

Projet de 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
Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Christophe VERWAERDE

**TRANSFORMATIONS DE PHASES
AU COURS DE LA FABRICATION DE COMPOSITES
SUPRACONDUCTEURS Nb₃Sn**

Soutenue le 6 Novembre 1996



Commission d'examen:

J. FOCT	Professeur, USTL
F. DELANNAY	Professeur, Université Catholique de Louvain-la-Neuve
G. DESGARDIN	Professeur, Université de Caen
C. E. BRUZEK	Docteur, Alsthom Electromécanique Belfort
P. SULTEN	Chef de service, Alsthom Electromécanique Belfort
R. TAILLARD	Professeur, USTL, Directeur de thèse

A mes parents
A Martine
A Clément

"Je vous le dis, il faut avoir encore du chaos en soi pour enfanter une étoile dansante."

Nietzsche

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique (URA CNRS 234) de l'Université des Sciences et Technologie de Lille I, dirigé par Monsieur Jacques FOCT, Professeur à l'Université de Lille, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je le remercie d'autant plus d'avoir accepté de présider ce jury.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec GEC-ALSTHOM. Je tiens donc, tout particulièrement, à remercier Messieurs C.E. BRUZEK et P. SULTEN pour les discussions fructueuses que nous avons eu tout au long de cette étude. Je tiens également à remercier Monsieur G. GRUMBLATT d'avoir permis l'engagement de travail.

Que Messieurs les Professeurs F. DELANNAY et G. DESGARDIN, qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Roland TAILLARD, Professeur à l'Université de Lille, qui a dirigé ce travail, pour toute la confiance qu'il m'a accordé pendant ces trois années. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail et à mon engouement pour la recherche.

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

J'adresserai finalement mes remerciements à tous les étudiants du laboratoire, doctorants et non-doctorants, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions informelles et qui ont largement contribué au bon cadre de travail.

Glossaire	7
Introduction	9
A Chapitre bibliographique	13
A.I La supraconductivité	13
A.I.1 Propriétés macroscopiques	13
A.I.1.1 Résistance électrique nulle	13
A.I.1.2 Diamagnétisme parfait	15
A.I.1.3 Propriétés thermodynamiques	18
A.I.2 Propriétés mésoscopiques	21
A.I.3 Propriétés microscopiques, théorie B-C-S	25
A.I.4 Energie de surface	26
A.I.5 Courant de conduction	28
A.I.5.1 Courant critique	29
A.I.5.2 Théorie de l'additivité des forces d'épinglage élémentaires	30
A.I.5.3 Loi d'échelle	31
A.II Etude bibliographique du composé Nb₃Sn et des relations entre la microstructure et les propriétés supraconductrices	34
A.II.1 Diagramme d'équilibre	34
A.II.2 Le composé intermétallique Nb ₃ Sn	36
A.II.3 Les différents procédés de fabrication des composites supraconducteur à base de Nb ₃ Sn	39
A.II.3.1 Conception d'un composite supraconducteur	40
A.II.3.1.1 Pertes par hystérésis	41
A.II.3.1.2 Pertes par courants de couplage	42
A.II.3.1.3 Pertes par courants induits	42
A.II.3.2 Les principales méthodes de fabrications	42
A.II.3.2.1 La méthode de préparation par infiltration	43
A.II.3.2.2 Le dépôt en phase vapeur	43

A.II.3.2.3 La métallurgie des poudres	43
A.II.3.2.4 La méthode du "bronze" (bronze process)	44
A.II.3.2.5 La méthode de l'étain interne (internal tin process)	45
A.II.4 Cinétique de formation d'un composé intermétallique	46
A.II.4.1 Signification des différentes valeurs de n	46
A.II.4.1.1 Cinétique contrôlée par la diffusion de l'étain dans le bronze	47
A.II.4.1.2 Cinétique contrôlée par la diffusion à travers la couche du nouveau composé	51
A.II.4.2 Détermination de l'énergie d'activation	55
A.II.5 Evolutions microstructurales du brin en fonction du traitement	
thermomécanique et conséquences sur les propriétés supraconductrices	56
A.II.5.1 Philosophie du traitement thermique	56
A.II.5.2 Transformations de phases du système cuivre - étain	57
A.II.5.3 Effets du palier "haute température" sur le composé Nb ₃ Sn	59
A.II.5.3.1 Cinétique de formation du composé Nb ₃ Sn	59
A.II.5.3.1.a Influence du diamètre du filament de niobium	60
A.II.5.3.1.b Influence de la teneur en étain du bronze	60
A.II.5.3.2 Evolutions de la taille et de la morphologie des grains de Nb ₃ Sn	61
A.II.5.4 Influence du traitement thermique sur les propriétés supraconductrices	65
A.II.5.5 Influence de la composition chimique du composé sur les propriétés supraconductrices	67
A.II.5.6 Texture du composé Nb ₃ Sn	72
A.III Conclusions	74
<i>Références bibliographiques</i>	76
B Matériaux et méthodes d'investigation	85
B.I Conception d'un brin multifilamentaire par le procédé de l'étain interne	85
B.II Matériau	88
B.III Les traitements thermiques	89
B.III.1 Traitements thermiques "basses températures"	90
B.III.2 Traitements thermiques "hautes températures"	91

B.IV Les méthodes expérimentales	91
B.IV.1 L'essai de microdureté	93
B.IV.2 Microscopie optique	93
B.IV.3 Microscopie électronique à balayage	94
B.IV.4 Diffractométrie X	94
B.IV.5 Microscopie électronique en transmission	95
B.IV.5.1 Méthodes de préparation des lames minces	95
B.IV.5.1.1 Lames minces en sens longitudinal	96
B.IV.5.1.2 Lames minces en sens travers	97
B.IV.5.2 Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X	98
<i>Références bibliographiques</i>	100
C Résultats expérimentaux	101
C.I Evolution de la matrice lors du traitement thermique	101
C.I.1 Influence des maintiens isothermes "basses températures"	101
C.I.1.1 Cinétique de formation de la phase epsilon (ϵ)	105
C.I.1.2 Cinétique de formation et de dissolution de la phase éta (η)	107
C.I.1.3 Cinétique de formation de la bi-couche $\epsilon+\eta$	108
C.I.1.4 Cinétique de dissolution du noyau d'étain	110
C.I.2 Influence de la vitesse de chauffage sur les transformations de phases	111
C.II Evolution des filaments de niobium lors du traitement thermique	115
C.III Caractéristiques microstructurales et formation du composé Nb₃Sn (lors du traitement thermique)	118
C.III.1 Cinétique de formation	119
C.III.1.1 Influence du traitement thermique	119
C.III.1.1.1 Effet de la température du dernier palier	119
C.III.1.1.2 Effet des paliers "basses températures" sur la cinétique de formation de Nb ₃ Sn	122
C.III.1.2 Influence du design	126
C.III.1.2.1 Influence de la quantité d'étain (brins composés de 7 sous-éléments)	127
C.III.1.2.2 Influences de la taille des filaments et de la composition du bronze	129
C.III.1.3 Influence de l'élément d'addition	131
C.III.2 Tailles et morphologies des grains de Nb ₃ Sn	132
C.III.2.1 Effet d'un maintien isotherme	133

C.III.2.1.1 Influence de l'élément d'addition	137
C.III.2.1.2 Influence du design	139
C.III.2.2 Influence du cycle thermique	140
C.III.2.2.1 Paliers "basses températures"	140
C.III.2.2.2 Vitesse de montée en température	142
C.III.3 Composition chimique	143
C.III.3.1 Influence de la température du dernier palier	144
C.III.3.2 Influence des paliers "basses températures"	144
C.III.3.3 Influence de la vitesse de montée en température	145
C.III.3.4 Influence du design du brin	145
C.III.3.5 Influence de l'élément d'addition sur la teneur en étain de Nb ₃ Sn	146
C.III.3.6 Variations locales de la composition chimique au sein de Nb ₃ Sn	147
C.III.4 Texture et relations d'orientation	149
C.IV Propriétés supraconductrices	154
C.IV.1 Effet d'un maintien à 650°C	154
C.IV.2 Effet des paliers "basses températures"	155
C.IV.3 Effet d'une montée en température à vitesse contrôlée	156
D Discussion	159
D.I Evolution de la matrice au cours des traitements thermiques	159
D.I.1 Nature des phases rencontrées	159
D.I.2 Cinétique de formation apparente ou de dissolution des diverses phases	160
D.I.2.1 La phase epsilon (ε)	160
D.I.2.1.1 Conditions de croissance	161
D.I.2.1.2 Application au système Cu / ε / η	164
D.I.2.2 La phase éta (η) et le noyau d'étain (Sn)	166
D.II Le composé supraconducteur Nb₃Sn	167
D.II.1 La nature du composé Nb ₃ Sn	167
D.II.1.1 La teneur en cuivre	167
D.II.1.2 La teneur en étain	168
D.II.2 La germination de Nb ₃ Sn	171
D.II.2.1 Les conditions de germination	172

D.II.2.2 La vitesse de germination	174
D.II.2.3 Influence de la quantité d'étain disponible dans la matrice sur la germination	176
D.II.3 La croissance de Nb ₃ Sn	178
D.II.4 Cinétique globale de formation de Nb ₃ Sn	179
D.II.4.1 Signification de l'énergie de formation apparente	179
D.II.4.2 Signification de l'exposant de formation	180
D.II.5 Taille et morphologie des grains de Nb ₃ Sn	182
D.II.5.1 Taille des grains de Nb ₃ Sn	182
D.II.5.2 Morphologie des grains de Nb ₃ Sn	184
D.III Corrélation des propriétés supraconductrices à la microstructure du composé Nb₃Sn	186
D.III.1 Effet de la durée de maintien	186
D.III.2 Influence des paliers à "basses températures"	187
D.III.3 Influence de la vitesse de montée en température	188
<i>Références bibliographiques</i>	190
Conclusion générale et perspectives	191
Annexe I : Cinétique de formation du composé Nb₃Sn	195
Annexe II : Données bibliographiques relatives aux cinétiques de formation de Nb₃Sn	197
Annexe III : Présentation de l'algorithme de Rietveld	199
Annexe IV : Cinétique de formation en symétrie cylindrique	203

Glossaire

a : paramètres de maille cristallographique
 a_f : espacement des vortex
 A : aire de la section droite du brin moins aire du "stabilizer"
 b : champ magnétique réduit
 B : induction du champ magnétique appliqué
 C : capacité calorifique
 c : célérité de la lumière
 c_x : concentration atomique de l'élément x
 d : diamètre du filament
 d_{eff} : diamètre effectif du filament
 D_a^α : coefficient de diffusion de a dans α
 e : charge électrique
 f_p : force d'épingle élémentaire
 F_L : force de Lorentz
 F_p : force d'épingle macroscopique
 g_s : densité d'énergie libre de la phase supraconductrice
 g_n : densité d'énergie libre de la phase normale
 h : champ magnétique local
 H_a : champ magnétique appliqué
 H_c : champ magnétique critique théorique ou des supraconducteurs de type I
 H_{c1} : champ magnétique critique 1 des supraconducteurs de type II
 H_{c2} : champ magnétique critique 2 des supraconducteurs de type II
 I : intensité du courant
 I_c : intensité du courant critique
 J : densité de courant
 J_c : densité de courant critique ($J_c = I_c/A$)
 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 pour les éléments x et y
 m : masse des porteurs à l'état normal
 n : indice de transition résistive
 N_p : concentration des centres d'ancrage par unité de volume
 n_s : densité de paires de Cooper
 p, q, m : exposants caractéristiques des centres d'épingle
 p_t : pas de torsadage
 P : pertes
 P_h : pertes par hystérésis
 P_i : pertes par courants induits
 P_c : pertes par courant de couplage
 S : surface
 s_s : entropie de la phase supraconductrice
 s_n : entropie de la phase normale
 T : température
 T_c : température critique
 V : tension

β : H_{c2}/H_c

γ : chaleur spécifique électronique

ζ : constante représentant le coefficient d'efficacité d'épingleage

$\Delta\varepsilon$: déformation intermédiaire

κ : constante de Ginzburg - Landau

λ : longueur de pénétration

μ_0 : perméabilité du vide

ξ : longueur de cohérence

ρ : résistivité effective du matériau

ρ_n : résistivité de la phase normale

ρ_m : résistivité de la matrice

Φ : diamètre du brin

Φ_0 : flux magnétique

τ : durée de la variation du champ magnétique

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La découverte récente (1987) des céramiques supraconductrices à "hautes températures" ($T > 77\text{K}$, température de l'azote liquide) de type YBaCuO ou $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ a ranimé la recherche au sujet de la supraconductivité et de ses applications. Malgré d'énormes programmes de recherches, le développement de ces matériaux se heurte à de nombreux problèmes de mise en forme, de tolérance de déformations en service et donc de capacité de transport de courant sous forts champs magnétiques. Aussi, du point de vue industriel, la réalisation de bobines à fort champ magnétique nécessite l'utilisation de composites à filaments de Nb-Ti-Ta ou de composé intermétallique Nb_3Sn .

La conception de réacteurs de fusion nucléaire au sein du projet international ITER et la demande de bobines à forts champs ont relancé l'intérêt pour des brins monolithiques multifilamentaires supraconducteurs à base de niobium-étain. Cependant, l'utilisation de ce type de brin nécessite l'amélioration du procédé de fabrication. La solution du problème passe par les études approfondies et la compréhension de la nature et de la cinétique des transformations de phases.

La fragilité intrinsèque aux composés intermétalliques impose de procéder à la mise en forme du composite par filage et tréfilage avant de transformer les filaments de niobium en Nb_3Sn .

Deux méthodes sont généralement utilisées dans l'industrie:

- la méthode du bronze est la plus étudiée et la plus répandue. Elle consiste à cofiler et cotréfiler des filaments de niobium baignés dans une matrice de bronze alpha (solution solide de cuivre de teneur atomique en étain inférieure à 9 %). Le brin obtenu est ensuite bobiné puis traité thermiquement.

- la méthode de l'étain interne consiste à filer et tréfiler un composite constitué d'un noyau d'étain et d'une couronne externe composée de filaments de niobium au sein d'une matrice de cuivre. Après bobinage, le brin subit un traitement thermique plus ou moins complexe destiné à former successivement une matrice de bronze enrichie en étain puis, la phase supraconductrice Nb_3Sn . Les propriétés supraconductrices du composite dépendent

directement de la quantité de phase Nb₃Sn formée au cours du traitement thermique et de l'état microstructural du composé :

- taille et morphologie des grains,
- stœchiométrie,
- l'ordre à longue distance.

Un paramètre important est la quantité et la nature des éléments d'addition aux filaments de niobium (Ta, Ti ...).

La méthode de l'étain interne nécessite des investigations métallurgiques plus ou moins approfondies à fin d'optimisation. Il s'agit :

1/ de caractériser le rôle métallurgique exact des étapes du traitement thermique, à partir de l'évolution de la microstructure du composite aux divers stades.

