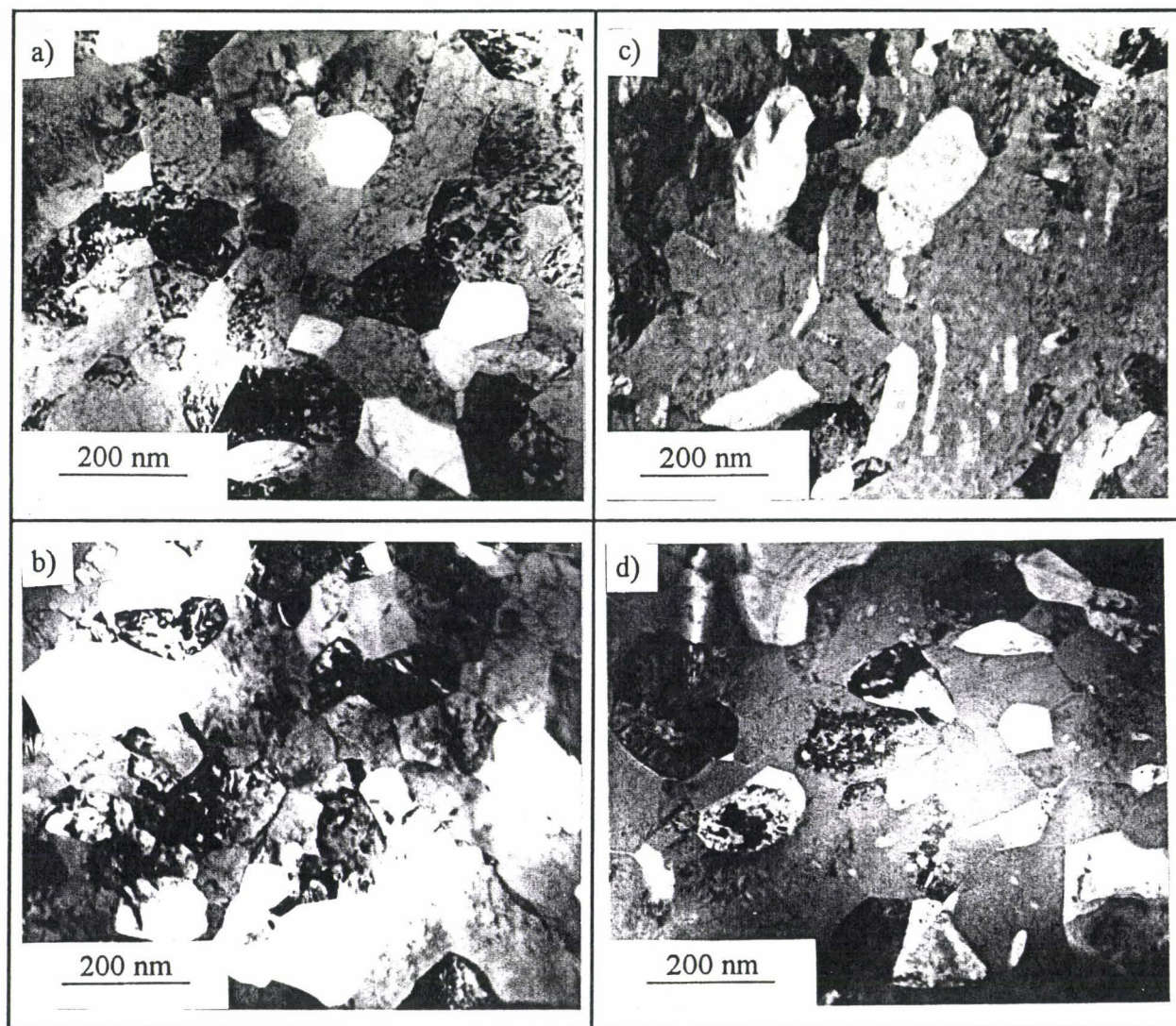


figure 15 Microstructure de Nb-Ti ((a),(b)) et de Nb-Ti-Ta ((c),(d)) avant ((a),(c)) et après ((b),(d)) le troisième traitement thermique de 40h à 380°C de la fabrication B.

III.3.1.1.2 Phase α

Les mesures de la fraction volumique de phase α au sein des filaments ont été effectuées par la méthode de dosage par diffractométrie des RX (voir Annexe I). Les observations en microscopie électronique en transmission confirment ces mesures. Elles démontrent la présence significative de cette phase dans les échantillons avant traitement thermique. Les quantités mesurées pour les deux alliages (Nb-Ti et Nb-Ti-Ta) sont voisines de 6% en volume.

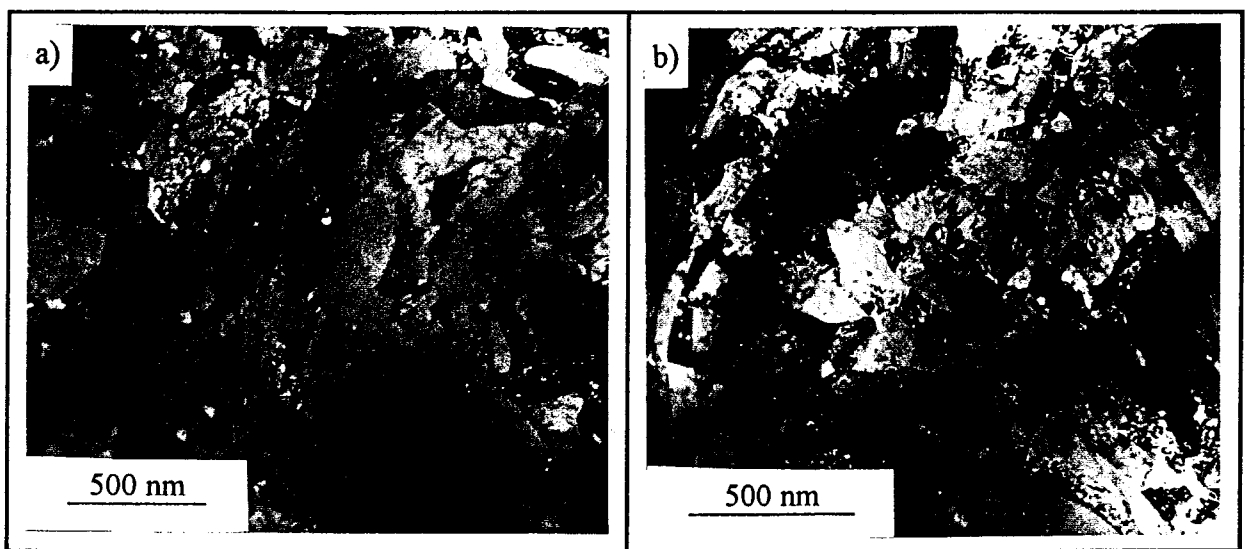


figure 16 Microstructure de Nb-Ti (a) et de Nb-Ti-Ta (b) avant le premier traitement thermique de la fabrication B ($\varepsilon = 1,9$)

Les micrographies de la figure 16 représentent la microstructure en sens travers des filaments de Nb-Ti et de Nb-Ti-Ta avant le premier traitement thermique. Les contrastes clairs qui apparaissent sur les micrographies sont caractéristiques de la phase α . Les électrons sont très peu absorbés par le titane, composant la phase α , en raison de son faible numéro atomique. L'identification de ces particules claires à de la phase α a été vérifiée par diffraction électronique et en champ sombre (cf. figure 17).

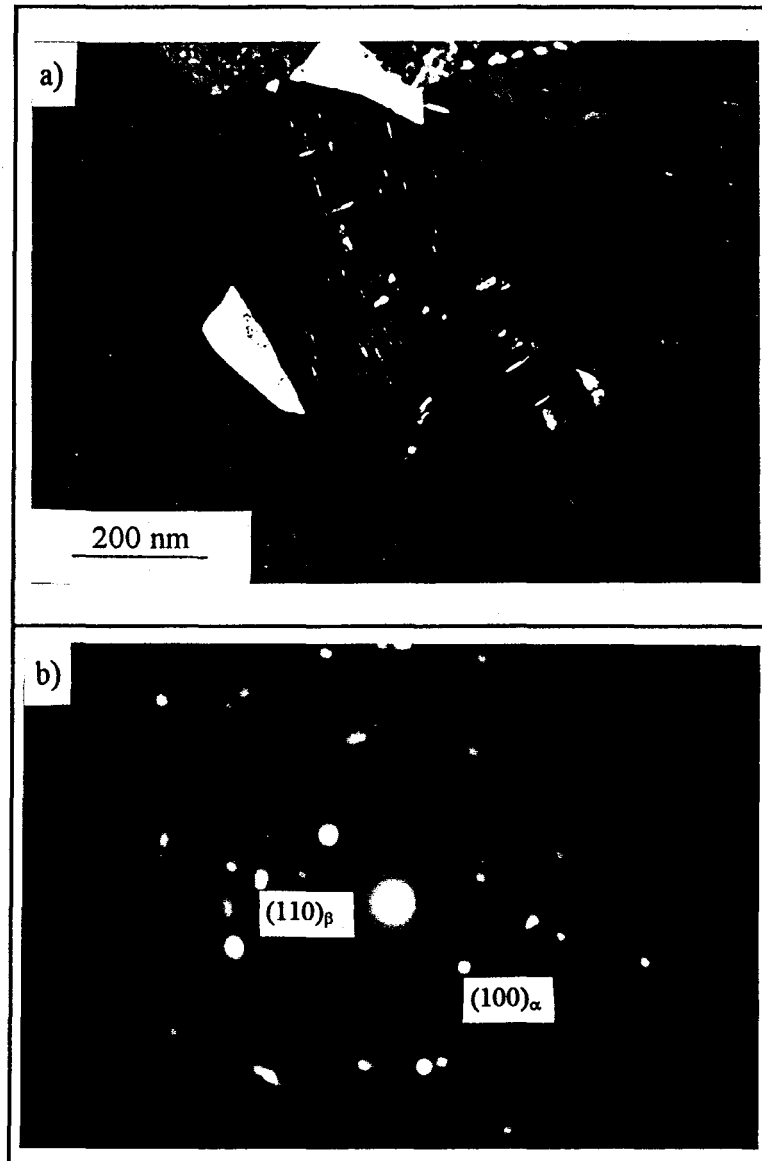


figure 17 Mise en évidence des particules de phase α dans l'alliage Nb-Ti-Ta après le premier TTh de la fabrication B.

(a) champ sombre, (b) diagramme de diffraction électronique et dépouillement du diagramme de diffraction

Les observations en microscopie électronique en transmission en sens travers ont mis en évidence quatre types de morphologies pour les particules de phase α . Cette phase se présente sous forme de:

- 1) larges grains ayant une section droite équiaxe de même diamètre que les cellules (point 1 sur la figure 18). Ces grains sont allongés selon l'axe de filage et peuvent atteindre plusieurs micromètres. Ceci est illustré par la figure 19 qui représente la microstructure en sens long.

- 2) films fins de quelques nanomètres d'épaisseur qui décorent des sous-joints (point 2 sur la figure 18).
- 3) particules de tailles intermédiaires (10-90 nm) qui sont localisées dans les points triples (point 3 sur la figure 18).
- 4) particules intracellulaires de type Widmanstätten (point 4 sur la figure 18). Ces particules se trouvent uniquement dans les alliages Nb-Ti-Ta. Elles présentent une relation d'orientation cristallographique avec la matrice et se caractérisent par une épaisseur comprise entre 1 et 3 nm.

Dans la suite du manuscrit, les différentes sortes de morphologies seront désignées par particules de type 1 à 4 conformément à l'ordre de présentation préalablement adapté.



figure 18 Les quatre morphologies des particules de la phase α (alliage Nb-Ti-Ta)

Les valeurs des fractions volumiques totales de phase α à la fin des fabrications A à E sont regroupées dans le tableau 1. Les mesures de ces fractions volumiques englobent les quatre morphologies des particules de phase α . La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la phase α augmente en effet avec la quantité des fines particules des types 2 et 4.

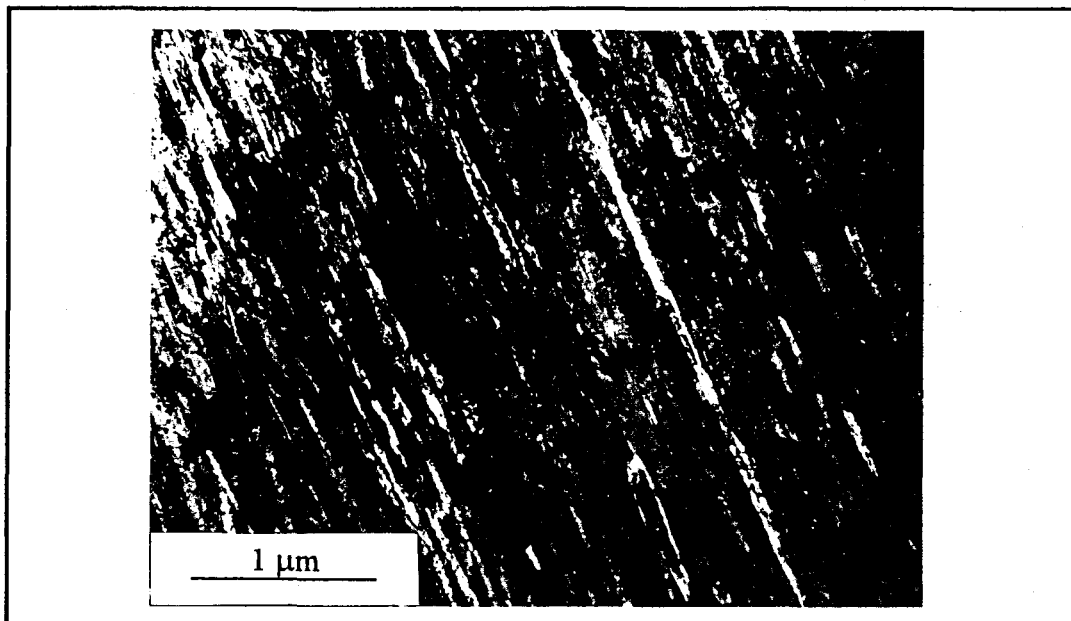


figure 19 Microstructure en sens long (alliage Nb-Ti-Ta)

Pour les deux alliages Nb-Ti et Nb-Ti-Ta, les quantités de phase α les plus élevées sont observées pour la fabrication B. Cependant, le composite Nb-Ti-Ta présente systématiquement des fractions de phase α supérieures à celles rencontrées dans le Nb-Ti. Le schéma de fabrication D est le moins efficace du point de vue de la quantité de phase α .

tableau 1 Fractions volumiques totales (%) de phase α à l'intérieur des filaments pour les fabrications A à E

Fabrication	A	B	C	D	E
Nb-47%Ti	22±1	24±1	22±1	17±1	17±1
Nb-Ti-15%Ta	25±1	28±1	24±1	18±1	20±1

Afin de déceler l'influence de la sévérité (durée et température) des traitements thermiques (TTh), les fabrications B, D et E ont été choisies pour suivre l'évolution de la quantité de phase α au cours des traitements thermomécaniques. Les variations sont présentées sur la figure 20. La fraction volumique de phase α augmente au cours des étapes de TTh mais reste constante pendant les stades d'écrouissage. Cette dernière constatation s'accorde avec des résultats de West^{21&24} et s'explique par la stabilité et la plasticité de la phase α .

Comme à la fin des fabrications, après chaque traitement thermique, la quantité de phase α est plus importante dans le Nb-Ti-Ta que dans le Nb-Ti. La différence est la plus marquée pour le schéma E qui correspond au traitement thermique le plus sévère de 80h à la température de 420°C (+7% en volume pour Nb-Ti-Ta contrairement à +5% pour Nb-Ti). L'efficacité du traitement thermique ne semble pas dépendre du nombre de traitements précédents, exception faite du quatrième traitement de la fabrication B, pour laquelle la fraction volumique précipitée approche le plus de la limite théorique (~30%). En conséquence, la force motrice de formation de la phase α est réduite au cours de ce dernier traitement.

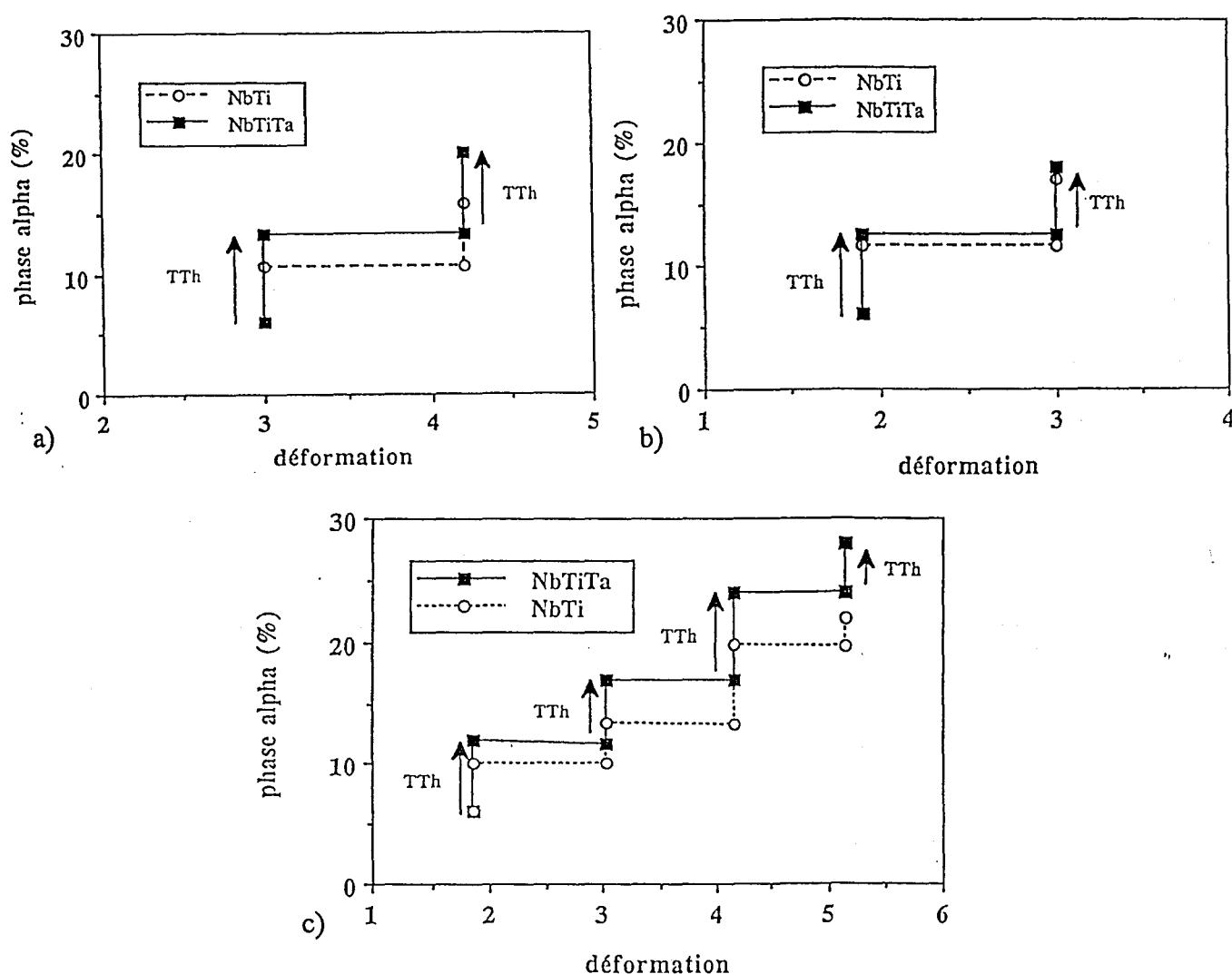


figure 20 Evolution de la fraction volumique de phase α en cours de fabrication

(a) schéma E, (b) schéma D et (c) schéma B.

La composition chimique de la phase α a été suivie au cours de la fabrication B par la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X installée sur le microscope électronique en transmission. Aucune influence de la déformation ou des traitements thermiques sur la

composition des particules n'a été observée. Les compositions trouvées pour les deux alliages sont regroupées dans le tableau 2.

tableau 2 Composition chimique de la phase α formée au cours des traitements thermiques de la fabrication B.

Composition	Nb-Ti	Nb-Ti-Ta
%at Nb	4,0 $\pm$ 0,5	
I_{Nb}/I_{Ti}	-	0,05 $\pm$ 0,01
%at Ti	96,0 $\pm$ 0,5	
I_{Ta}/I_{Ti}	-	0,014 $\pm$ 0,002

La solubilité du niobium dans la phase α est de 4%at dans l'alliage binaire, ce qui est en bon accord avec les données publiées dans la littérature^{23&45}. Les coefficients de Cliff-Lorimer sont indéterminés à l'instant présent dans l'alliage Nb-Ti-Ta où la remise en solution de la phase α s'est révélée délicate⁴⁵. Nous pouvons constater que les intensités des raies du niobium et du tantale sont très faibles par rapport aux intensités du titane dans l'alliage ternaire et conduisent en particulier à une concentration en niobium égale à 4,5% de la concentration en titane. En conséquence, les fractions atomiques des éléments Nb et Ti ne devraient pas être élevées.

III.3.1.1.2.a Phase α "intercellulaire"

Dans la suite, la mesure de la distribution géométrique de la phase α considère seulement les particules des types 1 et 3. La distribution des précipités de type 2 suit l'évolution de la taille des cellules. Les mesures sur des particules de phase α -Widmanstätten sont délicates. Les lames minces doivent être très fines (environ 50nm) pour que ces particules soit bien visibles en sens travers. De plus, la détermination de la longueur de ces particules est impossible dans les échantillons issus de fabrication en raison des densités élevées des dislocations (figure 19).

La variation au cours de la fabrication B de la taille moyenne des particules massives (des types 1 et 3) de phase α situées dans les sous-joints est illustrée par la figure 21. Les grains de phase α formés dans le Nb-Ti-Ta ont tendance à être plus gros en moyenne que ceux obtenus dans le Nb-Ti. Cette différence disparaît après le dernier traitement thermique.

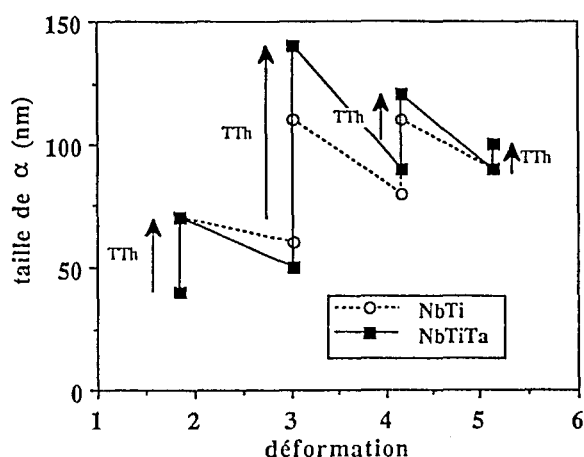


figure 21 Variation de la taille moyenne des particules de phase α au cours de la fabrication B.

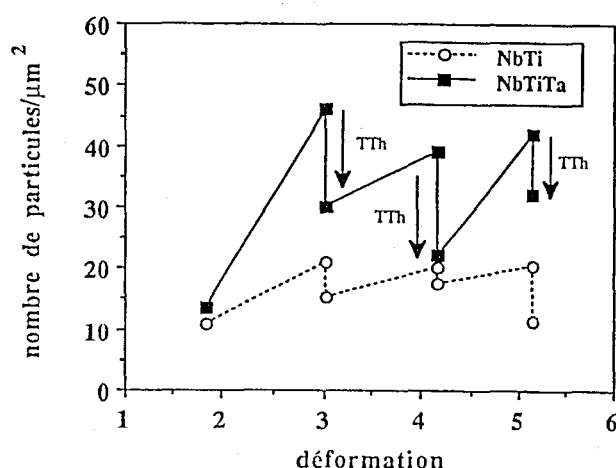


figure 22 Variation de la densité des particules de phase α au cours de la fabrication B.

Les mesures de la densité des particules de la phase α des types 1 et 3 ont été également effectuées sur la fabrication B. Elles sont présentées sur la figure 22. La densité de particules est supérieure pour l'alliage ternaire. La diminution de la densité après chaque traitement thermique correspond à l'augmentation de la taille des cellules (figure 14). L'aspect de la microstructure après le dernier traitement thermique de la fabrication B, est montré sur la figure 23. La morphologie et la taille des particules de phase α sont identiques pour les deux alliages. La seule différence est la quantité de phase α qui est supérieure dans les filaments de Nb-Ti-Ta.

La détermination de la taille des particules de phase α en fin de fabrication est nécessaire à la modélisation de l'influence de l'écrouissage sur la dimension de cette phase. Cette étude n'a été effectuée que pour la fabrication A où le diamètre final des brins (1,33mm) est suffisant pour la préparation des lames minces. Le schéma de fabrication A diffère de la gamme B uniquement par la suppression du dernier traitement thermique.

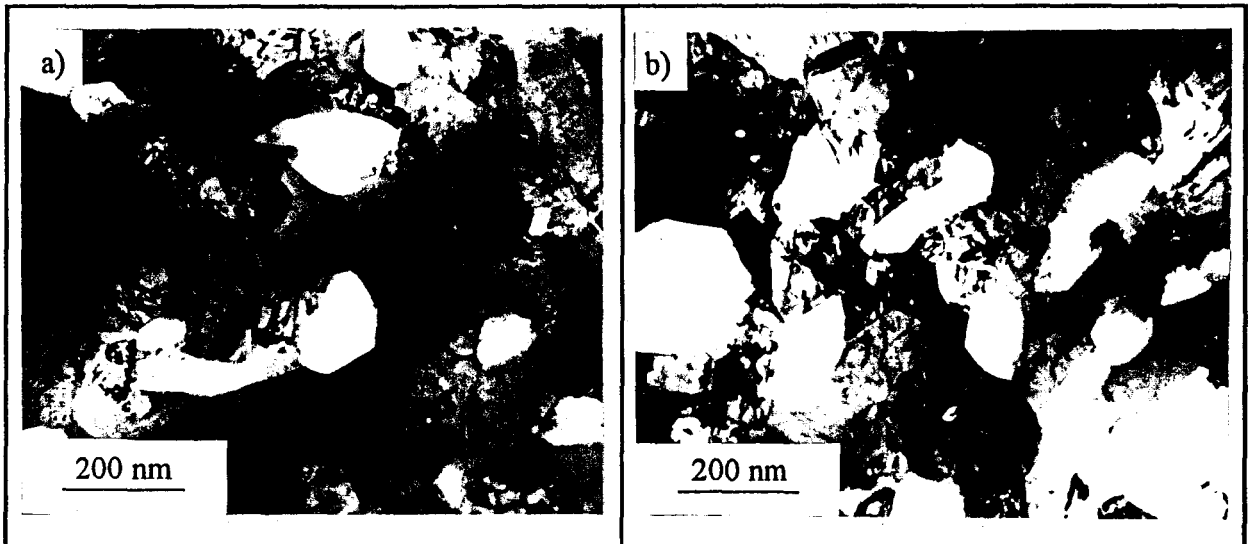


figure 23 Microstructure des filaments de Nb-Ti (a) et de Nb-Ti-Ta (b) après le dernier traitement thermique (40h/380°C) de la fabrication B. Le diamètre du brin est de 2,45mm.

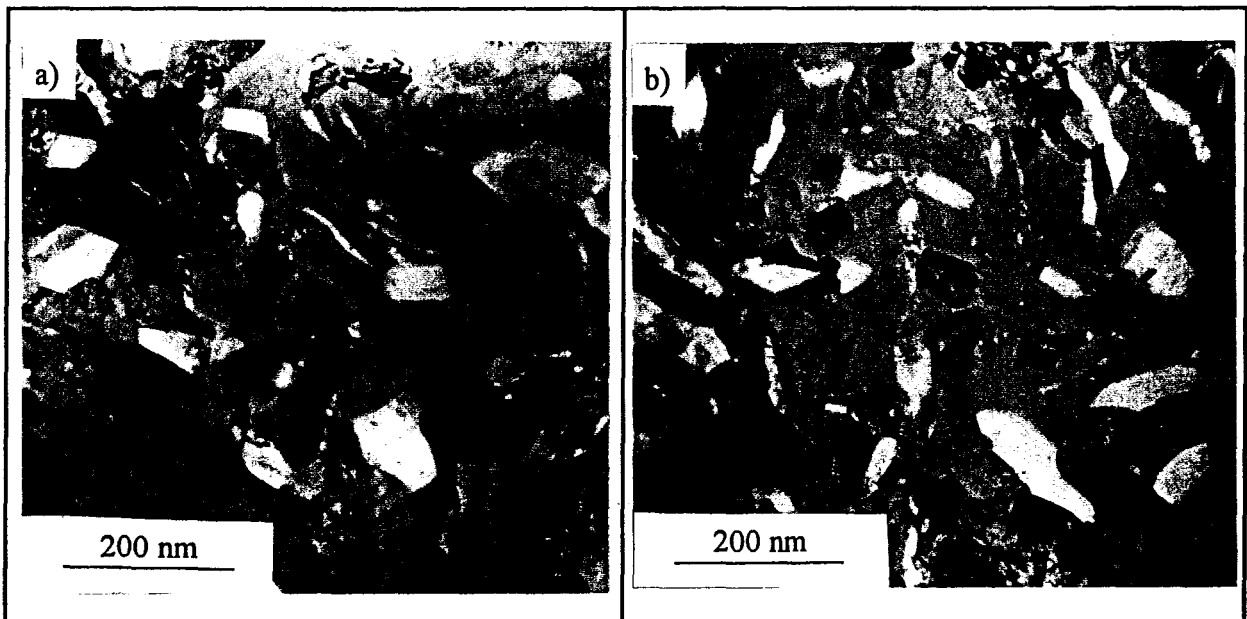


figure 24 Microstructure des filaments de Nb-Ti (a) et de Nb-Ti-Ta (b) après l'écrouissage final ($\epsilon_f = 2,2$) de la fabrication A.

La microstructure des échantillons au stade final de la fabrication A est présentée sur la figure 24 pour les deux alliages. Comme prévu par les mesures en RX (cf. tableau 1), le Nb-Ti contient moins de phase α . En contre partie, les particules semblent plus grosses dans l'alliage

Nb-Ti que dans le Nb-Ti-Ta. Cette dernière observation est confirmée par les mesures d'épaisseur des particules qui sont regroupées dans le tableau 3.

tableau 3 Epaisseur des particules de phase α des types 1 et 3 après la déformation finale de 2,2 de la fabrication A

Composite	Nb-Ti	Nb-Ti-Ta
épaisseur [nm]	30	20

Les échantillons prélevés après le premier traitement thermique de toutes les fabrications (A, B, C, D et E) ont été étudiés, afin de connaître les influences de la température et de la durée du traitement d'une part, et de la prédéformation ϵ_p d'autre part, sur la formation de la phase α . Le tableau 4 regroupe les quantités et densités de la phase α pour ces échantillons.

tableau 4 Valeurs des fractions volumiques (%) et de la densité des particules (nombre de particules / μm^2) de phase α des types 1 et 3 suite au premier TTh des fabrications A à E.

schéma	A-B		C		D		E	
	40h/380°C $\epsilon_p = 1,9$		40h/380°C $\epsilon_p = 3,0$		80h/380°C $\epsilon_p = 1,9$		80h/420°C $\epsilon_p = 3,0$	
alliage	Nb-Ti	Nb-Ti-Ta	Nb-Ti	Nb-Ti-Ta	Nb-Ti	Nb-Ti-Ta	Nb-Ti	Nb-Ti-Ta
V_α [%]	10 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	15 $\pm$ 1
ρ [par/ μm^2]	4,3 $\pm$ 0,5	8,5 $\pm$ 0,5	10,0 $\pm$ 0,5	10,7 $\pm$ 0,5	5,0 $\pm$ 0,5	8,0 $\pm$ 0,5	9,0 $\pm$ 0,5	9,8 $\pm$ 0,5

Des densités de particules élevées sont observées pour les fabrications C et E. Ceci s'explique par le nombre de sites de germination plus important, en raison d'une plus grande prédéformation ($\epsilon_p = 3,0$ contre $\epsilon_p = 1,9$). La durée et la température des traitements thermiques de la fabrication E sont supérieures à celles de la fabrication C (80h/420°C contre

40h/380°C). La fraction volumique de la phase α est en conséquence supérieure avec le schéma de fabrication E, parce que la croissance est plus importante. Par contre, la densité de particules est légèrement plus faible en adoptant le schéma E. Cette constatation peut être expliquée par un phénomène de grossissement et/ou par un manque de germination dû à l'absence du troisième traitement.

L'influence bénéfique de la prédéformation est mise en évidence en comparant les fabrications B et A d'une part et C d'autre part. Suite au même traitement thermique (40h/380°C), les échantillons ayant subi la prédéformation la plus importante ont des fractions volumiques et des densités de particules supérieures.

Les résultats des fabrications D et E démontrent clairement que même si les durées des traitements sont identiques, la température et la prédéformation sont des facteurs dominants pour la formation par germination et croissance de la phase α .

L'alliage ternaire Nb-Ti-Ta est systématiquement meilleur des points de vue de la quantité et de la densité des particules de phase α . Pour les filaments de Nb-Ti, les différences des fractions volumiques entre les divers traitements sont moins marquées que pour ceux de Nb-Ti-Ta. Au contraire, les densités de particules dans l'alliage Nb-Ti sont plus sensibles aux TTh et à la prédéformation.

III.3.1.1.2.b Phase α -Widmanstätten

Quel que soit le schéma de fabrication, les observations systématiques des microstructures des filaments de Nb-Ti-Ta ont révélé la présence de la phase intracellulaire α -Widmanstätten. Cette forme de transformation existe uniquement dans le composite Nb-Ti-Ta. La figure 15 est un exemple de la microstructure du Nb-Ti et du Nb-Ti-Ta au cours de la fabrication B. L'absence des plaquettes de la phase α -Widmanstätten (α -W.) dans le Nb-Ti peut être constatée en comparant la figure 15(b) et la figure 15(d).

La figure 25 présente deux morphologies différentes pour les particules de la phase α -W. Les deux échantillons de NbTiTa considérés ont été prélevés au début (figure 25a) et à la fin (figure 25b) de la fabrication B. On constate que les particules de la phase α -W. ont tendance à devenir sphéroïdales suite aux traitements thermomécaniques.

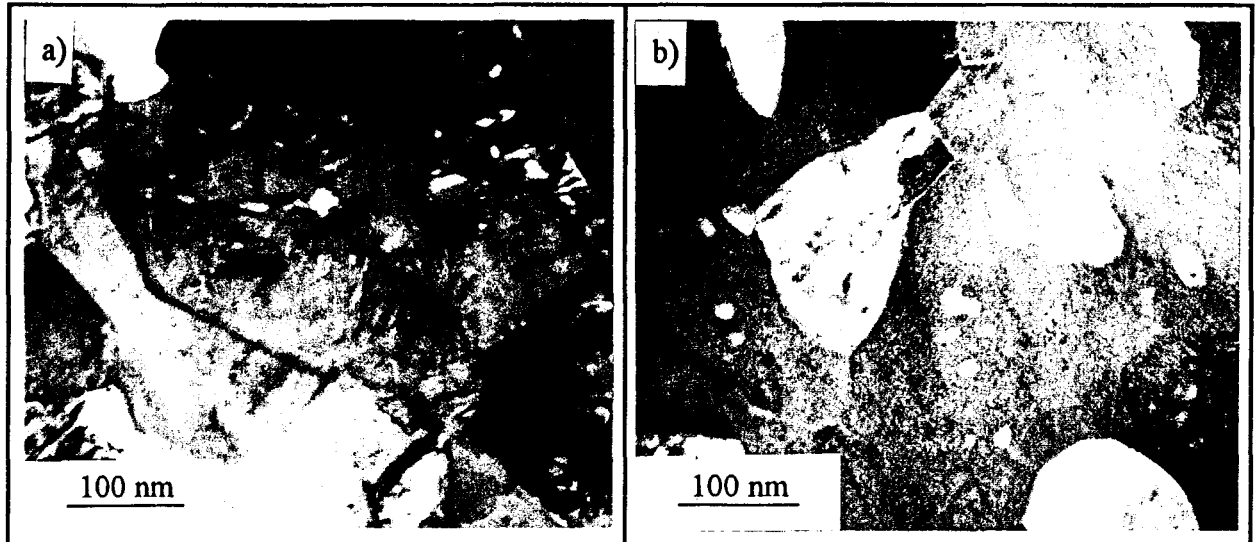


figure 25 Evolution de la morphologie des particules de phase α -W. au cours de la fabrication B en Nb-Ti-Ta: (a) sortie de premier TTh, (b) sortie de dernier TTh.