2/ d'en déduire le nombre, la température et la durée des traitements optimaux. Ce résultat est sensé dépendre du design du brin (espacement et taille des filaments, quantité d'étain) et de la nature et quantités de l'élément d'addition (Ta ou Ti) dans les filaments de niobium.

La société Alsthom a débuté un programme de développement de ce procédé de fabrication qui est à l'origine du présent travail.

Ainsi, les objectifs poursuivis sont de divers ordres:

- Réaliser une bibliographie la plus complète possible. Cette condition est primordiale pour développer ce nouvel axe de recherche de la société sur une base solide de connaissances. Ce point est développé dans le chapitre A, ainsi que la présentation des généralités concernant la supraconductivité.
- Acquérir et mettre au point des techniques d'investigations diversifiées afin de déterminer les paramètres influant sur les propriétés supraconductrices. Ces techniques sont décrites dans le chapitre B.

- Etudier l'évolution de la microstructure lors des traitements thermiques. Ces résultats font l'objet du chapitre C qui considère successivement:
 1. l'évolution de la matrice étain - cuivre,
 2. l'évolution de la microstructure du niobium,
 3. la cinétique de formation du composé Nb_3Sn et donc la quantité de phase formée,
 4. la taille et de la morphologie des grains de Nb_3Sn ,
 5. la texture cristallographique du composé,
 6. l'influence de l'élément d'addition au niobium (Ta, Ti ...),
 7. la stœchiométrie du composé qui conditionne l'obtention d'un brin à champ critique élevé.
- Discuter les différents résultats obtenus (chapitre D).
- Et enfin conclure et présenter des perspectives d'étude. Cet objectif est rempli par le chapitre conclusions.

CHAPITRE A

CHAPITRE BIBLIOGRAPHIQUE

A Chapitre bibliographique

A.I La supraconductivité

La Supraconductivité est le nom donné à une propriété qui apparaît pour certains matériaux en dessous d'un couple de valeurs de température et de champ magnétique.

C'est en 1911 que H.K. Onnes^[1] mesure la résistance électrique d'un fil de mercure en dessous de la température de l'hélium liquide et découvre qu'elle atteint une valeur trop faible pour être mesurée. Par la suite, on a découvert que la supraconductivité pouvait être détruite (c'est à dire que la résistivité pourrait être restaurée) si un champ magnétique d'intensité suffisante était appliqué.

Il est commode d'utiliser trois échelles pour expliquer le comportement des supraconducteurs. On examinera successivement les propriétés du matériau à trois niveaux de dimension : macroscopique, "mésoscopique" (de dimension allant du nanomètre à plusieurs dizaines de nanomètres) et finalement microscopique (au niveau des interactions des électrons avec le réseau cristallin).

A.I.1 Propriétés macroscopiques

A.I.1.1 Résistance électrique nulle

La résistance électrique des métaux et alliages décroît lorsque la température diminue (figure A-1). Pour les métaux parfaitement purs, à zéro kelvin, les électrons de conduction se déplacent le long d'un réseau cristallin périodique qui n'est animé d'aucune vibration thermique, et donc sans perte. Or, le phénomène de supraconductivité n'est pas le résultat de cette diminution d'amplitude des vibrations des atomes avec la température, puisque la résistance

d'un supraconducteur chute à une valeur proche de zéro en dessous d'une certaine température (figure A-2) supérieure au zéro kelvin. Ce seuil de température est appelé température critique (T_c) et il dépend essentiellement de la nature chimique du matériau. L'abaissement de la température en dessous de T_c permet à l'échantillon de transiter de l'état normal à l'état supraconducteur.

La supraconductivité apparaît dans de nombreux métaux ainsi que dans des alliages, des composés intermétalliques, des composés organiques et des oxydes. Ce sont les composés de type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ^[2] qui présentent la température critique la plus élevée. Quelques exemples sont reportés dans le tableau A-1.

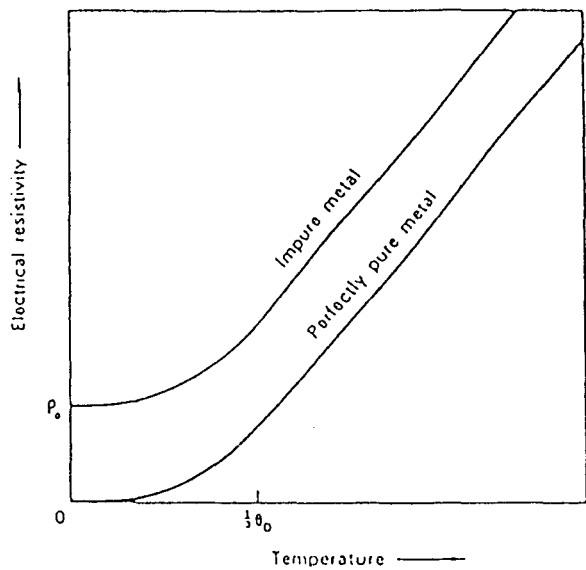


figure A-1: Variation de la résistance d'un conducteur normal en fonction de la température {réf.3}.

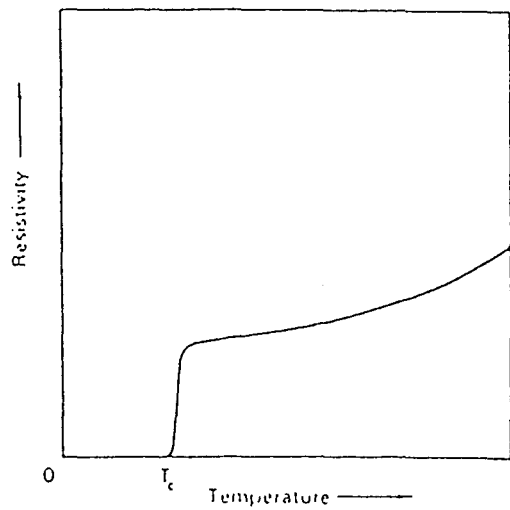


figure A-2: Variation de la résistance d'un supraconducteur en fonction de la température {réf. 3}.

tableau A-1: Température critique T_c (K) de quelques matériaux supraconducteurs.

Matériau	T_c	Réf.	Matériau	T_c	Réf.
Ir	0,14	3	Nb-44at%Ti	10,5	2
Ta	4,5	3	Nb ₃ Sn	18,1	2
Nb	9,22	3	Hg-Ba-Cu-O	153	2

A.I.1.2 Diamagnétisme parfait

La perte de résistivité n'est pas un critère suffisant pour affirmer qu'un matériau est supraconducteur. Il doit également être un matériau diamagnétique lorsqu'il est maintenu à des valeurs de température et de champ magnétique inférieures à T_c et H_c , respectivement. Au dessus de H_c , l'échantillon transite de l'état supraconducteur à l'état normal. Les propriétés de résistance nulle et de diamagnétisme disparaissent.

Le comportement diamagnétique des supraconducteurs permet de les classer en deux catégories de matériau de type I ou II.

Les supraconducteurs de type I se caractérisent par un diamagnétisme parfait (expulsion des lignes de champ à l'extérieur du matériau) lorsqu'ils sont maintenus à une température inférieure à T_c et sous un champ magnétique (H_a) d'intensité inférieure à H_c . Cette propriété découverte en 1933, est illustrée par la figure A-3, et est connue sous le nom d'effet Meissner.

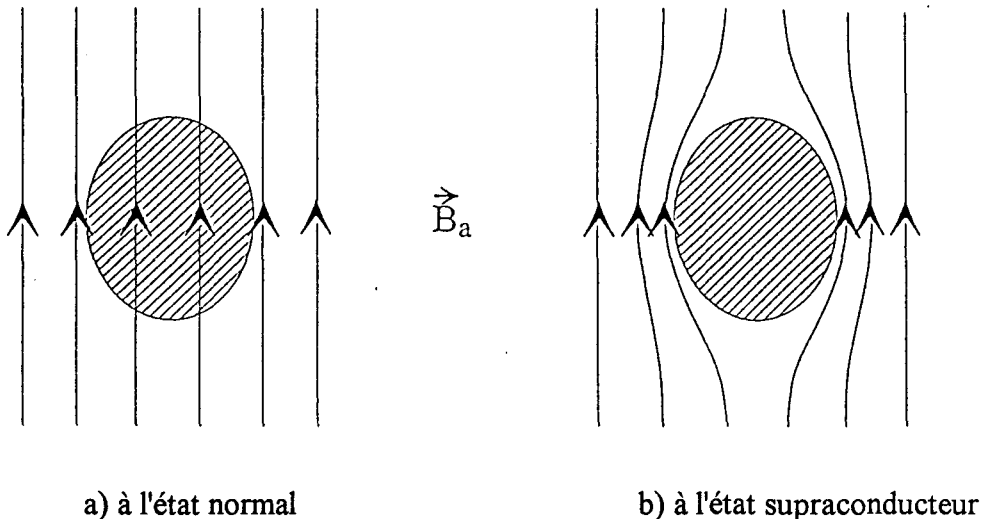


figure A-3: Comportement magnétique d'un supraconducteur {réf. 4}.

Ainsi l'induction magnétique B de l'échantillon évolue suivant la courbe représentée par la figure A-4. Elle est nulle tant que $H_a < H_c$ puis devient égale à $B = \mu_0 H_a$, où μ_0 est la perméabilité du vide. L'expulsion du champ magnétique (figure A-3 b) appliqué résulte de la création d'un champ magnétique au niveau du matériau supraconducteur. L'aimantation (M) résultante du matériau est illustrée par la figure A-4 b. Cette courbe montre que l'aimantation

reste égale et opposée au champ appliqué tant que H_a est inférieur à H_c . Aux champs appliqués supérieurs au champ critique H_c , l'aimantation redevient nulle.

Le champ critique H_c décroît avec l'augmentation de la température (figure A-5) suivant la loi quasi-parabolique:

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

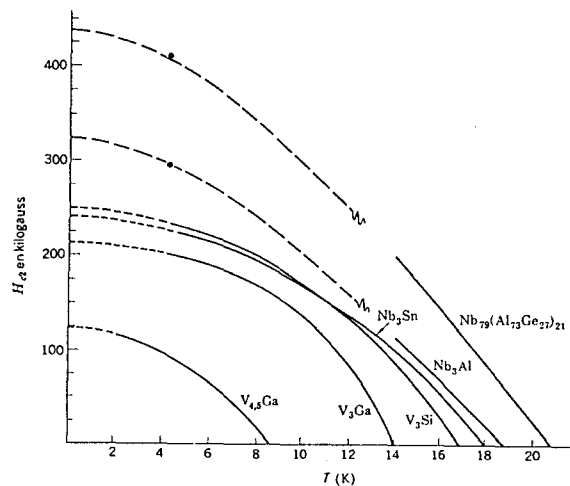
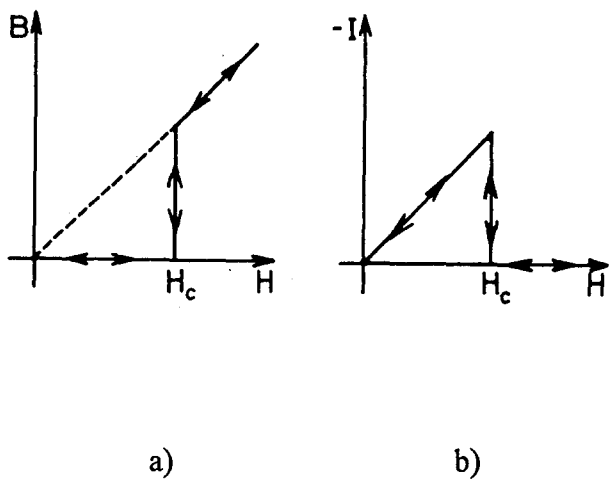


figure A-4: Comportement magnétique d'un supraconducteur de type I {réf. 5}.

figure A-5: Variation du champ critique H_c avec la température T {réf. 6}.

La valeur du champ critique $H_c(0)$, extrapolée à la température de zéro kelvin est caractéristique de chaque matériau (tableau A-2).

tableau A-2: Champ critique de quelques supraconducteurs de type I.

Matériau	Ir	Hg(α)	Pb	Ta
$H_c(0)$ (T)	0,002	0,041	0,080	0,083
Réf.	5	5	5	5

Les supraconducteurs de type II se distinguent des supraconducteurs de type I par une réponse différente au champ magnétique appliqué. La comparaison des figures 4 et 6 permet d'aboutir à ce constat.

Aux valeurs de champ inférieures à $H_{c1}(T)$, le matériau est parfaitement diamagnétique, alors qu'il est dans un état appelé état mixte pour des valeurs comprises entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$. Ainsi, il transite continûment (figure A-6 a) de l'état parfaitement diamagnétique ($B = 0$, $H_a < H_{c1}$) à l'état normal ($B = \mu_0 H_a$, $H_a > H_{c2}$). En concordance avec ce comportement, l'aimantation chute progressivement entre H_{c1} et H_{c2} (figure A-6 b). Le tableau A-3 indique quelques valeurs caractéristiques de H_{c2} .

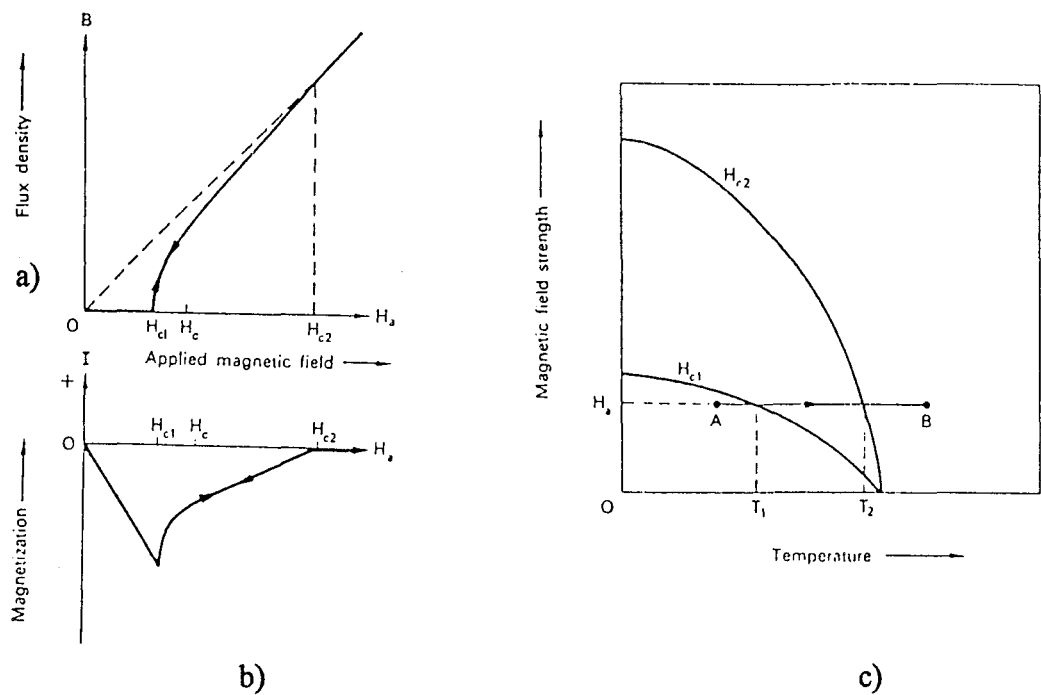


figure A-6: a) et b) Comportement magnétique d'un supraconducteur de type II {réf. 3}

c) Variations de H_{c1} et H_{c2} avec la température {réf. 3}.

tableau A-3: Quelques valeurs de champ critique H_{c2} (à 4,2K).

Matériau	Nb	Nb-44at%Ti	Nb ₃ Sn	Nb(Al _{0,8} Ge _{0,2})
H_{c2} (T)	4	12	25	41
Réf.	7	7	7	7

Il est intéressant de remarquer que ces valeurs sont très supérieures à celles de H_c des matériaux de type I (tableau A-2). Cette différence confère un intérêt industriel aux supraconducteurs de type II. Tout comme pour H_c (type I), les valeurs de H_{c1} et H_{c2} diminuent lorsque la température augmente (figure A-6 c). Cette figure montre aussi que l'étendue de l'état mixte (domaine d'emploi) suit la même tendance.

A.I.1.3 Propriétés thermodynamiques

A une température T ($< T_c$), un supraconducteur peut présenter deux phases en fonction du champ magnétique appliqué. Dans un champ inférieur au champ critique, la phase supraconductrice est la plus stable (figure A-7).

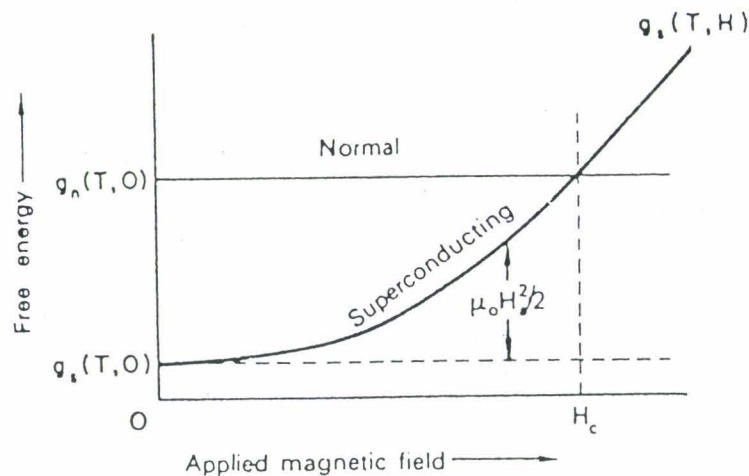


figure A-7: Variation de l'énergie libre du matériau à l'état normal ou supraconducteur en fonction du champ magnétique {réf. 3}.

Il existe donc une différence d'énergie libre ($g_n - g_s$) entre les phases normale et supraconductrice. On peut calculer cet écart, en prenant par exemple une barre cylindrique de type I parallèle au champ magnétique. Lorsque $H_a = 0$, l'énergie libre par unité de volume de la phase normale est $g_n(T, 0)$ et celle de la phase supraconductrice est $g_s(T, 0)$. Quand le champ magnétique appliqué vaut $H_a < H_c$, l'échantillon est un diamagnétique parfait, son aimantation M est égale $-H_a$, alors que dans l'état normal, l'aimantation peut être négligée. On peut donc

déduire le champ magnétique critique thermodynamique de la différence des deux énergies libres. Les énergies libres des deux états s'écrivent

$$g_s(T, H_a) = g_s(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_a} |M| \cdot dH_a$$

(relation 1)

$$\text{et} \quad g_n(T, H_a) = g_n(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_a} |M| \cdot dH_a$$

(relation 2)

soit par intégration,

puisque l'aimantation du matériau normal

peut être négligée

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

(relation 3)

et

$$g_n(T, H_a) = g_n(T, 0)$$

(relation 4)

Le matériau reste supraconducteur tant que :

$$g_s(T, H_a) - g_n(T, H_a) < 0$$

soit: tant que

$$\mu_0 \frac{H_a^2}{2} < (g_n(T, 0) - g_s(T, 0))$$

L'expression du champ magnétique critique découle de cette dernière relation :

$$H_c(T) = \left\{ \frac{2}{\mu_0} [g_n(T, 0) - g_s(T, 0)] \right\}^{1/2} \quad (\text{relation 5})$$

Cette valeur de H_c est appelée champ thermodynamique critique. Elle correspond au champ à partir duquel les matériaux de type I transitent, alors qu'elle est comprise entre les champs H_{c1} et H_{c2} pour les matériaux de type II (figure A-8).

La différence d'entropie, $s_n - s_s$ peut être déduite de l'examen de la figure A-7 ou de la prise en considération des relations 1 et 5. On aboutit à

$$g_n(H_a) - g_s(H_a) = \frac{1}{2} \mu_0 (H_c^2 - H_a^2)$$

or

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, H_a},$$

où P est la pression et H_a , le champ magnétique appliqué

donc:

$$s_n - s_s = -\mu_0 H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}$$

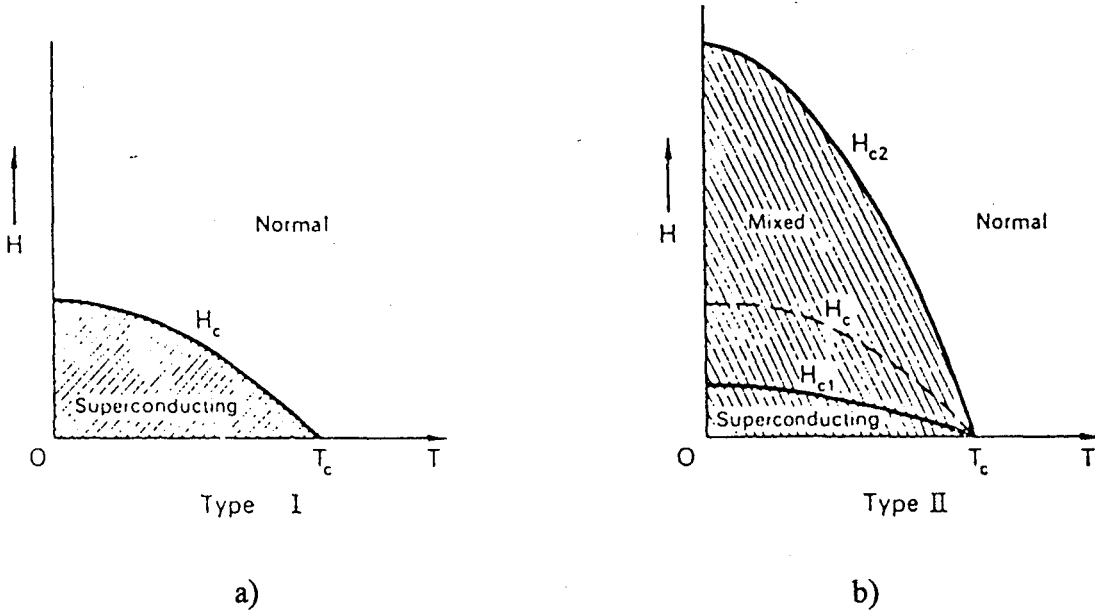


figure A-8: Diagrammes de phase des supraconducteurs de type I (a) ou II (b) {réf. 3}.

Etant donné que H_c décroît continûment lorsque T augmente, il s'en suit que $s_s < s_n$. Ce résultat est vérifié par l'expérience (figure A-9). La transition de l'état normal à l'état supraconducteur s'accompagne donc d'une augmentation du degré d'ordre.

L'étude de la variation de la capacité calorifique C , lors de la transition état normal - état supraconducteur permet de déterminer la contribution d'une part du réseau atomique et d'autre part des électrons de conduction. En différentiant les deux termes, on peut écrire

$$C = C_{\text{réseau}} + C_{\text{él.}}$$

Lorsque le matériau transite, les propriétés du réseau ne changent pas. La différence de capacité calorifique provient donc seulement de la variation de la capacité calorifique électronique,

$$C_s - C_n = (C_{\text{él.}})_s - (C_{\text{él.}})_n$$

La figure A-10 montre que cette différence est positive. Compte tenu de l'expression de la capacité calorifique $c = vT \frac{\partial S}{\partial T}$ où v est le volume par unité de masse, une diminution de la

température implique une décroissance plus rapide de l'entropie dans l'état supraconducteur, impliquant ainsi un degré d'ordre plus grand au niveau des électrons.

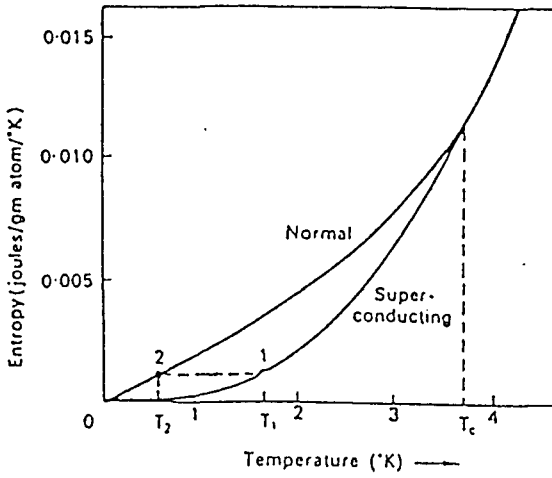


figure A-9: Variation de l'entropie dans l'étain lors de la transition état normal-état supraconducteur {réf. 3}.

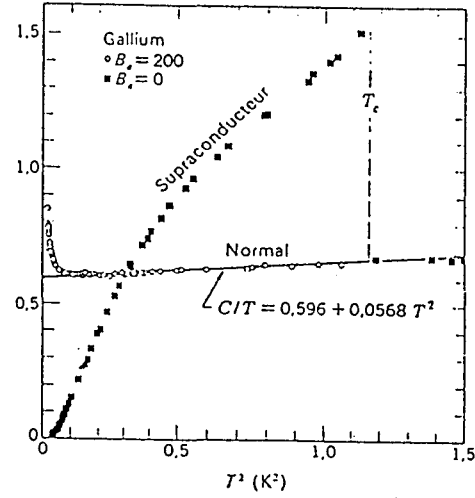


figure A-10: Variation de la capacité calorifique {réf. 3}.

A.I.2 Propriétés "mésoscopiques"

Le phénomène de la supraconductivité intéresse principalement les électrons du métal, qui se retrouvent dans un état plus ordonné. Les théories de London (1935) et de Ginzburg et Landau, G-L, (1955) traitent les électrons de conduction comme un fluide qui se trouve toujours dans un état d'énergie minimale. A partir de considérations de mécanique classique (minimisation de l'énergie provenant de contributions magnétique et cinétique), London a mis en évidence une longueur de pénétration λ_L (longueur de pénétration de London) qui correspond à la profondeur le long de laquelle le champ magnétique diminue depuis la surface de l'échantillon. London a démontré que la décroissance est du type exponentiel (figure A-11) et suit la loi:

$$B = H_a \exp\left(\frac{-x}{\lambda_L}\right)$$

où H_a est le champ magnétique appliqué et x la distance à la surface.

Cette longueur de pénétration λ_L n'est pas une valeur fixe mais elle varie avec la température. A très basse température, λ_L est à peu près constante et est une caractéristique du matériau qui vaut λ_0 (tableau A-4). Alors qu'aux températures proches de celle de transition (T_c), λ_L varie selon la loi

$$\lambda_L(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2}} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{relation 6})$$

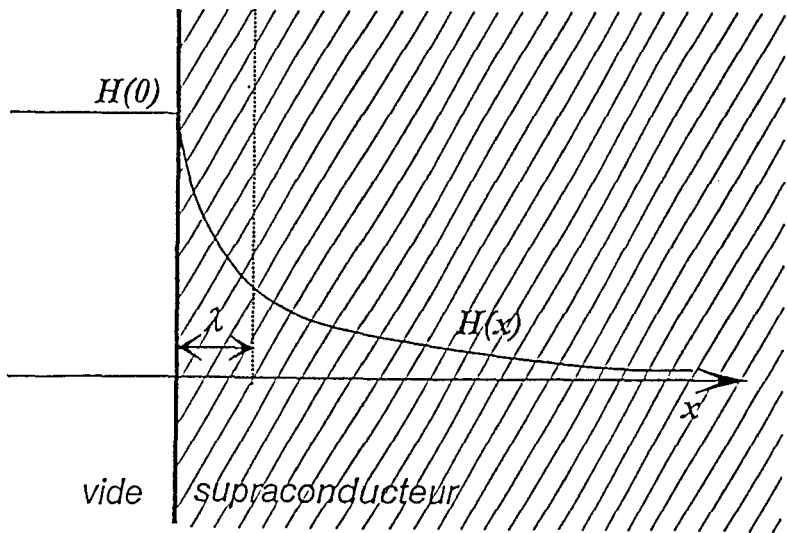


figure A-11: Evolution de l'induction magnétique en fonction de la distance à la surface {réf. 8}.

tableau A-4: Quelques valeurs de λ_0 .

Matériau	In	Al	Pb	Sn
λ_0 (cm)	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Réf.	3	3	6	3

Contrairement à London, Ginzburg et Landau (G-L) ont traité le problème de minimisation d'énergie à l'aide de considérations de mécanique quantique, en associant une fonction d'onde aux particules constituant le superfluide. Il est alors possible de connaître en

tout point du supraconducteur les valeurs de la fonction d'onde Ψ et les variations du champ magnétique local $\vec{h}$. Deux grandeurs caractéristiques apparaissent alors:

- la profondeur de pénétration du champ magnétique ($\lambda(T)$),
- et la longueur de cohérence ($\xi(T)$) qui correspond à la distance sur laquelle s'étend une perturbation ponctuelle de ψ .

Les équations de G-L s'écrivent sous forme réduite à l'aide d'un seul paramètre κ , sans dimension, appelé paramètre de Ginzburg - Landau:

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)}.$$

A chaque supraconducteur correspond une valeur de κ , qui détermine le type (I ou II) auquel appartient le matériau.

- Pour $\kappa < 1/\sqrt{2}$ (type I), à la suite d'une perturbation ponctuelle et pour un échantillon soumis à un champ magnétique $H_a < H_c$, la seule solution du champ magnétique local est $\vec{h} \equiv \vec{0}$.

- Pour $\kappa > 1/\sqrt{2}$ (type II), par contre, il peut exister des solutions spatialement périodiques de $\vec{h}$ et ψ , lorsque le champ magnétique est compris entre H_{c1} et H_{c2} . L'induction magnétique $\vec{B}$ est alors non nulle. Le matériau de type II est donc dans état mixte (figure A-12) qui correspond à la présence de zones normales (où la fonction d'onde ψ s'annule) à l'intérieur du supraconducteur. Ces zones forment un réseau bidimensionnel hexagonal. Autour de chacune de ces régions appelées vortex, circulent des courants supraconducteurs ayant pour effet de moduler la valeur du champ magnétique $\vec{h}$ et de générer un quantum de flux magnétique égal à $\phi_0 = \frac{h}{2e}$, où e est la charge de l'électron.