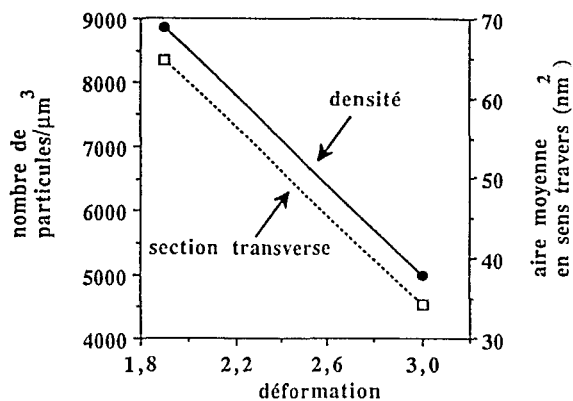


figure 26 Variations de la densité et de l'aire moyenne en section droite des particules de α -W. en fonction de la prédéformation ϵ_p . (fabrifications B et C)

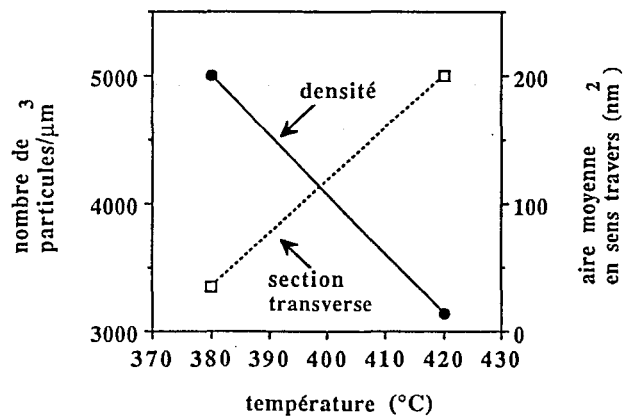


figure 27 Variations de la densité et de l'aire moyenne en section droite des particules de α -W. en fonction de la température de traitement ($\epsilon_p = 3$). (fabrifications C et E)

L'influence de la prédéformation sur la formation de la phase α -Widmanstätten est illustrée par la figure 26. La quantité de phase α -Widmanstätten formée au cours du traitement thermique diminue lorsque la prédéformation augmente. Cette réduction résulte de la diminution de la taille des cellules qui augmente le nombre des sites de germination dans les sous-joints. La taille moyenne des particules de α -W. (exprimée par l'aire en section droite [nm^2]) est également réduite par l'augmentation de la prédéformation.

Les variations de la densité et de la taille de la phase α -W. en fonction de la température et de la durée de traitement sont présentées sur la figure 27. La densité diminue tandis que la taille de particules augmente. Ces évolutions sont en accord qualitatif avec le grossissement des particules de α -W.

III.3.1.1.3 Microdureté

L'évolution de la microdureté Vickers sous une charge de 50 g des filaments au cours des traitements thermomécaniques est présentée sur la figure 28. Avant les traitements thermiques l'alliage ternaire tend à présenter une microdureté légèrement plus importante que celle de l'alliage binaire. Au contraire, à la suite des traitements thermiques, l'alliage Nb-Ti-Ta devient plus dur de 40 H_{v50} par rapport à l'alliage Nb-Ti.

Ce comportement est dû aux divers mécanismes de durcissement (effet de forêt, de solution solide, de taille des cellules et de dispersion des particules essentiellement intracellulaires). L'absence de l'effet du tantale sur la dureté avant TTh est à relier à son inefficacité sur le durcissement de solution solide. Ceci s'explique à la fois par la similitude de sa structure atomique (rayon, structure électronique) avec celle de l'élément remplacé: le niobium (voir paragraphe III.2) et par l'influence négligeable de ce changement de composition sur le module d'élasticité d'alliages Nb-Ti-Ta^{3&44}.

L'évolution de la résistance mécanique des alliages au cours de l'étape des TTh dépend de la sévérité de ces traitements. Les traitements de plus faible durée effectués aux plus basses températures durcissent les matériaux (figure 28(a)), au contraire des traitements plus sévères (figure 28(b)). La variation globale de dureté des deux alliages est en accord qualitatif avec l'évolution de la taille des cellules (figure 14) et avec la distribution géométrique des particules de la phase α (figure 20(c)).

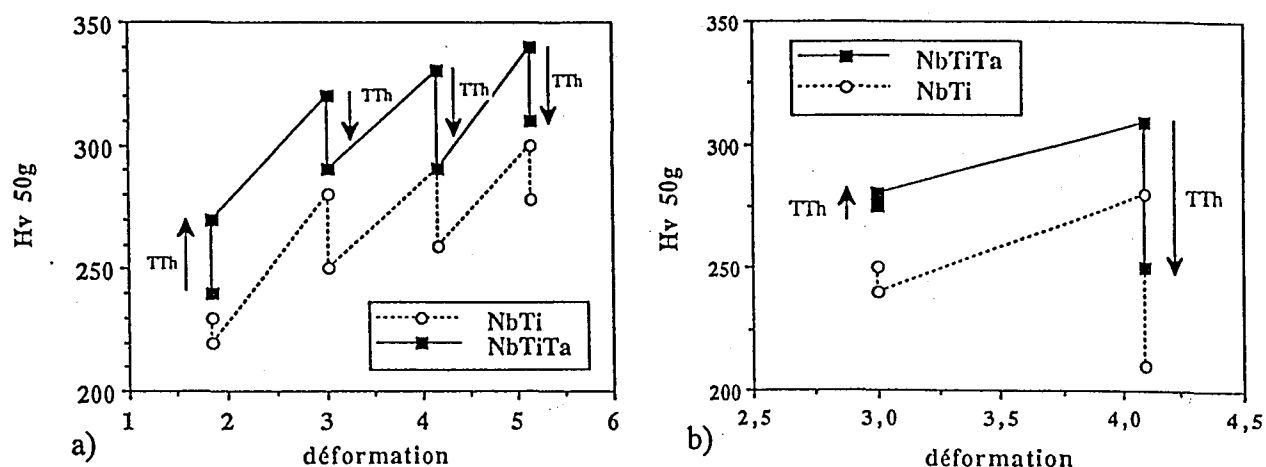


figure 28 Microdureté des filaments au cours des traitements thermomécaniques de la fabrication B (a) et de la fabrication E (b).

tableau 5 Densité des particules (nombre de particules/ μm^2), tailles moyennes des cellules et de la phase $\alpha\text{-W}$. (longueur $\times$ épaisseur [nm])* et variation de dureté Vickers au cours du premier traitement thermique.

Fabrication	A-B	C	D	E
ρ [part/ μm^2]	8850	5000	11650	3140
taille $\alpha\text{-W}$.*				
[nm $\times$ nm]	24 $\times$ 2,7	16 $\times$ 1,9	33 $\times$ 3,8	40 $\times$ 5,0
ΔH_{V50}	+30	+18	+40	+5
taille de cellules avant TTh [nm]	120	-	120	-
taille de cellules après TTh [nm]	150	130	160	160

*Ces dimensions qualifient les plaquettes dont la morphologie est précisée dans le paragraphe III.3.2.3.

Le matériau durcit pendant la déformation et s'adoucit à la suite d'un traitement thermique. Une seule exception peut être remarquée. Dans le cas de l'alliage ternaire,

l'adoucissement n'est pas observé suite au premier traitement thermique. Ce durcissement ne peut s'expliquer que par la formation de particules de la phase α -Widmanstätten, puisque les cellules grossissent au cours du maintien (figure 14). L'interprétation présente est conforme à la diminution du durcissement dans les échantillons fortement prédéformés²⁰.

Les accroissements de dureté Vickers obtenus au cours du premier traitement thermique sont présentés dans le tableau 5 ainsi que les densités et les tailles de la phase α -W. formée au cours de ce traitement. Le tableau 5 rapporte par ailleurs les valeurs des tailles moyennes des cellules. Il est intéressant de remarquer que le durcissement augmente avec la densité des particules de α -Widmanstätten. La comparaison entre les résultats des fabrications B et D montre que l'effet durcissant des particules intracellulaires l'emporte sur l'adoucissement lié à la croissance des cellules.

III.3.1.1.4 Propriétés supraconductrices

Les mesures de densité de courant critique J_c et de champ magnétique critique H_{c2} à 4,2 K ont été effectuées par la société GEC Alsthom pour les cinq fabrications A à E. Le champ magnétique critique H_{c2} est évalué à l'aide d'une méthode d'extrapolation à ordonnée nulle de la courbe de la densité de courant critique J_c en fonction du champ appliqué. Toutes ces valeurs sont présentées dans le tableau 6 ainsi que les fractions volumiques totales de la phase α .

La figure 29 établit la croissance linéaire de J_c en fonction de la fraction volumique de phase α dans l'alliage Nb-Ti-Ta. Elle étend donc cette dépendance fréquemment rencontrée dans les alliages Nb-Ti²² au cas des alliages Nb-Ti-Ta. Malgré des fractions volumiques inférieures de plus de 10% par rapport à celles de l'alliage Nb-Ti-Ta, le Nb-Ti a les meilleures valeurs de densités de courant critique (plus 8% dans un champ magnétique de 5T et plus 26% dans un champ de 8T pour la fabrication B). La pente de la courbe $J_c(V_\alpha)$ est plus prononcée pour le Nb-Ti.

tableau 6 Propriétés supraconductrices et fraction volumique de la phase α pour les fabrications A à E.

Fabrication	A		B		C		D		E	
Filament	NbTi	NbTiTa	NbTi	NbTiTa	NbTi	NbTiTa	NbTi	NbTiTa	NbTi	NbTiTa
J_c (5T)										
[A/mm ²]	2580	2370	3050	2810	2730	2670	2570	2280	2480	2700
J_c (8T)										
[A/mm ²]	1220	910	1220	900	1180	910	1200	910	1080	930
H_{c2} [T]	10,3	9,8	9,9	9,5	10,2	9,6	10,5	9,9	10,3	9,7
V_α [%]	22	25	24	28	22	24	17	18	17	20

Le tableau 6 montre que le schéma B est le plus efficace pour obtenir de fortes densités de courant. Ceci est dû aux traitements thermiques multiples alors subis par l'échantillon. La comparaison des fabrications A et C démontre l'intérêt d'une prédéformation importante pour la fraction volumique de phase α et donc pour la densité de courant critique. La fabrication E avec ses deux traitements sévères (80h/420°C) est la seule à présenter une valeur de J_c (à 5T) supérieure pour l'alliage Nb-Ti-Ta.

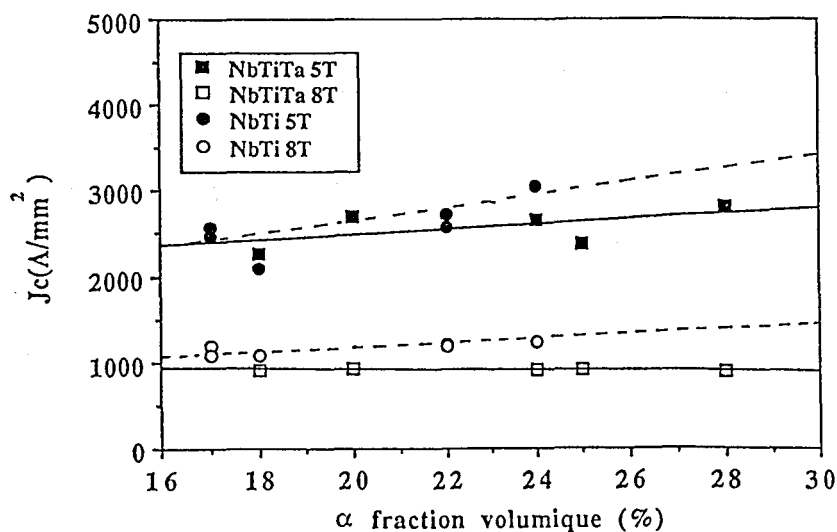


figure 29 Variations linéaires de la densité de courant critique J_c en fonction de la fraction volumique de la phase α dans les filaments de Nb-Ti et de Nb-Ti-Ta

Les variations des champs magnétiques critiques pour les divers schémas sont moins prononcées que les écarts entre les densités de courant critique. Les valeurs de H_{c2} obtenues pour l'alliage binaire sont légèrement supérieures à celles de l'alliage Nb-Ti-Ta.

III.3.1.1.5 Etat des interfaces

La figure 30 illustre la morphologie typique des filaments des deux alliages. A l'échelle mésoscopique, l'interface entre la matrice de cuivre et le filament de Nb-Ti est très irrégulière (figure 30 (a)), alors que l'interface Nb-Ti-Ta / Cu est beaucoup plus lisse (figure 30 (b)). Cette différence de morphologie suggère que la billette de Nb-Ti contenait des gros grains mal orientés pour la déformation de filage (paragraphe III.1.2.2.2) et situés au voisinage immédiat de la surface⁴⁵. Dans les mêmes conditions la billette de Nb-Ti-Ta ne présentait sans doute pas cette hétérogénéité de taille des grains.

Par ailleurs, nous avons vu dans le paragraphe III.2 que les filaments de Nb-Ti ne sont pas protégés par une barrière de diffusion en niobium à la différence des filaments de Nb-Ti-Ta. L'influence de la barrière est étudiée par la suite.

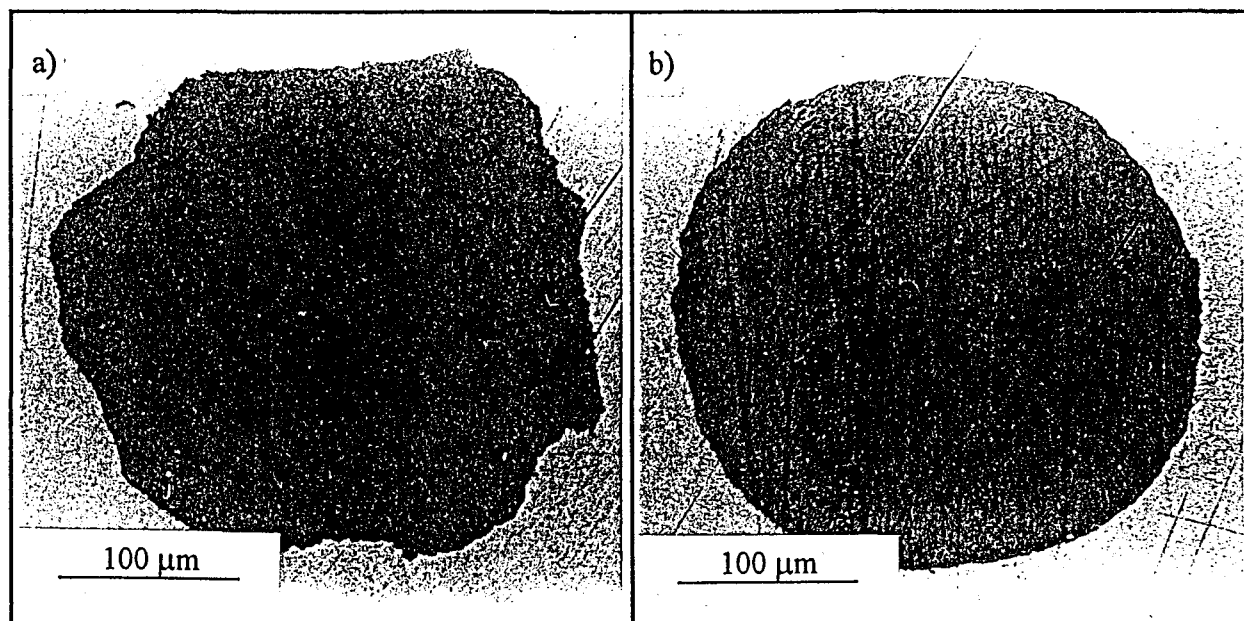


figure 30 Section droite des filaments de Nb-Ti (a) et de Nb-Ti-Ta (b).

L'aspect de la surface des filaments extraits de la matrice par une attaque chimique est présenté sur la figure 31. Il s'agit d'échantillons prélevés à la fin de la fabrication B. La déformation finale ϵ_f de ces échantillons est égale à 4,6.

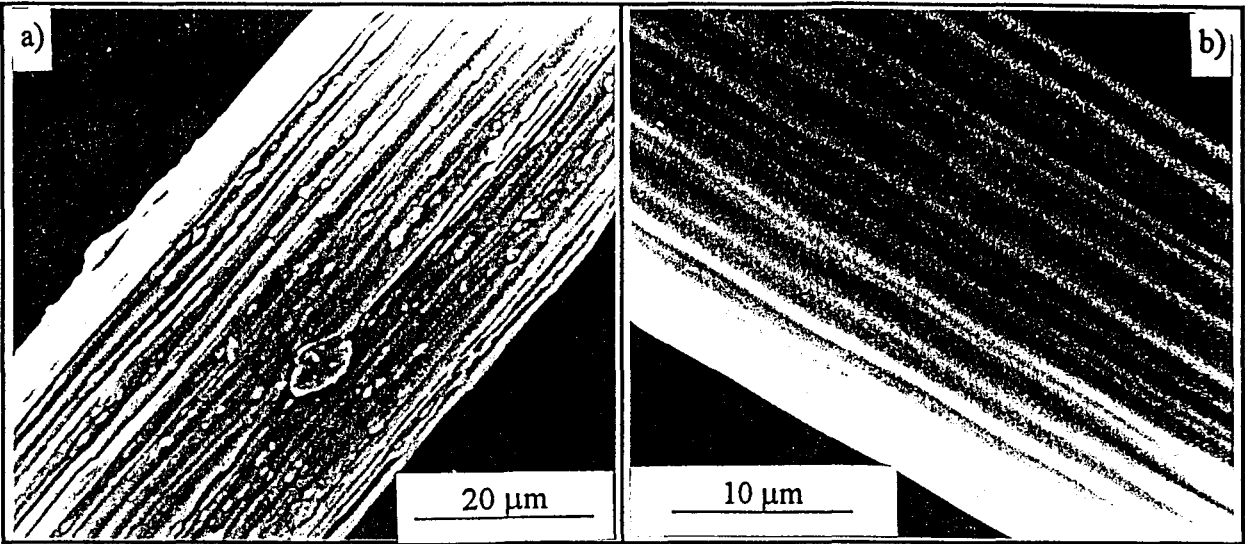


figure 31 Surface des filaments de Nb-Ti (a) dépourvus de barrière et de Nb-Ti-Ta (b) avec barrière.

Ces deux photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que la surface des filaments de Nb-Ti-Ta (figure 31 (b)) est régulière, contrairement à celle des filaments de Nb-Ti (figure 31 (a)). Cette dernière présente des nodules de tailles comprises entre 1 et 10 μm . La composition chimique de ces agrégats a été déterminée par microanalyse en dispersion d'énergie des rayons X au MEB. Un spectre typique est présenté sur la figure 32. Le tableau 7 regroupe la composition chimique moyenne de ces particules. Elles peuvent être identifiées aux composés Cu_3Ti ou Cu_4Ti . Il est à remarquer que ces intermétalliques sont les plus courants dans les matrices de cuivre pur^{45&46}.

tableau 7 Composition chimique moyenne des agrégats intermétalliques trouvés sur la surface des filaments de Nb-Ti sans barrière

Elément	Cu	Ti	Nb
at%	60-80	35-20	0-5

L'existence de ces agrégats sur les filaments résulte des étapes des traitements thermiques qui engendrent la formation de couches intermétalliques continues (voir chapitre IV). Ces couches se rompent de manière intergranulaire au cours des écrouissages intermédiaires donnant finalement naissance à des agrégats qui rayent la surface des filaments⁴⁷.

Au contraire, la propreté des interfaces des filaments de Nb-Ti-Ta à tous les stades de la fabrication est la conséquence de la présence d'une barrière de niobium. L'épaisseur de barrière choisie est satisfaisante pour empêcher sa pollution par le titane à un niveau supérieur à 4 at%. Une telle pollution est en effet suffisante pour rendre la barrière perméable au cuivre avec pour conséquence la germination des intermétalliques sous cette barrière⁴⁵.

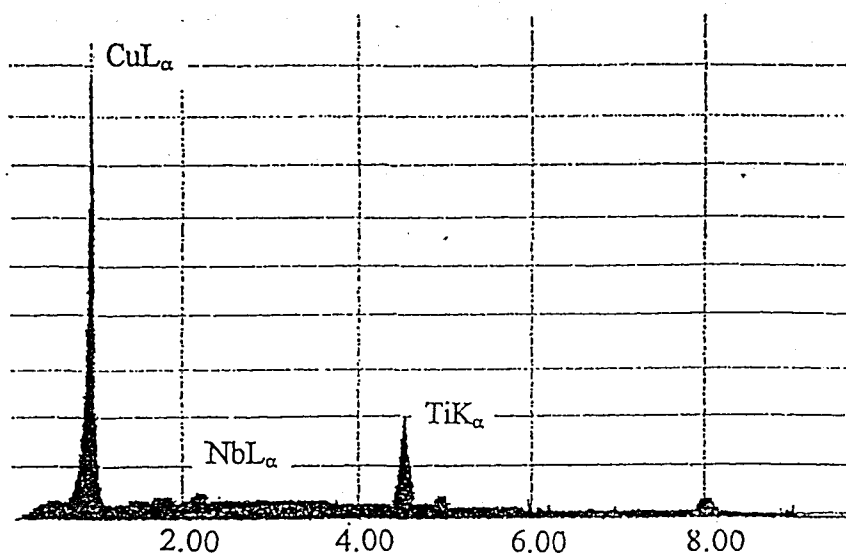


figure 32 Spectre d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X d'un agrégat intermétallique.

Les profils de diffusion entre le cuivre et le filament ont été systématiquement réalisés sur des échantillons prélevés avant et après chaque traitement thermique de la fabrication B. Les deux alliages Nb-Ti et Nb-Ti-Ta ont été étudiés. Les profils sont effectués par microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X en microscopie électronique à balayage. Des profils caractéristiques sont présentés dans la figure 33. Les points d'analyse sont faits tous les 0,5 μm .

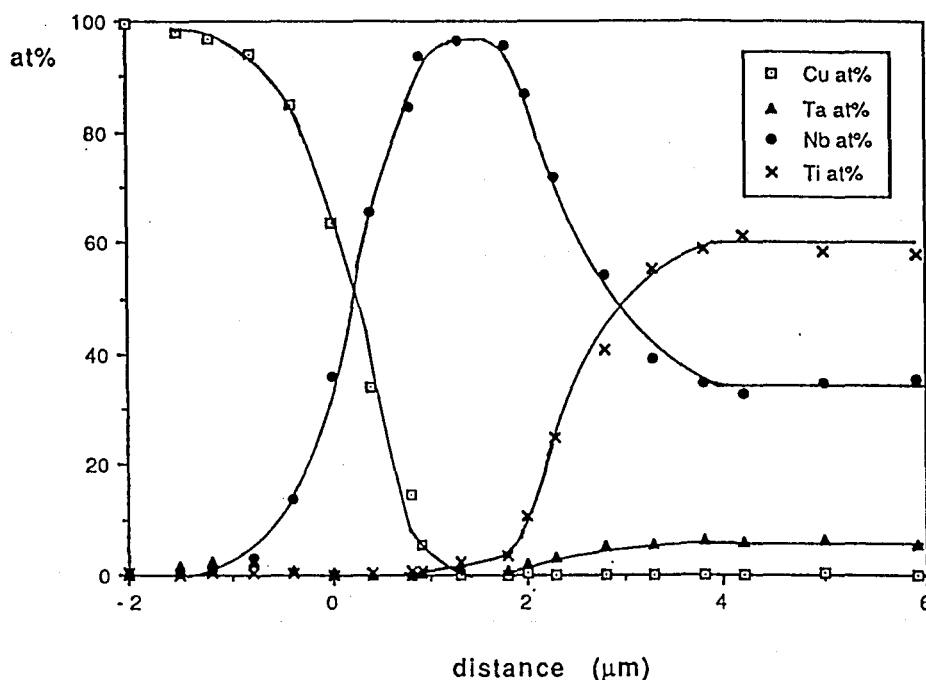


figure 33 Profils de diffusion typiques entre le cuivre et le filament. Dans ce cas, il s'agit d'un échantillon issu du dernier traitement thermique et dont les filaments de Nb-Ti-Ta sont protégés par une épaisse barrière de Nb.

La pénétration du cuivre dans le filament est mesurée en référence à l'interface de Matano (cf. Annexe 3). La pénétration est exprimée en valeur relative ; c'est-à-dire par rapport au diamètre du filament (pénétration réelle/diamètre du filament). Ses variations au cours de la fabrication B sont présentées sur la figure 34.

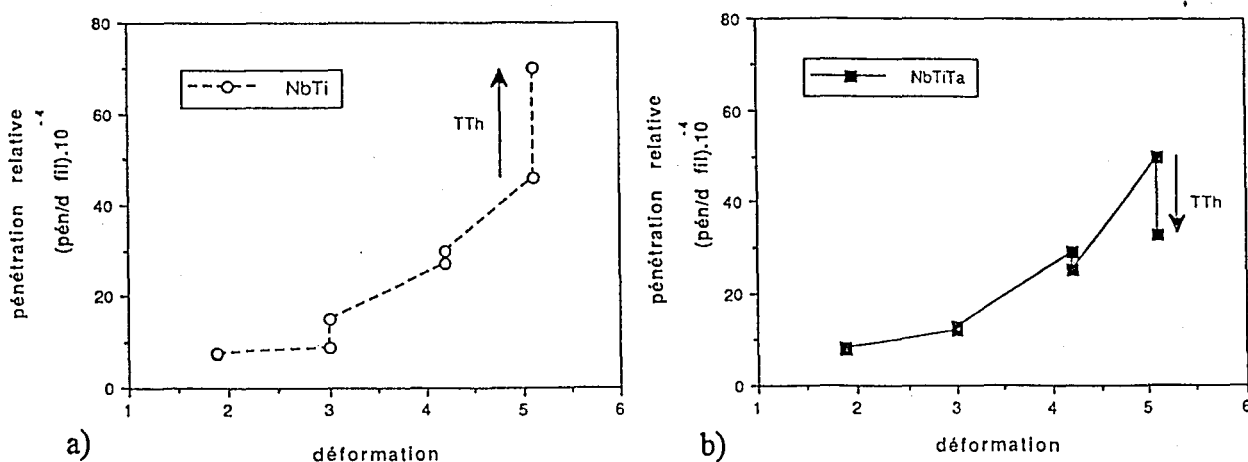


figure 34 Evolution de la pénétration relative du Cu dans le filament au cours de la fabrication B. (a) Nb-Ti (sans barrière), (b) Nb-Ti-Ta (avec barrière).

Dans les deux cas (Nb-Ti et Nb-Ti-Ta), on constate une augmentation de la pénétration relative au cours des traitements thermomécaniques. Pour les filaments sans barrière (figure 34 (a)), cette augmentation est globalement plus élevée que pour les filaments recouverts par une barrière (figure 34 (b)).

tableau 8 Valeurs de microdureté sous une charge de 50g pour les différents composants d'un brin

Composant	Cu	NbTi	Nb	NbTiTa
microdureté				
H _{v50}	50±10	250±10	125±8*	300±10

La comparaison des figure 34 (a) et (b) montre que la pénétration du cuivre dans le niobium (figure 34 (b)) est plus importante que dans le Nb-Ti au cours des étapes d'écroutissage. Ce résultat s'explique par une meilleure compatibilité entre les écoulements plastiques de la matrice et de la barrière dans le cas des composites à base de Nb-Ti-Ta. Ces compatibilités de déformation sont déduites des mesures de microdureté effectuées sur chacun des composants (voir tableau 8).

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que la pénétration dans la barrière ou dans le filament ne répond pas de la même façon aux traitements thermiques. Pour le Nb-Ti, le cuivre avance dans le filament pendant le traitement (figure 34 (a)). Ceci est expliqué par l'affinité du cuivre pour le titane. Dans le cas de la pénétration dans la barrière de Nb, le cuivre est expulsé du niobium (figure 34 (b)) du fait du manque d'affinité chimique entre les deux éléments⁴⁵. De plus, quelle que soit la nature du composite, l'influence d'un traitement thermique augmente avec son rang dans un procédé. Ce phénomène résulte d'une part de la réduction du diamètre du filament et d'autre part de la diminution de la taille moyenne des cellules (figure 14). Cette réduction va favoriser la diffusion aux faibles valeurs des températures homologues des traitements.

* Valeur reprise de la référence 45

III.3.1.2 Composites à filaments de Nb-Ti-25%Ta

Un composite à filaments de Nb-44%Ti-25%Ta (Nb-66at%Ti-10at%Ta) a été étudié du fait de ses propriétés supraconductrices a priori élevées. Les teneurs en tantale et en titane laissent présager une fraction volumique importante de phase α et donc une densité de courant intéressante. De plus cette composition chimique semble synonyme d'une valeur de H_{c2} maximale pour les alliages Nb-Ti-Ta¹⁷.

Ce composite a été fabriqué dans une optique industrielle. De ce fait, son procédé de fabrication et donc les traitements thermomécaniques sont différents de ceux adoptés précédemment pour les composés à base de Nb-Ti (Nb-63at%Ti) et de Nb-44%Ti-15%Ta (Nb-60at%Ti-5at%Ta).

Le remplacement du niobium par le tantale d'une part et l'augmentation de la teneur en Ti d'autre part sont sensés favoriser la formation de la phase α (voir paragraphe III.1.3). En conséquence, la durée totale des TTh a été réduite à 45h à 380°C et le nombre de traitements limité à 3 au maximum (voir figure 11). Ces modifications de composition chimique et de traitements thermomécaniques rendent la comparaison directe entre les deux séries de fabrications (Nb-Ti et Nb-Ti-15%Ta d'une part et Nb-Ti-25%Ta d'autre part), dans le but de caractériser l'influence du tantale, impossible.

tableau 9 Valeurs de la densité de courant critique J_c et de la fraction volumique de phase α pour les fabrications F à H

Fabrication	F	G	H
V_α [%]	20	22	17
J_c (6T) [A/mm ²]	1520	1650	—
J_c (8T) [A/mm ²]	570	630	—

Les valeurs des fractions volumiques de phase α après le dernier traitement thermique ont été mesurées par diffraction des rayons X. Elles sont regroupées dans le tableau 9. Le schéma G composé de deux traitements thermiques tend à produire la plus grande quantité de phase α . Pour la fabrication F, constituée des trois traitements de 15h, la fraction volumique de

phase α est légèrement inférieure à celle obtenue pour la fabrication G. Ceci vérifie les influences favorables de l'augmentation de la prédéformation et de la multiplication des traitements thermiques sur la quantité de phase α .

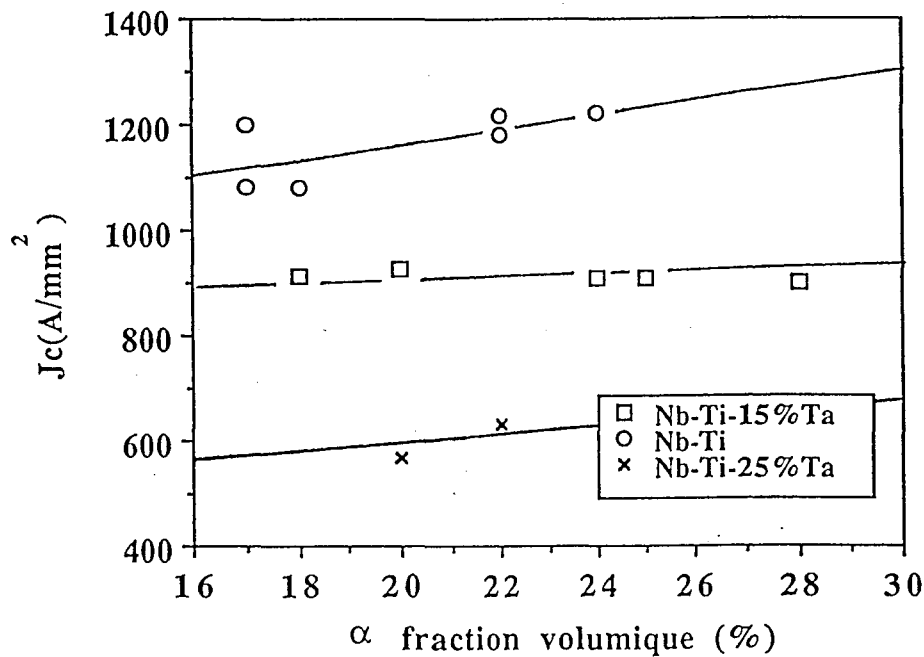


figure 35 Variations linéaires de la densité de courant critique en fonction de la fraction volumique de la phase α dans les trois alliages (Nb-Ti, Nb-Ti-15%Ta et Nb-Ti-25%Ta).

Les valeurs de la densité de courant critique J_c mesurées dans les champs magnétiques de 6 et 8T sont également présentées dans le tableau 9. En accord avec la quantité de phase α qui est supérieure, les densités de courant critique J_c correspondant à la fabrication G, sont plus élevées. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les densités mesurées sont plus faibles que celles des autres alliages où la fraction volumique de phase α est plus élevée (voir figure 35). Ces observations indiquent qu'en dépit de la force motrice de précipitation plus élevée, la durée des traitements thermiques est trop courte pour former une quantité suffisante de phase α .

Les observations par microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la présence de la phase α -Widmanstätten à l'intérieur des cellules. A titre d'exemple, la figure 36 présente à la fois quelques particules très évidentes et un contraste peu prononcé qui témoigne de la présence de ces mêmes particules dans les zones épaisses. La figure 36 permet également de discerner des films fins qui décorent les sous-joints. Aucune différence significative n'a été remarquée par rapport aux morphologies déjà observées dans le Nb-Ti et le Nb-Ti-15%Ta



figure 36 Microstructure des filaments de Nb-Ti-25%Ta après le dernier TTh de la fabrication G.

III.3.2 Influence d'un traitement thermique isotherme sur la microstructure

Les traitements isothermes à 380°C ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la microstructure et les cinétiques de formation des phases α dans les sous-joints et à l'intérieur des cellules (Widmanstätten). Les échantillons utilisés ont déjà été décrits dans le paragraphe III.3.1. Les observations en sens travers ont été effectuées par MET pour mettre en évidence les évolutions de la microstructure et distinguer les fractions volumiques de la phase α "intra" ou intercellulaire.

III.3.2.1 Sous-structure de la phase β

L'évolution de la taille des cellules au cours du traitement isotherme à 380°C a été étudiée sur des échantillons de diamètre 12,6mm ($\varepsilon = 1,9$). La variation de la taille moyenne des cellules en fonction de la durée des maintiens est présentée sur la figure 37. L'intervention du mécanisme de restauration est prouvée par l'invariance des dimensions des cellules aux longues durées de vieillissement à 380°C (figure 37).

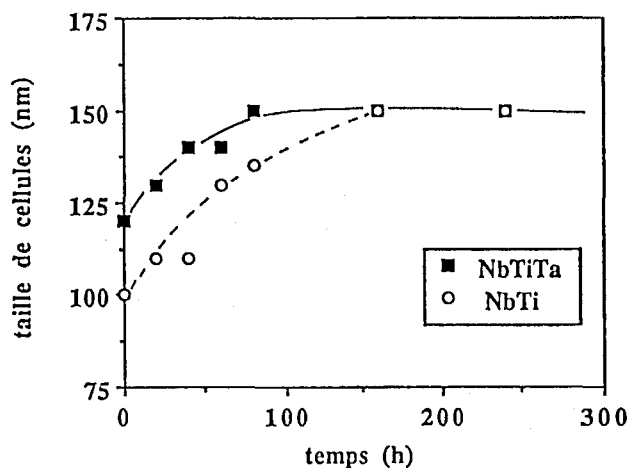


figure 37 Croissance de la taille moyenne des cellules dans les filaments de Nb-Ti et de Nb-Ti-Ta au cours d'un maintien isotherme à 380°C.

La taille initiale des cellules de Nb-Ti-Ta est supérieure à celle de Nb-Ti. Leur vitesse de croissance est comparable dans les deux alliages. Dans les cas de Nb-Ti-Ta et de Nb-Ti, la croissance cesse respectivement après 80h et 160h de traitement. Aux longues durées de vieillissement, les cellules ont approximativement la même taille. La croissance prolongée et plus importante des cellules dans l'alliage Nb-Ti peut s'expliquer par l'effet d'ancrage des particules de phase α sur les sous-joints, qui est plus marqué dans l'alliage ternaire (figure 38). Les incertitudes sur les mesures des tailles des cellules et des densités de particules de phase α ne permettent pas d'être plus affirmatif.

III.3.2.2 Phase α sur les sous-joints

Les augmentations de la fraction volumique et de la taille moyenne des particules de phase α des types 1 et 3 (voir paragraphe III.3.1.1.2.) au cours du traitement sont représentées par la figure 38 et la figure 39, respectivement. La vitesse de précipitation est plus élevée dans le cas de l'alliage ternaire. La quantité de phase α dans cet alliage a tendance à croître légèrement même après 240 heures de maintien. En revanche, la fraction volumique et la dimension des particules de phase α dans le Nb-Ti semblent demeurer constantes à des valeurs proches de 13% et de 100nm respectivement après 200 heures de traitement. La taille des particules et leur fraction volumique sont également supérieures dans l'alliage ternaire.

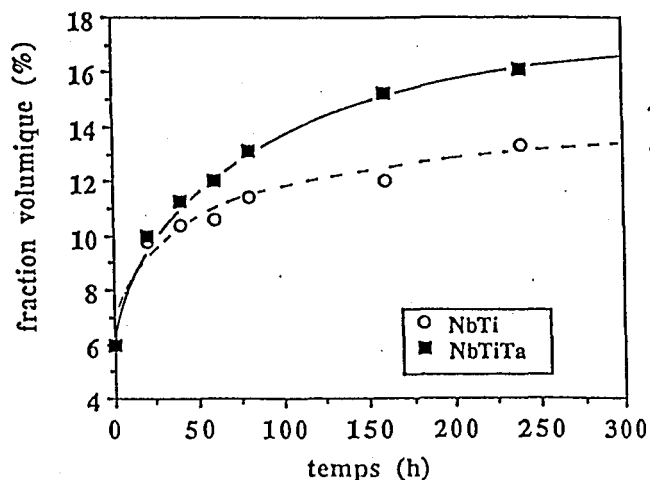


figure 38 Fraction volumique de la phase α en fonction du temps de maintien à 380°C.