Ainsi, l'espacement entre vortex peut être défini puisque

1. le réseau est hexagonal,
2. le flux magnétique traversant chaque zone normale est quantifié et égal à $\frac{h}{2e}$,
3. l'induction magnétique $\vec{B}$ est connue (figure A-6 a).

Cette distance vaut:

$$a_f = \left(\frac{2\phi_0}{B\sqrt{3}} \right)^{1/2}.$$

Tout comme la longueur de pénétration, la longueur de cohérence varie en fonction de la température^[2] suivant la loi :

$$\xi(T) = 0,74\xi_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où, ξ_0 est une caractéristique du matériau.

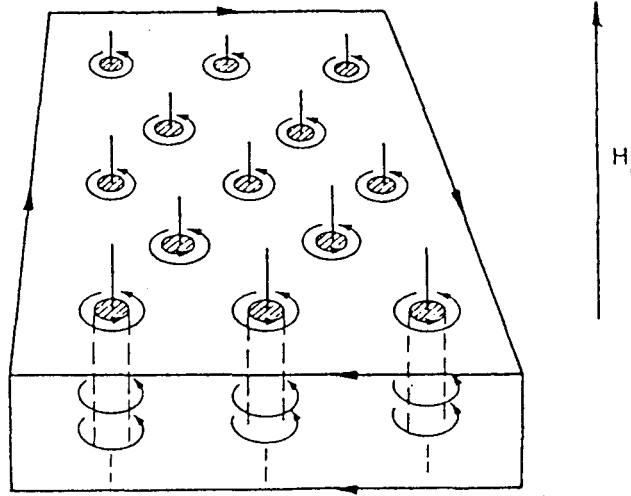


figure A-12: Distribution des zones normales dans un supraconducteur de type II {réf. 4}.

L'existence de cet état mixte permet au matériau de rester supraconducteur au dessus de H_c (champ magnétique thermodynamique) jusque H_{c2} qui est égal à $\beta.H_c$. Ainsi, les matériaux ayant un β élevé peuvent rester dans l'état mixte plus longtemps et ont par conséquent une importance considérable du point de vue industriel. Le rapport (β) entre H_{c2} et H_c est déterminé par l'égalisation des deux aires sous tendues par les courbes $M = f(H_a)$ (figure A-6 b), définies soit par le champ magnétique thermodynamique H_c (courbe en pointillés), soit par les champs H_{c1} et H_{c2} (trait continu).

H_{c2} peut également être déterminé à l'aide de la relation suivante^[2,3],

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2}$$

qui permet d'estimer la longueur de cohérence ξ .

A.I.3 Propriétés microscopiques, théorie B-C-S

C'est en 1957, que J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer ont pu décrire de façon microscopique le processus abaissant l'énergie et l'entropie des matériaux supraconducteurs. Leur théorie, dite théorie B-C-S repose sur l'existence d'une interaction attractive entre électrons. Cette interaction peut être expliquée de la façon suivante:

Un électron interagit avec le réseau et le déforme (émission d'un phonon), un second électron "voit" le réseau déformé et s'ajuste de manière à tirer profit de la déformation pour abaisser son énergie (absorption du phonon préalablement émis). Les électrons interagissent donc par l'intermédiaire de la perturbation du réseau cristallin. Ces deux électrons qui ont des spins opposés conservent une quantité de mouvement constante et forment une paire dite "de Cooper".

Ainsi, l'existence d'électrons supraconducteurs (paires de Cooper) entraîne-t-elle l'existence d'une bande interdite et par conséquent un changement de la capacité calorifique lors de la transition état normal - état supraconducteur (figure A-10). L'apparition d'une résistance nulle provient de la conservation de la quantité de mouvement. La formation de paires de Cooper permet également de comprendre le degré de mise en ordre plus élevé des électrons. La longueur de cohérence ξ correspond à la distance sur laquelle varie le degré d'ordre dans la théorie G-L. Dans la théorie B-C-S, elle représente la profondeur (figure A-13) sur laquelle le nombre de superélectrons n_s passe de 0 (à l'interface vide - supraconducteur) à 100% (à l'intérieur du matériau supraconducteur "homogène"). Cette variation suit la relation^[8]:

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

où $n_s(x)$ et $n_s(\infty)$ sont respectivement la densité de superélectrons à la distance x de l'interface et dans la partie homogène des échantillons.

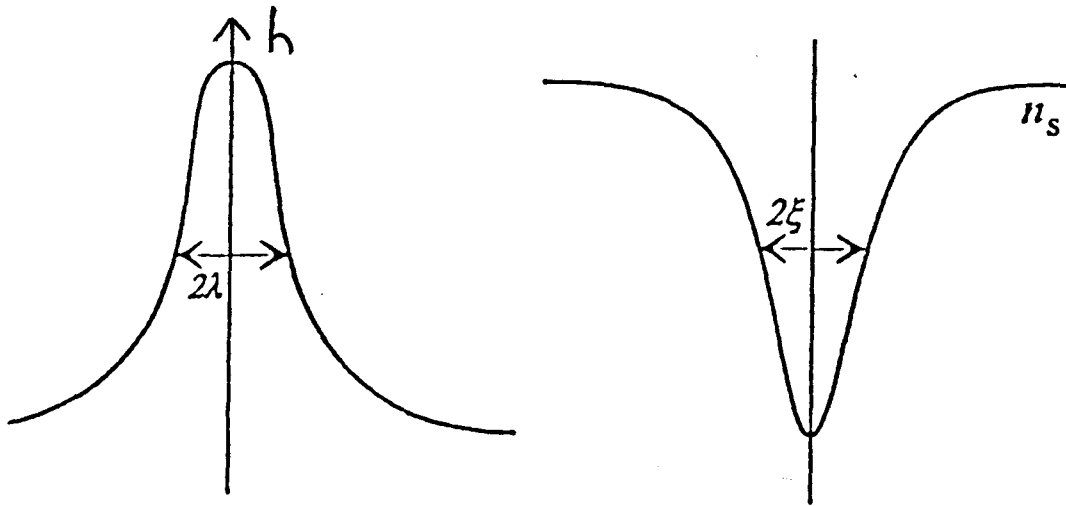


figure A-13: Variation spatiale de la densité n_s de paires de Cooper et du champ magnétique local au niveau d'un vortex {réf. 3}.

A.I.4 Energie de surface

Les deux types de supraconducteurs (type I ou II) se distinguent par l'absence ou non d'un état mixte (présence de vortex) à l'intérieur du matériau. Cette différence provient de l'énergie de l'interface entre une zone normale et une zone supraconductrice. Pour déterminer la stabilité de l'interface, il suffit de calculer la résultante énergétique des deux contributions suivantes:

- l'état supraconducteur est dans un état de moindre énergie par une mise en ordre plus élevée (création des paires de Cooper). Cette mise en ordre occasionne une diminution d'énergie libre égale à $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$,
- la transformation d'une partie du matériau de l'état supraconducteur à l'état normal, implique par ailleurs une augmentation d'énergie par unité de volume égale à $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$. Cet accroissement résulte de l'aimantation de la zone normale.

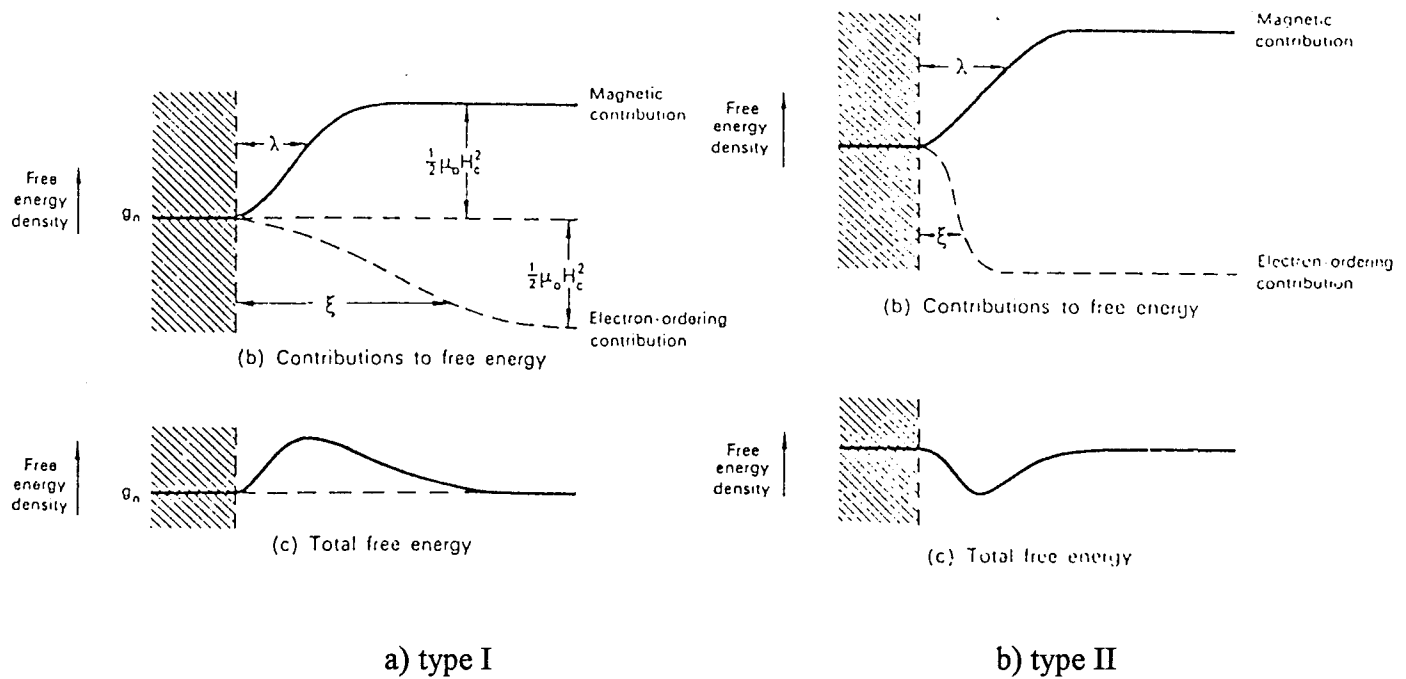


figure A-14: Variation de l'énergie d'interface en fonction du type de supraconducteur {réf. 3}.

A l'équilibre, l'énergie de la phase supraconductrice est égale à l'énergie de la phase normale. Ces deux contributions précédentes se compensent. Or, nous avons vu que le champ magnétique pénètre dans le matériau sur une distance égale à λ et qu'il existe des électrons dans un état de plus grand ordre (paires de Cooper), dont la densité n_s varie sur une distance égale à ξ . Ainsi en fonction de la valeur du paramètre de Ginzburg - Landau ($\kappa = \lambda/\xi$), l'énergie interfaciale est soit positive, soit négative (figure A-14).

En résumé, les deux classes de matériaux supraconducteurs peuvent se distinguer à l'aide du seul paramètre de Ginzburg - Landau (figure A-15).

κ est inférieur à $1/\sqrt{2}$ pour les conducteurs de type I qui se caractérisent par une énergie libre positive de l'interface entre une zone normale et la phase supraconductrice. Donc tant que $H_a < H_c$, seul un courant surfacique formé des paires de Cooper circule, permettant d'éjecter les lignes de champ magnétiques et de rendre le matériau parfaitement diamagnétique. Mais dès que ce courant qui se propage sur une profondeur égale à λ excède $n_s(\lambda)$ ($\lambda < \xi$), le

matériau transite à l'état normal car le nombre de paires de Cooper ne suffit plus à repousser toutes les lignes de champ magnétique. De plus, compte tenu de l'énergie interfaciale positive, il n'y a pas possibilité de création de vortex à l'intérieur du matériau.

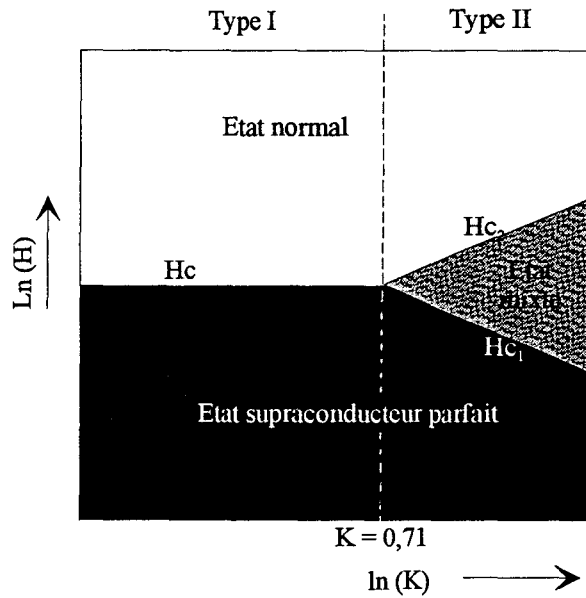


figure A-15: Classification des supraconducteurs en fonction de κ {réf. 3}.

Dans le cas des matériaux de type II, le même scénario se produit tant que $H_a < H_{c1}$. Lorsque H est compris entre H_{c1} et H_{c2} , des zones normales (vortex) se créent puisque l'énergie de l'interface est négative. Le matériau n'est plus diamagnétique parfait. Dans cet état mixte, un courant d'écrantage circule autour des vortex. L'induction magnétique totale prend une valeur discrète égale à un multiple de $\frac{h}{2e}$.

A.I.5 Courant de conduction

Jusqu'à présent, nous avons occulté un paramètre important, surtout pour les applications industrielles, qui est la densité de courant de conduction (ou de transport) pouvant circuler dans le matériau supraconducteur.

Nous différencierons ces courants de ceux qui circulent à la surface de l'échantillon ou autour des vortex, que nous nommerons courants d'écrantage.

A.I.5.1 Courant critique

Pour déterminer la densité de courant (J) que peut transporter le matériau dans l'état supraconducteur parfait, cas des matériaux de type I avec $H_a < H_c$ ou de type II avec $H_a < H_{c1}$, il est impératif de se souvenir que la quantité de paires de Cooper n'est pas infinie. Elle prendra la valeur de $n_s(\lambda)$ qui correspond à une densité de courant J_c^* (densité de courant critique). Ces superélectrons servent soit à empêcher les lignes de champ magnétique de pénétrer dans l'échantillon (J_c), soit à transporter du courant (J_t) lorsqu'on applique une différence de potentiel. La densité de courant J doit donc tenir compte de ces deux contributions et elle doit toujours rester inférieure à J_c . Elle satisfait donc la relation suivante:

$$J = J_c + J_t < J_c.$$

Dans le cas des supraconducteurs de type II, à l'état mixte ($H_{c1} < H_a < H_{c2}$), la situation est plus compliquée. Le courant de transport ne circule plus exclusivement à la surface mais dans tout l'échantillon. Ce courant interagit avec les vortex, auxquels sont associés le flux magnétique ($\vec{B}$) des noyaux à l'état normal, par l'intermédiaire d'une force électromagnétique (force de Lorentz) $\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B}$. Le mouvement des vortex entraîne une dissipation d'énergie correspondant à l'apparition d'une résistance électrique. Cette résistivité ρ_f vaut approximativement $\left(\frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \right) \rho_n$, où ρ_n est la résistivité à l'état normal et $\left(\frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \right)$ la fraction volumique^[1] de zones normales à l'intérieur du supraconducteur. A cet instant, le matériau transite à l'état normal.