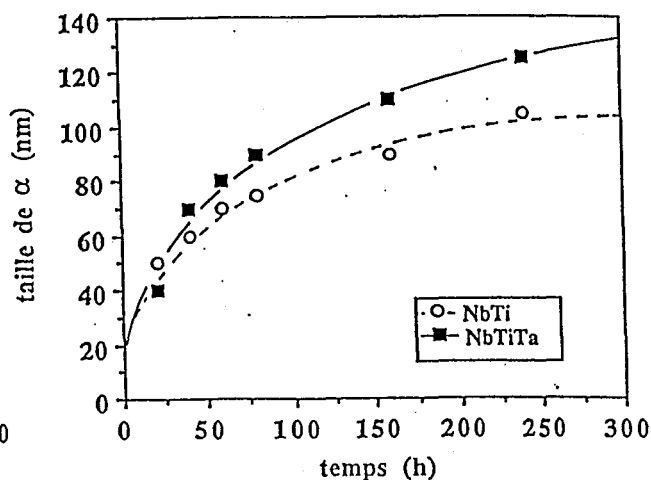


figure 39 Taille moyenne des particules de phase α en fonction du temps de maintien à 380°C.

La densité de particules a été mesurée et son évolution au cours du traitement est présentée sur la figure 40. Les deux alliages suivent une évolution semblable. La courbe de l'alliage Nb-Ti-Ta est décalée vers les densités plus élevées. Jusqu'à soixante heures, le nombre de particules augmente avec le temps. Ensuite, la densité diminue.

Cette décroissance peut a priori provenir du phénomène de grossissement des particules et ou de la croissance des cellules. Dans le cas de l'alliage Nb-Ti-Ta, la figure 37 montre que la taille des cellules reste constante aux durées de vieillissement considérées. La diminution de la densité des particules résulte du grossissement des plus grosses particules. Cependant, et en contradiction avec cette interprétation, la fraction volumique continue à augmenter (voir figure 38). Cette dernière constatation prouve que le grossissement coexiste avec la poursuite de la réaction de précipitation. Aux faibles durées de traitement (<60h), l'accroissement de la densité s'explique par la germination. Dans le cas de l'alliage Nb-Ti, l'effet prépondérant du grossissement des particules est moins évident aux durées de maintien supérieures à 60 heures.

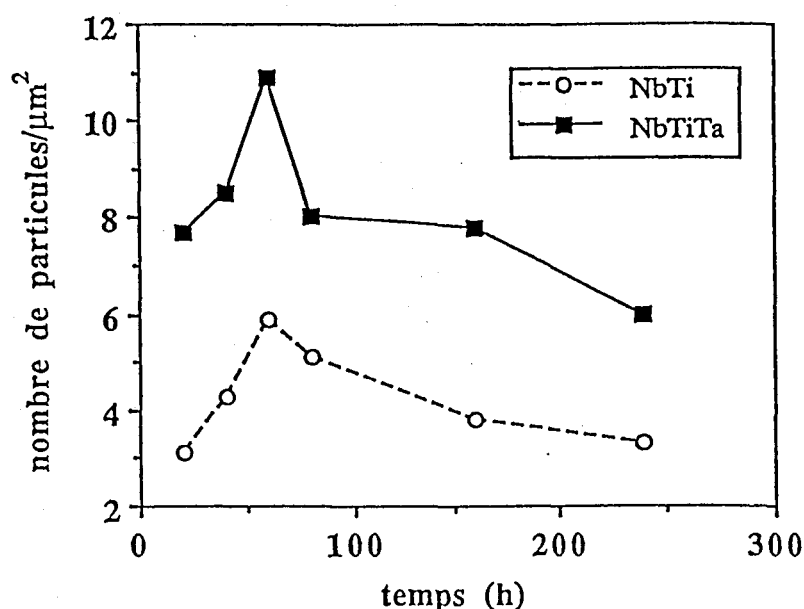


figure 40 Evolution de la densité des particules de phase α [nombre de particules/ μm^2] au cours des revenus à 380°C .

III.3.2.3 Phase α -Widmanstätten

Comme cela a été montré dans le paragraphe III.3.1.1.2.a, la phase α -Widmanstätten se forme à l'intérieur des cellules et surtout dans le composite Nb-Ti-Ta. Le présent paragraphe est consacré à l'étude de cette phase au cours du traitement isotherme de l'alliage Nb-Ti-Ta.

Il est délicat d'estimer la fraction volumique de la phase α -Widmanstätten. Les particules de cette phase se présentent sous forme de très fines plaquettes de 2 à 3 nm d'épaisseur. La morphologie exacte de ces plaquettes (parallélépipédique ou elliptique, voir Annexe 4) est difficile à préciser à partir des observations. En première approximation les particules sont assimilées à des plaquettes en forme d'ellipse dont le grand axe vaut le double du petit axe, afin de calculer leur fraction volumique. L'influence de la durée du traitement isotherme sur la fraction volumique de phase α -W. est illustrée par la figure 41.

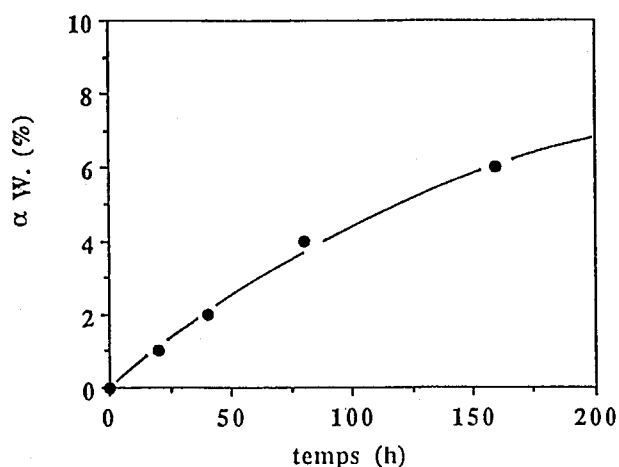


figure 41 Accroissement de la fraction volumique de la phase α -Widmanstätten en fonction du temps de maintien à 380°C.

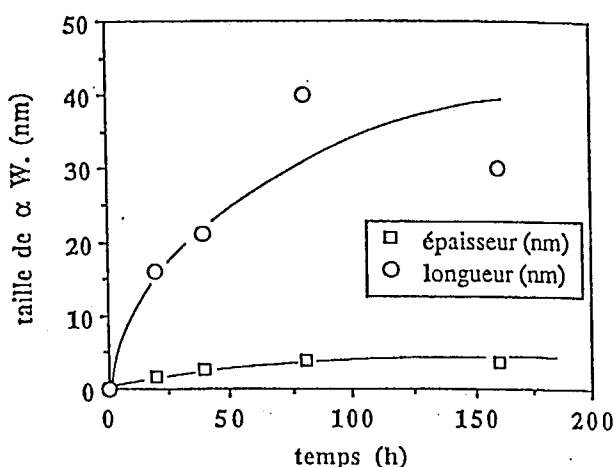


figure 42 Variation de la section droite des particules de phase α -Widmanstätten en fonction du temps de maintien à 380°C.

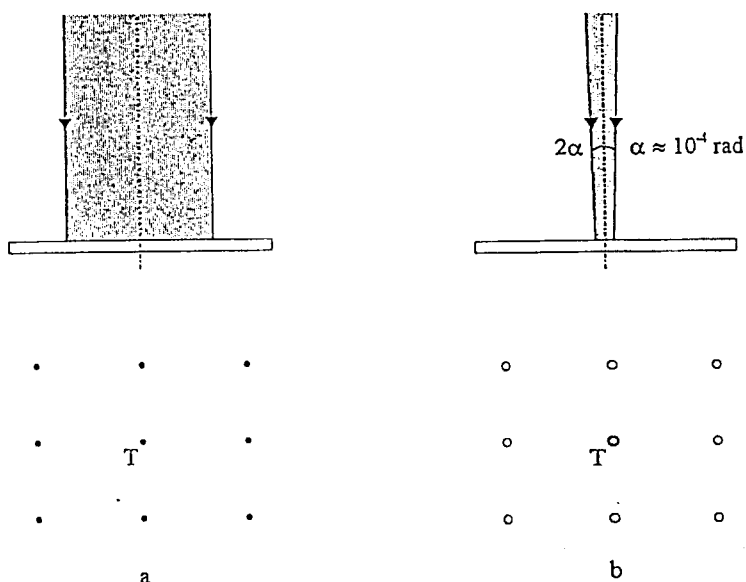


figure 43 Conditions d'illumination de l'échantillon et diagrammes de diffraction correspondant à la diffraction en faisceau parallèle (a) et à la microdiffraction (b).

Selon la figure 42, l'épaisseur des plaquettes ne change pas beaucoup pendant le maintien. Elle atteint une valeur de 2,5nm après 60 heures de traitement et reste ensuite constante. Il est intéressant de remarquer, qu'aucune "sphéroïdisation" des particules n'est observée, contrairement à l'évolution des phases α -Widmanstätten au cours des traitements thermomécaniques de la fabrication B (figure 25). La déformation entre les traitements thermiques doit donc être à l'origine de la variation de morphologie des particules. Cette déformation intermédiaire est sensée occasionner leur perte de cohérence.

La longueur des particules a tendance à augmenter (figure 42) avec la durée du traitement isotherme. Le rapport longueur sur épaisseur des particules augmente ainsi significativement au cours du maintien. Ceci correspond à la différence de cohérence des plans d'accolement avec la matrice (voir Annexe 4).

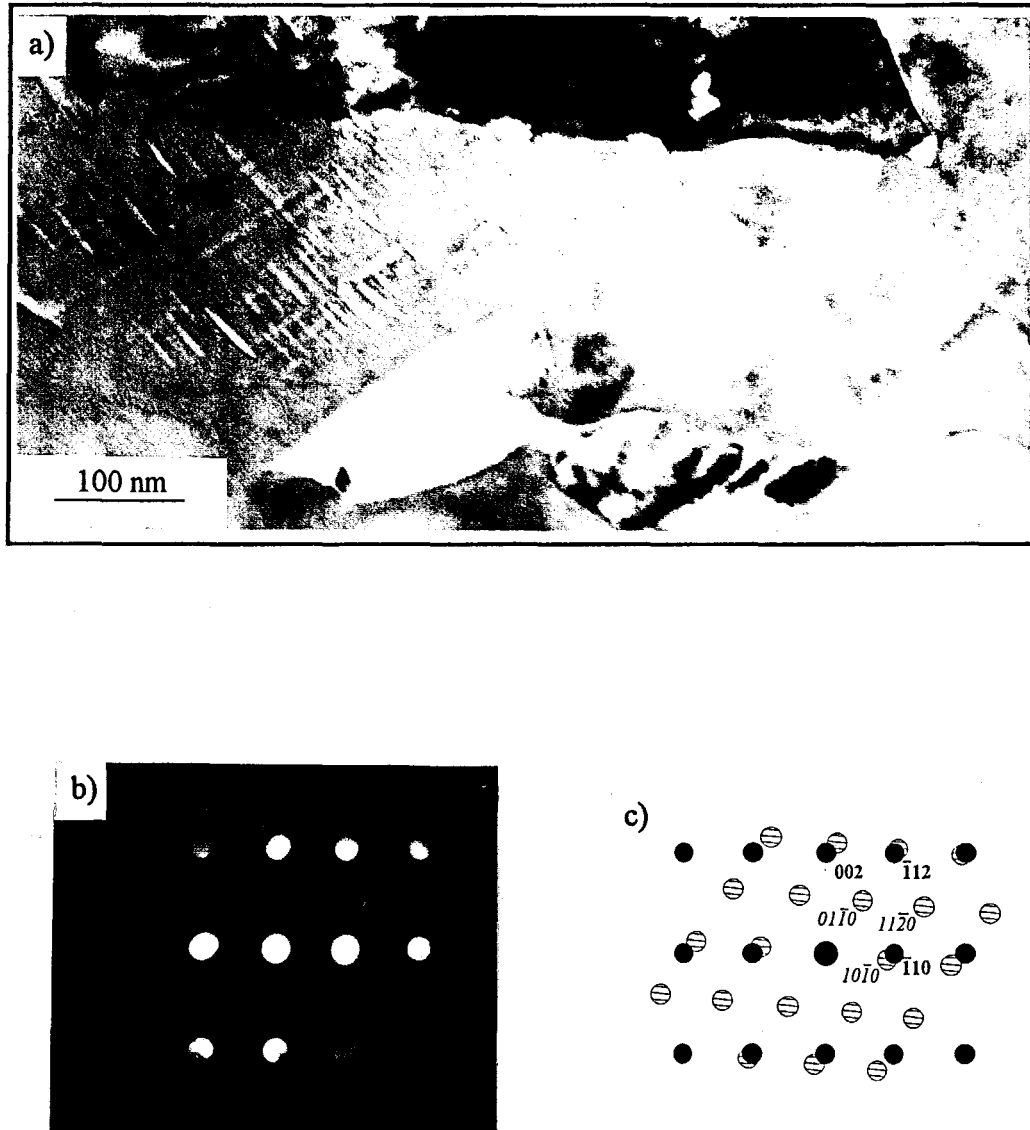


figure 44 Zone avec des particules de α -Widmanstätten (a), cliché de microdiffraction électronique associé (b) et cliché simulé d'axe de zone $[110]_{\beta}$ et $[0001]_{\alpha}$ (c).

Les relations d'orientation sont étudiées au moyen de la microdiffraction électronique. L'avantage de la microdiffraction par rapport à la diffraction électronique classique en faisceau parallèle à aire sélectionnée (figure 43 (a)) est la petite dimension de la zone analysée. De plus,

le faisceau est focalisé avec un faible angle de convergence. Le cliché de diffraction ainsi obtenu est constitué de réflexions quasi-ponctuelles (figure 43 (b)).

Plusieurs clichés d'axes de zone différents ont été observés et les réflexions correspondant à la phase α ont été recherchées. Une cellule contenant des particules et orientée selon l'axe cristallographique $[110]_{\beta}$ est présentée sur la figure 44(a). Le cliché de diffraction associé à cette zone ainsi que sa simulation sont présentés sur les figure 44(b) et (c). Les réflexions de la phase α correspondant au cliché d'axe de zone $[0001]_{\alpha}$ sont également présentes. Leurs intensités sont très faibles à cause de la faible quantité de particules diffractantes. La direction $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ est parallèle à $[111]_{\beta}$. Les relations sont alors $(110)_{\beta} // (0001)_{\alpha}$ et $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$. Les résultats trouvés vérifient les relations de Burgers en accord avec la structure cubique centrée de la matrice et hexagonale de la phase α .

III.3.2.4 Phase ω

La microdiffraction a aussi permis de déceler la présence de la phase ω dans les échantillons de Nb-Ti et de Nb-Ti-Ta traités 160 heures et plus à 380°C. Cette phase métastable de petite dimension est délicate à visualiser en champ clair (voir paragraphe III.1.2.1). Son identification est par contre possible par diffraction et l'observation des particules peut être ensuite effectuée par la technique du champ sombre. Dans le cas présent, les observations en champ sombre n'ont pas été effectuées à cause de la trop faible intensité des réflexions de la phase ω qui les rendaient invisibles à l'œil.

La figure 45 présente un cliché de microdiffraction électronique d'axe de zone $[\bar{1}10]_{\beta}$ avec des réflexions supplémentaires dues à la phase ω . Les réflexions indexées $(01\bar{1}0)_{\omega}$ et $(02\bar{2}0)_{\omega}$ sont cinématiquement interdites car le facteur de structure de ces réflexions est nul. Cependant, elles apparaissent par double diffraction.

Les relations d'épitaxie sont donc $(1\bar{1}0)_{\beta} // (2\bar{1}\bar{1}0)_{\omega}$ et $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 0001 \rangle_{\omega}$. Ce résultat est en conformité avec ceux de la littérature⁴⁸.

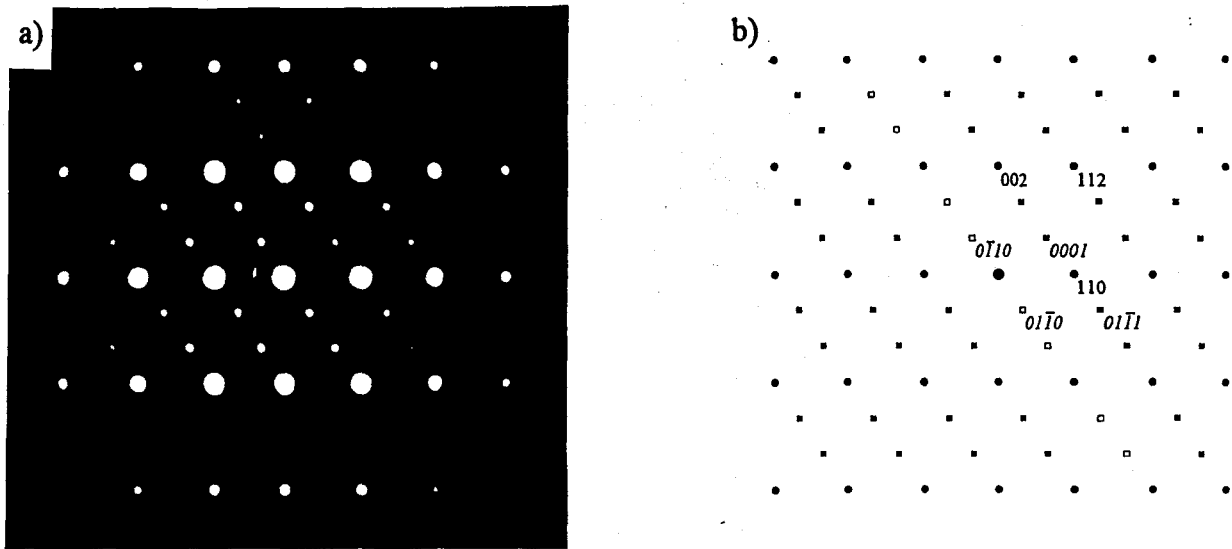


figure 45 Cliché de microdiffraction (a) et son indexation (b) prouvant l'existence de particules de phase ω au sein d'un grain β .

III.3.2.5 Microdureté

Les propriétés durcissantes de la phase α -Widmanstätten se manifestent aussi dans le Nb-Ti qui a été traité thermiquement pendant 160 heures et plus à la température de 380°C. L'évolution de la microdureté en fonction du temps de maintien est représentée sur la figure 46 pour le Nb-Ti ainsi que pour le Nb-Ti-Ta.

Le Nb-Ti s'adoucit aux durées de maintien inférieures ou égales à 80h. Ensuite un léger durcissement est observé qui augmente avec le temps. Les observations en microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la présence de la phase α -Widmanstätten dans les échantillons de Nb-Ti traités entre 160h et 240h (figure 47). L'apparition de la phase α -Widmanstätten dans le Nb-Ti est provoquée par la saturation des sites de germination dans les sous-joints. Au cours du maintien, les sites sont rapidement occupés ou ils disparaissent à cause de la restauration de la sous-structure. Quand il n'y a plus possibilité de former des particules sur les sous-joints, les plaquettes de la phase α -Widmanstätten germent à l'intérieur des cellules.

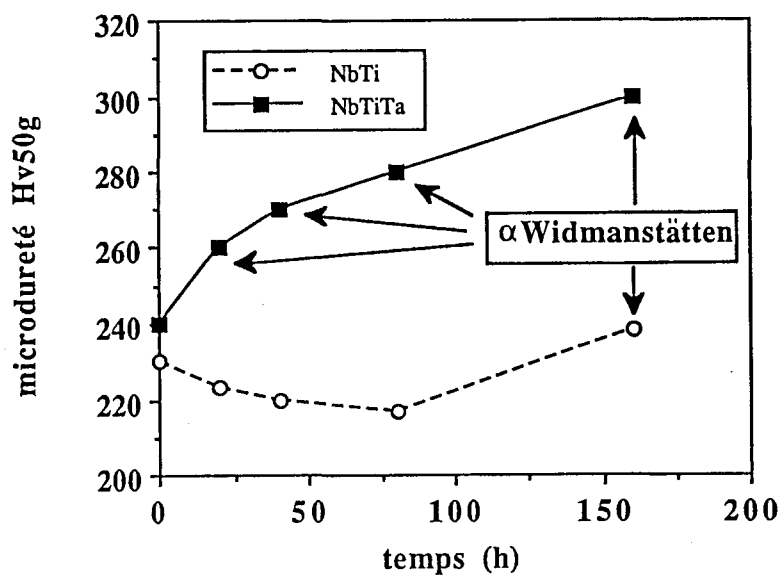


figure 46 Evolution de la microdureté avec la durée de traitement isotherme à 380°C.



figure 47 Particules de la phase α -Widmanstätten dans un échantillon de Nb-Ti vieilli 160h à 380°C.

L'alliage ternaire durcit tout au long du traitement. Les particules de la phase α -Widmanstätten sont présentes dès 20 heures de maintien. Leur influence durcissante est majoritaire comparée à l'effet opposé de la croissance des cellules (cf. figure 37).

III.3.3 Discussion

III.3.3.1 Corrélation entre la microstructure des filaments et les propriétés supraconductrices

De nombreuses études^{6,23...} ont démontré qu'il existe une déformation finale optimale afin d'obtenir les densités de courant critique maximales (voir figure 6). Compte tenu de la plasticité de la phase α^{20} , il est donc a priori possible d'associer le maximum de J_c à une dimension optimale de la phase α afin d'ancrer les vortex.

La force d'ancrage élémentaire f_p exercée sur un vortex par une particule normale est exprimée par l'une ou l'autre des deux formules^{5&34} suivantes en fonction de la dimension des particules:

- Pour une épaisseur d de particule égale ou supérieure au diamètre d'un vortex ($d \geq 2\xi$), f_p s'écrit:

$$f_p = 1/2(\mu_0 H_c^2 \pi \xi)(1-h) \quad (1)$$

- Pour une épaisseur d de particule inférieure au diamètre d'un vortex ($d < 2\xi$), f_p vaut:

$$f_p = (\mu_0 H_c^2 d)(1-h) \quad (2)$$

Dans ces relations, μ_0 est la perméabilité du vide ($4\pi 10^{-7} \text{H/m}$), H_c le champ critique thermodynamique (voir paragraphe I.1.5), ξ la longueur de cohérence et h le champ magnétique réduit ($h = H/H_{c2}$).

Dans un champ magnétique appliqué, la force f_p est alors constante pour les particules plus grandes que le diamètre du vortex (2ξ). Elle diminue par contre avec l'épaisseur des particules plus petites que 2ξ .

La force d'ancrage macroscopique F_p dépend de la force d'ancrage élémentaire f_p et de la densité des centres d'ancrage. Une configuration souhaitable correspond à une densité de sites d'ancrage supérieure ou égale à la densité des vortex. Un cas idéal de correspondance entre le réseau de vortex et la distribution des sites d'ancrage est illustré par la figure 48. Ce cas peut s'identifier à celui des mesures électriques qui s'effectuent habituellement sous un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe des filaments. Il est intéressant de

remarquer que afin de minimiser leur énergie, les vortex sont capables de se courber pour suivre les centres d'ancrage⁵.

En conformité avec ce schéma, les facteurs qui contrôlent la force d'ancrage et ainsi les densités de courant critique sont donc l'épaisseur des particules de phase α et leur densité.

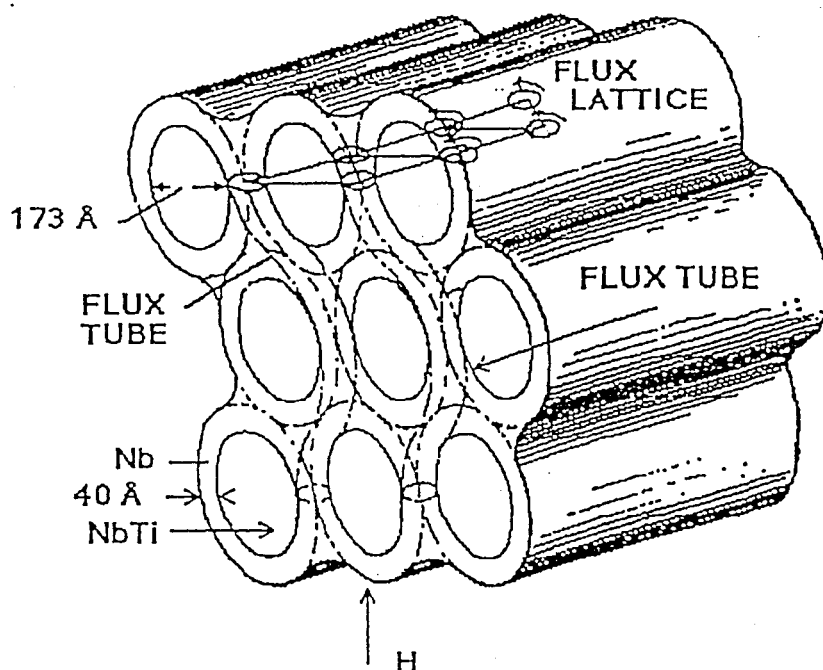


figure 48 Arrangement des vortex par rapport à la microstructure dans un cas idéal¹⁹.

L'épaisseur d de la phase α est reliée au diamètre Φ du brin par une formule du type:

$$d = k (\Phi)^n \quad (3)$$

où n et k sont des constantes. Ces constantes sont évaluées à partir de la mesure des épaisseurs des particules de phase α des types 1 et 3 (voir paragraphe III.3.1.1.2) dans les états issus du dernier TTh de la fabrication A et après la déformation finale ϵ_f de 2,2. Les valeurs de n et k pour les alliages Nb-Ti et Nb-Ti-15%Ta ainsi obtenues sont présentées dans le tableau 10.

tableau 10 Valeurs des constantes n et k dans la relation (3)

Composition	Nb-47%Ti	NbTi-15%Ta
n	1,30	1,70
k	25 nm/mm ^{1,3}	21 nm/mm ^{1,7}

A l'aide de ces résultats nous avons pu évaluer l'épaisseur finale de la phase α située aux joints des cellules des échantillons de la fabrication B et de la fabrication A à des niveaux de déformation finale supérieurs à 2,2. En effet, à ces niveaux de déformation élevés, le diamètre trop faible des échantillons n'a pas permis de préparer des lames minces en sens travers.

Pour calculer l'espacement final e entre les particules nous utilisons une équation du même type que la relation (3):

$$e = l (\Phi)^m \quad (4)$$

où Φ est le diamètre de brin et l et m des constantes. Les constantes l et m sont déduites de mesures effectuées sur les échantillons utilisés pour l'estimation des constantes n et k . Les constantes m et l sont regroupées dans le tableau 11.

tableau 11 Valeurs des constantes m et l dans la relation (4)

Composition	Nb-47%Ti	NbTi-15%Ta
m	1,2	1,1
l	49 nm/mm ^{1,2}	25 nm/mm ^{1,1}

Les valeurs des constantes n et m dans les tableaux 10 et 11 témoignent de la déformabilité différente de la phase α par rapport à la matrice. Ceci est dû à la ductilité plus importante de la phase α ²⁴. Selon les variations de valeur de la constante n (respectivement m) dans les deux alliages, nous pouvons aussi constater que les déformations de la phase α et de la matrice diffèrent dans les deux alliages. Ces divergences s'expliquent par la dureté de la matrice qui est plus importante dans l'alliage ternaire (voir figure 28 (a)). L'espacement des particules de phase α varie moins dans l'alliage ternaire que dans l'alliage binaire, alors que

l'effet inverse est observé pour l'épaisseur des particules. Cette observation démontre clairement qu'il existe un couple de relations (3) et (4) par nature (design et/ou traitement thermique) de composite.

La force d'épingle globale est définie dans le paragraphe I.1.6. par la relation $F_p = J_c \times B$. L'évolution de cette force en fonction de l'épaisseur moyenne de la phase α est illustrée par la figure 49 pour des échantillons de Nb-Ti provenant de la fabrication B. La force d'épingle F_p augmente avec l'épaisseur de la phase α , comme prévu par l'équation (2). En effet, leur dimension est inférieure au diamètre des vortex (2ξ). De plus, pour ces dimensions de particules l'effet de proximité peut diminuer significativement la force d'ancrage globale³⁴ (voir paragraphe III.1.2.3).

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que l'augmentation de densité des sites d'ancrage en cours d'écrouissage n'intervient pas. Ceci suggère que la diminution de F_p n'est pas compatible avec l'augmentation des sites d'ancrage au cours de l'écrouissage, c'est-à-dire que la densité de sites d'ancrage est supérieure à celle des vortex.

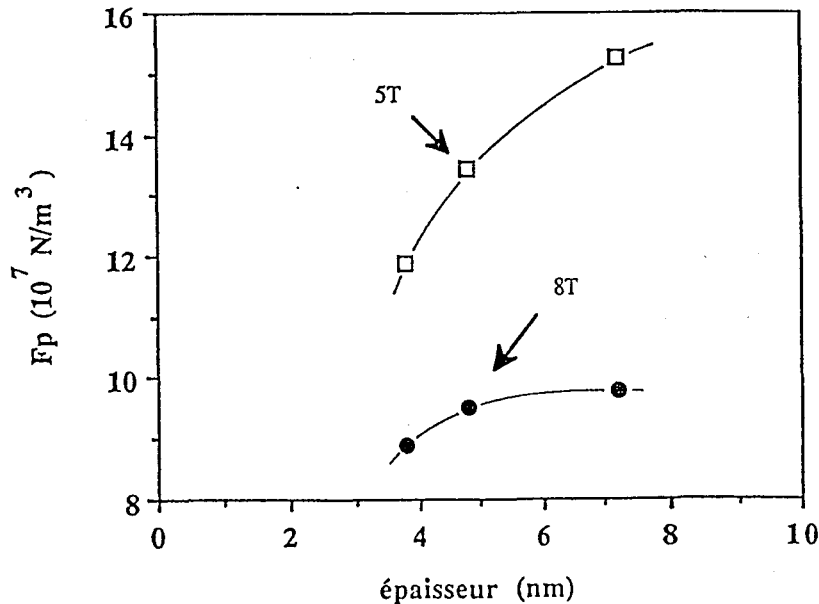


figure 49 Evolution de la force d'ancrage globale F_p avec l'épaisseur des particules de phase α (Nb-Ti, fabrication B, $\varepsilon_f = 4-5$).

Cette dernière hypothèse est vérifiée par les estimations déduites de la relation (4) de l'espacement entre les particules de phase α dans les filaments de Nb-Ti de la fabrication B.

Cette valeur est en toute rigueur approximative du fait de la sous-structure (état de précipitation, taille des cellules) différente des fabrications A et B. L'espacement entre les particules ainsi calculé est inférieur à la distance entre les vortex ($a_f = 22\text{nm}$ à 5T; voir paragraphe I.1.4.1). De plus, le tableau 12 démontre la même tendance dans les autres états issus des fabrications A et B et quelle que soit la composition des filaments.

Dans le paragraphe III.3.1.1.2.a nous avons déjà remarqué la différence entre les deux alliages du point de vue de la fraction volumique de phase α . Nous observons des quantités de phase α supérieures de 10% dans l'alliage Nb-Ti-Ta par rapport à Nb-Ti. Ce résultat est confirmé par les travaux récents de Liu⁵⁰ et Lee⁵¹ qui trouvent des différences semblables entre les alliages ternaires et binaires de compositions voisines. Par ailleurs, leurs études démontrent comme la nôtre, que les densités de courant critique J_c dans l'alliage ternaire sont curieusement inférieures à celles de l'alliage Nb-Ti. Aucune explication n'est proposée par les deux auteurs.

tableau 12 Comparaison entre les densités de courant critique (à 5T et 4,2K) et les caractères géométriques de la distribution de la phase α intercellulaire à la fin des fabrications A et B.

ε_f	espacement e [nm]	épaisseur d [nm]	V_α [%]	J_c [A/mm ²]	Remarque
4,0	18	7,2	24	3050	NbTi (fab.B)
4,0	10	3,6	28	2810	NbTiTa (fab.B)
5,0	12	5,2	22	2580	NbTi (fab.A)
5,0	6	1,9	25	2370	NbTiTa (fab.A)

La comparaison des valeurs dans le tableau 12 indique une forte différence entre les épaisseurs finales des particules intercellulaires de phase α dans les deux alliages. Les particules dans l'alliage ternaire sont 2 à 3 fois plus fines que dans le Nb-Ti. Leur pouvoir d'ancrage est ainsi diminué (équation (2)) et même si leur densité est nettement supérieure à celle des particules dans l'alliage binaire, la force d'ancrage globale, et par là la densité de courant critique sont réduites.

La déformation plus importante des particules intercellulaires dans l'alliage Nb-Ti-Ta s'explique par la dureté supérieure de la matrice. Ceci est dû surtout à la présence de la phase

α -Widmanstätten intracellulaire (voir paragraphe III.3.1.1.3) puisque la taille des cellules n'est que légèrement plus faible dans l'alliage Nb-Ti-Ta.

La formation des particules intracellulaires de phase α -W. au sein des filaments d'alliage Nb-Ti-Ta s'explique par la force motrice de précipitation de la phase α qui est plus élevée que pour les filaments de Nb-Ti. Cet accroissement de force motrice provient d'une part de l'augmentation de la fraction atomique du titane (64 at % contre 63 at %) et d'autre part du remplacement du niobium par du tantale. Le tantale est en effet un élément moins β -gène que le niobium⁴¹.

Par ailleurs, une augmentation de force motrice entraîne la germination sur des sites moins efficaces. (A savoir par ordre d'efficacité décroissante: les points triples, les joints de grains et les sites intragranulaires.⁵²).

La fraction volumique de la phase α -Widmanstätten au cours des traitements thermomécaniques des fabrications A et B est estimée à 2%. Cette valeur a été mesurée sur un échantillon issu du troisième traitement thermique de la fabrication B. Cet état est retenu pour les mesures au vu de la qualité supérieure de la lame mince. Cette estimation semble caractériser les schémas A et B du fait des variations de morphologie et de densité des particules au cours d'une gamme de fabrication. La figure 25 (a) et la figure 44 de ce chapitre montrent que la phase α -W. apparaît toujours sous forme de plaquettes. L'absence de telles plaquettes dans les états déformés et vieillis par la suite (figure 25 (b)) suggère que la phase α -W. ne se forme qu'au cours du premier traitement thermique. D'autre part, la densité de particules intracellulaires semble diminuer avec la multiplication des traitements thermomécaniques. Ceci est en accord avec un phénomène de grossissement des particules qui s'effectue à fraction volumique totale constante de phase α .

La taille finale des particules α -W. a été calculée à l'aide de l'équation (3) et à partir des valeurs mesurées sur les échantillons à la fin du dernier traitement thermique. Ces dimensions sont rassemblées dans le tableau 13.

tableau 13 Diamètre des particules de la phase α -Widmanstätten après le dernier TTh et après l'écrouissage final pour les fabrications A et B

Fabrication	diamètre après le dernier TTh [nm]	diamètre final [nm]
A	20±5	0,5
B	25±5	0,8

La taille finale des particules α -W. a été calculée à l'aide de l'équation (3) et à partir des valeurs mesurées sur les échantillons à la fin du dernier traitement thermique. Ces dimensions sont rassemblées dans le tableau 13.

Des particules aussi petites ne peuvent ancrer les vortex qu'en adoptant une distribution hétérogène, c'est-à-dire en formant des agrégats de particules^{53&54} de dimension proche d'un diamètre de vortex (voir figure 50). La composition chimique d'un agrégat moyennée sur une longueur de 2ξ est enrichie en titane par rapport à la matrice. En conséquence, les propriétés supraconductrices de l'agrégat dans son ensemble diffèrent de celles de la matrice (voir figure 1, paragraphe III.1.2.1) et l'agrégat peut être considéré comme un site d'ancrage⁵⁴.

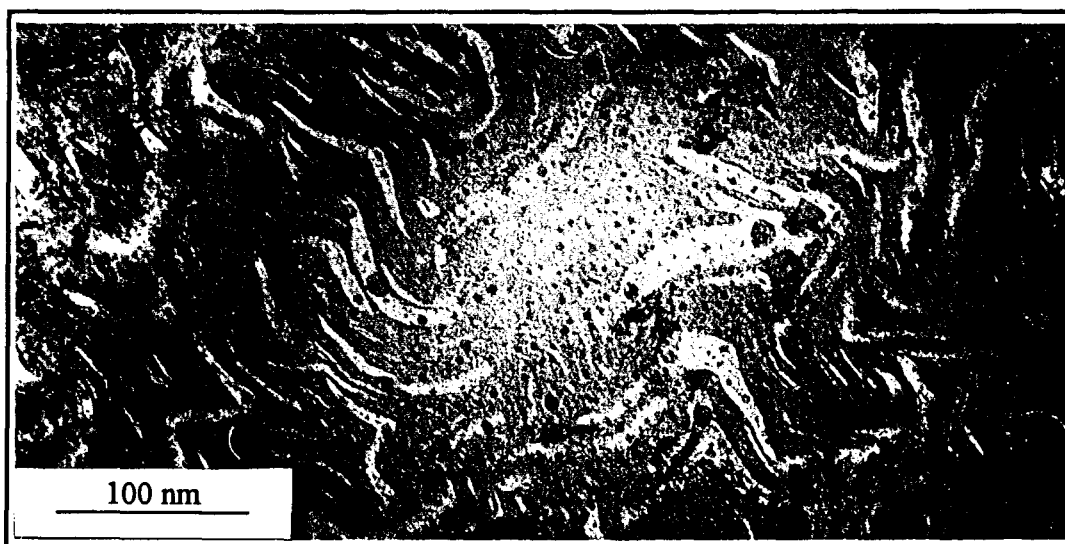


figure 50 Aspect d'un agrégat de fines particules de phase α ⁵⁵

Toutefois, les quantités de particules α -W. sont trop faibles pour participer significativement au mécanisme d'ancrage. De plus, la trop petite taille de ces particules aux niveaux d'écrouissage importants des échantillons mesurés électriquement ne permettrait pas la vérification directe de leur distribution en microscopie électronique en transmission et ainsi de confirmer la formation des agrégats dans ce cas. La seule possibilité existante consisterait à faire de la microanalyse afin de déceler des enrichissements locaux en titane.