Pour que la supraconductivité puisse persister, il suffit d'immobiliser les vortex à l'aide de défauts du réseau cristallin, appelés centres d'ancrage. Ces sites d'ancrage consistent en des dislocations, des joints de grains, ou des précipités. Ainsi, un courant de transport peut passer sans qu'il y ait dissipation d'énergie jusqu'à une certaine valeur appelée "courant critique" (I_c). La densité de courante critique associée (J_c) correspond à la force de Lorentz $F_L = J_c B$ (champ $\perp$ à J_c) qui est égale en valeur absolue à la force F_p qu'exercent les centres d'épinglage sur les vortex. La densité de courant critique vaut donc $J_c = \frac{F_p}{B}$.

¹ * Dans des conditions de température et de champ magnétique imposées (inférieures à T_c et H_c), le matériau transite à l'état normal dès que la densité de courant atteint une valeur critique $J_c(T, H)$.

Dans la pratique, la valeur de J_c représente la densité de courant à partir de laquelle la résistivité ρ du matériau dépasse une valeur seuil ($\rho = 10^{-14} \Omega m$: critère généralement utilisé^[2]). Elle est mesurée à partir d'une courbe $V = f(I)$ de type de celle de la figure A-16. Cette courbe est obtenue en appliquant un champ magnétique parallèle à l'axe d'un solénoïde constitué du matériau à caractériser et en mesurant la différence de potentiel à ses bornes en fonction du courant de transport.

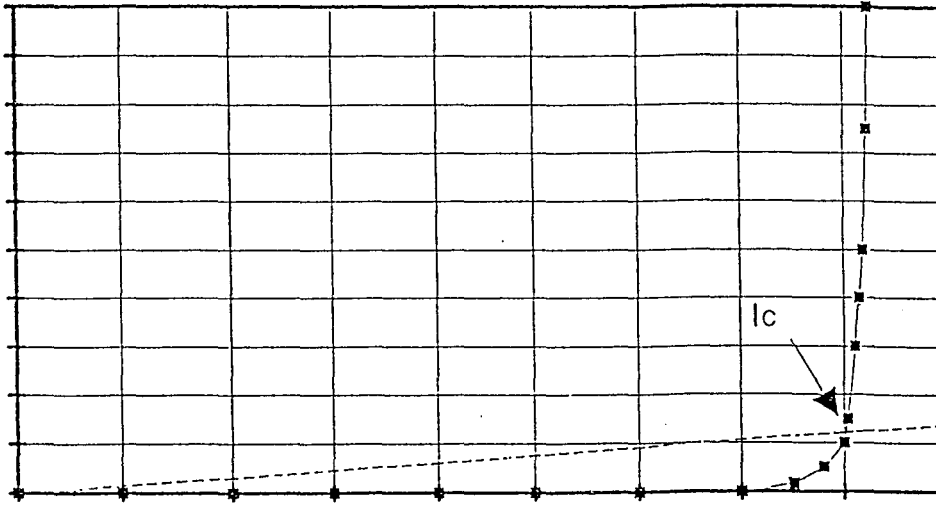


figure A-16: Courbe $V=f(I)$ utilisée pour la mesure de J_c .

A.I.5.2 Théorie de l'additivité des forces d'épinglement élémentaires

La force d'épinglement macroscopique F_p est la résultante des forces d'ancrage élémentaires f_p (force d'ancrage des défauts cristallins). Les intensités de ces forces dépendent de la nature des centres d'épinglement, de leurs concentrations et du champ magnétique appliqué.

La théorie de l'additivité essaie de relier la valeur macroscopique F_p à la valeur locale f .

Labusch^[9] a développé, en 1969, la première fois cette théorie de l'additivité. Il a décrit la force F_p en fonction de la force élémentaire f_p et de la concentration N_p des centres d'ancrage par l'expression suivante: $F_p \propto N_p \cdot f_p^2$.

Ce résultat a été confirmé par Yamafuji^[10] et Irie, ainsi que par Schmid et Hauger^[11] en 1973 en considérant la dynamique des déplacements des vortex. En 1979, dans le cas des sites d'épinglement de faibles intensités, Larkin et Ovchinnikov^[12] ont pris en compte la rigidité des vortex. Chaque zone normale n'est alors plus contenue dans un cylindre de rayon ξ , mais dans

un volume (V_c) de forme parallélépipédique de côté R_c et de hauteur L_c . Ces dimensions s'expriment en fonction des modules d'élasticité du vortex. A l'intérieur de ce volume, le nombre de sites d'ancrage est $n = N_p \cdot V_c$. La force d'ancrage macroscopique satisfait alors la relation suivante:

$$F_p \propto \zeta \cdot N_p \cdot f_p$$

où ζ est une constante inférieure à 1 qui représente l'efficacité d'un centre.

A.I.5.3 Loi d'échelle

La force d'épinglage dépend également du champ magnétique, de la température et du matériau. Elle obéit à la relation suivante:

$$F_p \propto H_{C2}^m(T) f(b)$$

où H_{c2} est le champ critique du matériau qui dépend de la température et f est une fonction du champ réduit $b \left(b = \frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \right)$.

Dans la plupart des cas, cette fonction peut s'écrire sous la forme :

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

Les exposants m , p et q qualifient la nature du centre d'ancrage (tableau A-5).

tableau A-5: Valeurs des exposants m , p et q pour les différents centres d'épinglage.

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

Cette loi d'échelle est très utile lors de l'étude des mécanismes d'épinglage dans les matériaux supraconducteurs. La comparaison^[13,14,15] des résultats expérimentaux aux prévisions théoriques de cette loi d'échelle est l'une des méthodes de vérification des mécanismes élémentaires d'épinglage et de la théorie d'additivité.

Nous considérons à titre d'exemples, les cas des deux matériaux supraconducteurs les plus intéressants du point de vue industriel: les brins à base de Nb-Ti et de Nb₃Sn.

Dans le premier cas, F_p est proportionnelle à $H_{C2}(T)b(1-b)$, alors que F_p varie comme $H_{C2}^2(T)b^{1/2}(1-b)$ dans le second cas.

La différence entre les deux types d'épingle provient de la façon dont le vortex se dégage du site d'ancrage et se déplace (figure A-17).

La microstructure des alliages Nb-Ti est composée de grains allongés suivant l'axe des brins. Cette microstructure n'implique aucune facilité de glissement suivant les joints de grains perpendiculaires à l'axe. La seule possibilité de mouvement des zones normales est la traversée des joints de grains décorés de phase normale. Alors que le vortex peut toujours suivre le joint de grains dans la microstructure du composé de Nb₃Sn, sans devoir le franchir. Ainsi, la variation de F_p en fonction du champ magnétique décroît plus rapidement dans le cas de Nb₃Sn par rapport à Nb-Ti.

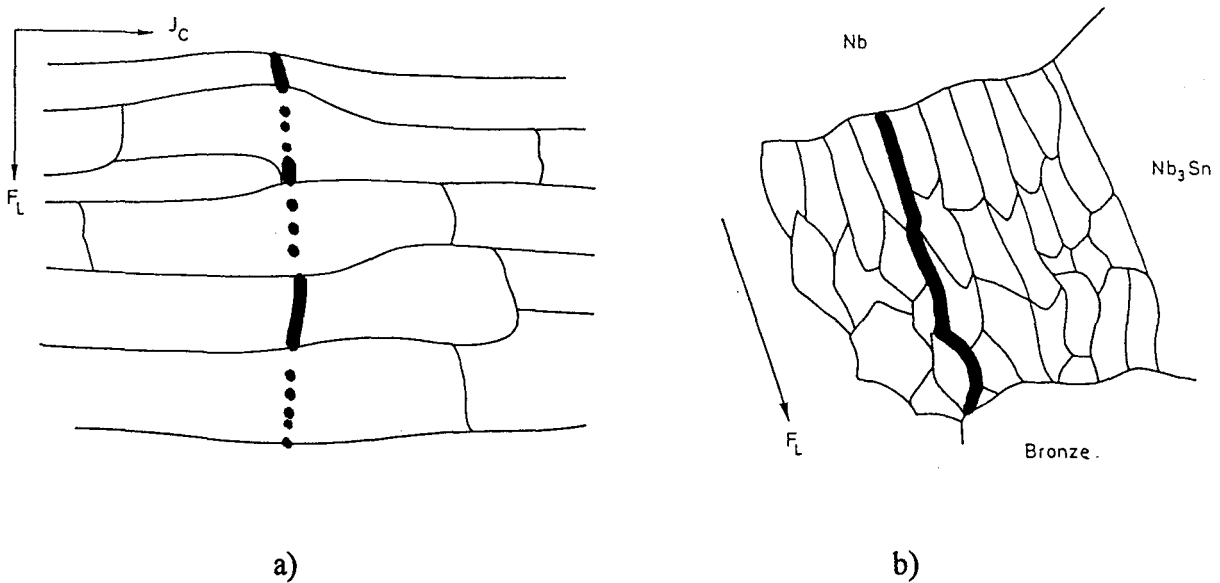


figure A-17: Influence de la microstructure du matériau sur le chemin possible de déplacement des vortex : a): Nb-Ti, b): Nb₃Sn {réf. 16}.

Malheureusement cette théorie qui prévoit le type d'ancrage dans le composé Nb₃Sn, ne permet pas de décrire la dépendance de la force d'ancrage avec la taille de grains (figure A-18).

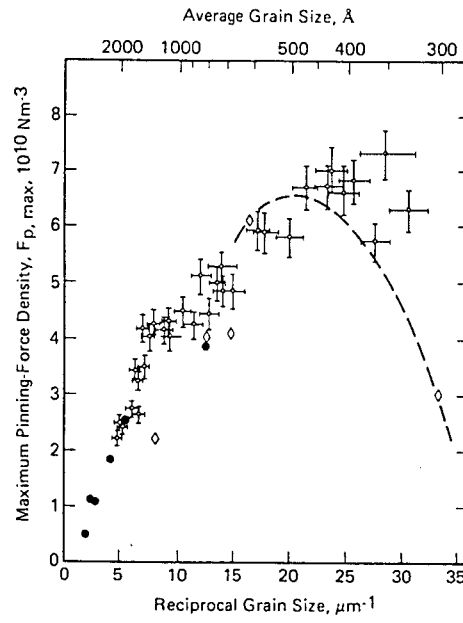


figure A-18: Variation de F_p en fonction de la taille de grains du composé Nb_3Sn {réf. 17}.

A.II Etude bibliographique du composé Nb_3Sn et des relations entre la microstructure et les propriétés supraconductrices

Dans le chapitre précédent, nous avons remarqué l'intérêt des matériaux supraconducteurs de type II. Parmi ceux-ci, le composé intermétallique Nb_3Sn nécessite une considération particulière, en raison de la combinaison d'une température critique T_c (18,1K) et d'un champ magnétique critique supérieur H_{c2} ($> 25\text{T}$) élevés. Tout au long de ce chapitre, nous récapitulerons les différentes connaissances détaillées dans la bibliographie, ainsi que les interrogations restées en suspend. Pour atteindre cet objectif, nous définirons en premier lieu les phases possibles dans les alliages Nb-Sn. Nous mettrons l'accent sur la structure cristallographique de Nb_3Sn et sur ses conséquences pour les propriétés supraconductrices du composé. En second lieu, les différents processus d'obtention de la phase supraconductrice seront développés. Par la suite, nous consacrerons un paragraphe à la cinétique des transformations de phases, en relation avec la géométrie de notre système. Et finalement, les effets de la microstructure, qui est conditionnée par l'interdiffusion des atomes de niobium et d'étain sur les propriétés supraconductrices seront abordés.

A.II.1 Diagramme d'équilibre

Les études de la formation des différents composés possibles dans le système étain-niobium ont engendré plusieurs diagrammes d'équilibre^[18]. Ces diagrammes sont plus ou moins controversés compte tenu de la grande différence de température de fusion des deux métaux purs. Entre tous, le diagramme d'équilibre présenté à la figure A-19 est le plus plausible^[19]. Il fait actuellement l'unanimité parmi les utilisateurs, malgré un nombre particulièrement élevé de zones indéterminées (figurées en pointillés).

Au chauffage, l'interdiffusion des deux espèces mises en contact conduit à la formation d'un composé NbSn_2 qui se dissout à la température de 832°C au profit de Nb_6Sn_5 , qui lui

même se décompose pour produire Nb_3Sn . Le composé Nb_3Sn peut également résulter d'une transformation péritectique à 2130°C entre le niobium en phase solide et l'étain en phase liquide. Sa teneur en étain est alors la plus faible possible (18 at%)^[2]. Lors du refroidissement, ce composé peut s'enrichir pour atteindre la composition stœchiométrique de 25 at% Sn.

Nb_3Sn devient supraconducteur aux températures inférieures à $18,1\text{ K}$ ^[5]. Lorsque la température atteint la valeur de 45 K ^[20,21,22], Nb_3Sn peut présenter une transition microstructurale martensitique. La phase cubique devient alors tétragonale à condition que la teneur en étain soit proche de la valeur stœchiométrique, c'est à dire lorsque la symétrie cubique est parfaite.