A part ces influences dues à la microstructure interne des filaments sur le contrôle des propriétés supraconductrices, notamment la densité de courant critique, il existe aussi des facteurs extrinsèques liés à la morphologie des filaments. Ces facteurs extrinsèques englobent le saucissonnage (voir paragraphe III.1.2.2.4) et/ou la formation des composés intermétalliques sur les interfaces filaments/matrice. Pour les fabrications étudiées seule la présence de particules intermétalliques pourrait a priori intervenir puisque aucune variation de diamètre des filaments n'a été observée.

Pour les filaments de Nb-Ti-Ta la formation des intermétalliques est éliminée par la présence d'une barrière de niobium suffisamment épaisse autour de chaque filament. L'efficacité de cette barrière est vérifiée par des profils de diffusion du type de ceux de la figure 33 (chapitre III).

Au contraire, les filaments de Nb-Ti n'ont aucune barrière et présentent une tendance à la formation des intermétalliques au cours des traitements thermiques. Selon les travaux de Taillard et al.^{46&56} les particules intermétalliques entraînent une diminution de J_c lorsque le rapport R entre la plus grosse taille de particule et le diamètre de filament est supérieur à 0,4. Puis, plus ce rapport est grand moins les propriétés supraconductrices sont bonnes.

Dans le cas des filaments issus des fabrications présentées dans ce chapitre, les particules observées sur les surfaces sont trop petites par rapport aux diamètres de filaments (voir tableau 14 et figure 31) pour être nocives. Leur influence sur les propriétés supraconductrices doit donc être négligeable.

tableau 14 Valeurs du facteur R (défini comme le rapport entre la plus grande taille de particule intermétallique et le diamètre de filament) pour toutes les fabrications après la déformation finale

Fabrication	A	B	C	D	E
R	0,12	0,12	0,13	0,15	0,20

Les mesures des densités de courant critique sont en accord avec cette déduction. Les brins contenant des filaments de Nb-Ti dépourvus de barrière, présentent de meilleures densités de courant critique J_c que les brins avec les filaments de Nb-Ti-Ta protégés par une barrière. De plus, J_c augmente proportionnellement à la fraction volumique de phase α dans les filaments de Nb-Ti (figure 29). Ces résultats montrent que pour la fabrication simultanée de Nb-47%Ti et Nb-Ti-15%Ta le facteur le plus influant pour les densités de courant critique est la microstructure interne.

En conclusion, nous avons mis en évidence l'importance de l'épaisseur des particules de phase α pour l'efficacité des centres d'ancrage.

L'avantage de l'alliage ternaire qui résulterait de la formation d'une fraction volumique plus importante de phase α est anéanti par la plus grande déformation de ces précipités. Cette différence n'est due qu'à la dureté supérieure de la matrice par rapport à celle de l'alliage binaire. En effet:

1. La composition chimique de la phase α est très proche du titane pur dans les deux alliages. Son faible enrichissement en tantale dans le cas de l'alliage ternaire est insuffisant pour provoquer des modifications significatives des propriétés physiques des précipités (voir tableau 2).
2. Le rôle néfaste des particules α -Widmanstätten formées au cours du premier traitement thermique et uniquement dans l'alliage ternaire, se traduit par le durcissement de l'alliage.

La contribution des particules α -W. à la force d'ancrage globale est minime même si nous admettons la formation d'agrégats de ces précipités. En effet, leur quantité n'est pas suffisante pour changer dramatiquement les mesures.

Les traitements thermomécaniques ne permettent pas la formation de grosses particules intermétalliques sur la surface non-protégée des filaments de NbTi. Les intermétalliques observés au niveau des interfaces n'influent donc pas sur les propriétés supraconductrices.

III.3.3.2 Schémas de traitements thermomécaniques optimisés pour les alliages Nb-Ti et Nb-Ti-Ta

Nous allons traiter les deux alliages séparément car ils ne se comportent pas de la même façon. Leurs schémas de fabrication optimaux doivent donc différer. Cette petite introduction résume les résultats utiles à la définition des traitements optimaux de fabrication.

Les exigences sur le schéma de fabrication sont de produire une microstructure contenant une distribution de la seconde phase α aussi homogène que possible et compatible avec le réseau des vortex. En particulier, l'épaisseur de la phase α doit être proche de la taille de vortex ($2\xi = 10$ nm) (voir paragraphe précédent). De plus, nous venons de démontrer l'influence nocive de la phase α intracellulaire. A fin d'optimisation, la formation de cette phase doit alors être limitée.

Dans le paragraphe III.3.1.1.2.a nous nous sommes intéressés à l'influence des divers paramètres des traitements thermomécaniques (prédéformation, durée et température des traitements, nombre de TTh consécutifs) sur la formation de la phase α . Ces résultats établissent les conclusions suivantes valables pour les deux alliages:

- L'augmentation de la température de traitement diminue la densité des particules de phase α et accroît leur dimension et en définitive la fraction volumique précipitée. Ce phénomène s'explique par l'influence de la température qui est négative sur la force motrice de germination mais positive sur la vitesse de croissance.
- L'augmentation de la prédéformation ε_p crée plus de sites de germination ce qui se traduit par l'augmentation de la fraction volumique et de la densité des particules de phase α .
- La multiplication des TTh augmente la fraction volumique de la phase α mais l'efficacité d'un traitement diminue progressivement.

Le schéma efficace doit être un compromis entre les exigences de la fabrication optimisée et les possibilités industrielles.

III.3.3.2.1 Cas des alliages Nb-Ti

Trois types de traitements thermomécaniques vont être proposés pour les alliages Nb-Ti. Le premier découle directement de nos résultats. Les deux suivants sont les fruits de nos réflexions sur les phénomènes de germination et de croissance.

Procédé 1)

Parmi les schémas de fabrications étudiés, le procédé le mieux adapté à l'alliage Nb-47%Ti est le schéma B. Nous allons l'utiliser pour estimer la prédéformation ϵ_p . Nous avons montré précédemment que la quantité de phase α augmente avec la prédéformation. Mais du point de vue industriel le diamètre final de brin et donc la quantité de déformation sont imposés par le cahier des charges. Souvent nous avons à notre disposition 9-10 en déformation vraie totale après sortie de filage. Cette déformation est composée de la prédéformation ϵ_p , de la déformation intermédiaire $\Delta\epsilon$ et de la déformation finale ϵ_f .

Selon les résultats présentés dans le tableau 4 (chapitre III) une augmentation de la prédéformation de 2 à 3 ne conduit qu'à un léger accroissement de la fraction volumique de la phase α . Afin de conserver une marge de déformation suffisante pour la suite, il semble judicieux de conserver une prédéformation d'environ 2, bien que cette valeur conduise à une diminution significative de la densité de particules (voir tableau 4, chapitre III). Il est cependant possible de surmonter cet inconvénient par un prolongement de la durée du traitement thermique de 40 à 60 heures à 380°C (voir figure 36, chapitre III).

La multiplication des traitements thermiques se révèle très efficace pour former de grandes quantités de phase α (voir tableau 1, chapitre III) ce qui s'accorde bien avec les résultats de Lee^{15&57}. Toutefois cette solution doit être limitée car elle présente des inconvénients pratiques (multiplication des étapes de fabrication) et métallurgiques. De ce dernier point de vue, la diminution de l'importance des déformations intermédiaires est a priori susceptible de favoriser la germination des phases durcissantes ω et α -W. Pour ces raisons,

quatre traitements thermiques avec des déformations intermédiaires proches de 1 sont retenus dans le schéma optimal.

La durée des deuxième et troisième traitements thermiques sera choisie importante (60h). Ce choix est gouverné par deux considérations:

- 1) La fraction volumique augmente avec la durée de vieillissement (voir figure 38, chapitre III). Cet intérêt de la prolongation du traitement a par ailleurs été signalé dans la littérature^{16&45}.
- 2) Cependant pour conserver une force motrice significative pour la précipitation de la phase α au cours du dernier traitement thermique il est nécessaire que la durée du deuxième et de troisième traitements ne soit pas trop importante.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent le rôle décisif de l'épaisseur des particules de phase α . Pour arriver après la déformation finale à la dimension d'un vortex, les particules formées au cours du dernier traitement thermique doivent présenter une taille importante (proches de 135nm avec la déformation finale $\varepsilon_f = 4$). Cette exigence démontre la nécessité d'un traitement thermique final conduit à plus haute température (420°C). En effet, de telles dimensions de particules ne peuvent être atteintes qu'après des durées de vieillissement exagérées de plusieurs centaines d'heures à 380°C (voir figure 39, chapitre III). La durée du dernier traitement est fixée à 80 h. Suite au premier traitement thermique de la fabrication E qui donne naissance à une densité de particules élevée (9 particules/ μm^2), la dimension des particules est déjà égale à 120 nm. On peut donc penser qu'un traitement thermique final de 80h à 420°C va conduire à la taille des particules demandée du fait de l'importance alors réduite de la germination.

Procédé 2)

Ce procédé de fabrication suit la philosophie de faibles TTh suivis par un TTh sévère. L'idée est de réduire la durée et la température des deux premiers traitements à 5-10h à 300°C. La diminution de température accroît la force motrice de précipitation et donc favorise la germination de la phase α . La réduction de la durée des traitements n'est sensée activer que les sites de germination les plus favorables, en l'occurrence les joints de grains.

Cette proposition semble être validée par les observations d'autres auteurs¹⁵ qui à partir d'un schéma composé de deux traitements de 3h à 300°C suivis d'un traitement de 80h à 420°C arrivent presque aux mêmes valeurs de fraction volumique (20,9% contre 21,5%) qu'avec des traitements plus nombreux et plus sévères (3 x 6h/405°C + 20, 40 et 80h/420°C). Ses résultats suggèrent que l'étape la plus influente pour arriver aux quantités de phase α élevées est la germination par rapport à la croissance. Toutefois, le manque de données ne nous permet pas d'être plus affirmatifs.

Suite aux deux premiers traitements thermiques, nous proposons deux traitements plus sévères de 80h à 420°C, toujours avec une déformation intermédiaire de 1, afin de tendre vers la fraction volumique maximale de la phase α qui est proche de 30% d'après le diagramme d'équilibre. Par ailleurs, un traitement thermique prolongé à haute température sera favorable à une dimension moyenne importante des particules.

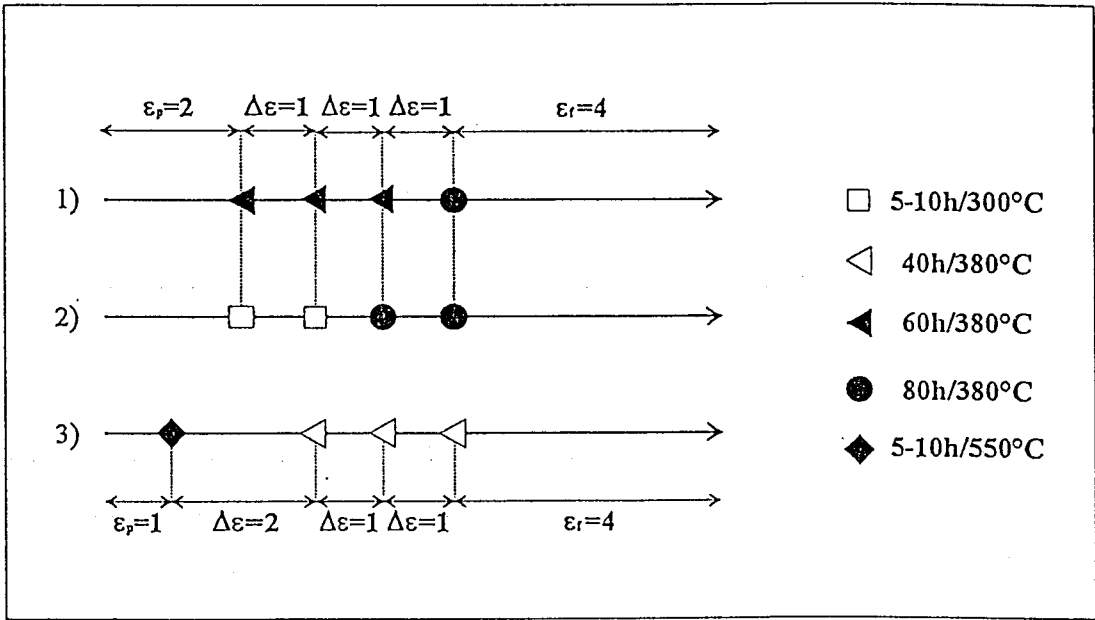


figure 51 Les schémas de fabrication optimaux proposés pour l'alliage Nb-47%Ti.

Procédé 3)

Ce schéma de fabrication découle d'une philosophie opposée mais nécessite une vérification expérimentale de grande envergure du fait de son originalité.

Il propose en effet de débuter par un traitement thermique de courte durée (5-10 h) à une température proche de 550°C et à une prédéformation réduite ($\epsilon_p = 1$). Ces faibles valeurs

de ε_p et de durée sont dictées par la forte tendance à la recristallisation à la température considérée⁵⁸. Dans ces conditions la précipitation sera exclusivement intergranulaire²⁰.

La fraction volumique significative de précipités alors formée va réduire la force motrice de formation de la phase α au cours de TTh ultérieurs, qui présenteront la sévérité classique de 40h à 380°C. Avec un tel schéma, la précipitation intracellulaire est défavorisée au cours du deuxième traitement à la fois par la réduction de la force motrice et par la croissance préférentielle des particules préexistantes (formées au cours du premier traitement thermique). L'efficacité du deuxième TTh va être accrue par l'augmentation de la déformation intermédiaire avant ce traitement au voisinage de 2 afin d'élèver le nombre de sites de germination intercellulaire. Les TTh suivants seront espacés classiquement de 1.

Les procédés optimaux de fabrication sont illustrés par la figure 51.

III.3.3.2.2 Cas des alliages Nb-Ti-Ta

La composition chimique de l'alliage ternaire n'est pas optimisée comme dans le cas de l'alliage binaire. Le schéma de fabrication de Nb-Ti-Ta va dépendre de la composition. Le remplacement du niobium par le tantale favorise la formation de la phase α (paragraphe III.3.3.1). Mais ceci se traduit par la précipitation de la phase α -Widmanstätten comme cela a été observé pour des filaments Nb-44%Ti-15%Ta. Il convient en effet de rappeler que cet alliage ne contient que 60at% Ti contre 63at% Ti dans l'alliage binaire.

La phase α -Widmanstätten est sans effet sur l'ancrage des vortex mais durcit le matériau. Cette phase est donc sensée réduire la ductilité des filaments et du composite³ si elle se présente en quantité trop importante.

La présence de la phase α -W. peut être limitée ou complètement éliminée par une prédéformation suffisante qui engendre un grand nombre de sites de germination intercellulaires plus efficaces que les sites intracellulaires (paragraphe III.3.3.1). Par ailleurs, nous pouvons encore limiter la quantité de phase α -W. en diminuant le taux de titane dans l'alliage.

Nous allons commencer par proposer quatre schémas de fabrication pour la composition Nb-44%Ti-15%Ta (Nb-63at%Ti-5at%Ta).

III.3.3.2.2.a Alliage Nb-44%Ti-15%Ta

La composition Nb-44%Ti-15%Ta nous semble pouvoir assurer un bon compromis entre les exigences d'une densité en courant élevée (fraction volumique importante de phase α intercellulaire avec réduction maximale de la quantité de phase α -W.) et d'un champ magnétique critique H_{c2} important (addition du tantale).

Procédé 1)

La prédéformation de 3 est insuffisante pour la suppression totale de la phase α -W. (voir figure 26). Toutefois, la même figure montre que la fraction volumique de phase α -W. est divisée par 4 en augmentant la prédéformation de 1,9 à 3. L'extrapolation de ces résultats conduit à une prédéformation de 4,4 afin d'éliminer totalement la phase α -W.

Avec la prédéformation de 4,4 il nous reste au maximum une déformation de 5,6 pour placer les traitements thermiques et la déformation finale. Les quatre traitements thermiques séparés de 1 en déformation intermédiaire sont justifiés par les meilleurs résultats de la fabrication B (quatre traitements successifs) et la condition de la déformation intermédiaire supérieure à 1 pour éviter la formation de la phase ω ⁵⁹.

Les traitements thermiques doivent produire une quantité maximale de phase α de petite taille ($55 < d < 90$ nm) vu qu'il ne nous reste que 2,6 pour la déformation finale. La dimension de la phase α après le dernier traitement est estimée à partir de l'équation (3) avec les valeurs 1,3 et 1,7 de la constante n . Ce calcul est toutefois en toute rigueur approximatif puisque la relation (3) a été obtenue dans le cadre d'un traitement thermomécanique différent et donc avec une microstructure distincte. La valeur réelle de la constante n est en première approximation, supposée comprise entre les deux limites imposées par les alliages binaire et ternaire de la fabrication B. Dans ce contexte, la formation de la phase α -W. est éliminée avec succès, la constante s'approchera plutôt de celle de l'alliage Nb-Ti et la taille finale des

particules de phase α devra tendre vers la limite inférieure ($d = 55\text{nm}$) de l'intervalle calculé ci-dessus.

Comme dans le cas de l'alliage Nb-Ti et pour les mêmes raisons nous proposons alors deux traitements thermiques peu sévères (5-6h/300°C) pour favoriser la germination. Deux traitements suivants doivent assurer une quantité de phase α importante et de dimension appropriée (55-90 nm). Une température de 420°C et une durée de 60h constituent une proposition à tester pour ces deux maintiens. L'effet des TTh de courte durée à basse température sur la formation de la phase α à 420°C mérite de ce fait d'être étudiée plus particulièrement dans les alliages ternaires.

Procédé 2)

Ainsi, dans l'hypothèse où deux premiers traitements thermiques de courte durée à basse température (5h à 300°C) ne provoquent pas la germination de la phase α -W., il nous semble possible de réduire la prédéformation à une valeur raisonnable de 3.

Ces deux faibles traitements seraient suivis par deux traitements plus sévères ($2 \times 70\text{h}/420^\circ\text{C}$) pour accélérer la cinétique de formation de la phase α (voir tableau 4, chapitre III) et former des particules plus grosses (130 nm) que dans le procédé précédent tout en conservant une fraction volumique voisine.

Les quatre TTh seraient espacés de 1 en déformation intermédiaire et alors la déformation finale pourrait atteindre 4.

Procédé 3)

Le procédé de rang 3 proposé pour l'alliage binaire Nb-Ti nous semble devoir être également testé du fait de la tendance accrue à la précipitation intracellulaire de la présente composition.

Procédé 4)

Cette dernière proposition se préoccupe aussi de trouver des solutions pour diminuer au maximum la prédéformation imposée par l'exigence de l'élimination de la phase α -W.

Le remplacement du lingot de départ (recristallisé) par une barre déjà préécrouie augmente le taux de déformation qui reste après le filage à chaud¹⁹ (voir paragraphe III.1.2.2.2). Le manque de quantification précise de l'élimination partielle du taux de préécrouissage au cours d'un filage à chaud ne nous permet pas d'estimer de combien la barre doit être prédéformée afin de connaître un niveau de la déformation suffisant au moment du premier traitement thermique.

En supposant que nous arrivions ainsi à réduire la prédéformation ϵ_p à 3, quatre traitements thermiques espacés par un écrouissage proche de 1 seraient appliqués ($2 \times 60\text{h}/380^\circ\text{C}$ et $2 \times 80\text{h}/420^\circ\text{C}$). Comme dans le cas des alliages binaires, la multiplication des TTh conduit en effet à une augmentation de la fraction volumique de la phase α dans le cas des alliages ternaires (voir tableau 1). La durée des deux premiers TTh assure la densité maximale des particules de la phase α (voir figure 40). Les deux TTh suivants sont choisis pour obtenir la dimension optimale (130 nm) des particules.

Les quatre procédés de fabrication préconisés sont illustrés sur la figure 52.

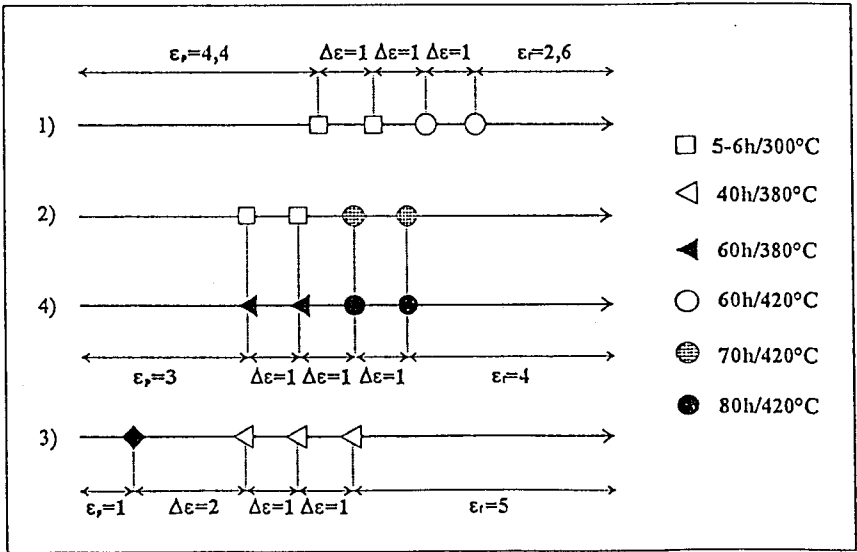


figure 52 Schémas de fabrication proposés pour l'alliage Nb-44%Ti-15%Ta.

III.3.3.2.2.b Alliage Nb-44%Ti-25%Ta

Cette composition chimique correspond à une force motrice de formation de la phase α supérieure à celles rencontrées dans les deux autres matériaux. En conséquence, la tendance à la germination de la phase α -W. y est exacerbée. Cette constatation impose un procédé de fabrication de type 3. La durée des trois derniers traitements thermiques est plus significative que dans les procédés F à H du fait des trop faibles fractions volumiques alors rencontrées (voir paragraphe III.3.1.2.).

Références bibliographiques

- ¹ Hillmann H., Fabrication Technology of Superconducting Material in Superconductor Materials Science, S.Foner and B.B.Schwartz eds., Plenum Press, New York, 275, (1981)
- ² Larbalestier D.C., Niobium-Titanium Superconducting Materials in Superconductor Materials Science, S.Foner and B.B.Schwartz eds., Plenum Press, New York, 133, (1981)
- ³ Collings E.W., Applied Superconductivity, Metallurgy and Physics of Titanium Alloys, 1, Fundamentals, Plenum Press, New York, (1985)
- ⁴ Collings E.W., Applied Superconductivity, Metallurgy and Physics of Titanium Alloys, 2, Applications, Plenum Press, New York, (1985)
- ⁵ Osamura K., Composite Superconductors, Marcel Dekker Inc., New York, (1993)
- ⁶ Larbalestier D.C., West A.W., Starch W., Warnes W., Lee P.J., McDonald W.K., O'Larey P., Hemachalam P., Zeitlin K., Scanlan B. and Taylor C., IEEE Trans. Magn., 21, 269, (1984)
- ⁷ Moffat D.L., Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, (1985)
- ⁸ Hickman B.S., J. Mater. Sci., 4, 554, (1969)
- ⁹ Silcock J.M., Acta Met., 6, 489, (1958)
- ¹⁰ Balcerzak A.T. and Sass S.L., Metall. Trans., 3, 1601, (1972)
- ¹¹ Sass S.L., Acta Met., 17, 813, (1969)
- ¹² Larbalestier D.C., Adv. in Cryog. Eng., 26, 10, (1980)
- ¹³ Larbalestier D.C., IEEE Trans. Magn., 21, 273, (1985)
- ¹⁴ Li Chengren and Larbalestier D.C., IEEE Trans. Magn., 23, 1646, (1987)
- ¹⁵ Lee P.J., McKinnell J.C. and Larbalestier D.C., Adv. in Cryog. Eng., 36, 256, (1990)
- ¹⁶ Chernyj O.V., Tikhinskij G.F., Storozhilov G.E., Lazareva M.B., Kornienko L.A., Andrievskaya N.F., Slezov V.V., Sagalovich V.V., Starodubov Y.D. and Savchenko S.I., Supercond. Sci. Technol., 4, 318, (1991)
- ¹⁷ Hosford W.F. Jr., Trans. Met. Soc. of AIME, 230, 12, (1964)
- ¹⁸ Taillard R., Foct J. and Hoang-Gia-Ky, proc. of 6th world conference on Titanium, Editions de Physique, II, 1045, (1988)
- ¹⁹ Parrell J.A., Lee P.J. and Larbalestier D.C., IEEE Trans. Appl. Superc., 3, 734, (1992)
- ²⁰ Buckett M.I. and Larbalestier D.C., IEEE Trans. Magn., 23, 1638, (1987)
- ²¹ West A.W., Warnes W.H., Moffat D.L. and Larbalestier D.C., IEEE Trans. Magn., 19, 749, (1983)
- ²² Lee P.J., Larbalestier D.C. and McKinnell J., Adv. Cryog. Eng., 34, 967, (1988)
- ²³ Lee P.J. and Larbalestier D.C., Acta Met., 35, 2523, (1987)
- ²⁴ West A.W. and Larbalestier D.C., Metall. Trans., 15A, 843, (1984)
- ²⁵ Godota H., Osamura K., Furusaka M., Arai M., Suzuki J., Lee P.J., Larbalestier D.C. and Monju Y., Phil. Mag. B, 60, 6, 819, (1989)
- ²⁶ Matsumoto K., Nakajima N., Tanaka Y. and Osamura K., IEEE Trans. Magn., 27, 2, (1991)
- ²⁷ Larbalestier D.C., Chengren L., Starch W. and Lee P.J., IEEE Trans. Nucl. Sci., 32, 3743, (1985)
- ²⁸ Larbalestier D.C., Lee P.J. and Samuel R.W., Adv. Cryog. Eng., 32, 715, (1986)
- ²⁹ Yetter W.E., Thomas D.A. and Kramer E.J., Phil. Mag. B, 46, 523, (1982)
- ³⁰ Neal D.F., Barber A.C., Woodcock A. and Gidley J.A.F., Acta Met., 19, 143, (1971)

- ³¹ Hampshire R.G. and Taylor M.T., *J. Phys.*, **2**, 89, (1972)
- ³² Campbell A.M. and Evetts J.E., *Adv. Phys.*, **21**, 199, (1972)
- ³³ Kramer E.J., *J. Nucl. Mater.*, **72**, 5, (1978)
- ³⁴ Kramer E.J. and Freyhardt H.C., *J. Appl. Phys.*, **51**, 4930, (1980)
- ³⁵ Segal H.R., de Winter T.A., Stekly Z.J.J. and Hemachalam K., *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 53, (1981)
- ³⁶ Hawsksworth D.G. and Larbalestier D.C., *Adv. Cryo. Eng.*, **26**, 479, (1980)
- ³⁷ Maki K., *Phys. Rev.*, **148**, 362, (1966)
- ³⁸ Hake R.R., *Phys. Rev.*, **185**, 356, (1967)
- ³⁹ Wathemer N.R., Helfand E. and Hohenberg P.C., *Phys. Rev.*, **147**, 295, (1966)
- ⁴⁰ Suenaga M. and Ralls R.M., *J. Appl. Phys.*, **40**, 4457, (1969)
- ⁴¹ Molchanova E.K., *Israel Program for Scientific Translations*, 158, (1965)
- ⁴² Gregory E., Kreilick T.S., von Goeler F.S. and Wong J., *Proc. ICEC-12*, 874, (1988)
- ⁴³ McInturff A.D., Carson J., Larbalestier D.C., Lee P.J., McKinnell J., Kanithi H., McDonald W. and O'Larey P., *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 5, (1990)
- ⁴⁴ Fisher E.S. and Dever D., *Acta Met.*, **18**, 265, (1970)
- ⁴⁵ Bruzek C.E., *Thèse USTL Lille I*, (1993)
- ⁴⁶ Taillard R., Bruzek C.E., Foct J. and Hoang Gia Ky, *Proceeding of 12 International Symposium on Materials Science*, Risø, 683, (1991)
- ⁴⁷ Taillard R., Bruzek C.E. and Hoang Gia Ky, *Euromat 95*, A-C, 285, (1995)
- ⁴⁸ Brammer W.G. and Rhodes C.G., *Phil. Mag.*, **16**, 477, (1967)
- ⁴⁹ Motowidlo L.R., Kanithi H.C. and Zeitlin B.A., *Adv. Cryo. Eng.*, **36A**, 311, (1990)
- ⁵⁰ Liu H., Gregory E., Rizzo N.D., McCambridge J.D., Ling X.S. and Prober D.E., *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, **3**, 1350, (1993)
- ⁵¹ Lee P.J., Larbalestier D.C., McKinnell J.C. and McInturff A.D., *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, **3**, 1354, (1993)
- ⁵² Burke J., *The kinetics of phase transformations in metals*, Pergamon Press, 142, (1965)
- ⁵³ Meingast C., Lee P.J. and Larbalestier D.C., *J. Appl. Phys.*, **66**, 5962, (1989)
- ⁵⁴ Meingast C. and Larbalestier C.D., *J. Appl. Phys.*, **66**, 5971, (1989)
- ⁵⁵ Belhadj A., *Communication personnelle*, (1995)
- ⁵⁶ Taillard R., Bruzek C.E., Foct J. and Hoang Gia Ky, *Proceeding of Low Temperature Engineering and Cryogenics Conference 1990*, ed. M.J. Burton and R.N. Richardson
- ⁵⁷ Lee P.J. and Larbalestier D.C., *Paper LQ-1, présenté à la conférence "Applied Superconductivity Conference"*, Chicago, (1992)
- ⁵⁸ Taillard R., Foct J., Hoang Gia Ky, *Titane89*, *J. Phys.*, Les éditions de physique (1989)
- ⁵⁹ Bruzek C.E., *Communication personnelle*, (1995)

Chapitre IV

IV. Composés intermétalliques

IV.1 Rappels bibliographiques

IV.1.1 Généralités

Des composés intermétalliques peuvent se former aux interfaces filaments/matrice essentiellement au cours du préchauffage de la billette avant le filage ($T = 500-600^{\circ}\text{C}$) et à un degré moindre pendant les traitements thermiques ($T = 380-420^{\circ}\text{C}$)^{1, &11}. Le Nb-Ti réagit avec la matrice, et les compositions chimiques et épaisseurs des couches intermétalliques dépendent de la nature de la matrice (Cu, Cu-Ni,...)^{2&3}.

Ces réactions sont prévisibles à partir des diagrammes d'équilibre binaires Ti-Cu, Ti-Ni et Nb-Ni présentés sur la figure 1.

Le rôle néfaste des composés sur les propriétés supraconductrices a déjà été discuté dans le chapitre précédent. Selon les travaux de Taillard⁴ et Li Chengren⁵, on constate une diminution de J_c avec l'augmentation de la taille des composés intermétalliques. La dégradation des propriétés mécaniques des filaments provoquée par la présence des particules intermétalliques a été caractérisée^{1, 2,3 &6}.

IV.1.2 Matrice en cuivre

Les études des phénomènes d'interdiffusion dans les composites à filaments de Nb-Ti sont très rares. De plus, elles ne considèrent que les composites avec une matrice de cuivre.

Hillmann⁷ a mis en évidence l'existence de particules de composition Ti_2Cu avec une substitution partielle du titane par le niobium. Par ailleurs, il a proposé un mécanisme de formation des intermétalliques par alliage mécanique⁸. Au cours de la mise en forme du lingot de Nb-Ti sans la matrice, de fins lambeaux de Nb-Ti peuvent être soulevés par le frottement. Ces fragments s'oxydent et deviennent extrêmement durs. Pendant le tréfilage et le filage avec

la matrice, ils se mettent en rotation dans les interfaces et se mélangent mécaniquement à la matrice pour former un composé intermétallique $(NbTi)_2Cu$ ou $NbTiCu$.

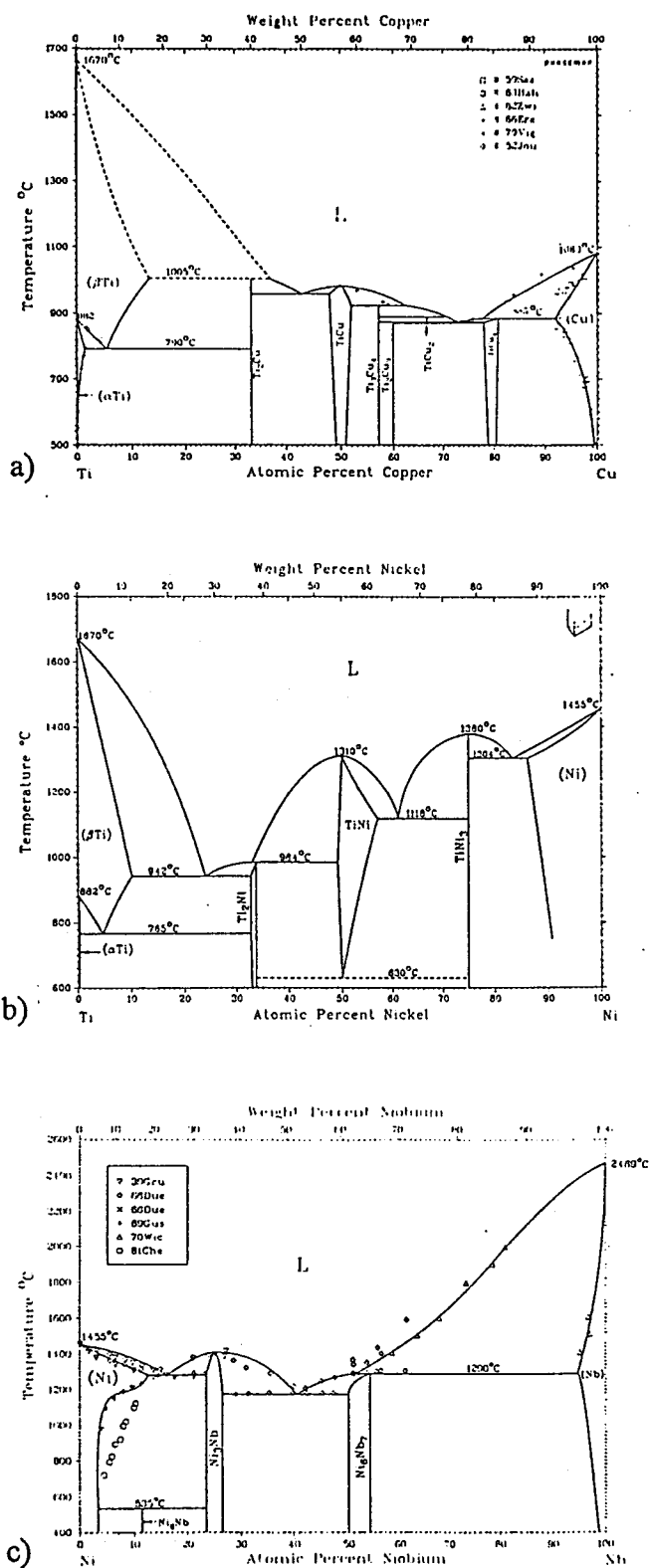


figure 1 Les diagrammes d'équilibre binaires (a) Ti-Cu, (b) Ti-Ni et (c) Nb-Ni.

Garber^{9&10} a identifié des composés de type Cu_4Ti par microanalyse au microscope électronique à balayage sur des filaments fins.

La croissance des intermétalliques en condition isotherme a été étudiée par Larbalestier et al.¹¹ sur l'intervalle de températures 500-650°C. Les auteurs distinguent trois couches d'interdiffusion. En partant de la matrice vers le filament, les deux premières couches sont constituées des phases intermétalliques de composition approximative Ti_2Cu_7 et $(\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x})\text{Cu}$ où x est proche de 0,5. La troisième est une zone de diffusion du cuivre dans le Nb-Ti avec précipitation possible d'une phase riche en Cu dans les joints de grains. Par ailleurs, ils ont mesuré les cinétiques de croissance et déduit des coefficients de diffusion apparents.