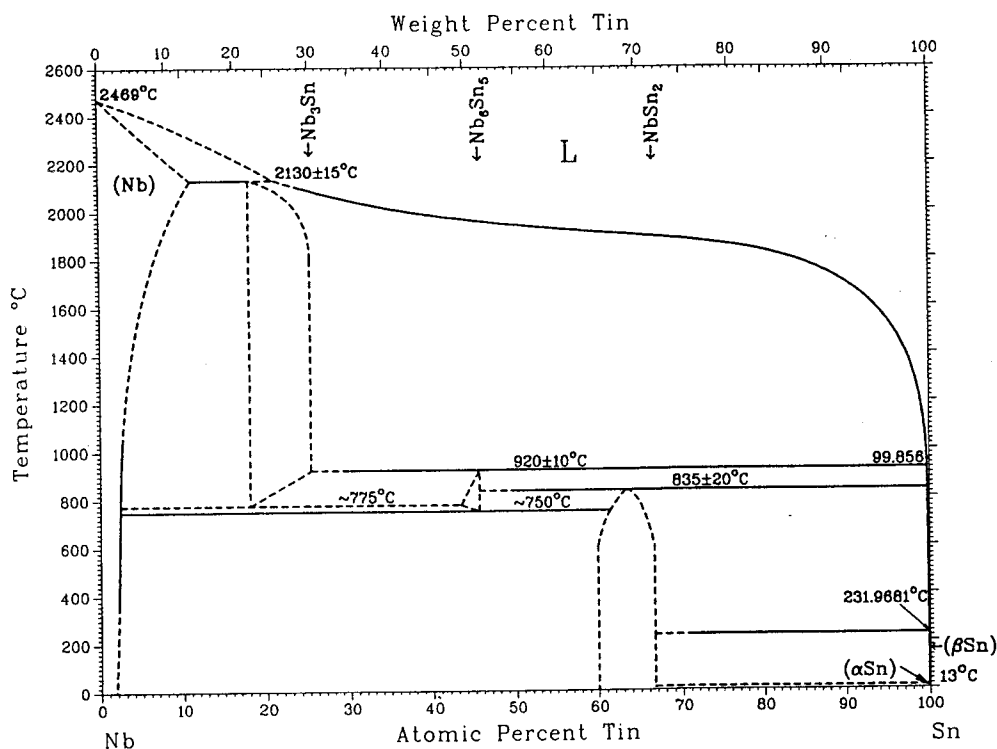


figure A-19: Diagramme d'équilibre du système niobium-étain {réf. 19}.

Trois facteurs peuvent inhiber la transformation martensitique^[4,5,6] :

1. une composition chimique plus faible que la valeur stœchiométrique et inférieure à 24 at% en étain,
2. l'addition d'un élément d'alliage au niobium, tel que le tantale, le titane ou le zirconium,
3. l'application de contraintes^[23] de compression.

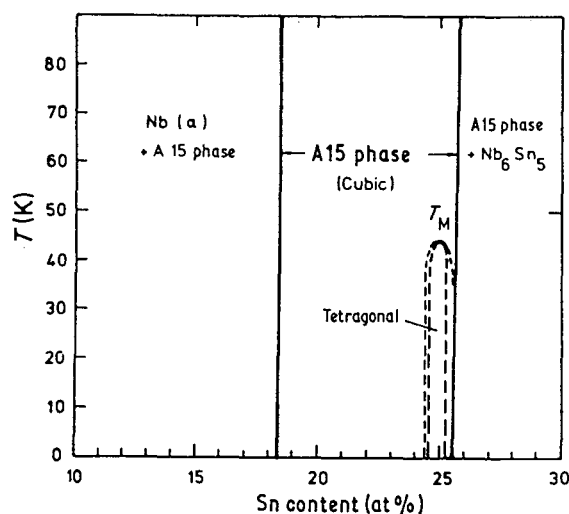


figure A-20: Diagramme de la transition de phase martensitique du composé Nb_3Sn {réf. 22}.

A.II.2 Le composé intermétallique Nb_3Sn

Le composé Nb_3Sn est intermétallique, c'est à dire qu'il précipite dans une structure cristallographique différente de celle des deux constituants de base (Nb (c.c.) et Sn (q.c.)). Nb_3Sn existe sur un domaine de composition chimique. Les électrons de valence ne sont pas délocalisés (comme dans le cas des métaux), mais sont partagés entre les atomes voisins. Ces liaisons entre atomes sont donc du type covalent, impliquant une dureté élevée, mais une fragilité très importante du matériau^[24].

Nb_3Sn de groupe spatial $Pm\bar{3}n$ est cubique avec un paramètre de maille de 5,2908 Å. Ce paramètre croît^[25] de façon linéaire de 5,281 Å avec 17,5 at% Sn à 5,2908 Å avec 25 at% Sn. Cette croissance est représentée sur la figure A-21.

Ce composé A_3B , a une structure cristallographique appelée A15 (référence allemande de la structure cristallographique ordonnée), les atomes B ont 12 voisins A situés au sommet d'un isocaèdre distordu, reproduit à la figure A-22. Les atomes d'étain n'ont donc aucun contact entre eux.

Par contre, l'environnement d'un atome de niobium est constitué de six premiers voisins (2 de Nb et 4 de Sn) et de huit seconds voisins de Nb.

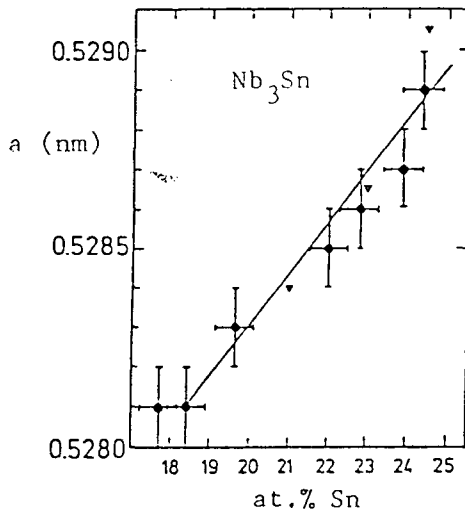


figure A-21: Variation du paramètre de maille de Nb_3Sn en fonction de la teneur en Sn {réf. 25}

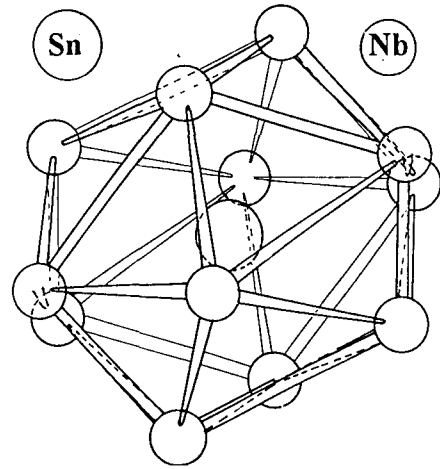


figure A-22: Représentation du voisinage des atomes d'étain {réf. 24}.

En définitive (figure A-23), les atomes d'étain forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de niobium se répartissent sur les faces du cube en formant trois familles de chaînes orthogonales non sécantes^[5]. Cette disposition particulière des atomes de Nb est la caractéristique principale de la structure A15. Elle a inspiré de nombreuses recherches sur l'origine de la température critique élevée du composé. En 1964, Wegger a remarqué que le réseau que forment les atomes de niobium est plus compact que celui du Nb pur. Cette diminution de la distance entre atomes serait la raison de cette température critique élevée.

Puis en 1966, Friedel^[21] a tenu compte de la symétrie des chaînes de Nb pour traiter le problème de la structure des bandes électroniques. Il a montré qu'il existe une dégénérescence de la structure en bandes due à l'équivalence des trois familles de chaînes. Ainsi, il a expliqué la transformation martensitique de Nb_3Sn par la levée de cette dégénérescence au prix d'une augmentation de l'énergie de déformation élastique.

Toutefois, cette transition martensitique entraîne une diminution du champ critique B_{c2} ^[20,26], malgré une température critique constante (figure A-24); puisque le changement de structure cristalline modifie le libre parcours moyen des paires de Cooper^[20]. Or, une variation de la teneur en étain au sein du composé intermétallique modifie le paramètre de maille du réseau cristallin ce qui empêche la transformation martensitique. Ainsi, l'absence de la transformation martensitique du composé Nb_3Sn pour des teneurs en étain inférieures à 24 at%

Sn , correspond t elle à la diminution du paramètre de maille du réseau cristallin avec la teneur en étain (figure A-21).

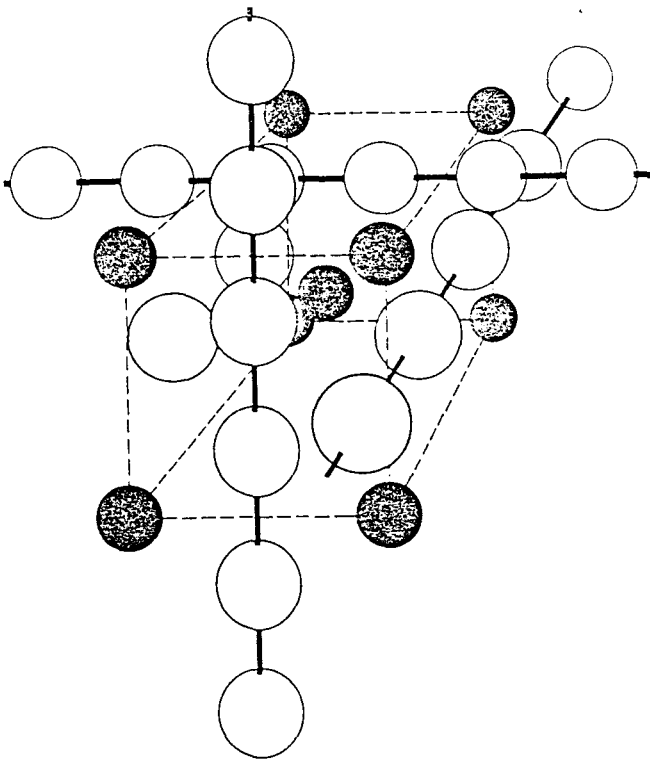


figure A-23: Structure cristallographique de Nb₃Sn {réf. 24}.

King a montré que la détermination du paramètre de maille a_{Nb_3Sn} à la température ambiante est un bon moyen de prévoir la possibilité d'une transition martensitique à basses températures.

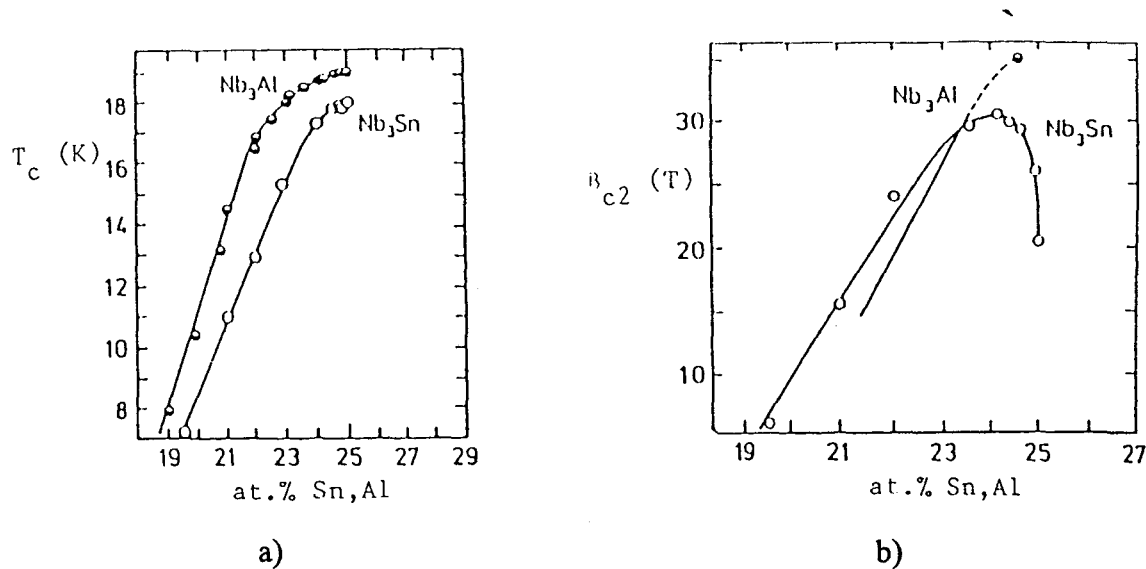


figure A-24: Variation des valeurs critiques de la température (a) et du champ magnétique (b) en fonction de la teneur en étain de Nb₃Sn {réf. 25}.

Il est aussi intéressant de noter que l'augmentation de la teneur en étain permet d'améliorer de façon notable les propriétés intrinsèques^[25,26,27] du supraconducteur tant que la composition chimique n'excède pas 24 at% en étain.

Toutefois, outre le désordre dû à un manque d'étain, le désordre provenant d'un échange de site entre les deux éléments implique une baisse importante des propriétés supraconductrices^[28,29]. La figure A-25 représente la diminution de la température de transition de l'état normal à l'état supraconducteur en fonction d'un désordre induit mécaniquement. Ce désordre peut être quantifié à l'aide de la spectrométrie Mössbauer^[30,31,32].

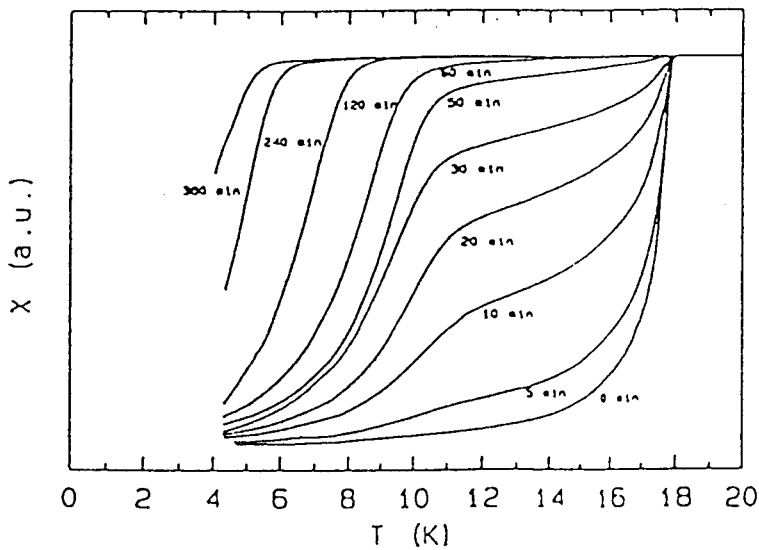


figure A-25: Dégradation de la température de transition supraconductrice en fonction du désordre, représentée par la dépendance de la susceptibilité magnétique en fonction de la température {réf. 28}.

A.II.3 Les différents procédés de fabrication de Nb₃Sn

Dans le chapitre I, l'intérêt des supraconducteurs de type II a été démontré. La mise en oeuvre du composé Nb₃Sn nécessite de satisfaire à certaines exigences. Ainsi, avant de commencer la description des différentes méthodes d'obtention du matériau, il est essentiel de

définir la conception d'un composite supraconducteur, puisque hormis le choix du matériau, les caractéristiques du design du composite déterminent le comportement supraconducteur^[2].

A.II.3.1 Conception d'un composite supraconducteur

Pour que la densité de courant qui traverse un brin supraconducteur de type II soit la plus élevée possible, il est indispensable que l'ancrage des vortex soit le plus efficace. Néanmoins, cette condition est nécessaire, mais non suffisante. Par ailleurs, il est impératif que le composite soit stable lors de l'utilisation^[2].

Pour satisfaire à la première condition, il faut que le nombre de défauts cristallins soit élevé. Dans le cas du composé intermétallique Nb_3Sn , les seuls défauts permettant l'ancrage des vortex sont les joints de grains. Il suffit donc de déterminer les conditions de formation de la phase supraconductrice afin d'obtenir la taille de grains la plus faible possible. Ce problème sera discuté ultérieurement dans ce chapitre.