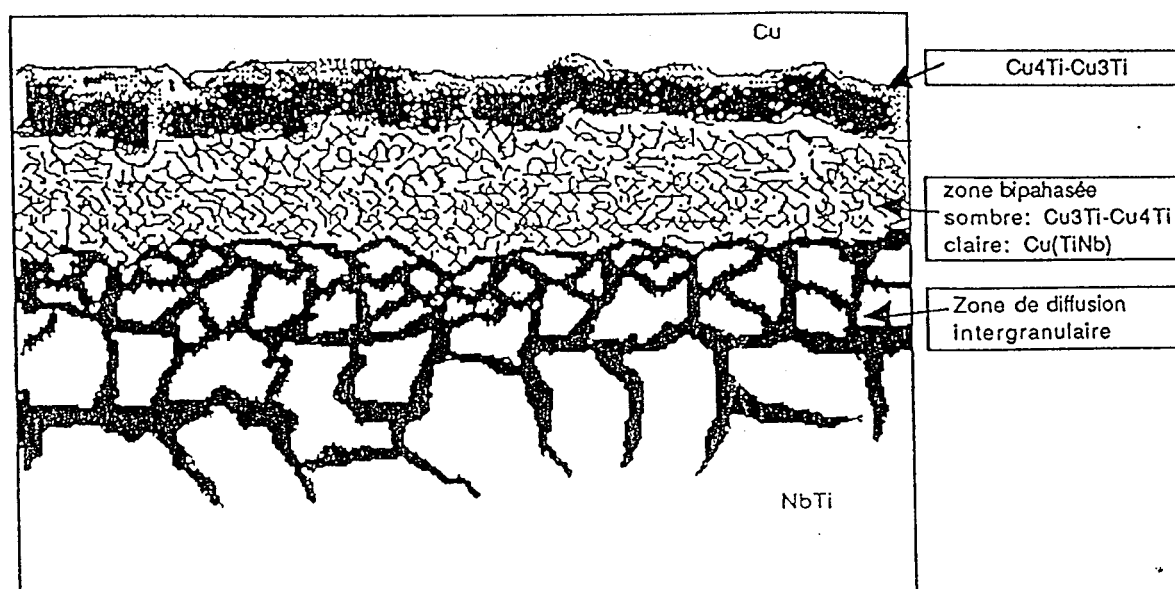


figure 2 Morphologie des couches intermétalliques dans le cas d'une matrice en Cu ³

Une étude plus approfondie et sur un plus large intervalle de températures (550-825°C) a été réalisée par Bruzek³. D'après les profils d'interdiffusion effectués par microanalyse au MEB, cet auteur décrit la composition des trois couches comme suit (voir figure 2):

1. Au contact de la matrice de cuivre, la première couche de nature intermétallique est monophasée et continue de composition Cu_3Ti ou Cu_4Ti .

2. La couche intermédiaire présente une fine précipitation de Cu_3Ti ou de Cu_4Ti dans une solution solide de composition voisine de $\text{Cu}(\text{TiNb})$.
3. La couche interne se singularise par la diffusion du Cu dans les joints de grains du Nb-Ti sans que la nature du composé intermétallique ou de la solution solide des joints n'ait pu être identifiée.

Par ailleurs, cet auteur a mesuré les cinétiques de croissance de l'ensemble des couches et a déterminé des valeurs des coefficients de diffusion apparents du même ordre de grandeur que ceux trouvés par Larbalestier.

IV.1.3 Matrice en Cu-Ni

La matrice de cupronickel est utilisée à la place du cuivre pur pour diminuer les pertes par courants induits dans les applications en courant alternatif¹² car la résistivité électrique des alliages est plus élevée. Les pertes sont, en effet, décrites par l'équation:

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

où P_i est la puissance de pertes par courants induits, p le pas de torsadage des filaments, dB/dt la variation du champ transverse au composite dans le temps et ρ_m la résistivité électrique de la matrice.

L'utilisation de ce type de matrice est plus délicate que celle du cuivre pur. La présence du nickel dans la matrice occasionne la formation de composés intermétalliques provenant des réactions entre le nickel et le niobium ainsi qu'entre le nickel et le titane (voir figure 1)^{2&3}. De plus, il y a toujours possibilité de former des composés Cu_xTi_y .

La seule étude sur les phénomènes d'interdiffusion avec ce type de matrice a été faite par Bruzek³ dans le cas particulier de la composition $\text{Cu-30at\%Ni}$. L'auteur a étudié la croissance des couches intermétalliques sur l'intervalle de températures 380-825°C. La figure 3

révèle l'existence de trois couches concentriques distinctes. On rencontre successivement à partir de la matrice:

1. Une première couche formée de nodules sombres de Cu_4Ti au sein d'une matrice plus claire de composition $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Nb})$.
2. Une deuxième couche composée d'une fine précipitation de TiNi dans une matrice riche en niobium.
3. Et la dernière caractérisée par la diffusion intergranulaire du nickel à forte concentration et du cuivre à beaucoup plus faible concentration dans les joints de grains de l'alliage binaire Nb-Ti. La nature de l'intermétallique ou de la solution solide des joints de grains n'a toutefois pas été déterminée.

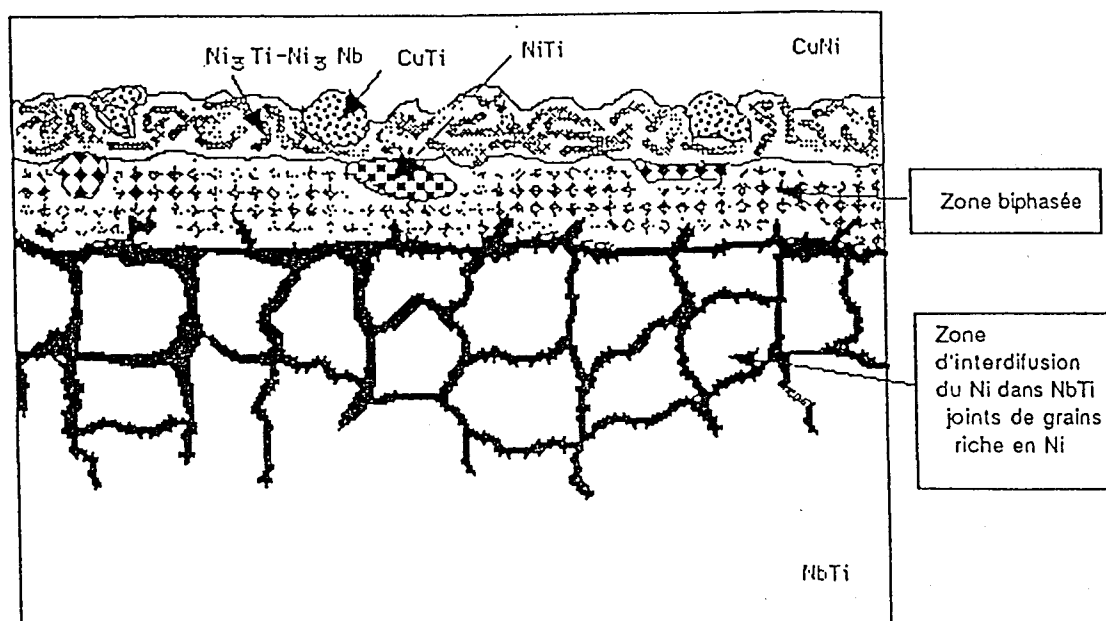


figure 3 Morphologie schématisée des trois couches intermétalliques dans le cas de la matrice Cu-30at%Ni.

La comparaison des cinétiques de croissance entre les matrices en Cu ou en Cu-30at%Ni, révèle que la vitesse de croissance des couches avec une matrice de Cu-30at%Ni est environ 2 fois plus lente que dans le cas de la matrice en Cu³. Ce ralentissement est dû à la nécessité d'un enrichissement en nickel au niveau de l'interface Nb-Ti/Cu-Ni pour former des intermétalliques de type Ni_3Ti qui est supérieur en valeur absolue à l'appauvrissement en cuivre nécessaire à la formation de la couche de Cu_4Ti avec une matrice de cuivre.

Cette observation suggère l'intérêt de la réduction de la teneur en nickel de la matrice afin de limiter la formation des intermétalliques.

IV.1.4 Barrière de diffusion

Une solution pour empêcher la formation des composés intermétalliques est l'interposition d'une barrière de diffusion entre les filaments et la matrice.

Dans le cas de la matrice en cuivre, une barrière constituée de niobium pur se révèle très efficace^{3&13} du fait de l'absence d'affinité chimique entre le niobium et le cuivre. Mais l'épaisseur de cette barrière doit être optimisée afin d'éviter que le cuivre ne la traverse. Les premiers composés intermétalliques se forment sous la barrière suite à sa pollution par le titane à un niveau au moins égal à 5at%^{3&13}. Il est aussi intéressant de signaler que cette pollution résulte plus d'un phénomène d'alliage mécanique en cours de fabrication que de la diffusion thermique^{3&13}.

Le choix d'une barrière de niobium est moins approprié au cas des brins à matrice de cupronickel à cause de la tendance à la formation de composés Ni_3Nb sur l'interface barrière/matrice. Cependant, la vitesse de croissance de ce type de composé est très lente comparée aux vitesses de formation des intermétalliques qui précipitent aux interfaces Nb-Ti/Cu-Ni³. Le problème existe pourtant puisque les intermétalliques Ni_3Nb occasionnent des déchirures des barrières par effet d'impact. Une fois la barrière percée, des composés à base de titane et de nickel peuvent se former avec des conséquences néfastes pour les propriétés électriques et mécaniques des brins.

IV.1.5 Conclusions

Ce paragraphe démontre la rareté des études des réactions aux interfaces filaments/matrice dans les composites à base de Nb-Ti. De nombreux points restent à explorer:

- 1) La constitution des couches intermétalliques, formées au cours des traitements thermomécaniques, est en particulier méconnue à très fine échelle sans qu'il soit possible de

la prévoir à partir de diagrammes d'équilibre ternaires (Cu-Ni-Nb et Cu-Nb-Ti) ou quaternaire (Cu-Ni-Nb-Ti). Ces diagrammes sont en effet inconnus.

- 2) La nature des phénomènes physiques contrôlant la cinétique de formation des couches est indéterminée puisqu'une telle étude exige d'identifier la vitesse de formation de chaque couche¹⁴.
- 3) La composition chimique des matrices à base de cupronickel reste à optimiser afin de s'affranchir de la nécessité d'une barrière de niobium.

IV.2 Echantillonnage

Les échantillons ont été fabriqués par la société GEC Alsthom.

Ils se présentent sous la forme d'un monofilament en Nb-46,5%Ti de 6 mm de diamètre dans une matrice en Cu-12at%Ni. L'échantillon de 8 mm de diamètre hors tout a été prélevé après filage.

Des traitements isothermes sous vide ont été effectués sur ces échantillons aux températures de 550, 650 et 825°C. Les durées des traitements ont varié de 4 à 150 heures.

Par ailleurs, un échantillon composé de 60 filaments en Nb-46,5%Ti dépourvus de barrière de niobium et placés au sein d'une matrice de Cu-30at%Ni a subi un maintien de 8h à 550°C. Ce brin avait été prélevé après le dernier filage.

IV.3 Résultats

L'objectif de ce travail est double. Il s'agit:

- 1) d'élargir la gamme des compositions chimiques des matrices à base de cupronickel en vue de limiter la formation des intermétalliques. Notre travail considère le composite monofilamentaire à matrice Cu-12at%Ni.
- 2) d'étudier la nature des couches intermétalliques formées dans ce type de matrice à l'échelle fine de la microscopie électronique en transmission.

IV.3.1 Croissance isotherme des composés intermétalliques dans les composites à matrice de Cu-12at%Ni

IV.3.1.1 Aspect macroscopique des couches intermétalliques

Les traitements isothermes aux températures de 550 et 650°C ont été effectués afin de s'approcher de la température de préchauffage avant filage. Ainsi, les mécanismes d'interdiffusion observés peuvent être comparés à ceux qui se produisent au cours de la fabrication.

Le traitement à 825°C a été choisi pour accroître l'étendue des diverses couches intermétalliques et ainsi faciliter l'approche expérimentale.

Les observations présentées dans ce paragraphe ont été effectuées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et les compositions chimiques ont été déterminées avec la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX). Vu la finesse des couches, surtout suite aux maintiens à basse température (550°C), devant la taille de sonde de la microanalyse ($\sim 1\mu\text{m}$), les compositions ainsi obtenues sont moyennées sur cette distance.

IV.3.1.1.a Maintien à 825°C

Les nodules de composés intermétalliques observés sur les états finaux (paragraphe III.3.1.1.5) sont formés à partir de couches continues. Ces couches se fragmentent en agrégats au cours de la déformation.

L'aspect des couches après un traitement de 4 heures à 825°C est présenté sur la figure 4. Il s'agit d'une micrographie en microscopie électronique à balayage. Il est intéressant de remarquer que pour la matrice en Cu-12at%Ni on observe 4 couches alors qu'il n'en existe que 3 pour la matrice de Cu-30at%Ni dans les mêmes conditions³. Les couches sont illustrées schématiquement par la figure 5.

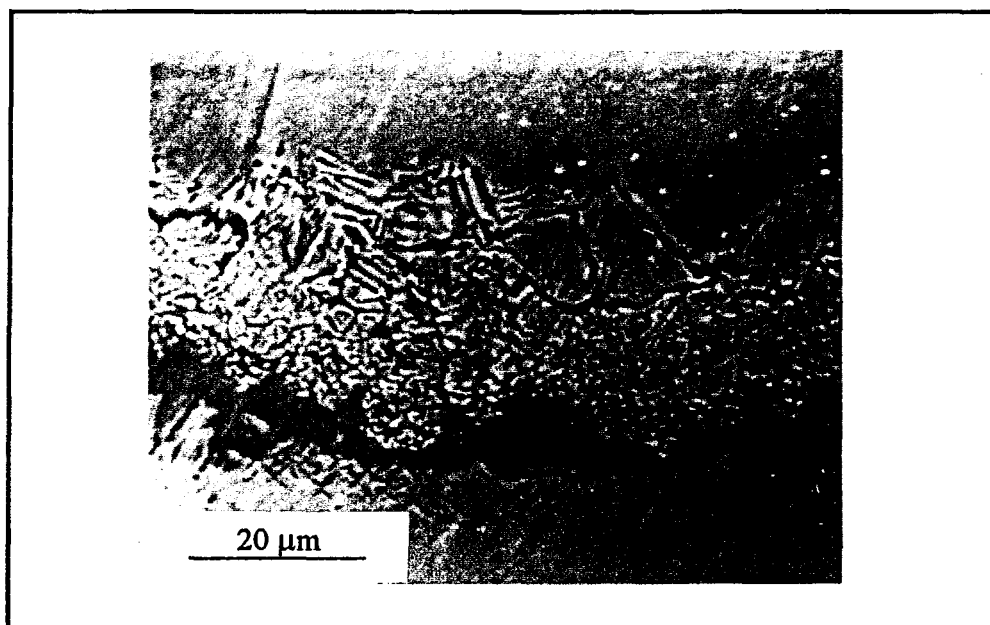


figure 4 Aspect des couches intermétalliques entre un filament de Nb-Ti et une matrice en Cu-12at%Ni après un traitement de 4h à 825°C.

De nombreux profils de diffusion ont été mesurés à l'aide de la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X installée sur le MEB. La figure 6 représente un profil typique au travers des couches d'interdiffusion. Les compositions chimiques ainsi obtenues pour chaque couche sont regroupées dans le tableau 1. Comme le montre ce tableau, l'identification de la nature des composés intermétalliques est incertaine à partir des seules

mesures de composition. A titre d'exemple, la composition chimique indique des intermétalliques de type Cu_3Ti qui sont réputés métastables dans les systèmes binaires¹⁵.

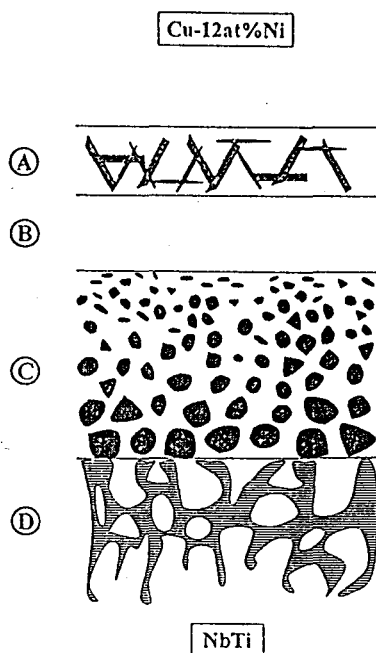


figure 5 Schéma des quatre couches d'intermétalliques formées à 825°C.

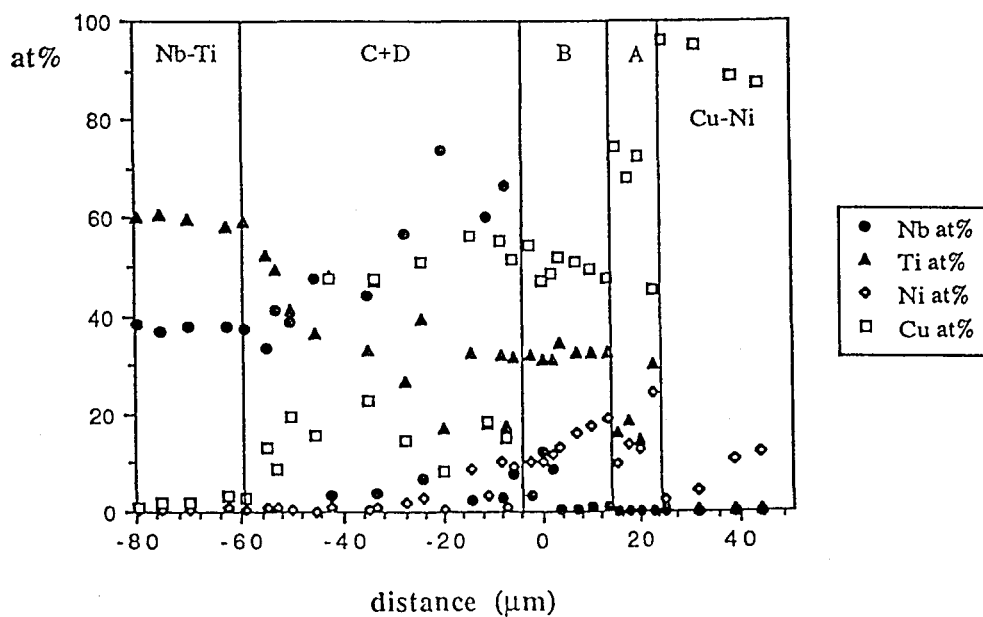


figure 6 Profils d'interdiffusion entre le Nb-Ti et l'alliage Cu-12at%Ni après un maintien de 36 heures à 825°C.

tableau 1 Compositions chimiques des couches formées à 825°C (MEB + microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X).

Couche	Aspect des zones	at%Nb	at%Ti	at%Ni	at%Cu	Type de composé le plus probable*
A	partie claire	0	1-8	2-6	86-97	Cu
	partie sombre	0	14-30	20-36	33-60	(CuNi) ₄ Ti
B	homogène	0	33	17	50	(CuNi) ₃ Ti
C	partie claire	62	17	5	16	solution solide enrichie en Nb
	partie sombre	5	37	8	49	Cu ₃ Ti
D	joint de grains	0-20	47-60	1	0-47	Ti ₂ Cu, CuTi
	grains	40-49	31-60	1	0-9	solution solide à base de Nb-Ti

*La nature des composés intermétalliques est dictée par l'examen des diagrammes binaires (voir figure 1).

Sur la figure 6, on constate un enrichissement en cuivre dans la matrice au niveau de l'interface avec la couche A. Ceci témoigne du contrôle par diffusion de la réaction de formation des intermétalliques à la surface des filaments.

La première couche en allant de la matrice vers l'intérieur du filament (couche A) contient des particules intermétalliques en forme de plaquettes orientées dans des directions préférentielles. La morphologie de ces composés après une attaque chimique est montrée sur la figure 7.

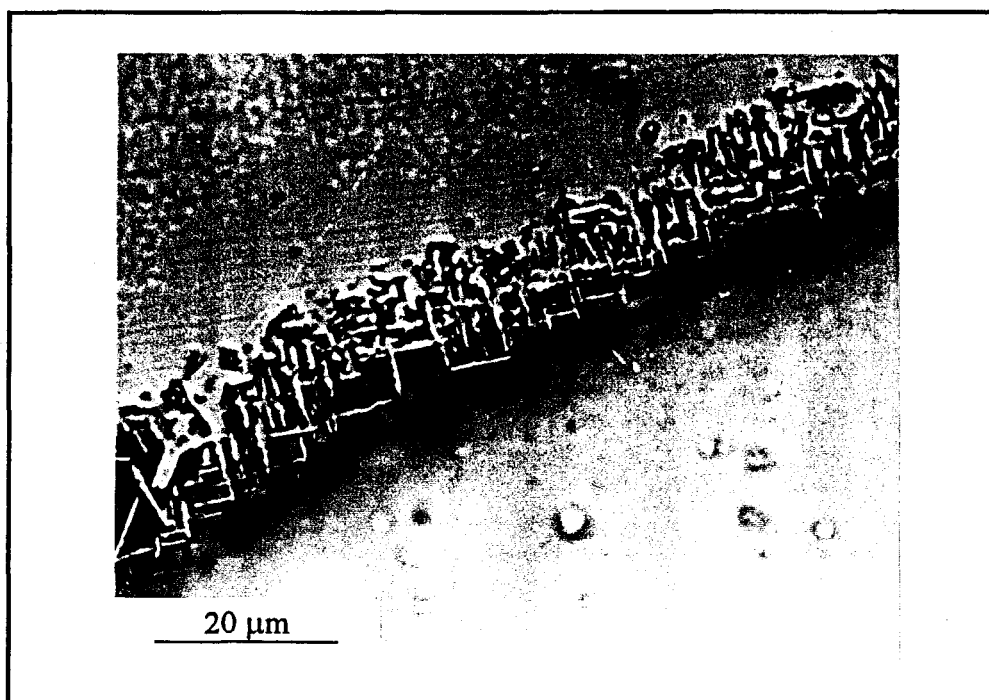


figure 7 Détail sur la couche A après attaque chimique

La composition chimique approximative de ces composés est du type $(\text{CuNi})_3\text{Ti}$. La matrice de la couche A correspond à la matrice du composite significativement appauvrie en nickel.

La couche B se présente monophasée et a une composition compatible avec celle des particules de la couche A. Elle est cependant légèrement enrichie en titane et légèrement appauvrie en cuivre.

Une fine précipitation de composition approximative Cu_3Ti est observée dans la couche C dont la matrice est nettement plus riche en niobium que la composition initiale des filaments ($\text{Nb-63at\%Ti}$).

La dernière couche (couche D) correspond à une diffusion intergranulaire de cuivre. La figure 8 présente un détail de joint de grains de Nb-Ti dont la composition est proche de CuTi . La figure 9 montre que la composition chimique d'un joint ne varie pas avec la distance de diffusion suivant le joint. Les grains sont toujours enrichis en niobium par rapport à l'alliage Nb-Ti de départ.



figure 8 Aspect de la pénétration intergranulaire du cuivre dans le Nb-Ti. L'échantillon a subi un traitement de 36h à 825°C suivi d'une attaque chimique.

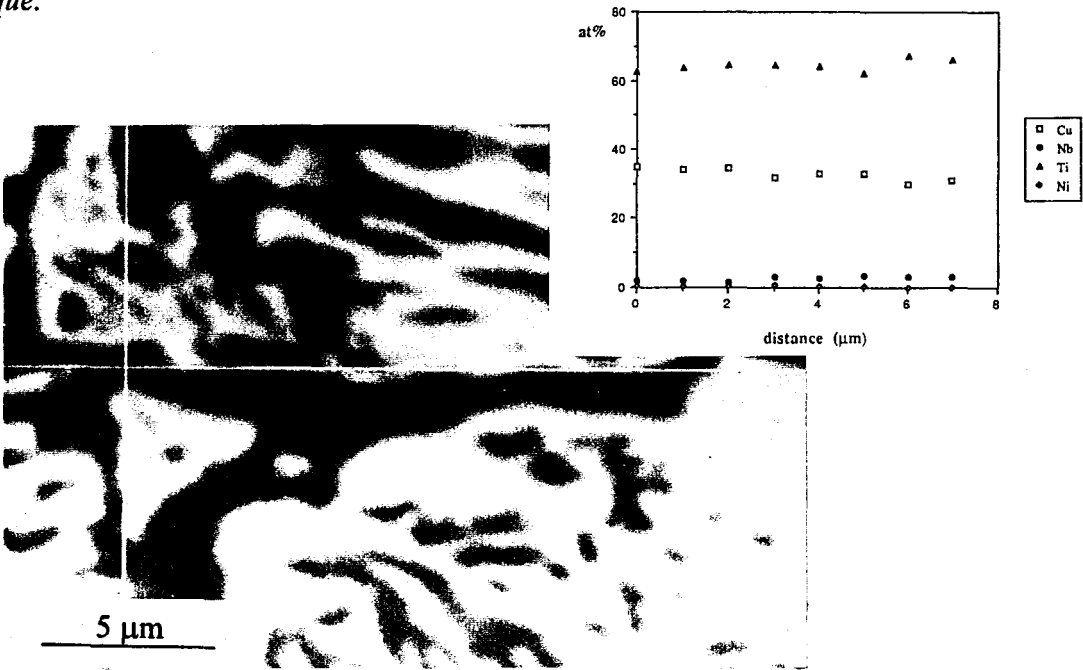


figure 9 Influence de la profondeur de diffusion sur la composition chimique des joints.

IV.3.1.1.b Maintiens à 550 et 650°C

Les traitements isothermes à 650 et 550°C n'ont pas les mêmes conséquences que ceux effectués à 825°C. La micrographie de la figure 10 démontre que seulement 3 couches

apparaissent après un traitement à ces températures. La partie manquante est la couche A avec ses particules en forme de plaquettes.

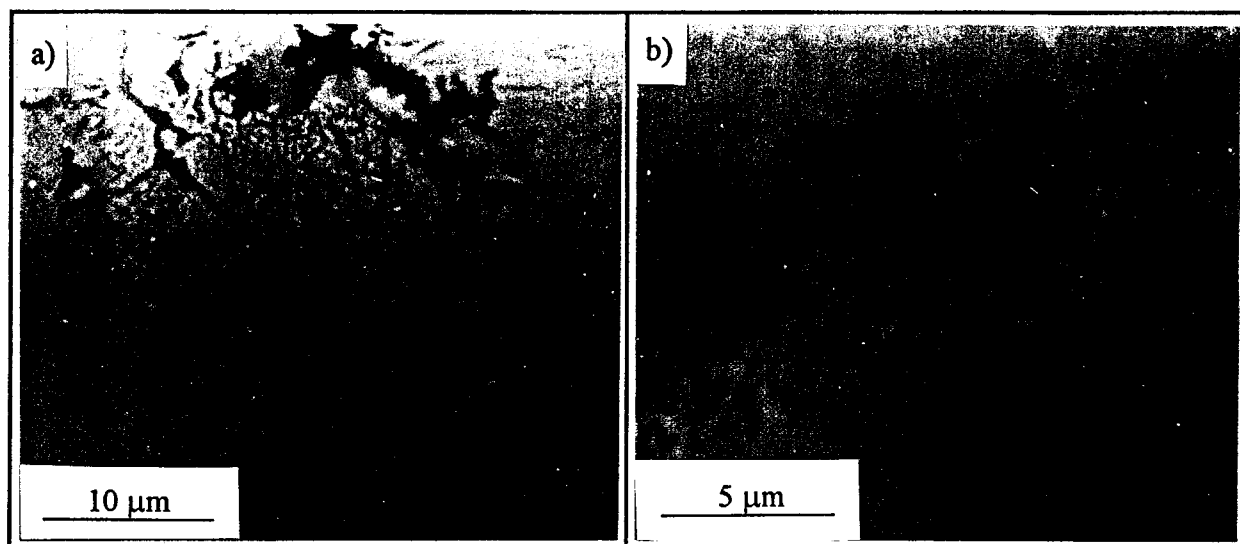


figure 10 Morphologie des couches d'interdiffusion après un maintien de 78h à 650°C (a) ou de 150h à 550°C (b).

Par ailleurs, nous observons la formation de trous sur l'interface CuNi/filament suite aux maintiens effectués à 550 et 650°C. Ces cavités sont par contre inexistantes dans les états vieillis à 825°C. Cette observation sera considérée dans la discussion (IV.4.1.1.c)

La composition chimique des couches d'interdiffusion a été approximativement mise en évidence par la microanalyse par dispersion d'énergie des RX au MEB. Des profils de diffusion sur l'interface sont présentés sur la figure 11. La température de 550°C n'est pas assez élevée pour former des couches bien distinctes, mais on constate quand même une évolution semblable à celle observée sur les interfaces après un maintien à 825°C excepté l'absence de la couche A. A l'interface Cu-Ni/couche B nous retrouvons l'enrichissement en cuivre préalablement constaté au cours des maintiens à 825°C. La couche B, comme l'indique le tableau 2 ou la figure 11, est monophasée de composition proche de $(\text{NiCu})_3\text{Ti}$. Ensuite, les zones C et D ont une composition et un aspect identiques à ceux trouvés à la température de 825°C.

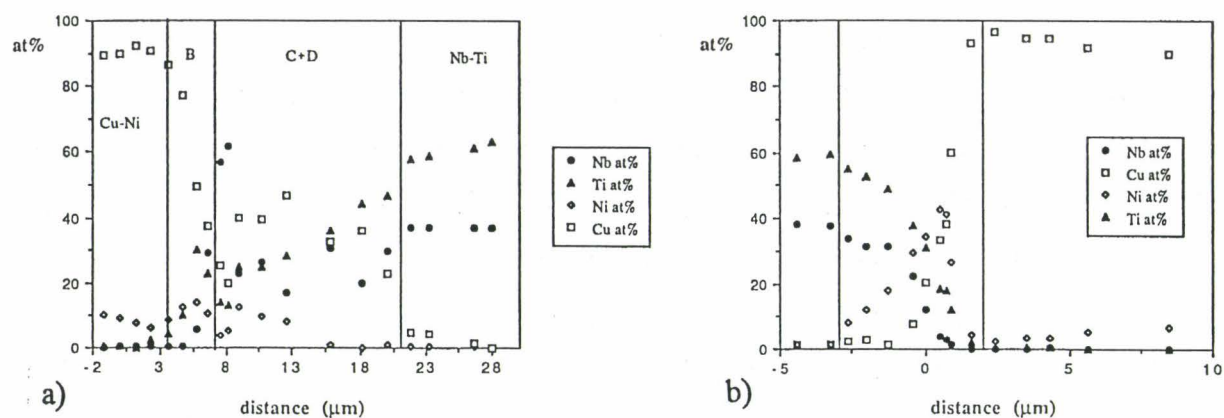


figure 11 Profils d'interdiffusion effectués sur un échantillon traité thermiquement (a) 78h à 650°C et (b) 150h à 550°C.

tableau 2 Composition chimique des couches d'interdiffusion formées à 650°C (microanalyse au MEB).

Couche	Aspect des zones	at%Nb	at%Ti	at%Ni	at%Cu	Type de composé le plus probable*
B	homogène	0	33	32	35	(CuNi) ₂ Ti
C	partie claire	62	17	5	16	solution solide enrichie en Nb
	partie sombre	5	40	8	47	CuTi
D	joint de grains	5-20	47-60	1-5	5-32	Ti ₂ Cu
	grains	40-49	31-60	1	0-9	solution solide à base de Nb-Ti enrichie en Nb

*La nature des composés intermétalliques est dictée par l'examen des diagrammes binaires (voir figure 1).

IV.3.1.2 Cinétiques de croissance des couches

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la distinction exacte des couches formées à la température de 550°C devient délicate. Ainsi une grande précision des mesures d'épaisseur de chaque couche ne peut être assurée au moins aux basses températures de vieillissement. De ce fait la mesure de l'épaisseur totale de toutes les couches est la seule possible pour tout l'intervalle des températures considérées. De plus, afin de comparer nos résultats à ceux obtenus au préalable avec les matrices Cu ou Cu-30at%Ni³ nous avons utilisé des méthodes de mesures identiques. La disparité de la profondeur de pénétration intergranulaire caractéristique de la couche D avait conduit l'auteur à assimiler l'épaisseur des couches aux $\frac{3}{4}$ de la longueur maximale de diffusion mesurée perpendiculairement à l'interface (voir figure 12). Par opposition à ce que nous venons de dire, quelques mesures d'épaisseurs des couches A et B, prises de manière isolée, et des couches C et D considérées ensemble du fait de leur similitude de morphologie, ont pu être effectuées à la température de 825°C. La largeur des couches alors mesurée correspond à la moyenne de 50 mesures d'épaisseur réelle.

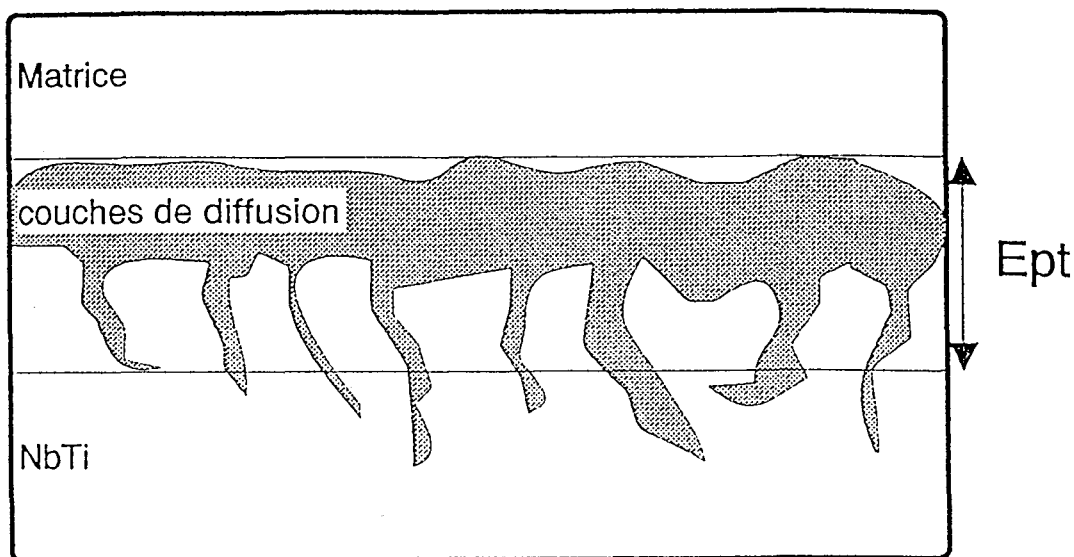


figure 12 Principe de mesures de l'épaisseur totale des couches d'interdiffusion³.

Les courbes de la figure 13 représentent la cinétique de croissance globale aux trois températures. Chaque point est la moyenne de 50 mesures sur des micrographies de MEB ou de microscopie optique. L'absence des intermétalliques au niveau de l'interface

filament/matrice avant traitement thermique a été vérifiée à partir de profils de diffusion. Un de ces profils est présenté sur la figure 14.

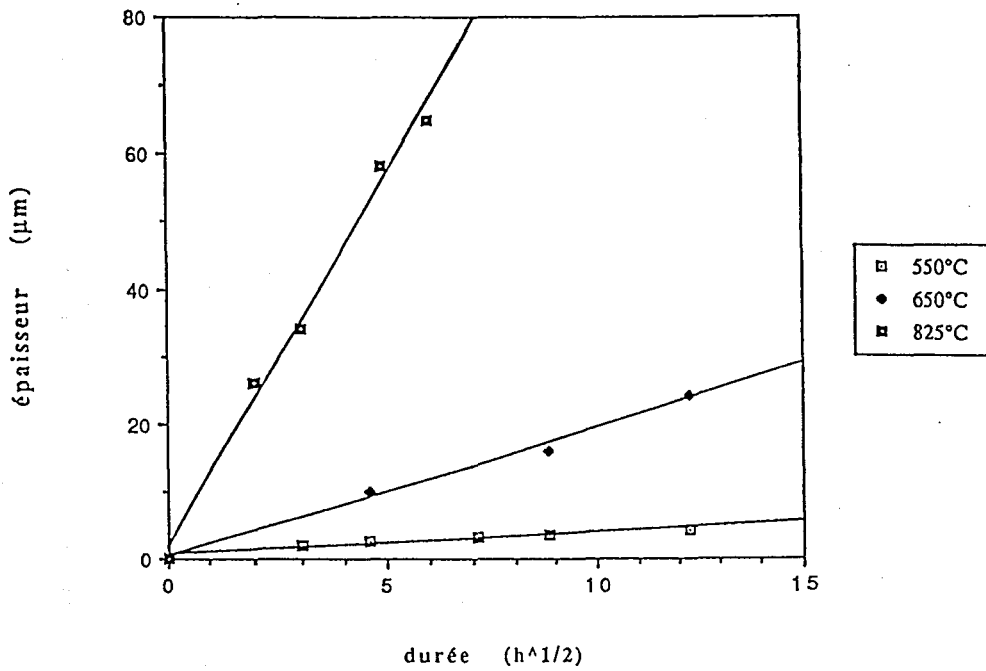


figure 13 Cinétiques isothermes de croissance de la couche totale à l'interface Nb-Ti/Cu-12at%Ni.

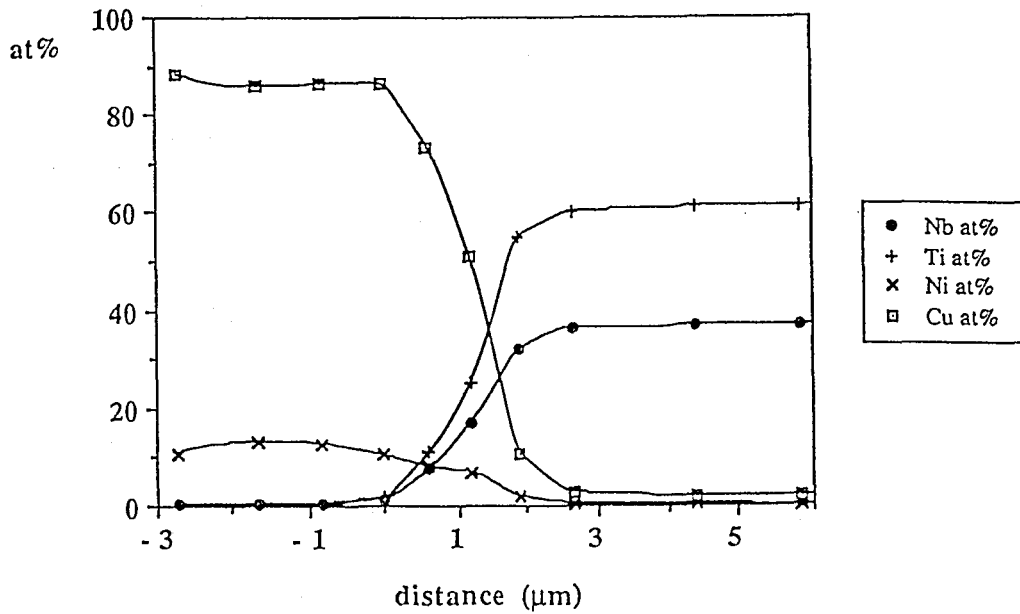


figure 14 Profils d'interdiffusion sur un échantillon avant TTh.

L'épaisseur totale des couches croît linéairement avec la racine carrée du temps. Ce comportement correspond à une croissance contrôlée par diffusion unidirectionnelle en volume¹⁶ ou dans les joints de grains^{17&18}. Un coefficient d'interdiffusion apparent D peut être déduit de la pente de ces courbes en utilisant une formule générale du type:

$$E_{pt} = (Dt)^{1/2}$$

où E_{pt} est l'épaisseur totale des couches d'interdiffusion et t la durée de traitement thermique. Nous sommes conscients que cette formulation simpliste recouvre une réalité complexe. La cinétique mesurée englobe des phénomènes de germination et de croissance de plusieurs types de phases qui font intervenir a priori de la diffusion inter et/ou intragranulaire soumise à des influences de force motrice de précipitation, de contraintes de transformations de phases, de charge électrique et de géométrie. Le coefficient d'interdiffusion apparent décrit toutefois la cinétique globale de l'ensemble de ces phénomènes. Dans le cas présent son intérêt principal réside dans la comparaison entre des divers TTh et entre des divers types de matrice. Les valeurs mesurées pour ce coefficient sont regroupées dans le tableau 3.

tableau 3 Valeurs du coefficient d'interdiffusion apparent à l'interface Nb-Ti/Cu-12at%Ni.

Température	550°C	650°C	825°C
$D \text{ (m}^2/\text{s} \times 10^{-16})$	0,3	10,0	334,0

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

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

où D_0 est le facteur d'agitation thermique, E l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Les valeurs du coefficient d'agitation thermique D_0 ainsi que de l'énergie d'activation sont présentées dans le tableau 4.

tableau 4 Valeurs du coefficient d'agitation thermique et de l'énergie d'activation.

Matrice	$D_0 \text{ [m}^2/\text{s} \times 10^{-7}]$	$E \text{ [kJ/mol]}$
Cu-12at%Ni	440	191

Les mesures des épaisseurs individuelles de chaque couche ont été réalisées sur les états vieillis à 825°C afin d'évaluer les cinétiques de croissance de chaque couche (voir figure 15).

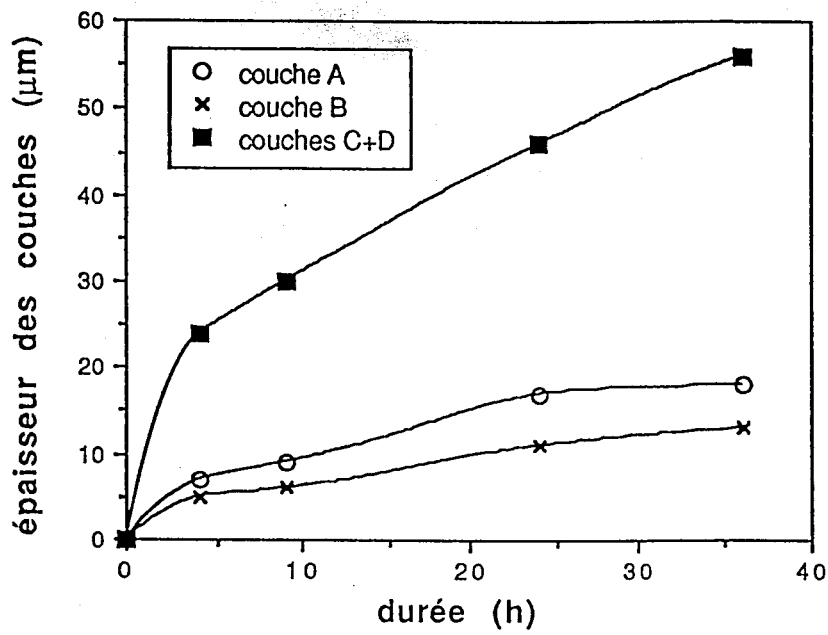


figure 15 Cinétiques de croissance des couches A, B et C+D pour la température de 825°C.

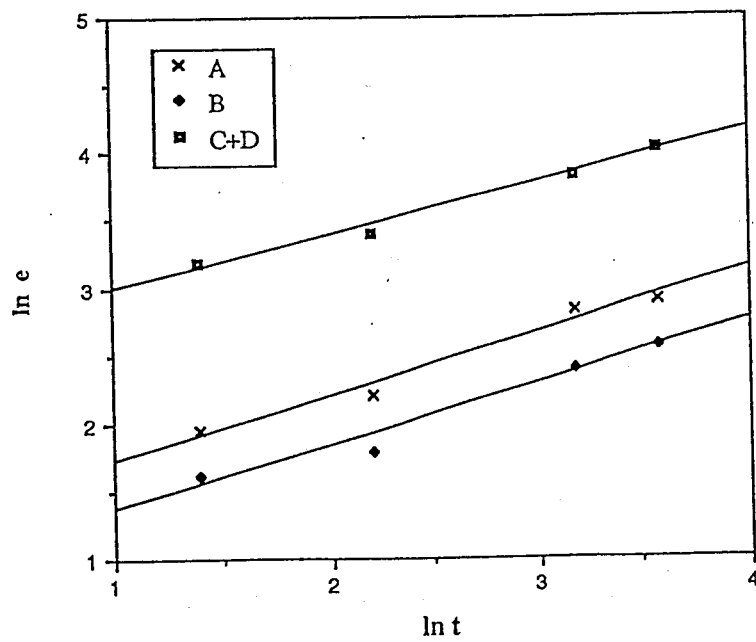


figure 16 Représentation bilogarithmique des cinétiques de croissance des couches A, B, et C+D pour la température de 825°C.

La figure 16 est une représentation bilogarithmique des épaisseurs des couches en fonction du temps. Ces épaisseurs vérifient une loi générale du type:

$$e = [k(t-t_0)]^n. \quad (1)$$

avec t_0 (temps d'incubation) ici proche de zéro. La faiblesse des temps d'incubation est confirmée par le tracé des courbes $e = f(t)$ (voir figure 15). Les exposants de vitesse n de chaque couche sont regroupés dans le tableau 5. Les couches A et B suivent alors une cinétique en $t^{1/2}$ ce qui correspond à la croissance contrôlée par un phénomène de diffusion unidirectionnelle. L'ensemble des deux couches C et D présente une plus faible valeur de n . Les constantes de vitesse k de chaque couche sont regroupées dans le tableau 6.

tableau 5 Valeurs de la constante n de la relation (1) pour les différentes couches séparées.

Couche	A	B	D+C
n	0,46	0,46	0,39

tableau 6 Valeurs des constantes de vitesse apparente pour les trois couches

Couche	A	B	D+C
$D [m^2/s \times 10^{-11}]$	2,7	1,3	224

Les résultats présentés jusqu'ici vont être discutés et comparés à ceux obtenus avec d'autres compositions de matrice dans la discussion de ce chapitre.

IV.3.2 Identification microscopique des composés intermétalliques

La précision très limitée de l'identification des composés intermétalliques à partir des observations au MEB et de la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X avec une

taille de sonde proche de 0,5 μm dans les meilleurs cas, nécessite une étude plus approfondie à l'échelle de la microscopie électronique en transmission.

Nous nous sommes focalisés surtout sur les couches formées au cours du maintien à 825°C du fait d'une part de leur dimension assez importante et d'autre part de l'existence de la quatrième couche (A). Une large zone d'interdiffusion est en effet préférable pour la préparation des lames minces. Les intermétalliques sont très difficiles à amincir et la méthode de prépolissage mécanique décrite au paragraphe II.1.1.3, exige une plage étendue.

IV.3.2.1 Maintien à 825°C

La caractérisation des composés intermétalliques est réalisée par la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X installée sur le microscope électronique en transmission, par la diffraction des électrons et par la technique du champ sombre. La dimension des plages analysées peut être aussi petite que 5nm. L'application conjointe de ces trois techniques permet d'identifier un composé sans ambiguïté.

Nous allons exposer les résultats relatifs aux 4 couches mises en évidence dans le paragraphe IV.3.1.1.a et schématisées sur la figure 3.

IV.3.2.1.a Couche A

La figure 17 présente l'aspect typique de la couche A. Deux types de particules sont observés. Des précipités en forme de plaquettes (marqués par le chiffre 1 sur la figure 17) qui ont tendance à croître suivant des directions cristallographiques préférentielles, et des petites particules ellipsoïdales (repérées par le chiffre 2 sur la figure 17).

Les compositions chimiques ainsi que les structures cristallographiques des précipités et de la matrice sont rassemblées dans le tableau 7. Chaque teneur en éléments est moyennée sur environ 15 points de microanalyse effectués dans les différents constituants de la couche.

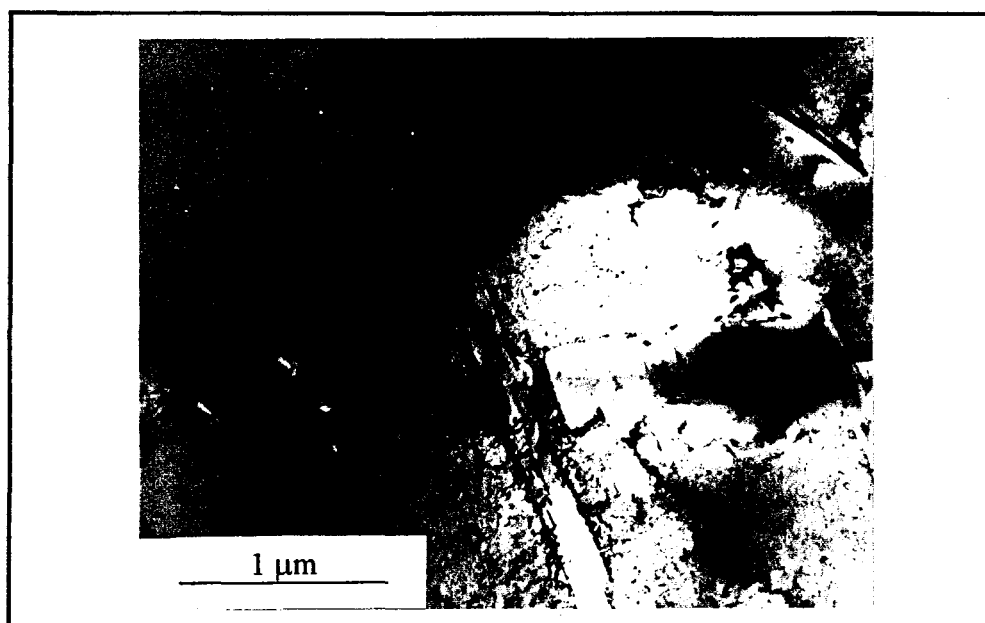


figure 17 Morphologie de la couche A en microscopie électronique en transmission.

tableau 7 Composition chimique et structure cristallographique de la couche A.

Composé	Composition chimique				Type de structure cristallographique*
	at%Nb	at%Ti	at%Cu	at%Ni	
Matrice	0,4	1,8	95,8	2,0	Cu
Plaquettes	0	25,0	33,5	41,5	Ni ₃ Ti
Petites particules	0	25,0	2,5	72,5	Ni ₃ Ti

*Les structures cristallographiques de ces composés sont regroupées dans l'annexe 1.

La matrice est composée en grande majorité de cuivre de structure cristallographique cubique à faces centrées avec des traces des trois autres éléments. Les précipités présentent curieusement la même structure cristallographique que Ni₃Ti, mais leur composition chimique diffère avec leur morphologie. Les petites particules ellipsoïdales adoptent une composition quasiment stoechiométrique. Au contraire, le nickel est pratiquement remplacé pour moitié par du cuivre dans les particules en forme de plaquettes. Un composé ternaire de type (Ni_xCu_{1-x})₃Ti où x vaut 0,56 dans le cas présent est ainsi mis en évidence.

Les relations d'épitaxie entre la matrice et les précipités en forme de plaquettes sont décelées par la diffraction électronique. Le cliché présenté sur la figure 18, correspond à l'accrolement des plans $(11\bar{1})_{\text{Cu}}$ et $(0001)_{\text{Ni}_3\text{Ti}}$ avec la direction $\langle 101 \rangle_{\text{Cu}}$ parallèle à la direction $\langle 1\bar{2}10 \rangle_{\text{Ni}_3\text{Ti}}$.

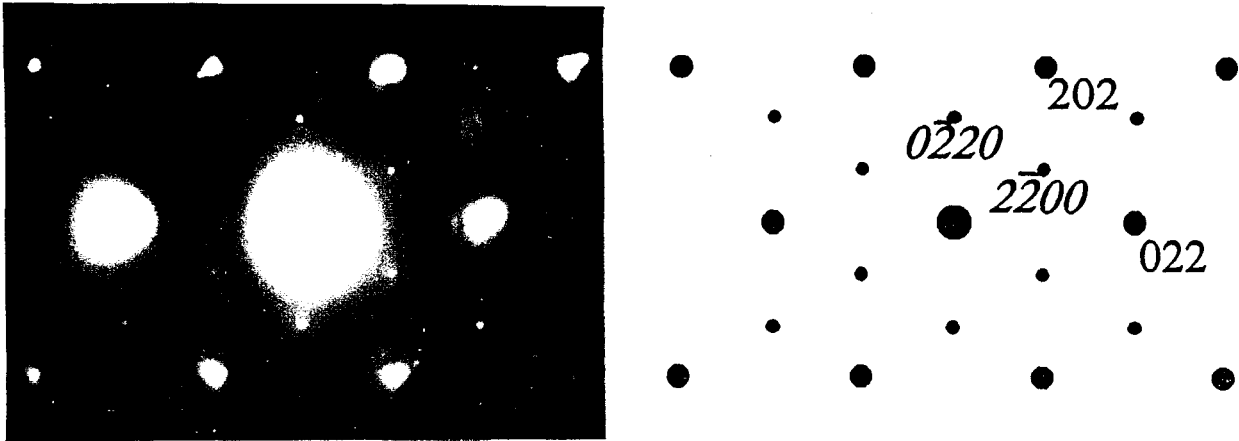


figure 18 Diffractogramme d'axe de zone $[1\ 1\ \bar{1}]_{\text{Cu}}$ (a) avec son dépouillement (b).

IV.3.2.1.b Couche B

Contrairement aux observations en microscopie électronique à balayage (voir paragraphe IV.3.1.1.a), à l'échelle de la microscopie électronique en transmission la zone B n'apparaît plus comme une couche monophasée. La micrographie sur la figure 19 témoigne de la présence de précipités dans cette couche.

Les caractéristiques de composition et de structure cristallographique des deux composants sont regroupées dans le tableau 8. Des particules de Ti_2Ni sont entourées par une matrice de structure cristallographique de type Cu_4Ti où le cuivre est partiellement remplacé par du nickel au sein d'un composé ternaire $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_4\text{Ti}$ avec $x = 0,8$.

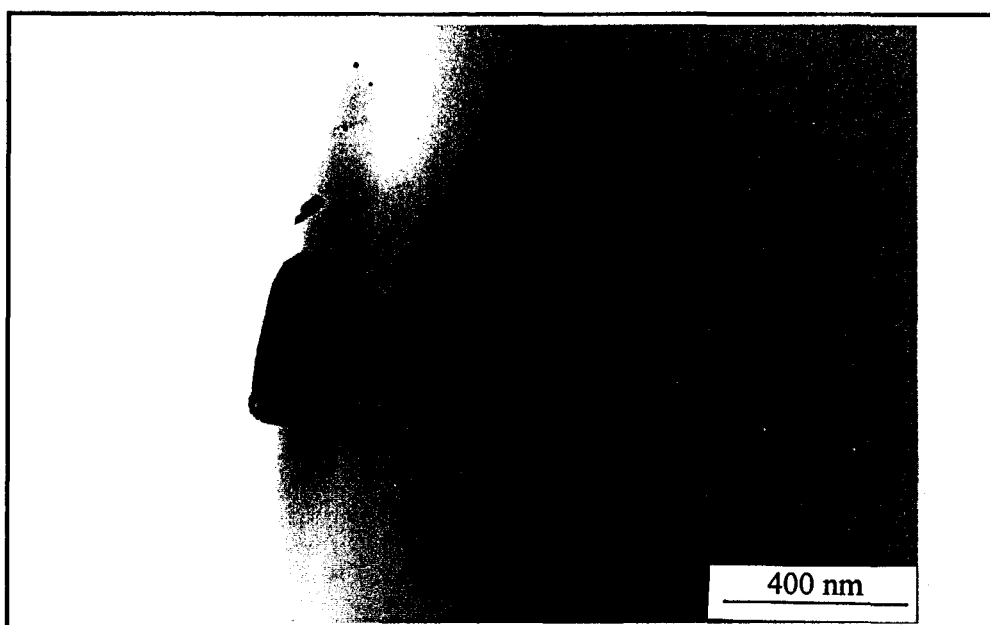


figure 19 Aspect de la couche B (MET).

tableau 8 Composition chimique et structure cristallographique de la couche B.

Composé	Composition chimique				Type de structure cristallographique
	at%Nb	at%Ti	at%Cu	at%Ni	
Matrice	0,5	22,5	62,0	15,0	Cu ₄ Ti
Précipité	0	64,8	1,2	34,0	Ti ₂ Ni

IV.3.2.1.c Couche C

La zone C est très complexe et sa morphologie varie selon la distance aux interfaces avec les couches adjacentes. Une plage caractéristique est montrée sur la figure 20. Les parties claires sont des composés à base de cuivre et de titane et les parties sombres sont enrichies en niobium par rapport à la composition initiale des filaments.

Les variations de composition chimique dans l'épaisseur de la couche C sont évidentes surtout dans sa matrice (voir tableau 9). Près de la zone B, la matrice est très riche en niobium (85at%) avec 11at% de titane et quelques traces de cuivre et de nickel. En s'éloignant de cette

interface les taux en titane et en cuivre augmentent et la quantité de niobium diminue mais elle reste toujours largement supérieure à la composition du filament (Nb-63at%Ti).



figure 20 Morphologie typique de la couche C.

La structure cristallographique de la matrice a été identifiée à de la phase β Nb-Ti avec un paramètre de maille inférieur de 0,9 Å au paramètre de maille des alliages Nb-Ti de même teneur en niobium. A ce titre, il est important de signaler que le paramètre de maille des alliages binaires Nb-Ti n'augmente que de 0,02 Å sur tout l'intervalle de leur composition. La diminution observée de paramètre cristallin est conforme avec le remplacement du titane par du cuivre qui possède un plus petit rayon atomique.

tableau 9 Composition chimique et structure cristallographique de la couche C.

Composé	Composition chimique				Type de structure cristallographique
	at%Nb	at%Ti	at%Cu	at%Ni	
Matrice	61 - 85	8 - 23,5	3 - 14,5	0 - 2,5	Nb-Ti β
Précipité 1	1,5	33 - 40	54,3	5 - 11,6	Cu_4Ti_3
Précipité 2	0	35	60	5	Cu_3Ti_2

Deux types de composés intermétalliques ont été mis en évidence et ils sont présentés avec la matrice dans le tableau 9. Les diffractions effectuées sur ces composés les indiquent de structures Cu_4Ti_3 ou Cu_3Ti_2 . La composition chimique correspond bien à cette identification cristallographique.

IV.3.2.1.d Couche D

La morphologie de la couche la plus interne a été décrite dans le paragraphe IV.3.1.1.a comme une zone de diffusion intergranulaire du cuivre dans le Nb-Ti. La figure 21 présente une interface entre le Nb-Ti et la couche D. Les languettes claires sont enrichies en cuivre et en titane, le reste est du Nb-Ti.

Ces zones claires sont identifiées à un composé intermétallique du type CuTi_2 par la diffraction électronique et leurs compositions chimiques s'accordent bien avec ce résultat. Le tableau 10 résume la structure de la couche D. La composition chimique de la matrice s'approche de celle des filaments (Nb-63at%Ti) et comme pour la couche précédente, sa composition varie selon sa distance à l'interface: en allant vers le filament, les quantités de cuivre et de niobium diminuent et le taux de titane augmente.

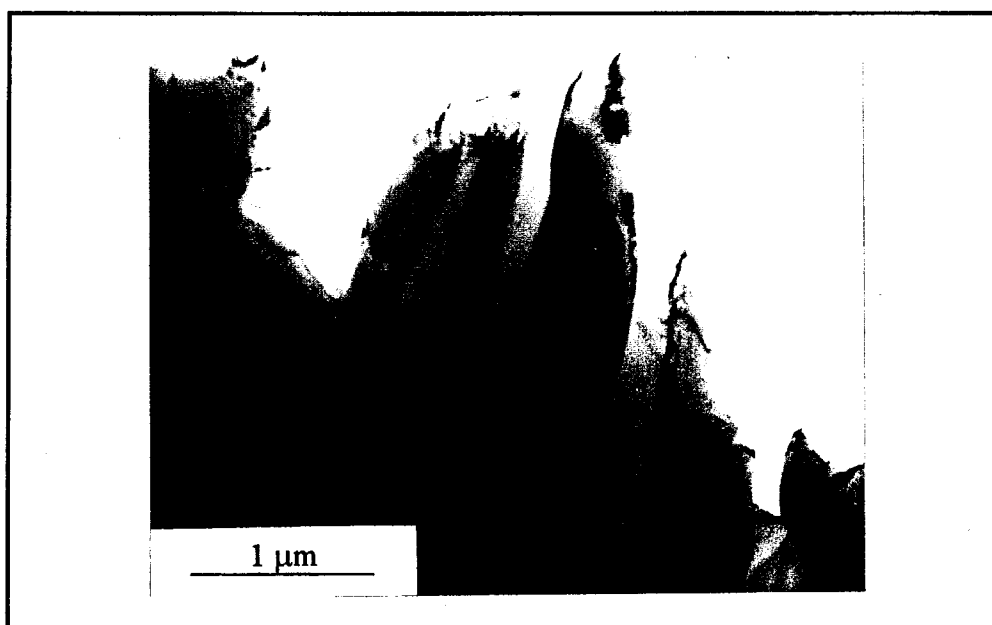


figure 21 Interface de la couche D avec le filament de Nb-Ti.

tableau 10 Composition chimique et structure cristallographique de la couche D.

Composé	Composition chimique				Type de structure cristallographique
	at%Nb	at%Ti	at%Cu	at%Ni	
Matrice sombre	34 - 45	38 - 47	5,4 - 24	0,7 - 2,2	β Nb-Ti
Chemin intergranulaire	1,8	64,0	32,8	1,4	Ti ₂ Cu

Le paramètre de maille de la phase β Nb-Ti ne présente aucune variation par rapport à la dimension indiquée pour cette phase dans l'annexe 1. Ceci s'explique par la faible influence de la teneur en titane sur le paramètre cristallin des alliages Nb-Ti.

IV.4 Discussion

IV.4.1 Interface Nb-Ti/Cu-12at%Ni

IV.4.1.1 Microstructure des couches

IV.4.1.1.a Constitution chimique

Dans le paragraphe IV.3.1.1.b nous venons de voir que la nature des couches semble identique (exceptée la couche A) à toutes les températures de vieillissement considérées. Cependant la microstructure des couches n'a été formellement identifiée qu'à 825°C. Par conséquent, la discussion se restreint à ce dernier cas. Le schéma sur la figure 22 résume ces résultats.

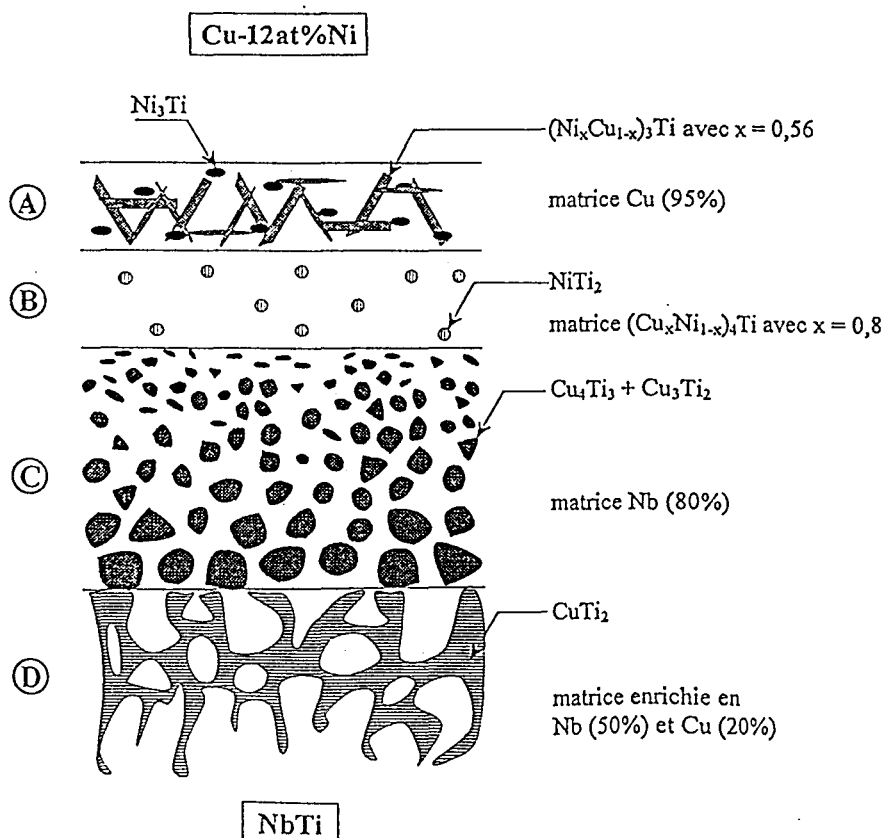


figure 22 Schéma des quatre couches intermétalliques formées pendant un vieillissement à 825°C.

Dans la partie bibliographique, nous avons déjà signalé le manque de données sur des systèmes proches du nôtre. Les seuls diagrammes intéressants et les seuls existant, d'après nos connaissances, ne sont que de nature ternaire. Ils sont présentés sur la figure 23. Dans ce paragraphe, nous allons comparer nos résultats concernant l'identification des composés obtenus à la température de 825°C à ceux publiés par les deux auteurs^{3&19}.

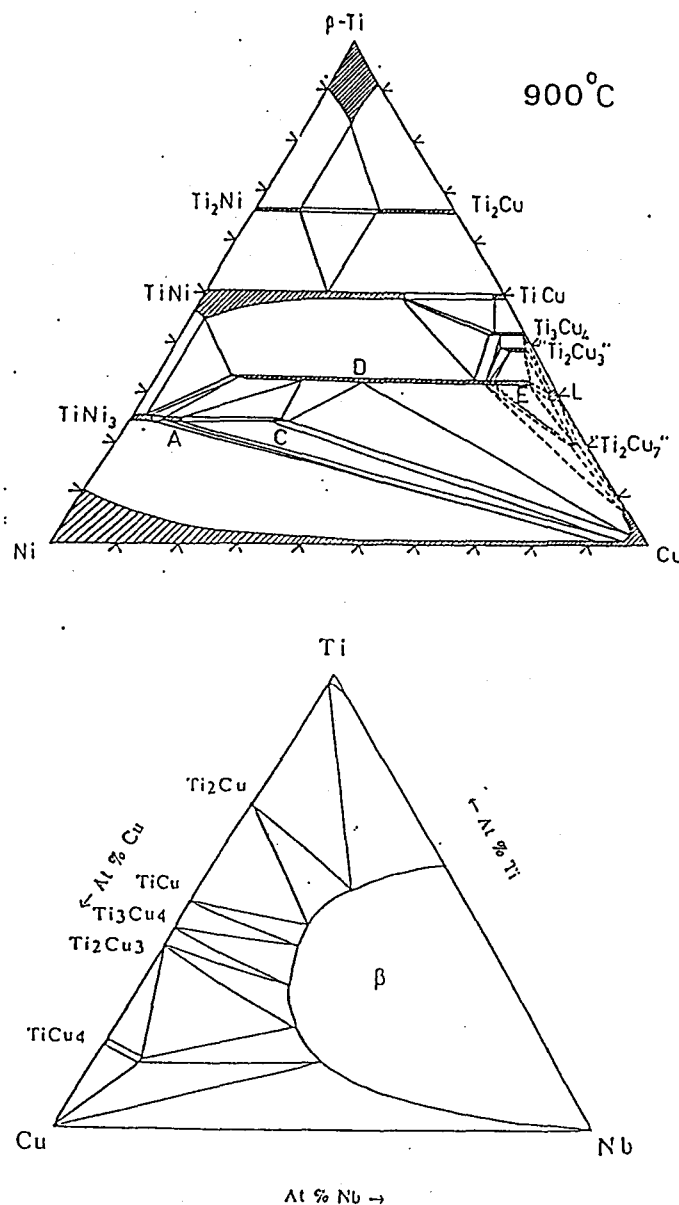


figure 23 Diagramme d'équilibre ternaire (a) du système Ni-Ti-Cu à 900°C¹⁹ et (b) du système Cu-Ti-Nb à 600°C³.

IV.4.1.1.a.1 Couche A

La couche A est composée d'une matrice de cuivre presque pur avec des particules de Ni_3Ti et de $(\text{NiCu})_3\text{Ti}$.

Les compositions de la matrice et du composé Ni_3Ti sont proches des indications du diagramme ternaire Ni-Cu-Ti de Van Loo¹⁹ (voir figure 23 (a)). Deux choses sont intéressantes à remarquer d'après ce diagramme:

1. Le composé intermétallique accepte une faible quantité de cuivre en substitution au nickel (voir tableau 7), ce qui s'écarte assez peu des résultats obtenus à 900°C par l'auteur.
2. L'équilibre ici constaté entre Ni_3Ti et une solution solide terminale de cuivre est compatible avec le tracé du diagramme.

Un intermétallique $(\text{NiCu})_3\text{Ti}$ de présente composition n'est pas figuré sur la coupe ternaire considérée. La composition trouvée correspondrait plutôt d'après Van Loo¹⁹ à un équilibre entre la solution solide terminale de cuivre et deux composés désignés par les lettres C et D (voir figure 23 (a)). Ce désaccord peut être expliqué par la différence de température entre les deux travaux. Les domaines d'existence des composés C et D peuvent s'étendre aux plus basses températures et ainsi englober le composé $(\text{NiCu})_3\text{Ti}$. Nous ne pouvons pas être plus affirmatifs dans ce domaine (C ou D?) du fait du manque de données cristallographiques relatives aux composés C et D.

IV.4.1.1.a.2 Couche B

La couche B indique un équilibre entre des particules de Ti_2Ni et une matrice intermétallique $(\text{CuNi})_4\text{Ti}$.

L'existence d'une faible substitution du nickel par le cuivre au sein du composé Ti_2Ni est conforme au tracé du diagramme ternaire de la figure 23 (a).

Au contraire, le composé Cu_4Ti avec une substitution du cuivre par le nickel ne correspond pas à la prévision de Van Loo¹⁹. La composition trouvée ici se situe dans un domaine biphasé constitué de la solution terminale de cuivre et d'un composé D sur le diagramme ternaire (voir figure 23(a)). Proche de ce domaine, Van Loo¹⁹ n'identifie qu'une

seule phase de composition Cu_7Ti_2 . Cette composition est très proche de Cu_4Ti . Faute de données cristallographiques sur la phase Cu_7Ti_2 il nous est difficile de trancher entre les deux identifications proposées (Cu_4Ti ou Cu_7Ti_2 ?).

IV.4.1.1.a.3 Couche C

La couche C présente un équilibre entre d'une part des précipités de $(\text{CuNi})_4\text{Ti}_3$ et de $(\text{CuNi})_3\text{Ti}_2$ et d'autre part une matrice constituée d'une solution solide terminale de β Nb-Ti.

La composition de la phase β s'accorde bien avec les résultats obtenus à 600°C^3 (voir figure 23 (b)). Cette constatation est d'autant plus satisfaisante que l'étendue de la solution solide β augmente avec la température dans le diagramme d'équilibre binaire (voir figure 2 dans le chapitre III).

La composition non-stoechiométrique de la phase Cu_4Ti_3 (voir tableau 9) indique la nature de berthollite de ce composé. Cette observation est conforme aux domaines du diagramme de la figure 23 (a) avec toutefois une extension du domaine d'existence de la phase Cu_4Ti_3 .

L'existence d'un composé $\text{Cu}_3(\text{TiNi})_2$ de la composition présente est en très bon accord avec les résultats de Van Loo¹⁹ (voir figure 23 (a)).

L'équilibre entre la phase β et les composés Cu_4Ti_3 et Cu_3Ti_2 semble pouvoir confirmer les prévisions de la littérature (voir figure 23 (b)).

IV.4.1.1.a.4 Couche D

La couche D est composée d'une matrice β Nb-Ti et de particules de Ti_2Cu .

La composition trouvée pour l'intermétallique Ti_2Cu est relativement proche de celle trouvée dans les alliages ternaires (figure 23 (a)).

L'équilibre entre la phase β et le composé Ti_2Cu est conforme avec les résultats de la figure 23 (b).

En conclusion, les compositions des intermétalliques ternaires trouvés dans les couches d'une part et les résultats de la littérature^{15,19&21} d'autre part permettent de tracer l'ébauche de la coupe ternaire de la figure 24. On remarque en effet que le niobium entre très peu dans la composition des intermétalliques.

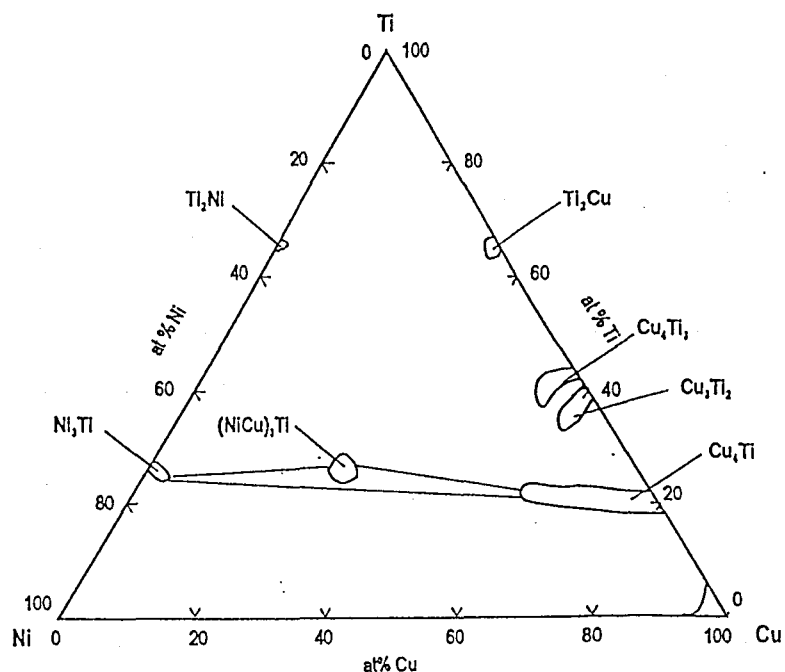


figure 24 Esquisse de la coupe à 825°C du diagramme ternaire Ti-Cu-Ni.

IV.4.1.1.b Origine des composés intermétalliques

Les précipités intermétalliques se forment de façon à diminuer l'énergie libre du système. Leur type dépend à la fois de la valeur du gain d'énergie libre, de la concentration des éléments présents à l'interface avant la réaction et de la cinétique de précipitation²⁰.

La présence des composés CuTi, TiNi, NbNi₃ et Ni₆Nb₇ prévus par les diagrammes d'équilibre binaires (voir figure 1), n'a pas été constatée. Le tableau 11 rassemble les valeurs connues des enthalpies libres de formation pour tous les composés existant dans les diagrammes binaires.

tableau 11 Enthalpies libres de formation des composés binaires pour les trois températures de maintien. Ces composés sont classés dans l'ordre vraisemblable de leur apparition à partir du cœur des filaments.

Composé	ΔG [J/mol]*		
	550°C	650°C	825°C
Ti ₂ Cu	-15330	-14583	-12470
TiCu	-16409	-15217	-13131
Ti ₃ Cu ₄	-20331	-17907	-13666
TiCu ₄	-10788	-9711	-7827
Ti ₂ Ni	-34950	-33237	-30226
TiNi	-42450	-40852	-38098
TiNi ₃	-39670	-37863	-34690
NbNi ₃	-16462	-14909	-12050

*Les valeurs sont calculées à partir des formules trouvées dans la littérature. La référence ²¹ correspond aux composés à base de nickel et la référence ²² à ceux à base de cuivre.

On constate que l'absence des composés TiCu et Ni₃Nb s'accorde avec leur faible stabilité mais que ce facteur n'est pas suffisant puisque des composés moins stables existent tels que Cu₄Ti ou Ti₂Cu. En effet, il est nécessaire de considérer l'ensemble des trois facteurs cités au début du paragraphe pour expliquer la nature des couches. Nous allons discuter l'origine de chaque couche à partir de ces considérations.