La deuxième exigence de stabilité en cours d'utilisation est satisfaite par:

- l'utilisation d'alliages de Cu pour assurer une bonne stabilité thermique^[33]. La matrice enrobant la phase supraconductrice permet d'absorber un échauffement local et d'éviter une transition à l'état normal. Le choix du cuivre est également dictée pour sa bonne compatibilité de déformation avec le niobium.
- l'emploi de filaments supraconducteurs de faibles diamètres^[2,34]. Cette exigence dimensionnelle permet lors de apparition d'une perturbation de stopper la pénétration du champ magnétique avant qu'elle ne devienne catastrophique. La cause de cette transition possible de l'état supraconducteur à l'état normal est la suivante: une perturbation extérieure cause un échauffement local dû par exemple au frottement du matériau supraconducteur sur une pièce quelconque, entraînant l'augmentation de la longueur de pénétration (relation 6) et ainsi une perte supplémentaire d'énergie du système. La conséquence de cette perte est une seconde augmentation de température qui conduit à une nouvelle croissance de la longueur de pénétration et ainsi de suite. Le matériau supraconducteur transite alors à l'état normal. Cette instabilité est nommée saut de flux.

Pour que le filament reste stable il faut que le champ magnétique résultant de l'augmentation de température ne dépasse pas le champ critique. Or, le champ magnétique est relié à la densité de courant (J_c) et au diamètre du filament (d) par

$$H_c = \frac{J_c d}{2}$$

Ainsi, la condition de stabilité des filaments se résume à la relation suivante^[34]

$$d < d_{\max} = \sqrt{\frac{3C}{\mu_0 J_c |\partial J_c / \partial T|}}$$

avec $d_{\max}$ le diamètre maximal du filament et C la chaleur spécifique de la phase supraconductrice.

Pour le composé Nb_3Sn , $d_{\max}$ est de l'ordre de 100 μm , alors qu'il est égal à 70 μm pour les alliages $Nb-Ti$ ^[2].

Ces différentes considérations conduisent à fabriquer un brin supraconducteur sous forme d'un composite multifilamentaire. Un autre facteur inhérent à la formation du composé Nb_3Sn impose une petite taille de filaments (cf. paragraphe suivant). La formation du composé provient de l'interdiffusion du niobium et de l'étain à haute température. La réduction du temps de maintien lors du cycle thermique passe par la réduction de la dimension des filaments noyés dans la matrice base cuivre.

Par ailleurs, le design du composite multifilamentaire est gouverné par une exigence de déformations homogènes et par des besoins de pertes faibles lors de l'utilisation du brin supraconducteur en courant alternatif. La perte totale (P) est la somme de trois contributions:

$$P = P_i + P_h + P_c$$

où P_h est la perte par hystérésis, P_i celle due à des courants induits et P_c la perte par couplage des filaments.

A.II.3.1.1 Pertes par hystérésis

Lors de l'utilisation du brin supraconducteur en courant alternatif, les lignes de flux subissent des forces de Lorentz qui varient en fonction du temps. Les vortex qui se sont pas ancrés physiquement mais qui sont dans une position d'équilibre due à leur interaction mutuelle peuvent se mouvoir. Ce déplacement conduit à l'apparition d'une différence de potentiel et donc à des pertes. Elles sont dictées par la relation suivante^[2]:

$$P_h = \frac{8}{2\pi} \cdot d \cdot J_c \cdot H_m$$

où d est le diamètre des filaments et H_m valeur maximale du champ magnétique appliquée.

A.II.3.1.2 Pertes par courants de couplage

La variation du champ magnétique engendre des courants de Foucault. Ces courants induits entraînent des pertes qui dépendent de la valeur maximale du champ magnétique appliqué H_m et de sa durée de variation τ , de la résistivité de la matrice (ρ_m) et également du pas de torsad (p_t)e du brin. La valeur de ces pertes est dictée par la relation suivante^[2]

$$P_c = \frac{p_t}{2\pi\rho_m} \frac{H_m^2}{\tau}$$

Pour diminuer ces pertes, il faut découpler les filaments en les noyant dans une matrice plus résistive et en torsadant le brin.

A.II.3.1.3 Pertes par courants induits

Les conditions de continuité aux interfaces filaments supraconducteurs - matrice normale conduisent à la création d'un champ électrique perpendiculaire à cette surface. Ce champ occasionne le passage d'un courant induit entre les filaments supraconducteurs. La mesure des pertes (P_i) dues aux courant induits :

$$P_i \propto H_m \cdot d_{\text{eff}} \cdot q_s \cdot J_c$$

permet de définir une dimension nouvelle d_{eff} . Ce diamètre appelé diamètre effectif est utile pour déterminer la quantité de filaments couplés. Si ce diamètre est égal à celui des filaments, alors, aucun courant ne circule entre eux, soit parce que la résistivité de la matrice est très élevée, soit parce que les filaments sont suffisamment éloignés les uns des autres.

A.II.3.2 Les principales méthodes

Ce paragraphe répertorie les procédés de fabrication les plus fréquents qui satisfont aux principales exigences.

A.II.3.2.1 La méthode de préparation par infiltration

L'interdiffusion de l'étain à l'état liquide et du niobium en phase solide conduit à la formation du composé Nb_3Sn . Cette méthode "directe" a été la première mise en oeuvre, sous atmosphère d'hydrogène. Pour produire de grandes quantités de matériau devant par exemple servir à la fabrication de bobines électromagnétiques un procédé par infiltration a été développé^[35,36]. De la poudre de niobium est initialement compactée sous forme de fil, puis immergée dans de l'étain liquide. Ce composite est ensuite étiré, puis introduit dans un tube de cuivre dont la paroi interne est composée d'une feuille de tantale. L'ensemble est traité thermiquement pour précipiter la phase supraconductrice.

Pour remédier aux problèmes de teneur trop élevée en hydrogène et d'homogénéité des filaments, différentes solutions ont été proposées. Ces nouveaux procédés sont présentés par ordre de facilité croissante afin de former des grandes longueurs.

A.II.3.2.2 Le dépôt en phase vapeur

L'avantage^[33] du dépôt en phase vapeur consiste en l'obtention de rubans de Nb_3Sn qui contiennent des taux d'hydrogène et d'oxygène très faibles. Ce procédé permet également de préparer des composés à teneur en étain contrôlée variant de 18 à 25 at% Sn. Par contre, les pièces confectionnées sont de faibles dimensions et instables du point de vue cryogénique.

A.II.3.2.3 La métallurgie des poudres

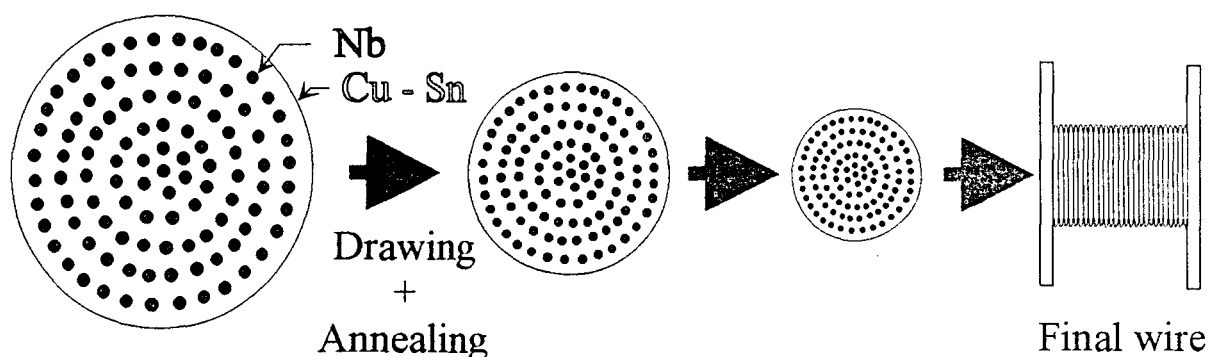
Le supraconducteur est préparé à partir d'une poudre de Nb_6Sn_5 synthétisée par interdiffusion de poudres de niobium et d'étain. Nb_6Sn_5 est ensuite allié par mécanosynthèse^[35] à une poudre de niobium. Le produit obtenu est inséré dans un tube de niobium. Le composite est filé puis tréfilé sans aucun recuit intermédiaire. La phase supraconductrice est finalement formée lors du traitement thermique entre 800°C et 1000°C. Cette température peut être abaissée en introduisant une faible quantité de cuivre lors de la mécanosynthèse.

A.II.3.2.4 Méthode du "bronze" (bronze process)

La grande différence de température de fusion entre l'étain et le niobium, et la fragilité intrinsèque du supraconducteur Nb_3Sn ont longtemps été les deux obstacles à la production industrielle du composé (malgré la combinaison de valeurs élevées de champ magnétique et de température critique). La méthode du "bronze" qui permet de s'affranchir de la fragilité du composé a été développée à partir de 1971 par Tachikawa. Elle consiste à insérer des filaments de niobium à l'intérieur d'une matrice de bronze qui peut subir des traitements thermiques sans passer par l'état liquide. Le composite ainsi formé, est filé et tréfilé jusqu'à la taille finale dictée par la dimension souhaitée des filaments de niobium. Ensuite, le brin est mis en forme pour constituer la pièce désirée (par exemple une bobine électromagnétique).

Le traitement thermique qui a pour but de former le composé supraconducteur Nb_3Sn par diffusion de l'étain de la matrice de bronze vers les filaments de niobium est finalement effectué aux alentours de 650°C - 700°C . La figure A-26 illustre cette méthode qui présente deux désavantages majeurs.

1. Le bronze de la matrice doit être monophasé et ductile. Seule, la phase α qui est une solution solide d'étain dans le cuivre correspond à ces critères. Or, la limite de solubilité est de 9,1 at% Sn, limitant par conséquent la quantité d'étain disponible pour précipiter Nb_3Sn .
2. La phase α durcit lors du tréfilage et doit subir plusieurs recuits d'adoucissement prolongés (48 heures) à des températures proches de 500°C .



Fabrication de l'aimant + Traitement thermique

figure A-26: Schéma de fabrication de composites multifilamentaires en Nb_3Sn par la méthode du bronze.

A.II.3.2.5 Méthode de l'étain interne (Internal tin process)

Pour remédier aux problèmes de teneur en étain limitée du bronze et des traitements thermiques intermédiaires, un autre procédé de fabrication a été conçu. Les filaments de niobium ne sont plus noyés dans une matrice de bronze, mais dans du cuivre. Un noyau d'étain est enchâssé au centre de ce composite. Cette fois, toutes les étapes d'étirage et de tréfilage sont dépourvues de recuits d'adoucissement, puisque aucun composant n'est sujet à une consolidation marquée. Les étapes de ce procédé utilisé dans le présent travail sont plus largement développées dans le chapitre matériaux (B.I). Le traitement thermique final est plus complexe du fait de la fusibilité du noyau d'étain.

Des variantes à ce procédé existent. On peut en citer les deux principales, qui sont:

1. le procédé de l'étain externe^[33] (external tin). Ce procédé se différencie par l'emplacement de la source d'étain, qui est déposée à la périphérie du brin au lieu d'être introduite au centre.
2. le procédé MJR^[37] ("modified jelly roll"). Cette méthode consiste à enrouler sur une barre d'étain, un grillage de niobium accolé à une feuille de cuivre.

Ces différents procédés de fabrication sont illustrés à la figure A-27.

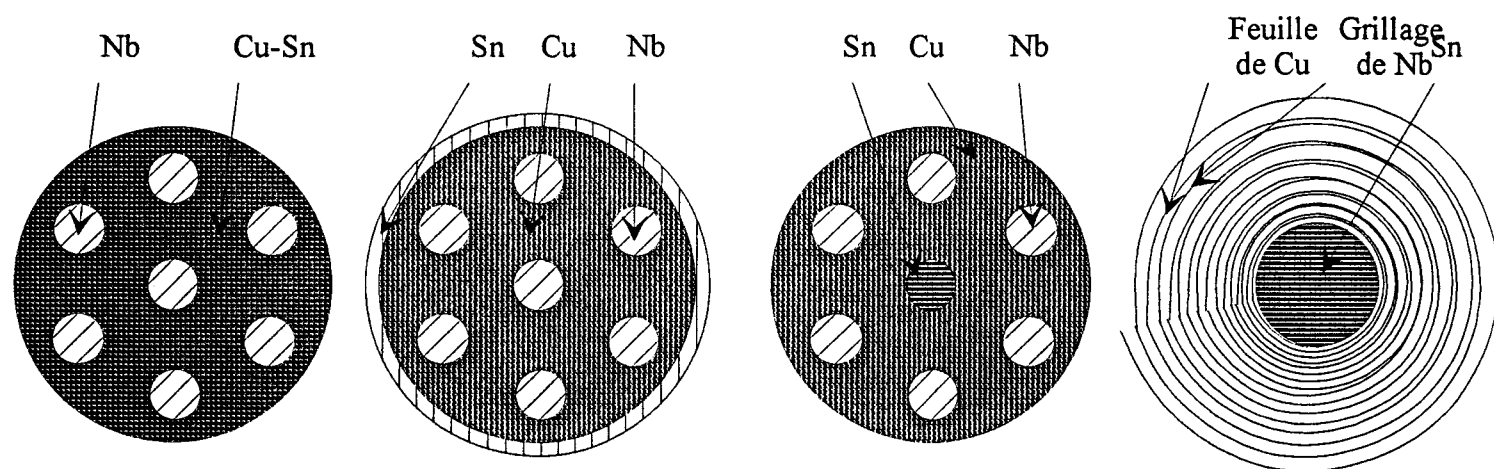


figure A-27: Différentes méthodes de fabrication, bronze (a), source d'étain externe (b), source d'étain interne (c) et modified jelly roll (d).

A.II.4 Cinétique de formation d'un composé intermétallique

L'obtention du composé Nb_3Sn à partir du composite Nb-Cu-Sn nécessite d'effectuer un cycle thermique ayant pour but de faire diffuser l'étain dans le cuivre afin de former un bronze, puis de faire diffuser l'étain du bronze vers les filaments de niobium pour former le composé intermétallique supraconducteur.

En condition isotherme, l'épaisseur de la couche de Nb_3Sn (E_p) est reliée à la durée de vieillissement t par une loi du type

$$E_p = kt^n$$

où k est la constante de formation et n l'exposant de cinétique.

Les résultats bibliographiques relatifs à la formation de Nb_3Sn nécessitent d'en développer les aspects cinétiques. Ce travail fait l'objet du présent paragraphe.

Comme nous allons le démontrer, la valeur de la constante " n " peut permettre d'identifier le processus^[38,39,40,41,42,43] contrôlant la vitesse de formation. Tandis que la variation de " k " en fonction de la température est utile à la détermination de l'énergie de formation du composé.