Du point de vue global, la variation de la nature chimique des composés intermétalliques suit logiquement la géométrie du problème. C'est-à-dire, qu'on trouve des composés de moins en moins riches en cuivre (ou en nickel) quand on s'éloigne de la matrice pour aller vers le centre des filaments. La même remarque en sens inverse peut être faite pour le titane.

L'absence de la couche A aux plus basses températures suggère que la couche B se forme avant l'apparition de la couche A. L'interface initiale est sans doute sur la frontière entre la couche B et C puisque le niobium, très présent dans la couche C, n'est pas sensé se déplacer.

Ceci est dû d'une part à la faible affinité chimique du niobium pour le cuivre et d'autre part à la température homologue des traitements qui est inférieure à 0,5 pour les alliages Nb-Ti ici rencontrés.

Dans la couche A nous observons les composés les plus stables (Ni_3Ti) mais curieusement seulement à la plus haute température (825°C). Leur formation semble donc contrôlée par la cinétique de diffusion du titane ou du nickel. A priori c'est la diffusion du titane qui est plus lente puisqu'il doit traverser une couche intermétallique (couche B) contrairement au nickel qui diffuse dans le cupronickel. Ainsi, c'est la diffusion du titane qui est sensée gouverner la cinétique de formation de la couche A.

La couche B est composée en majorité d'un intermétallique de type Cu_4Ti , bien que l'énergie de formation de cet intermétallique est très faible. La formation de Cu_4Ti est dictée par la composition initiale de l'interface qui est beaucoup plus riche en cuivre qu'en nickel. Mais tout de même on y trouve également des particules à base de nickel (Ti_2Ni) qui sont énergiquement plus favorisées. L'apparition de ce composé est toujours conforme avec la teneur initiale en nickel à l'interface. Ti_2Ni se forme de préférence à Ni_3Ti ou TiNi qui nécessitent une quantité de nickel plus importante.

Les couches C et D témoignent de la compétition entre la recristallisation et la précipitation intergranulaire des intermétalliques. Les composés qui se forment intergranulairement, entravent la croissance des grains. Ainsi nous observons une microstructure fine au contact de l'interface C/B où les intermétalliques Ti_2Cu se sont formés alors que la croissance des grains de Nb-Ti restait limitée. Par opposition la microstructure de la couche D est plus grossière puisque les grains de Nb-Ti ont pu partiellement recristalliser avant la formation des intermétalliques. Les composés trouvés dans la couche D sont aussi moins riches en cuivre que ceux identifiés dans la couche C, ce qui est conforme avec l'appauvrissement en cuivre en s'éloignant de l'interface filament/matrice.

IV.4.1.1.c Cinétique de formation des couches A, B et C+D

Dans ce paragraphe nous allons discuter les résultats obtenus dans la partie IV.3.1.2 sur les cinétiques de formation des couches intermétalliques.

La cinétique de l'ensemble des couches est dominée par la croissance des couches C+D qui se développent plus vite que les autres (voir figure 4).

La diffusion plus facile du titane dans le cupronickel que du cuivre dans le Nb-Ti³ suggère que la première couche à se former est la couche B. L'ordre de formation des couches suivantes est difficile à prévoir sans connaître les coefficients de diffusion du titane et du cuivre dans la couche B. La seule constatation qui puisse être faite est la formation successive de la couche D et C.

La croissance de la couche B est contrôlée par la diffusion du Ti dans le Nb-Ti parce que c'est le titane qui doit se déplacer pour former Cu₄Ti. En première approximation, la constante de vitesse k_B pour cette couche (voir tableau 6) pourrait donc avoir une valeur très proche du coefficient de diffusion de Ti dans le Nb-Ti. La comparaison révèle que la constante k_B est supérieure de deux ordres de grandeur à ce coefficient de diffusion ($D_{Ti}(825^\circ C) = 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$)³. Ceci indique que la vitesse de diffusion de titane est accrue par son affinité pour le nickel et le cuivre. L'indice $n = 0,5$ trouvé pour cette couche (voir tableau 5) correspondrait donc à un mécanisme de croissance par diffusion à travers une couche intermétallique (Cu₄Ti). Deux types de diffusion sont compatibles avec cette valeur de n : soit la diffusion se fait en volume, soit elle se produit par les joints de grains avec une taille initiale des grains importante. Dans le cas présent, compte tenu de la faible température de fusion de Cu₄Ti qui correspond à une valeur élevée de la température homologue des traitements, la diffusion du titane en volume paraît vraisemblable.

La constante de vitesse de l'ensemble des couches C+D k_{C+D} est très supérieure à celles des deux autres couches (voir tableau 8) ce qui est conforme à la formation des composés uniquement dans les joints de grains. Ainsi le volume transformé n'est pas aussi important que dans les deux autres cas et la couche croît plus vite. L'exposant de vitesse " n " plus faible ($n = 0,4$), inférieur à celui de la couche B ($n=0,48$), peut indiquer un contrôle par la diffusion intergranulaire avec une taille de grains variable selon l'avancée de la recristallisation. Cette interprétation est issue de prévisions théoriques^{17&23}.

Le mécanisme de croissance de la couche A est semblable à celui de la couche B puisque les valeurs de " n " des deux couches sont identiques et que le titane doit encore franchir la couche intermétallique Cu₄Ti. La valeur de la constante k_A trouvée pour la couche A témoigne d'une vitesse de croissance supérieure à celle de la couche B (voir tableau 6) ce qui

est en accord avec la morphologie des deux couches. En effet, le volume formé dans le cas de la zone B est plus important que pour la couche A.

Dans le paragraphe IV.3.1.1.b nous avons mis en évidence une formation de trous sur l'interface filament/matrice suite aux traitements effectués à 550 et 650°C. Ces cavités peuvent être produites en cours de polissage parce que les intermétalliques sont très fragiles. Mais l'absence de ces cavités dans les états vieillis à 825°C suggère plutôt une formation due à un effet Kirkendall²⁴. Cet effet résulte d'une différence significative entre les vitesses de diffusion des éléments considérés dans les alliages ou les couches intermétalliques adjacentes. Ainsi un élément part plus vite, et n'est pas remplacé par un autre. En conséquence des cavités se forment au niveau de l'interface. En augmentant la température, les vitesses de diffusion deviennent plus importantes et plus proches les unes des autres et les cavités ne se forment plus.

Eut égard à la morphologie des couches présentée sur la figure 10, nous pouvons constater que les cavités se trouvent entre les couches C et B. Cette localisation montre que aux basses températures l'arrivée du cuivre et du nickel dans le Nb-Ti est moins rapide que le départ du titane. L'arrivée difficile du cuivre est compatible à la fois avec la faible vitesse de diffusion du cuivre dans le Nb-Ti et avec son possible piégeage au niveau de la couche B. L'identification précise du mécanisme de la cavitation nécessite la comparaison de la cinétique de formation des cavités avec celle de la formation de la couche B.

IV.4.2 Influence de la composition de la matrice sur la nature et la cinétique de formation des couches

Nous avons déjà signalé la complémentarité de cette étude par rapport aux travaux effectués sur les matrices de Cu pur et de Cu-30at%Ni³ (voir paragraphe IV.1.3). Ce paragraphe compare la microstructure et les cinétiques de formation des couches intermétalliques obtenues avec ces trois types de matrice.

IV.4.2.1 Nature des couches

Les compositions chimiques des couches intermétalliques pour les trois types de matrices sont rassemblées dans le tableau 12. Les données pour les matrices en cuivre pur et en Cu-30at%Ni sont reprises de la littérature³ et correspondent à des résultats obtenus au MEB.

tableau 12 Compositions chimiques des couches intermétalliques pour les trois types de matrice des composites à la température de 825°C.

Matrice	Cu	Cu-12at%Ni	Cu-30at%Ni
Couche A	-	Ni ₃ Ti + (NiCu) ₃ Ti + <u>Cu-Ni enrichie en Cu</u>	-
Couche B	Cu ₄ Ti	NiTi ₂ + (CuNi) ₄ Ti enrichie en Cu	Ni ₃ (NbTiCu) + CuTi
Couche C	Cu ₄ Ti + <u>Cu(TiNb)</u>	Cu ₄ Ti ₃ + Cu ₃ Ti ₂ + <u>Nb-Ti enrichie en Nb</u>	NiTi + <u>Nb-Ti enrichie en Ni et Nb</u>
Couche D	Cu _x Ti _y + <u>Nb-Ti enrichie en Cu et Nb</u>	CuTi ₂ + <u>Nb-Ti enrichie en Nb et Cu</u>	CuTi ₂ * + <u>Nb-Ti</u>

*Ce résultat a été obtenu par microscopie électronique en transmission.
Les compositions soulignées représentent des solutions solides.

La composition des couches varie avec la matrice. La nature des couches, comme précédemment signalé dans le paragraphe IV.4.1.1.b, dépend de trois facteurs: le gain d'énergie libre, la composition initiale de l'interface et la cinétique de formation des intermétalliques.

A titre d'exemple nous nous proposons de comparer les paramètres prédominants dans le cas des deux matrices en cupronickel. Un composé de type Ni₃Ti se forme au début du vieillissement à l'interface filament/matrice de Cu-30%atNi. Ce composé est plus stable que les

autres intermétalliques de composition Ni_xTi_y , excepté le $NiTi$. Un dernier composé ne se forme cependant pas, pour deux raisons : 1) il nécessite un plus fort enrichissement en titane et 2) l'enrichissement en nickel d'une interface est plus rapide que son enrichissement en titane du fait des différences de vitesse de diffusion ($D_{Ti(825^\circ C)} = 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{Ni(825^\circ C)} = 80 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$). De la même manière dans la matrice à taux de nickel moins élevé ($Cu-12\text{at}\%Ni$) nous observons le composé Cu_4Ti dont la formation est régie par la composition initiale de l'interface (voir paragraphe IV.4.1.1.b). De plus il pourrait être intéressant de déterminer puis de comparer les cinétiques de formation de chacune de ces couches afin de caractériser le mécanisme de contrôle de la cinétique. Cette comparaison est impossible dans le cas présent par manque de données. Par ailleurs, l'étude de plusieurs échantillons présentant des matrices de compositions chimiques pas trop éloignées semble devoir être profitable afin de quantifier l'influence de chacun des trois paramètres précités.

Pour les trois types de matrice nous observons une présence importante de cuivre dans les joints de grains du $Nb-Ti$. Les résultats en MET ont permis d'identifier ce composé intermétallique $CuTi_2$ avec les matrices en cupronickel. Ceci s'accorde avec la nature des couches externes qui retiennent le nickel pour former des composés riches en cet élément et ainsi c'est surtout le cuivre qui atteint les joints de grains de $Nb-Ti$.

La couche A avec sa morphologie typique en plaquettes, est formée uniquement dans le cas de la matrice $Cu-12\text{at}\%Ni$. Les observations de microscopie électronique en transmission ont mis en évidence les relations d'orientations de ces précipités avec la matrice. Cette cristallographie indique une bonne cohérence entre les deux phases. Cette propriété favorise la croissance des interfaces cohérentes de faible énergie de surface avec la conséquence de la morphologie en plaquettes. L'identification chimique de cet intermétallique est proche de celle de la couche B pour la matrice en $Cu-30\text{at}\%Ni$. Toutefois la présence de 12at% de niobium dans ce dernier cas est supposée changer la cristallographie de cet intermétallique de telle façon que la cohérence soit détruite. En effet, l'aspect en plaquettes n'a pas été observé.

IV.4.2.2 Cinétiques de formation

Quelle que soit la nature chimique de la matrice, les cinétiques globales de formation suivent une loi en racine carrée du temps (voir figure 25). Les variations avec la température

des coefficients d'interdiffusion apparents obtenus à partir de ces droites, sont illustrées par la figure 26 pour les trois compositions de matrice. La pente de la droite relative à la matrice de Cu-12at%Ni est plus importante que celle des deux autres droites. Ces dernières droites sont en effet presque parallèles. Les énergies d'activation obtenues à partir de ce graphe (voir paragraphe IV.3.1.2) ainsi que les coefficients d'agitation thermique sont rassemblés dans le tableau 13 pour les trois types de matrices.

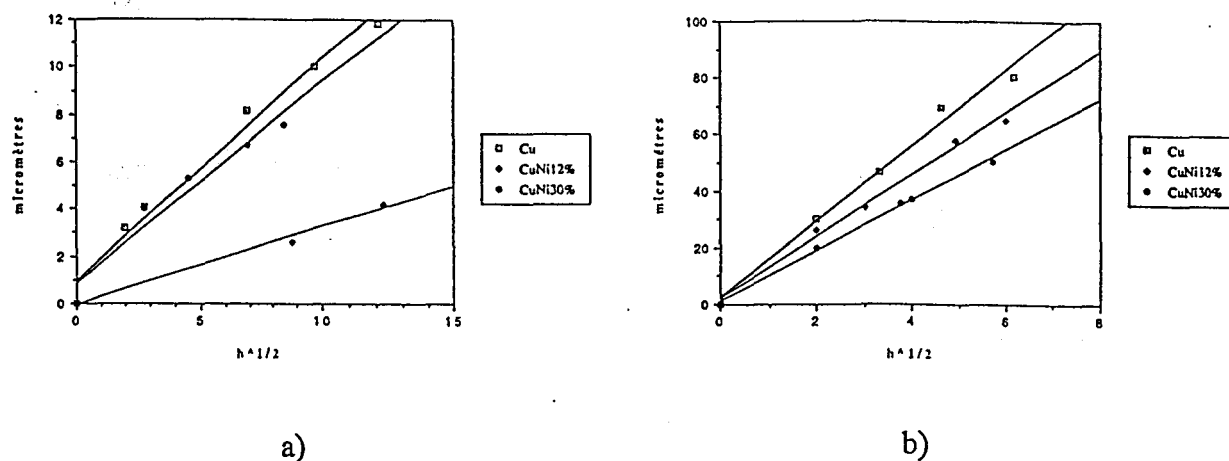


figure 25 Cinétiques de formation des couches intermétalliques pour les trois types de matrice (a) à 550°C et (b) à 825°C.

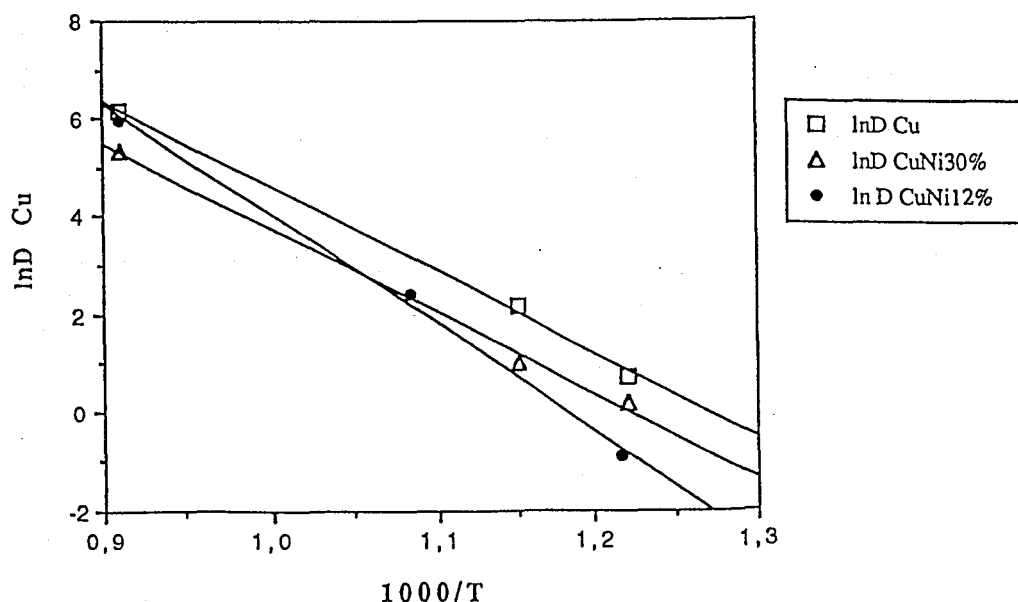


figure 26 Dépendance des coefficients d'interdiffusion apparents avec la température pour les trois types de matrice

tableau 13 Valeurs du coefficient d'agitation thermique et de l'énergie d'activation pour les trois types de composition chimique de la matrice.

Matrice	D_0 [$\text{m}^2/\text{s} \times 10^{-7}$]	E [kJ/mol]
Cu	4,6*	146,7*
Cu-30at%Ni	1,5*	144,5*
Cu-12at%Ni	440	190,6

*Ces valeurs sont issues de la référence 3.

L'énergie d'activation globale pour la matrice en Cu-12at%Ni est supérieure aux énergies pour les matrices en cuivre ou en Cu-30at%Ni. Ce résultat correspond à une cinétique de croissance des couches intermétalliques aux températures inférieures à 700°C qui est plus lente avec une matrice en Cu-12at%Ni qu'avec les deux autres matrices. Cette constatation est clairement illustrée par la figure 25.

A la température de 825°C la vitesse de formation des couches en présence de Cu-12at%Ni est intermédiaire entre le cas de la matrice en Cu pur où les couches croissent le plus vite et celui de la matrice de Cu-30at%Ni. La composition des couches pour la matrice de Cu-12at%Ni est intermédiaire entre celles trouvées avec les deux autres matrices. Ainsi, la croissance est ralentie par rapport à la matrice de cuivre par la nécessité d'apporter du nickel pour former la couche A. Par contre, elle est plus rapide en comparant avec la cinétique pour la matrice en Cu-30at%Ni puisque une couche à base de cuivre n'exige pas une arrivée de matière aussi importante.

En opposition, aux plus basses températures (550 et 650°C) la cinétique est la plus lente avec une matrice de Cu-12at%Ni. Ce résultat suggère qu'il y a un changement dans la nature de la couche B pour les températures inférieures à 700°C. L'absence de la quatrième couche (A) pour les basses températures a été mentionnée dans le paragraphe IV.3.1.1.b. La précision de la microanalyse au MEB ne nous permet pas d'être très affirmative sur la composition exacte de la couche B à basse température mais il nous semble que cette couche est plus riche en nickel que celle formée à 825°C. Ainsi, la composition de cette couche semble pouvoir se rapprocher de celle de la couche B avec une matrice de Cu-30at%Ni. La cinétique

de formation contrôlée par l'arrivée de nickel est ralentie par la teneur dans la matrice Cu-12at%Ni.

Par ailleurs, le changement de composition de la couche B à basse température pourrait être justifié par l'inversion des cinétiques de diffusion du cuivre et du nickel dans le cupronickel. En effet, le coefficient de diffusion du nickel est inférieur à celui du cuivre à la température de 825°C ($D(825^\circ\text{C})_{\text{Ni}} = 8.10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D(825^\circ\text{C})_{\text{Cu}} = 19.10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) mais légèrement supérieur à la température de 550°C ($D(550^\circ\text{C})_{\text{Ni}} = 10.10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D(550^\circ\text{C})_{\text{Cu}} = 8.10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$)²⁴.

IV.4.3 Composition optimale de la matrice en cupronickel

La cinétique de formation des couches intermétalliques résulte de la composition de la matrice qui conditionne la nature du premier composé formé comme cela a été démontré dans le paragraphe précédent. De plus, à cause de leur utilisation en courant alternatif, les matrices à base de cupronickel doivent satisfaire à des exigences de résistivité électrique. Cette propriété diminue avec la concentration en nickel ($\rho_{\text{Cu-11\%Ni}} = 15\mu\Omega/\text{cm}$ et $\rho_{\text{Cu-45\%Ni}} = 50\mu\Omega/\text{cm}$)²⁵. Ainsi, la composition optimale de la matrice doit convenir à ces deux exigences.

Aux températures proches de celles de la fabrication, la cinétique de croissance des intermétalliques est inférieure pour la composition Cu-12at%Ni à celle trouvée avec les deux autres types de matrice. Dans le tableau 14 nous avons regroupé les épaisseurs des couches intermétalliques calculées dans les conditions proches de celle du préchauffage avant filage. Cette étape est en effet la plus déterminante du point de vue de la formation des intermétalliques. Les calculs ont été effectués pour les trois types de matrice plus le cas particulier d'une interface entre le cupronickel et une barrière de niobium de très forte épaisseur.

L'épaisseur des couches intermétalliques dans la matrice de Cu-12at%Ni est divisée par un facteur de deux à trois par rapport aux valeurs obtenues avec des matrices de Cu-30at%Ni ou de Cu pur. Par contre, l'utilisation de la barrière en niobium d'épaisseur irréaliste diminue encore l'épaisseur des intermétalliques devant celles trouvées dans le cas de la matrice Cu-12at%Ni. Il convient toutefois de souligner que cette épaisseur d'intermétallique formée à

l'interface matrice/barrière serait rédhibitoire dans la pratique car elle suffit à occasionner un déchirement de la barrière.

tableau 14 *Épaisseur des couches intermétalliques formées au cours d'une étape de filage.*

Matrice	Cu*	Cu-30at%Ni*	Cu-12at%Ni	Cu-30at%Ni +Nb*
épaisseur [μm] 2h/550°C	1,01	0,69	0,32	0,12
épaisseur [μm] 2h/600°C	1,21	0,96	0,58	0,29

*Ces valeurs ont été calculées à l'aide des coefficients de diffusion apparents publiés dans la référence 3.

En conséquence, du point de vue pratique, la matrice en Cu-12at%Ni paraît intéressante pour les applications en courant alternatif puisque les couches intermétalliques n'atteindront pas des épaisseurs trop élevées au cours de la fabrication, c'est-à-dire au cours de traitements effectués au maximum à la température de 600°C.

Pour prévoir une composition encore plus appropriée il faut considérer les facteurs cités au début de ce paragraphe, c'est-à-dire la résistivité électrique supérieure à celle du cuivre pur et la diminution de l'épaisseur des intermétalliques. Cette réduction est possible en première approximation en diminuant le taux de nickel. Mais un abaissement trop important de la teneur en nickel va réduire la résistivité électrique et en plus il peut conduire à un changement de nature des couches formées avec pour conséquence une variation de la cinétique de croissance. De ce point de vue il pourrait être intéressant de relier plus précisément la nature des couches à leur cinétique de croissance.

Références bibliographiques

- ¹ Taillard R. et al, Adv. Cryog. Eng., **36**, 303, (1990)
- ² Taillard R., Bruzek C.E., Foct J. and Hoang-Gia-Ky, Proc. of the 12th Riso International Symposium on Materials Science, Denmark, 683, (1991)
- ³ Bruzek C.E., Thèse, USTL Lille 1, (1993)
- ⁴ Taillard R., Bruzek C.E., Foct J. and Hoang-Gia-Ky, Low Temperature Engineering and Cryogenics Conference, Southampton, U.K., paper 07.4., (1990)
- ⁵ Li Chengren, Wu Xiao-Zu and Zhou Nong, IEEE Trans. Mag., **19**, 284, (1983)
- ⁶ Taillard R., Colloque Plasticité 93, Villeneuve D'Ascq, (1993)
- ⁷ Hillmann H., Fabrication Technology of Superconducting Material, in Superconductor Materials Science, S.Foner et B.B.Schwartz eds., Plenum Press, New York, (1981)
- ⁸ Hillmann H., Rüdinger K., Heisterkamp F., Wagner K.P., Hulka K. and Sibum H., JOM, **41**, 20, (1989)
- ⁹ Garber M., Suenaga M., Sampson W.B. and Sabatini R.L., IEEE Trans. Nucl. Scien., **32**, 3681, (1985)
- ¹⁰ Garber M., Suenaga M., Sampson W.B. and Sabatini R.L., Adv. Cryog. Eng., **32**, 707, (1985)
- ¹¹ Larbalestier D.C., Lee P.J. and Samuel R.W., Adv. Cryog. Eng., **32**, 715, (1985)
- ¹² Hillmann H. and Krauth H., Adv. Cryog. Eng., **32**, 687, (1985)
- ¹³ Taillard et al., IEEE Trans. Applied Superconductivity, **3**, 1346, (1993)
- ¹⁴ Drewett R., Corrosion Science, **9**, 823, (1969)
- ¹⁵ Murray J.L., Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM International, (1987)
- ¹⁶ Jost W., Diffusion in solids, liquids and gases, Academic Press, New York, (1960)
- ¹⁷ Reddi B.V., Ray S., Raghavan V. and Narlikar A.V., Philos. Mag. A, **38**, 559, (1978)
- ¹⁸ Balasubramanien V. and Ray S., Trans. of The Indian Institute of Metals, **36**, 291, (1983)
- ¹⁹ Van Loo F.J.J. and Bastin G.F., Proceeding of an International Conference at Tihany, Hungary, 580, (1982)
- ²⁰ Taillard R., Bruzek C.E. and Florianova E., Proc. PTM94, Solid→Solid Phase Transformations, TMS, 1183, (1994)
- ²¹ Saunders L., Bull alloy phase diagrams, **5**, 117, (1980)
- ²² Saunders L., Calphad, **3**, 115, (1985)
- ²³ Farrell H.H., Gilmer G.H. and Suenaga M., J. Appl. Phys., **45**, 4025, (1974)
- ²⁴ Mrowec S., Defects and Diffusion in Solids, Elsevier Scientific Publishing Company, (1980)
- ²⁵ Metals Handbook, Properties and Selection of Metals, **1**, American Society of Metals, (1980)

Conclusions

Conclusions générales et perspectives

Les fils supraconducteurs à base de Nb-Ti, dits supraconducteurs à "basse température", sont principalement utilisés pour des bobines électromagnétiques. Ces aimants produisent de forts champs magnétiques qui sont impossibles à obtenir par d'autres moyens tout en limitant la dimension des appareillages. Les brins supraconducteurs à matrice à base de cuivre peuvent contenir jusqu'à un million de filaments de Nb-Ti avec des diamètres qui peuvent descendre jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Leur procédé de fabrication et leur composition chimique sont adaptés aux exigences de hautes densités de courant et de la persistance de l'état supraconducteur à des champs magnétiques élevés.

Dans le travail présenté, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'améliorer les propriétés supraconductrices en changeant la composition chimique des filaments et de la matrice.

L'alliage Nb-Ti est largement utilisé dans les applications magnétiques à champs compris entre 5 et 8T à la température de l'hélium liquide (4,2 K). L'addition de tantale permettrait d'élargir l'utilisation à des champs plus élevés proches de 10T à la température de 2K. Les études microstructurales des alliages ternaires Nb-Ti-Ta sont inexistantes dans la littérature et pourtant nécessaires afin d'optimiser la composition chimique et le procédé de fabrication.

La comparaison directe de la microstructure et des propriétés supraconductrices d'un alliage binaire Nb-47%Ti avec celle d'un alliage ternaire Nb-Ti-15%Ta a été faite à partir d'une billette "tandem", c'est-à-dire sur des échantillons préparés dans des conditions de fabrication identiques. Les études en microscopie électronique en transmission, en diffraction des rayons X et en microdureté ont révélé les conclusions suivantes:

1. Du point de vue de la conduction des hautes densités de courant, le facteur prédominant est une quantité importante de la phase α . L'addition de tantale augmente significativement la force motrice de formation de cette phase. Ainsi, les fractions volumiques de phase α sont accrues d'environ 15% par rapport aux valeurs obtenues pour l'alliage binaire dans les mêmes conditions de traitement thermomécanique. Mais, cette augmentation de la force

motrice va causer la formation de particules de phase α -Widmanstätten sur des sites intracellulaires.

2. Un durcissement a été observé après le premier traitement thermique en dépit d'un accroissement de la taille des cellules. Ce durcissement ne se produit que dans l'alliage ternaire. Il est dû à la présence de la phase α -W. et il augmente avec la fraction volumique des particules α -W. Ce phénomène explique que la résistance mécanique de l'alliage ternaire est supérieure à celle de l'alliage binaire après chaque traitement thermique et quel que soit le rang de ce traitement.
3. Les mesures de la densité de courant critique ont démontré que malgré les quantités de phase α supérieures, les J_c obtenus pour l'alliage ternaire sont plus faibles que pour l'alliage Nb-Ti. Ceci s'explique par la taille des particules de phase α qui est significativement inférieure au diamètre d'un vortex dans le seul cas de l'alliage Nb-Ti-Ta. Le phénomène résulte de la dureté supérieure de l'alliage ternaire qui occasionne une plus grande déformation des particules intercellulaires de phase α au cours de l'écroutissage final. Le rôle néfaste de la phase intracellulaire α -W. consiste ainsi, d'une part dans le durcissement du matériau, et d'autre part dans son inefficacité en qualité de centre d'ancrage du fait de sa très faible taille à la fin de l'écroutissage.

La présente interprétation est en accord avec la théorie de proximité de Kramer³ et avec la théorie générale d'ancrage (core pinning)¹ par des précipités normaux. Toutefois, il existe des contradictions dans la littérature^{2,3&4} à propos de l'influence de l'épaisseur des particules sur la force d'ancrage. Ainsi, le modèle et les résultats de Meingast² démontrent un maximum de force d'ancrage pour les épaisseurs de la phase α d'environ 1 à 2 nm, ce qui est une épaisseur dix fois plus petite que dans notre cas.

Cette divergence des résultats et des interprétations mérite d'être approfondie. Nous proposons une étude expérimentale de l'influence de l'épaisseur des particules sur la densité de courant critique. Le travail consiste à suivre l'évolution de J_c (ou de la force d'ancrage) en fonction de la déformation finale. Le taux de déformation devrait varier largement afin de se procurer un spectre des épaisseurs des particules important. Nous supposons en effet, qu'il existe deux maximums de J_c (respectivement F_p) en fonction de l'épaisseur: un vers l'épaisseur de 2ξ (cas étudié) et un autre pour des épaisseurs dix fois plus faibles, d'environ 1 à 2 nm (cas de Meingast²). Hlasnik et ses collaborateurs⁵ ont déjà observé expérimentalement une tendance

semblable pour des composites dans lesquels des centres d'ancrage ont été introduits artificiellement.

Une étude systématique basée sur les mesures de J_c et H_{c2} à plusieurs températures, et sur la caractérisation de la microstructure associée, permettrait de mieux comprendre les mécanismes d'ancrage. En effet, la possibilité de modéliser la variation de la force d'ancrage en fonction du champ magnétique appliqué pour les différents types de sites d'ancrage (voir paragraphe I.4.4.b), nous permet d'identifier les centres d'ancrage efficaces dans des conditions de champ et de température appliqués. Ainsi, nous disposerions de toutes les informations possibles pour décrire l'échantillon étudié et son comportement supraconducteur.

Les études systématiques de la microstructure produite par les différents schémas de fabrication pour l'alliage binaire Nb-Ti et pour les alliages Nb-Ti-15%Ta et Nb-Ti-25%Ta nous ont permis de proposer des procédés de fabrication optimisés pour ces trois alliages. Les conclusions générales ressorties de ces études sont les suivantes:

- L'augmentation de la température de traitement entre 380 et 420°C diminue la densité des particules de phase α mais accroît leur dimension et en définitive la fraction volumique formée. Ce phénomène s'explique par l'influence de la température qui est négative sur la force motrice de germination mais positive sur la vitesse de croissance.
- L'accroissement de la prédéformation crée plus de sites de germination ce qui se traduit par les augmentations de la fraction volumique et de la densité des particules de phase α .
- La multiplication des traitements thermiques augmente la fraction volumique de la phase α .

Trois procédés différents sont proposés pour l'alliage binaire Nb-Ti.

Le premier résulte directement des observations effectuées sur les fabrications étudiées. L'efficacité de quatre traitements thermiques espacés par une déformation intermédiaire de 1, sur la fraction volumique de phase α a été démontré. Par ailleurs un traitement thermique de 60h à 380°C conduit à un maximum de densité des particules intercellulaires. Cette définition du maintien est retenue pour les trois premiers traitements. La durée du dernier traitement

thermique est augmentée à 80h à la température de 380°C afin d'assurer la taille des particules nécessaire à leur efficacité comme centre d'ancrage.

La philosophie du deuxième procédé est de diminuer la durée et la température des deux premiers traitements à 5-10h à 300°C afin de favoriser la germination de la phase α . La réduction du temps n'est sensée activer que les sites de germination les plus favorables, en l'occurrence les joints de grains. Ensuite, deux traitements sévères de 80h à 420°C sont appliqués afin d'assurer la croissance des germes précédemment formés et de tendre vers la fraction volumique maximale de phase α .

Le troisième schéma découle d'une conception opposée. Il propose de commencer par un traitement à « haute température » (550°C) afin de précipiter une quantité notable de phase α dans les joints de bandes. Pour affronter la forte tendance à la recristallisation à cette température, une courte durée (5-10 h) et une faible prédéformation sont imposées. Ce premier traitement est séparé du suivant par une déformation intermédiaire proche de 2. Les trois traitements égaux de sévérité classique (40h à 380°C), sont espacés par une première déformation intermédiaire de 1 pour augmenter le nombre de sites de germination.

Les études approfondies de la précipitation de la phase α aux températures de 300 et 550°C sont indispensables afin d'ajuster ces schémas thermomécaniques. Par ailleurs, les schémas thermomécaniques performants peuvent encore être améliorés par l'étude systématique de l'influence de la durée de chaque traitement sur la géométrie de la précipitation (morphologie, densité, fraction volumique).

Le procédé de fabrication optimal pour les alliages ternaires Nb-Ti-Ta doit tenir compte de leur forte tendance à la formation des particules intracellulaires α -W. qui sont néfastes à tout le moins pour les propriétés supraconductrices. Les observations microstructurales ont démontré une suppression significative de la phase α -W. par une augmentation de la prédéformation et ainsi par l'accroissement de la densité des sites de germination intercellulaires.

Pour la composition Nb-Ti-15%Ta quatre procédés sont proposés. Le premier découle des résultats obtenus dans cette étude. Par extrapolation, nous évaluons la prédéformation minimale nécessaire à l'élimination de la phase α -W. Ensuite, les traitements thermiques sont

choisis de façon à produire des quantités importantes de phase α de dimension appropriée à la faible déformation finale imposée par l'augmentation de la prédéformation. Les deux premiers traitements sont de courte durée à basse température (5-6h à 300°C) pour favoriser les sites de germination les plus actifs, à savoir les joints de bandes. Les traitements suivants de 60h à 420°C sont des propositions à tester.

Le deuxième procédé s'inspire de l'idée suivant laquelle une courte durée des traitements à basse température (5-6h à 300°C) ne permet pas de former des particules intracellulaires. Ainsi, la réduction de la prédéformation est possible et les traitements suivants doivent être plus sévères pour former des particules de phase α de dimension compatible avec la valeur plus élevée de la déformation finale.

L'augmentation de la température du premier traitement à 550°C, comme dans le cas de l'alliage binaire, est proposée aussi et a fortiori pour cette composition.

Le dernier schéma essaie d'éviter la précipitation de la phase α -W. par le remplacement du lingot de départ (recristallisé) par une barre déjà précrouie. Cette solution est sensée diminuer l'importance de la prédéformation requise pour éliminer la phase α -W.

Les études de précipitation aux températures de 300 et 550°C dans l'alliage ternaire sont encore nécessaires afin de vérifier les présentes suppositions. De plus, un autre travail important, au vu du dernier schéma proposé, consisterait à caractériser l'influence du filage à chaud sur l'écrouissage. Cette étude est intéressante pour les deux alliages afin de pouvoir estimer l'importance du changement de microstructure dû à la recristallisation (restauration) dynamique du matériau.

Le cas du procédé optimal de fabrication pour la composition Nb-Ti-25%Ta dont les taux en titane et en tantale sont plus élevés que ceux de l'alliage Nb-Ti-15%Ta (66at%Ti contre 60at%Ti et 10at% contre 5at%Ta) est également considéré. La composition Nb-Ti-25%Ta correspond à de très hautes valeurs de champ critique pour un alliage ternaire à base de tantale. Mais l'augmentation des teneurs en titane et en tantale accroît la force motrice de formation de la phase α et par suite la tendance à la germination des particules α -W. Pour ces raisons, le procédé caractérisé par un premier traitement thermique à haute température (550°C) est conseillé.

Les utilisations des brins supraconducteurs en courant alternatif nécessitent une matrice électriquement plus résistive car elle limite les pertes par courants induits qui apparaissent dans ce mode de fonctionnement. La matrice en cupronickel permet d'affronter ces problèmes. Mais lors du procédé de fabrication, des réactions aux interfaces filaments/matrice conduisent à la formation de composés intermétalliques qui ont un rôle néfaste sur les propriétés mécaniques et électriques.

La connaissance des phénomènes de précipitation aux interfaces est nécessaire afin de définir une composition optimale pour la matrice résistive. Une étude de la nature et de la cinétique de croissance des couches a été effectuée sur une matrice de composition a priori intéressante de ce point de vue: Cu-12at%Ni. Jusqu'à présent, aucune étude approfondie de la cinétique de croissance et de la constitution fine à l'échelle de la microscopie électronique en transmission de chaque couche n'avait été entreprise dans aucun système, et ceci a fortiori avec la matrice Cu-12at%Ni qui n'avait jamais été considérée.

Les compositions microstructurales des couches formées à 825°C ont été mises en évidence par microscopie électronique en transmission. Quatre couches sont distinguées depuis la matrice vers le filament:

1. une couche composée d'une matrice enrichie en Cu et qui contient des précipités en forme de plaquettes de $(\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x})_3\text{Ti}$ avec $x = 0,56$ et des particules ellipsoïdales de Ni_3Ti
2. une couche intermétallique à base de $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_4\text{Ti}$ avec $x = 0,8$ et qui renferme des précipités de NiTi_2
3. une couche constituée de très fins précipités de Cu_4Ti_3 et de Cu_3Ti_2 avec une légère substitution du cuivre par du nickel. Ces particules sont distribuées au sein d'une matrice β Nb-Ti fortement enrichie en Nb
4. une couche caractérisée par la précipitation intergranulaire de CuTi_2 au sein d'une matrice β Nb-Ti

Aux températures de maintien inférieures à 825°C (550 et 650°C), la morphologie des couches est changée et la couche externe disparaît.

Aux températures de vieillissement inférieures à 700°C, la comparaison des cinétiques de formation des couches, en présence de plusieurs matrices (Cu-12%Ni, Cu-30%Ni et Cu

pur) révèle une cinétique de formation des couches plus faible pour la composition Cu-12%Ni. Ce phénomène semble lié à un changement de la nature de la première couche aux basses températures. Des composés à base de nickel et de titane semblent alors se former. Ainsi la cinétique est diminuée par la nécessité d'un apport de nickel important. Cependant, cette constatation exige des études à l'échelle de la microscopie électronique en transmission pour caractériser précisément la composition de la couche, la plus proche de la matrice aux basses températures de maintien.

L'étude de la cinétique de formation de chaque couche a été abordée dans le cadre de ce travail. Les résultats obtenus se sont révélés précieux afin d'identifier les mécanismes de formation. De plus, la généralisation de ce type de travail à diverses températures et à plusieurs compositions apporterait des renseignements plus précis sur les mécanismes de diffusion, la chronologie de la formation des couches et l'influence de la nature des couches sur leur perméabilité.

La composition optimale de la matrice doit limiter au maximum la formation des composés intermétalliques, tout en gardant un taux en nickel assez élevé pour assurer une résistivité électrique suffisante. De ce point de vue, la composition étudiée Cu-12%Ni est préférable à une matrice de Cu-30%Ni et ceci même avec une barrière de niobium.

Références bibliographiques

- ¹ Osamura K., Composite Superconductors, Marcel Dekker Inc., New York, (1993)
- ² Meingast C. and Larbalestier D.C., J. Appl. Phys., **66**, 5971, (1989)
- ³ Kramer E.J. and Freyhardt H.C., J. Appl. Phys., **51**, 4930, (1980)
- ⁴ Matsushita T. Otabe S. and Matsuno T., Adv. in Cryog. Eng., **36**, 263, (1990)
- ⁵ Hlasnik I., Tsukamoto O., Fukui S., Polak M., Kokavec J., Krempansky J., Majoros M. and Suzuki E., IEEE Trans. Appl. Superc., **3**, 1370, (1993)

Annexes

Données cristallographique

Cuivre

système cristallin : cubique

$a = 0,3615 \text{ nm}$

groupe spatial : $F 4/m \bar{3} 2/m$

Les atomes de cuivre sont en positions 4a :

positions 4a : $0, 0, 0$ $1/2, 1/2, 0$ $1/2, 1/2, 0$ $0, 1/2, 1/2$

Cu_4Ti_3

système cristallin : quadratique

$a = 0,3126 \text{ nm}$ $c = 0,964 \text{ nm}$

groupe spatial : $I 4/m 2/m 2/m$

Les atomes de cuivre sont en positions :

positions 4e : $0, 0, z$ $0, 0, -z$ $1/2, 1/2, 1/2+z$ $1/2, 1/2, 1/2-z$

avec $z = 0,135$ et

avec $z = 0,43$

Les atomes de titane sont en positions :

positions 4e : $0, 0, z$ $0, 0, -z$ $1/2, 1/2, 1/2+z$ $1/2, 1/2, 1/2-z$

avec $z = 0,295$

positions 2a : $0, 0, 0$ $1/2, 1/2, 1/2$

CuTi

système cristallin : quadratique

$a = 0,3107 \text{ nm}$ $c = 0,5919 \text{ nm}$

groupe spatial : $P 4/n 2_1/m 2/m$

Les atomes de cuivre sont en positions 2c :

positions 2c : $0, 1/2, z$ $1/2, 0, -z$
avec $z = 0,65$

Les atomes de titane sont en positions 2c :

positions 2c : $0, 1/2, z$ $1/2, 0, -z$
avec $z = 0,1$



système cristallin : quadratique

$a = 0,29444 \text{ nm}$ $c = 1,0786 \text{ nm}$

groupe spatial : I 4/m 2/m 2/m

Les atomes de cuivre sont en positions 2a :

positions 2a : $0, 0, 0$ $1/2, 1/2, 1/2$

Les atomes de titane sont en positions 4e :

positions 4e : $0, 0, z$ $0, 0, -z$ $1/2, 1/2, 1/2+z$ $1/2, 1/2, 1/2-z$
avec $z = 0,339$



système cristallin : quadratique

$a = 0,313 \text{ nm}$ $c = 1,395 \text{ nm}$

groupe spatial : P 4/n 2₁/m 2/m

Les atomes de cuivre sont en positions 2c :

positions 2c : $0, 1/2, z$ $1/2, 0, -z$
avec $z = 0,335$;
avec $z = 0,755$ et
avec $z = 0,955$

Les atomes de titane sont en positions 2c :

positions 2c : $0, 1/2, z$ $1/2, 0, -z$
avec $z = 0,145$ et
avec $z = 0,565$

NiTi

système cristallin : cubique

$a = 0,3015 \text{ nm}$

groupe spatial : $P 4/m \bar{3} 2/m$

Les atomes de nickel sont en position 1a :

position 1a : $0, 0, 0$

Les atomes de titane sont en position 1b :

position 1b : $1/2, 1/2, 1/2$

Ni₃Nb

système cristallin : orthorhombique

$a = 0.5116 \text{ nm}$ $b = 0,4259 \text{ nm}$ $c = 0,4565 \text{ nm}$

groupe spatial : $P 2_1/m 2_1/m 2/n$

Les atomes de nickel sont en positions :

positions 4f : $x, 0, z$ $-x, 0, z$ $-x+1/2, 1/2, -z$ $x+1/2, 1/2, -z$

avec $x = 1/4$ et $z = 1/6$

positions 2b : $0, 1/2, z$ $1/2, 0, -z$

avec $z = 1/3$

Les atomes de niobium sont en positions 2a :

positions 2a : $0, 0, z$ $1/2, 1/2, -z$

avec $z = 2/3$

NiTi₂

système cristallin : cubique

$a = 1,1324 \text{ nm}$

groupe spatial : $F 4_1/d \bar{3} 2/m$

Les atomes de titane sont en positions :

positions 48f : $x, 0, 0$	$-x, 1/2, 1/2$	$0, x, 0$
$1/2, -x, 1/2$	$0, 0, x$	$1/2, 1/2, -x$
$3/4, x+1/4, 3/4$	$1/4, -x+1/4, 1/4$	$x+3/4, 1/4, 3/4$
$-x+3/4, 3/4, 1/4$	$3/4, 1/4, -x+3/4$	$1/4, 3/4, x+3/4$
$x+1/2, 1/2, 0$	$-x+1/2, 0, 1/2$	$1/2, x+1/2, 0$
$0, -x+1/2, 1/2$	$1/2, 1/2, x$	$0, 0, -x$
$1/4, x+3/4, 3/4$	$3/4, -x+3/4, 1/4$	$x+1/4, 3/4, 3/4$
$-x+1/4, 1/4, 1/4$	$1/4, 3/4, -x+3/4$	$3/4, 1/4, x+3/4$
$x+1/2, 0, 1/2$	$-x+1/2, 1/2, 0$	$1/2, x, 1/2$
$0, -x, 0$	$1/2, 0, x+1/2$	$0, 1/2, -x+1/2$
$1/4, x+1/4, 1/4$	$3/4, -x+1/4, 3/4$	$x+1/4, 1/4, 1/4$
$-x+1/4, 3/4, 3/4$	$1/4, 1/4, -x+1/4$	$3/4, 3/4, x+1/4$
$x, 1/2, 1/2$	$-x, 0, 0$	$0, x+1/2, 1/2$
$1/2, -x+1/2, 0$	$0, 1/2, x+1/2$	$1/2, 0, -x+1/2$
$3/4, x+3/4, 1/4$	$1/4, -x+3/4, 3/4$	$x+3/4, 3/4, 1/4$
$-x+3/4, 1/4, 3/4$	$3/4, 3/4, -x+1/4$	$1/4, 1/4, x+1/4$
avec $x = 0,1848$		

positions 16d : $5/8, 5/8, 5/8$	$3/8, 7/8, 1/8$	$7/8, 1/8, 3/8$	$1/8, 3/8, 7/8$
$1/8, 1/8, 5/8$	$7/8, 3/8, 1/8$	$3/8, 5/8, 3/8$	$5/8, 7/8, 7/8$
$1/8, 5/8, 1/8$	$7/8, 7/8, 5/8$	$3/8, 1/8, 7/8$	$5/8, 3/8, 3/8$
$5/8, 1/8, 1/8$	$3/8, 3/8, 5/8$	$7/8, 5/8, 7/8$	$1/8, 7/8, 3/8$

Les atomes de nickel sont en positions 32e :

positions 32e : x, x, x	$-x, -x+1/2, x+1/2$	$-x+1/2, x+1/2, -x$
$x+1/2, -x, -x+1/2$	$x+3/4, x+1/4, -x+3/4$	$-x+1/4, -x+1/4, -x+1/4$
$x+1/4, -x+3/4, x+3/4$		$-x+3/4, x+3/4, x+1/4$
$x+1/2, x+1/2, x$	$-x+1/2, -x, x+1/2$	$-x, x, -x$
$x, -x+1/2, -x+1/2$	$x+1/4, x+3/4, -x+3/4$	$-x+3/4, -x+3/4, -x+1/4$
$x+3/4, -x+1/4, x+3/4$		$-x+1/4, x+1/4, x+1/4$
:	$x+1/2, x, x+1/2$	$-x+1/2, -x+1/2, x$
	$x, -x, -x$	$x+1/4, x+1/4, -x+1/4$
		$-x+3/4, -x+1/4, -x+3/4$

	$x+3/4, -x+3/4, x+1/4$		$-x+1/4, x+3/4, x+3/4$
:	$x, x+1/2, x+1/2$	$-x, -x, x$	$-x+1/2, x, -x+1/2$
	$x+1/2, -x+1/2, -x$	$x+3/4, x+3/4, -x+1/4$	$-x+1/4, -x+3/4, -x+3/4$
	$x+1/4, -x+1/4, x+1/4$		$-x+3/4, x+1/4, x+3/4$
	avec $x = 0,8381$		

Ni₃Ti

système cristallin : hexagonal

$a = 0,5101 \text{ nm}$ $c = 0,8307 \text{ nm}$

groupe spatial : $P 6_3/m 2/m 2/c$

Les atomes de nickel sont en positions :

positions 6g :	$1/2, 0, 0$	$1/2, 0, 1/2$	$0, 1/2, 0$
	$0, 1/2, 1/2$	$1/2, 1/2, 0$	$1/2, 1/2, 1/2$
positions 6h :	$x, 2x, 1/4$	$-x, -2x, 3/4$	$-2x, -x, 1/4$
	$2x, x, 3/4$	$x, -x, 1/4$	$-x, x, 3/4$
	avec $x = 0,833$		

Les atomes de titane sont en positions :

positions 2c :	$1/3, 2/3, 1/4$	$2/3, 1/3, 3/4$
positions 2a :	$0, 0, 0$	$0, 0, 1/2$

Nb-Ti α

système cristallin : hexagonal

$a = 0,295 \text{ nm}$ $c = 0,4686 \text{ nm}$

groupe spatial : $P 6_3/m 2/m 2/c$

Les atomes métalliques sont en positions 2c :

positions 2c :	$1/3, 2/3, 1/4$	$2/3, 1/3, 3/4$
----------------	-----------------	-----------------

Nb-Ti β

système cristallin : cubique

$a = 0,3286 \text{ nm}$

groupe spatial : $I 4/m \bar{3} 2/m$

Les atomes métalliques sont en positions 2a :

positions 2a : 0, 0, 0 1/2, 1/2, 1/2

CuNi

système cristallin : cubique

$a = 0,3565 \text{ nm}$

groupe spatial : $F 4/m \bar{3} 2/m$

Les atomes métalliques sont en positions 4a :

positions 4a : 0, 0, 0 1/2, 1/2, 0 1/2, 0, 1/2 0, 1/2, 1/2

CuNi₂Ti

système cristallin : quadratique

$a = 0,3611 \text{ nm}$ $c = 0,7459 \text{ nm}$

groupe spatial : $I 4/m 2/m 2/m$

Les atomes métalliques sont en positions :

positions 2a : 0, 0, 0 1/2, 1/2, 1/2

positions 2b : 0, 0, 1/2 1/2, 1/2, 0

positions 4d : 0, 1/2, 1/4 1/2, 0, 1/4 1/2, 0, 3/4 0, 1/2, 3/4

Cu₃Ti

système cristallin : orthorhombique

$a = 0,5162 \text{ nm}$ $b = 0,4347 \text{ nm}$ $c = 0,4531 \text{ nm}$

groupe spatial : $P 2_1/m 2_1/m 2/n$

Les atomes de cuivre sont en positions :

positions 2b : $0, 1/2, z$ $1/2, 0, -z$

avec $z = 0,345$

positions 4f : $x, 0, z$ $-x, 0, z$ $-x+1/2, 1/2, -z$ $x+1/2, 1/2, -z$

avec $x = 1/4$ et $z = 0,155$

Les atomes de titane sont en positions 2a :

positions 2a : $0, 0, z$ $1/2, 1/2, -z$

avec $z = 0,655$



système cristallin : orthorhombique

$a = 0,4525 \text{ nm}$

$b = 0,4341 \text{ nm}$

$c = 1,2953 \text{ nm}$

groupe spatial : $P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

Les positions atomiques ne sont pas données dans les tables de Pearson.

A.2. Dosage de la phase α par la diffractométrie des rayons X

A.2.1 Généralités

L'analyse quantitative par diffraction des rayons X est basée sur le fait que l'intensité d'un faisceau diffracté est proportionnelle à la concentration de la phase diffractante. L'intensité $I(hkl)_i$ du faisceau diffracté par une famille de plans réticulaires (hkl) d'une phase i de fraction volumique V_i est donnée par la relation:

$$I(hkl)_i = K(hkl)_i V_i.$$

Le coefficient $K(hkl)_i$ dépend d'un ensemble de facteurs d'appareillage, géométriques et microstructuraux¹ de la façon suivante:

$$K(hkl)_i = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 S}{32 \pi r} \right) \left(\frac{1}{v_i^2} \right) \left[|F(hkl)_i|^2 n(hkl)_i \frac{P(hkl)_i L(hkl)_i D(hkl)_i}{\mu_m} \right]$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident,

e et m la charge électrique et la masse de l'électron,

c la vitesse de la lumière,

λ la longueur d'onde du rayonnement X,

S la section du faisceau incident,

r le rayon du goniomètre utilisé pour l'enregistrement de l'intensité,

v_i le volume de la maille élémentaire de la $i^{\text{ème}}$ phase,

$F(hkl)_i$ le facteur de structure de la famille de plans (hkl) de la $i^{\text{ème}}$ phase,

$n(hkl)_i$ le facteur de multiplicité de la famille de plans (hkl) de $i^{\text{ème}}$ phase,

$P(hkl)_i$ le facteur de polarisation,

$L(hkl)_i$ le facteur de Lorentz

$D(hkl)_i$ le facteur de température ou facteur de Debye-Waller,

et μ_m le coefficient d'absorption linéaire du mélange.

A.2.2 Méthode de calcul des fractions volumique

Pour chaque phase nous pouvons alors écrire une équations du type:

$$I_i = K(hkl)_i C_i.$$

Le rapport des intensités diffractées par la phase i sur celle diffractée par une phase r présente dans l'échantillon permet d'éviter les facteurs constituant la constante $K(hkl)$ liés aux conditions expérimentales ainsi que le coefficient linéaire d'absorption du mélange qui dépend lui même des fractions volumiques. Il suffit alors de résoudre un système de $n-1$ équations du type:

$$I_i/I_r = K^*(hkl)_i C_i / K^*(hkl)_r C_r \quad (2)$$

où $K^*(hkl)_i = (1/v_i^2) [(F(hkl)_i)^2 n(hkl)_i P(hkl)_i L(hkl)_i D(hkl)_i]$

A ces équations, vient s'ajouter la somme de la concentration totale:

$$\sum_{i=2}^n C_i = 1$$

A.2.3 Application à la phase α

Dans le cas des brins supraconducteurs, les raies choisies pour effectuer le dosage de la phase α contenue au sein des filaments sont regroupées avec les constantes K^* dans le tableau 1.

Pour évaluer précisément la fraction volumique de la phase α contenue dans les filaments supraconducteurs deux facteurs correctifs sont pris en compte²: le facteur dû à l'existence d'une feuille de niobium autour des filaments et les changements causés par la variation de concentration de la matrice de NbTi à la suite de la précipitation de la phase α .

tableau 1 Valeurs de la constante K^* pour les phases α et β de l'alliage NbTi.

Phase	Raie de diffraction (hkl)	Facteur K^*
NbTi β	(110)	184,05
NbTi α	(1-10)	35,01

A.2.3.1 Correction due à la présence de la barrière

L'intensité du pic $(110)_\beta$ correspond à la somme de l'intensité diffractée par les phases β des filaments I_{fil} et de leurs barrières de Nb I_{bar} :

$$I_\beta = I_{fil} + I_{bar} \quad (1)$$

avec $I_{fil} = K_{NbTi\beta} C_{NbTi\beta}$

et $I_{bar} = K_{Nb} C_{Nb} = K_{Nb} (x/1-x) (C_\alpha + C_{NbTi\beta}) = K_{Nb} (x/1-x)$

où x est le pourcentage surfacique de la barrière (barrière/(filament + barrière))

et $C_\alpha + C_{NbTi\beta} = 1$.

En ajoutant ces expressions dans l'équation (1) nous obtenons :

$$I_\beta = K_{NbTi\beta} C_{NbTi\beta} + K_{Nb} (x/1-x).$$

Faisons le rapport des intensités des phases α et β :

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{K_\alpha C_\alpha}{K_{NbTi\beta} C_{NbTi\beta} + \left(\frac{x}{1-x}\right) K_{Nb}}$$

il en découle que:

$$C_\alpha = \frac{\frac{I_\alpha}{I_\beta} \left[K_{NbTi\beta} + \left(\frac{x}{1-x}\right) K_{Nb} \right]}{K_\alpha + K_{NbTi\beta} \frac{I_\alpha}{I_\beta}}$$

A.2.3.2 Correction due au changement de la composition Nb-Ti β

La composition chimique des phases intervient dans les calculs de facteurs de structure F. En effet, le facteur de structure est défini par l'expression:

$$F_{(hkl)i} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)},$$

où N est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire,

f_n le facteur de diffusion atomique de l'atome n

et u_n , v_n et w_n les coordonnées réduites de ce même atome.

f_n dépend du numéro atomique Z de l'atome considéré et de la distance interréticulaire d des plans (hkl). En introduisant les pourcentages atomiques (atNb $_{\beta}$ et atTi $_{\beta}$ sont respectivement les fractions atomiques de Nb et de Ti dans la phase β), le facteur de diffusion atomique varie avec la composition chimique de la phase β :

$$f_{\beta} = \text{atNb}_{\beta} f_{\text{Nb}}^{\beta} + \text{atTi}_{\beta} f_{\text{Ti}}^{\beta}.$$

Afin de trouver la composition chimique de la phase β , après appauvrissement en titane dû à la précipitation de la phase α , nous allons estimer sa composition chimique d'équilibre. Elle a une composition d'équilibre proche de 3%at de niobium et 97%at de titane³. Soit N_{α} la fraction molaire d'équilibre de la phase α , nous pouvons écrire:

$$N_{\text{Nb}\alpha} = 0,03 N_{\alpha}$$

$$N_{\text{Ti}\alpha} = 0,97 N_{\alpha}$$

avec $N_{\text{Nb}\alpha}$ et $N_{\text{Ti}\alpha}$ les fractions atomiques respectives de niobium et de titane dans la phase α .

Pour l'alliage Nb-Ti β de composition 62at% en titane nous obtenons après la précipitation:

$$N_{\text{Nb}\beta} = 0,38 - 0,03 N_{\alpha}$$

et

$$N_{\text{Ti}\beta} = 0,62 - 0,03 N_{\alpha}.$$

D'où
$$\text{atNb}_\beta = \frac{(0,38 - 0,03N_\alpha)}{N_\beta}$$

$$\text{atTi}_\beta = \frac{(0,62 - 0,97N_\alpha)}{N_\beta}.$$

Alors
$$f_\beta = \frac{0,62f_{\text{Ti}}^\beta + 0,38f_{\text{Nb}}^\beta - N_\alpha(0,97f_{\text{Ti}}^\beta + 0,03f_{\text{Nb}}^\beta)}{N_\beta}.$$

Posons
$$B = 0,62f_{\text{Ti}}^\beta + 0,38f_{\text{Nb}}^\beta$$

$$D = 0,97f_{\text{Ti}}^\beta + 0,03f_{\text{Nb}}^\beta$$

nous obtenons
$$f_\beta = \frac{B - N_\alpha D}{N_\beta}.$$

La relation entre la fraction volumique V_α et la fraction atomique N_α donne:

$$V_\alpha = N_\alpha v_\alpha,$$

où v_α est le volume de la maille élémentaire.

La même relation est obtenue pour V_β et nous pouvons écrire:

$$\frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{N_\alpha v_\alpha}{N_\beta v_\beta}.$$

En posant $q = v_\alpha / v_\beta$ et sachant que $V_\beta = 1 - V_\alpha$ et $N_\beta = 1 - N_\alpha$, la relation devient:

$$N_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha(1 - q) + q}$$

d'où
$$f_{\beta} = \frac{B + CV_{\alpha}}{1 - V_{\alpha}}$$

avec
$$C = [(B - D)/q] - B.$$

Le facteur K^* pour les plans $\{110\}$ du Nb-Ti β vaut:

$$K^*_{\beta} = Q f_{\beta}^2.$$

Remplaçons le K^*_{β} dans l'équation (2) du paragraphe A.2.2 par cette valeur, la formule (2) devient :

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{K^*_{\alpha} V_{\alpha}}{Q \left[\frac{(B + CV_{\alpha})^2}{(1 - V_{\alpha})} \right] + E} = M$$

où E est le terme correctif relatif à la barrière de niobium: $E = x/(1-x) K_{nb}$.

La fraction volumique de la phase α est 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:

-
- ¹ **Cullity B.D.**, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1967)
- ² **Bruzek C.E.**, Thèse, USTL Lille 1, (1993)
- ³ **Moffat D.L. and Kattner U.R.**, Met. Trans. A, 19, 2389, (1988)

A.3. Méthode de Boltzmann-Matano

Les profils de diffusion peuvent être décrits en résolvant la 2^{ème} loi de Fick réduite à une dimension :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{dD(C)}{dC} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \quad (1)$$

où C est la concentration atomique,

t est la 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 :

$$\begin{aligned} \text{à } t = 0 \quad & \begin{cases} C = C_0 \text{ pour } x < 0 \\ \text{et} \\ C = 0 \text{ pour } x > 0 \end{cases} & \text{à } t = t \quad \begin{cases} x = -\infty \quad \frac{\partial C_0}{\partial x} = 0 \\ x = +\infty \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \end{cases} \end{aligned}$$

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 :

$$\frac{d^2 C}{dy^2} + \frac{y}{2D} \frac{dC}{dy} + \frac{D'}{D} \left(\frac{dC}{dy} \right)^2 = 0$$

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) :

$$\frac{d}{dy} \left(D \frac{dC}{dy} \right) = \frac{y}{2} \frac{dC}{dy} \quad (3)$$

qui conduit après intégration à l'expression :

$$D(C) = \frac{1}{2} \frac{dy}{dC} \int_0^C y dC \quad (4)$$

La partie droite de l'égalité peut être connue par des méthodes graphiques ou numériques, à partir des profils de diffusion enregistrés expérimentalement.

L'interface de Matano est défini tel que $S1=S2$

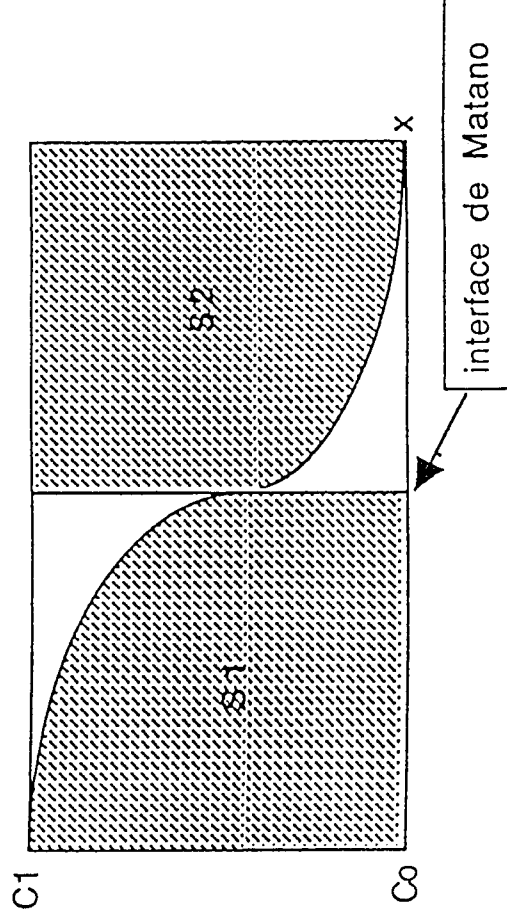


figure 1 Localisation de l'interface de Matano

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 1) sont égales. Ce plan est appelé interface de Matano.

A.4. L'interface semicohérente entre la phase α -Widmanstätten et la phase β

Les plans d'accolement entre la phase α -Widmanstätten et la phase β dans les alliages à base de Nb-Ti sont $(0001)_\alpha$ et $(110)_\beta$ avec les directions $[11\bar{2}0]_\alpha$ et $[111]_\beta$ parallèles. Sur la figure 1 sont représentés les deux plans avec des zones cohérentes.

Il y a que 8% d'atomes dans une telle relation d'orientation qui sont placés en formant l'interface cohérente¹. Dans ces conditions l'énergie de surface devient trop importante et les dislocations misfit et/ou des marches sont formés de manières de diminuer cette énergie. Ainsi, le nombre des parties cohérentes augmente (voir figure 2) jusqu'à 25%.

Le cas des relations d'orientation de Nishiyama-Wasserman² $(110)_{bcc} // (111)_{fcc}$ et $[001]_{bcc} // [\bar{1}01]_{fcc}$ présenté sur la figure 2 est le plus simple pour déduire le placement des marches et des dislocations. Les relations présentée ci-dessus entre une structure hexagonale compacte et cubique centrée peuvent être en première approximation substituée par des relations de Kurdjumov-Sachs $(110)_{bcc} // (111)_{fcc}$ et $[1\bar{1}1]_{bcc} // [\bar{1}01]_{fcc}$. Malheureusement, ce cas est beaucoup moins évident du point de vue de la disposition des marches de structure et des dislocations. Aucune publication d'après nos connaissances, n'est apparue jusqu'à ces jours.

Il est alors difficile de prévoir la formes des précipités à part la finesse dans la direction perpendiculaire au plan $(110)_\beta$ ou $(0001)_\alpha$ respectivement. Selon la figure 1 nous pouvons suggérer que le précipité de α -W. a tendance de croître dans la direction $[11\bar{2}0]_\alpha$ et ainsi il va avoir une forme allongée dans cette direction.

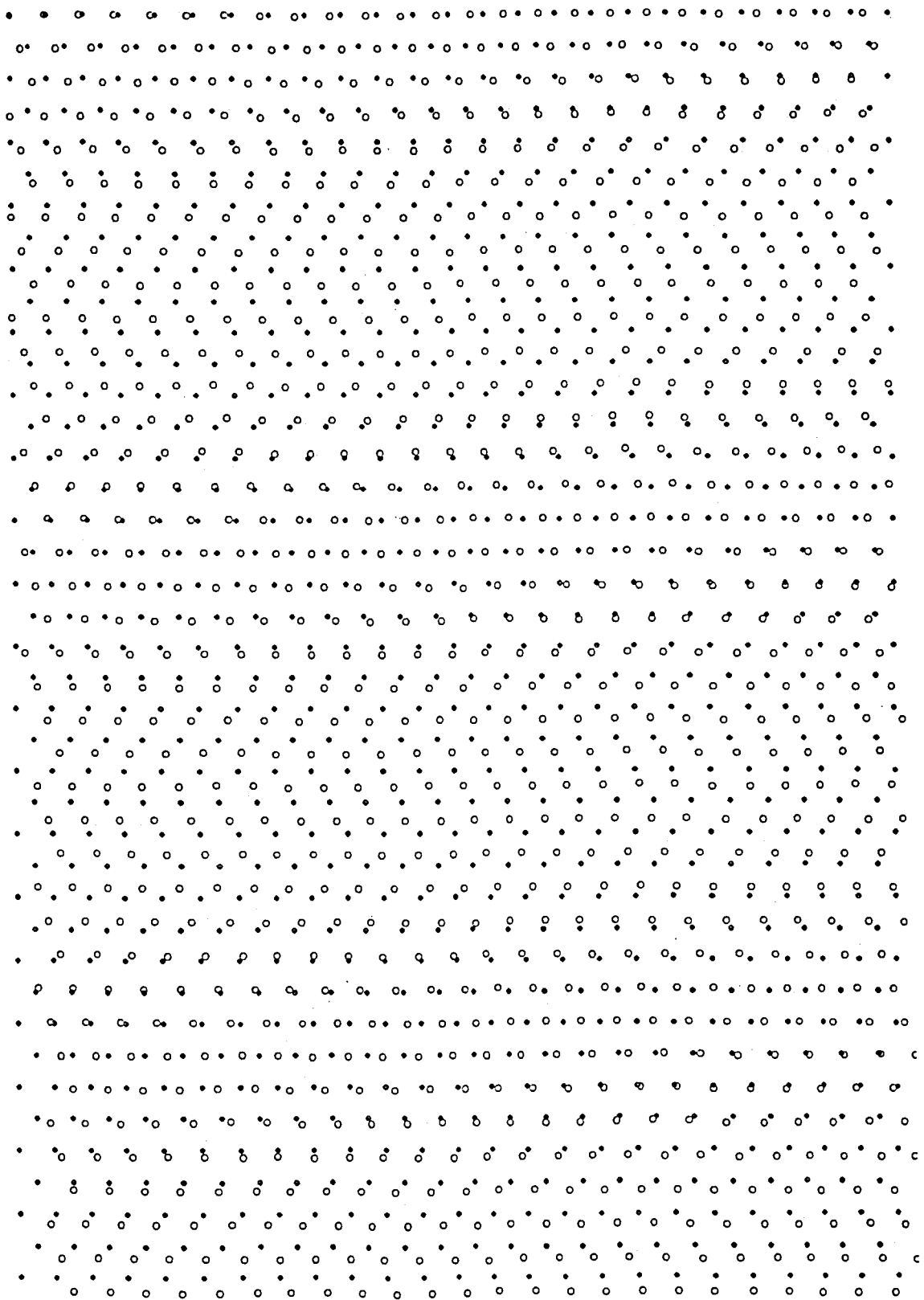


figure 1 Les zones cohérentes dans l'accolement des plans $(0001)_\alpha$ et $(110)_\beta$ avec les directions $[11\bar{2}0]_\alpha$ et $[111]_\beta$ parallèles.

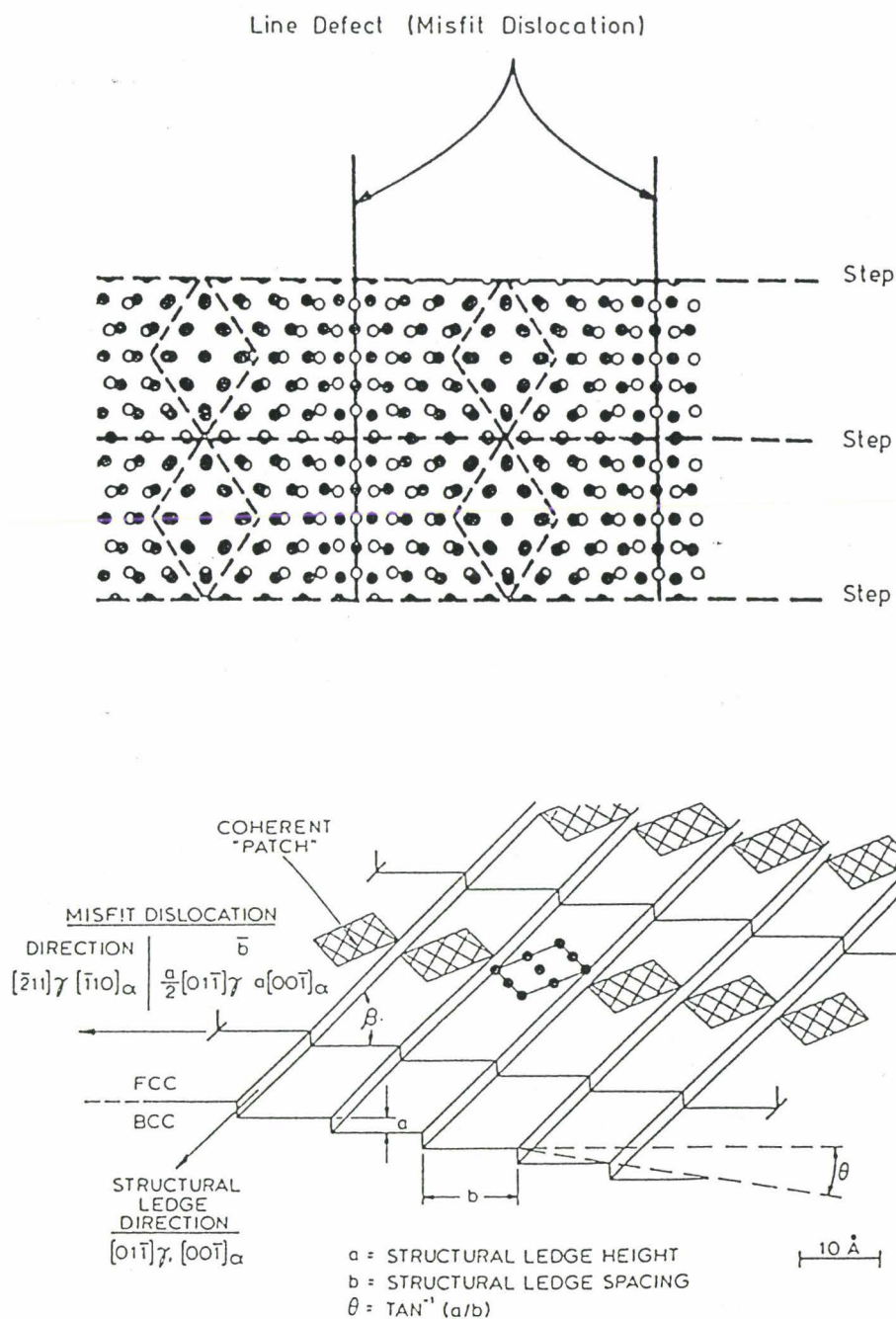


figure 2 Superposition des atomes des plans $(111)_{fcc}$ et $(110)_{bcc}$ dans les relations de Nishiyama-Wasserman³

Références bibliographiques

- ¹ Porter D.A. and Easterling K.E., Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold Company, (1983)
- ² Rigsbee J.M. and Aaronson H.I., Acta Met., 27, 351, (1979)
- ³ Hall M.G. et al., Surface Science, 31, 257, (1972)



Résumé

Les cahiers des charges des appareillages supraconducteurs exigent des matériaux toujours plus performants du point de vue électrique. Le travail considère les possibilités d'améliorer la microstructure et en conséquence les propriétés supraconductrices des composites à base de Nb-Ti par un changement de la composition chimique des filaments ou de la matrice.

Le remplacement du niobium par le tantale dans les filaments de Nb-Ti est réputé prometteur pour augmenter le champ magnétique critique et accroître la force motrice de formation de la phase α . Une fraction volumique élevée de phase α est en effet synonyme de densité de courant importante. L'influence de tantale est considérée à partir de l'évolution de la microstructure de deux composites au cours de leur traitement thermomécanique simultané. Ces matériaux à matrice en cuivre se caractérisent par des filaments en alliage de Nb-47%Ti ou Nb-44%Ti-15%Ta. Une troisième composition Nb-44%Ti-25%Ta fabriquée par un procédé différent est également étudiée. Les influences du niveau de prédéformation, de la température, de la durée et du nombre des traitements thermiques sur la fraction volumique, la morphologie, la taille et la distribution de la phase α sont caractérisées. La présence des particules intragranulaires de phase α de type Widmanstätten est mise en évidence dans les seuls alliages ternaires. L'effet durcissant et la petite dimension de cette phase jouent un rôle néfaste sur les propriétés supraconductrices. L'ensemble des résultats conduit à la proposition de schémas thermomécaniques de fabrication optimaux pour les trois compositions d'alliages.

Les matrices électriquement plus résistives à base de Cu-Ni avec des filaments très fins sont utilisées pour réduire les pertes hystérétiques intrinsèques aux applications en courant alternatif. A ces très faibles tailles de filaments, la formation de composés intermétalliques aux interfaces filaments/matrice doit être rigoureusement limitée. Cet inconvénient et des résultats obtenus précédemment avec les matrices Cu et Cu-30at%Ni suggèrent l'intérêt de la présente étude des réactions chimiques aux interfaces dans une matrice de Cu-12%Ni. La caractérisation de nature chimique et cristallographique des couches est approfondie. Par comparaison aux résultats obtenus avec les autres matrices ce résultat joint aux cinétiques de formation des diverses strates démontre l'intérêt pratique de la composition étudiée.