A.II.4.1 Significations des différentes valeurs de n

Les calculs suivants sont consacrés à la formation du composé Nb_3Sn à l'interface d'un filament cylindrique de niobium, noyé à l'intérieur d'une matrice de bronze (Cu-Sn).

Les différents profils de concentration sont représentés sur la figure A-28. La distance r est mesurée par rapport au centre du filament. A un instant donné, r' est le rayon du filament de niobium non-réagi, r_f est la dimension du filament ($\text{Nb} + \text{Nb}_3\text{Sn}$) et r_c désigne la taille du composite.

La concentration en étain du bronze dépend de la distance à la couche intermétallique β . Elle reste égale à la valeur initiale C_i à grande distance de la surface supposée fixe d'un filament, mais décroît à $C_{\alpha\beta}$ au contact de la couche de Nb_3Sn . De la même manière, la teneur

en étain au sein du composé n'est pas constante, elle diminue de $C_{\beta\alpha}$ au contact de la matrice à $C_{\beta F}$ au contact du filament de niobium.

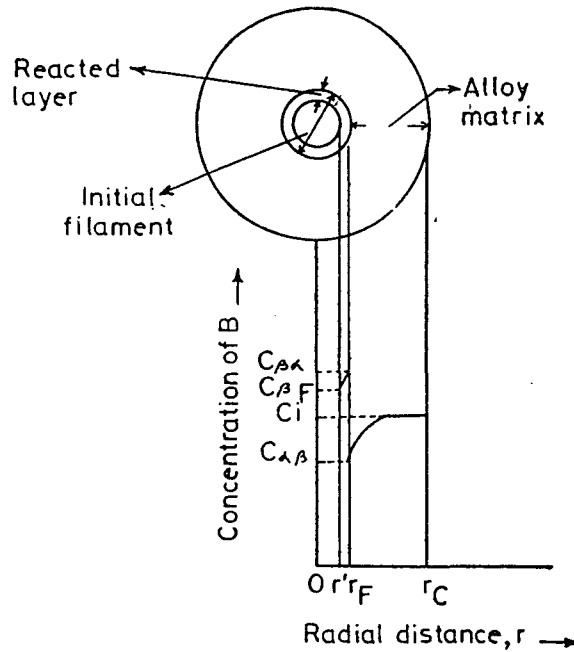


figure A-28: Représentation des profils de concentration en étain {réf. 40}.

Pour expliciter la cinétique de formation de Nb_3Sn à l'aide d'une loi, il faut déterminer le processus le plus lent. Deux hypothèses ont été développées:

1. La cinétique de formation est contrôlée par la vitesse d'arrivée de l'étain au niveau de l'interface du filament à cause d'une diffusion lente à l'intérieur du bronze, ou:
2. La cinétique de formation est régie par la diffusion de l'étain à travers la couche de Nb_3Sn nouvellement formée.

A.II.4.1.1 Cinétique contrôlée par la diffusion de l'étain dans le bronze

Les auteurs supposent que la cinétique est contrôlée par la diffusion de l'étain dans le bronze. Ils raisonnent dans les conditions stationnaires et supposent que le flux traversant l'interface filament - matrice est égal à celui arrivant à l'interface Nb_3Sn - niobium (aucun enrichissement du composé déjà formé).

La quantité de soluté (Sn) "dQ" requise pour faire croître la couche de la dimension E_p à la valeur $E_p + dE_p$ est égale à

$$dQ = \bar{C}_\beta 2\pi(r_f - E_p)l dE_p$$

relation 7

où $\bar{C}_\beta$ est la composition moyenne du composé et est égale à $\frac{C_{\beta F} + C_{\beta \alpha}}{2}$ et l la longueur du filament.

Cette croissance s'effectue en un temps dt et la vitesse d'arrivée de soluté s'écrit:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 2\pi \cdot r_f \cdot l \cdot J = 2\pi r_f l D_\alpha \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_f}$$

où D_α est le coefficient de diffusion de l'étain dans le bronze, supposé indépendant de la concentration.

On aboutit alors à la relation suivante

$$2\pi r_f l D_\alpha \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_f} = 2\pi(r_f - E_p) \bar{C}_\beta l \frac{\partial E_p}{\partial t}$$

Soit à,

$$\frac{D_\alpha}{\bar{C}_\beta} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_f} = \left(1 - \frac{E_p}{r_f} \right) \frac{\partial E_p}{\partial t}$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{D_\alpha}{\bar{C}_\beta} \frac{r_f}{r_f - E_p} l \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_f}$$

On réinjecte cette équation dans la relation 7, permettant ainsi d'exprimer la vitesse d'arrivée du soluté en fonction du coefficient de diffusion de l'étain dans le bronze et du gradient de concentration par unité de longueur:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 2\pi(r_f - E_p) \bar{C}_\beta \left(\frac{r_f}{r_f - E_p} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) = 2\pi r_f D_\alpha \frac{\partial C}{\partial r} \quad \text{relation 8}$$

Pour résoudre cette équation, il faut expliciter le gradient de concentration. Le problème se simplifie en assimilant le gradient de concentration réel (courbe en pointillés sur la figure A-29) à une constante sur la profondeur $r'' - r_f$ et en posant $C = C_i$ aux valeurs de $r > r''$.

On définit alors la distance effective de diffusion: $y = r'' - r_f$.

La teneur en étain dans la matrice quand r est compris entre r_f et r'' suit la relation suivante:

$$C_\alpha = C_{\alpha\beta} + \left(\frac{r - r_f}{r'' - r_f} \right) (C_i - C_{\alpha\beta}) = C_{\alpha\beta} + \left(\frac{r - r_f}{r'' - r_f} \right) \Delta C$$

La quantité d'étain par unité de longueur de composite quittant la matrice est égale à

$$Q = \Delta C \int_0^{2\pi} \int_{r_f}^{r''} r \partial r = 2\pi \Delta C \left(\frac{r''^2}{2} - \frac{r_f^2}{2} \right) = \Delta C \pi (r''^2 - r_f^2)$$

or $y = r'' - r_f$, et par conséquent $r'' = y + r_f$

On aboutit donc à $Q = \pi \Delta C (y^2 + 2r_f y)$

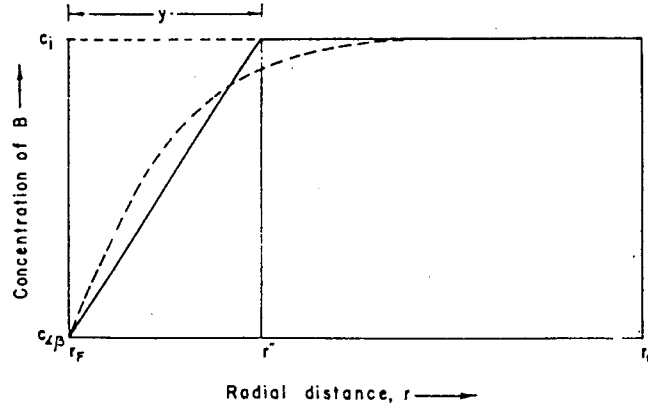


figure A-29: Gradient de concentration de l'étain au sein du bronze.

La quantité de soluté quittant la matrice pendant dt augmente la longueur appauvrie en soluté de y à $y+dy$. La quantité dQ vaut alors

$$dQ = \pi \Delta C (2y + 2r_f) dy$$

La vitesse d'appauvrissement de la matrice en étain par unité de longueur du composé égale à

$\frac{dQ}{dt}$ peut s'exprimer soit en fonction de la distance effective de diffusion, soit à l'aide de la

relation 8:

conduisant ainsi à $\frac{dQ}{dt} = \pi \Delta C (2y + 2r_f) \frac{dy}{dt}$

ou à

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 2\pi r_f D_\alpha \frac{\partial C}{\partial r}$$

Comme le profil de concentration est linéaire : $\frac{dC}{dr} = \frac{C_i - C_{\alpha\beta}}{y} = \frac{\Delta C}{y}$

$$2\pi \Delta C (y + r_f) \frac{\partial y}{\partial t} = 2\pi D_\alpha r_f \frac{\Delta C}{y}$$

$$(y^2 + r_f y) \partial y = r_f D_\alpha \partial t$$

Cette relation conduit par intégration avec les conditions aux limites $y=0$ à $t=0$ à :

$$\frac{y^3}{3} + \frac{r_f}{2} y^2 = r_f D_\alpha t$$

Deux solutions sont possibles, une lorsque y est grand, et l'autre quand y est petit.

$$1. \ y \text{ est petit} \Rightarrow y^2 > y^3 \Rightarrow y = \sqrt{(4D_\alpha)} \cdot t^{1/2}$$

$$2. \ y \text{ est grand} \Rightarrow y^3 > y^2 \Rightarrow y = \sqrt[3]{9r_f D_\alpha} \cdot t^{1/3}$$

On peut désormais exprimer la loi de croissance du composé Nb_3Sn (relation 8)

$$1. \ y \text{ est petit} \Rightarrow \left(1 - \frac{E_p}{r_f}\right) dE_p = \frac{D_\alpha}{C_\beta} \frac{\Delta C}{2D_\alpha^{1/2}} t^{-1/2} dt$$

$$E_p - \frac{E_p^2}{2r_f} = \frac{\sqrt{D_\alpha}}{C_\beta} (C_i - C_{\alpha\beta}) t^{1/2}$$

On émet comme hypothèse que la couche de Nb_3Sn est fine (épaisseur de la couche (E_p) $\ll$ rayon du filament (r_f))

$$\Rightarrow \boxed{E_p = \frac{\sqrt{D_\alpha}}{C_\beta} (C_i - C_{\alpha\beta}) t^{1/2}}$$

$$2. \ y \text{ est grand} \Rightarrow \left(1 - \frac{E_p}{r_f}\right) dE_p = \frac{D_\alpha}{C_\beta} \frac{\Delta C}{(9r_f D_\alpha)^{1/3}} t^{-1/3} dt$$

$$E_p - \frac{E_p^2}{2r_f} = \frac{3(D_\alpha)^{2/3}}{2C_\beta (9r_f)^{1/3}} (C_i - C_{\alpha\beta}) t^{2/3}$$

On émet la même hypothèse que précédemment (épaisseur de la couche (E_p) $\ll$ rayon du filament (r_f))

$$\Rightarrow \boxed{E_p = \frac{3^{1/3} (D_\alpha)^{2/3}}{2 \bar{C}_\beta (r_f)^{1/3}} (C_i - C_{\alpha\beta}) t^{2/3}}$$

Donc dans le cas d'une cinétique contrôlée par la diffusion en volume de l'étain dans la matrice de bronze, on peut obtenir deux dépendances de l'épaisseur de la couche de Nb₃Sn en fonction du temps, soit à la puissance 1/2, soit à la puissance 2/3.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que cette théorie prévoit un exposant de vitesse $n = 0,5$ quand la concentration initiale de l'étain dans le bronze est élevée. En effet, une concentration initiale élevée se traduit par une valeur de y petite.

A.II.4.1.2 Cinétique contrôlée par la diffusion à travers la couche du nouveau composé

Dans le cas où la cinétique est limitée par la diffusion à travers la couche intermétallique, deux possibilités doivent être prises en compte. Elles dépendent de la température à laquelle s'effectue la croissance de la couche et de la température de dissolution ou de fusion du composé formé. Pour connaître la situation dans laquelle s'effectue la formation de la couche, on doit raisonner à partir de la température homologue T_h (K) qui représente le rapport de la température de l'essai T (K) à celle de fusion T_f (K) : $T_h = \frac{T}{T_f}$.

Si $T_h > 0,75$, la formation est contrôlée principalement par la diffusion en volume alors qu'elle est régie de la diffusion intergranulaire aux températures inférieures à $0,75^{[44]}$.

A.II.4.1.2.a Formation contrôlée par la diffusion en volume

La quantité de soluté nécessaire à la croissance de la couche de E_p à $E_p + dE_p$ est égale à

$$dQ = \bar{C}_\beta 2\pi(r_f - E_p) l dE_p$$

Donc, la vitesse d'arrivée du soluté $\frac{dQ}{dt}$ est dictée par les relations suivantes:

$$\frac{dQ}{dt} = \bar{C}_\beta 2\pi(r_f - E_p) l \frac{dE_p}{dt} = 2\pi(r_f - E_p) l D_\beta \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r'} \quad \text{relation 9}$$

où D_β est le coefficient de diffusion de Sn dans Nb_3Sn , supposé constant en fonction du temps.

On peut supposer que le profil de concentration en étain à travers la couche est linéaire et est défini par la relation suivante

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_{\beta\alpha} - C_{\beta f}}{E_p} = \frac{\Delta C'}{E_p}$$

A partir de la relation 9 et de cette expression du profil de concentration, et tout en supposant $E_p \ll r_f$, on aboutit à

$$\frac{dE_p}{dt} = \frac{D_\beta}{C_\beta} \frac{\Delta C'}{E_p}$$

Soit en tenant compte des conditions aux limites: $E_p=0$ quand $t=0$

$$E_p = \sqrt{\frac{2D_\beta}{C_\beta} (C_{\beta\alpha} - C_{\beta f}) \cdot t^{1/2}}$$

A.II.4.1.2.b Formation contrôlée par la diffusion intergranulaire

Lorsque le maintien isotherme est effectué à une température peu élevée ($T_h (K) \ll 0,75$), le soluté emprunte des chemins de diffusion "facile" pour atteindre l'interface Nb/ Nb_3Sn . La diffusion à travers la couche intermétallique s'effectue le long des joints de grains.

Tout au long des calculs, nous utiliserons les symboles suivants:

- L_{gb} : longueur totale du réseau de joints de grains,
- a : largeur des joints de grains dans la direction perpendiculaire au flux,
- d_g : taille de grains,
- l : longueur du filament,
- N : nombre de grains à l'interface,
- D_{gb} : coefficient de diffusion intergranulaire,
- C_β : concentration moyenne du composé Nb_3Sn à travers la couche formée.

Dans ces conditions, la cinétique de croissance de la couche s'écrit:

$$D_{gb} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) aL_{gb} = 2\pi(r_f - E_p) l \bar{C}_\beta \frac{\partial E_p}{\partial t}$$

Les auteurs modélisent une nouvelle fois le gradient de concentration à travers la couche du composé intermétallique à l'aide de la loi linéaire:

$$\frac{\partial C}{\partial R} = \frac{\Delta C'}{E_p} \text{ avec } \Delta C' = C_{\beta\alpha} - C_{\beta F}$$

Ils obtiennent ainsi

$$D_{gb} \frac{\Delta C'}{E_p} aL_{gb} = 2\pi(r_f - E_p) l \bar{C}_\beta \frac{\partial E_p}{\partial t}$$

soit:
$$(E_p r_f - E_p^2) dE_p = \frac{D_{gb} \Delta C'}{2\pi l \bar{C}_\beta} aL_{gb} dt \quad \text{relation 10}$$

Dans la relation 10, la longueur du réseau des joints de grains (L_{gb}) est une inconnue. Elle diminue lorsque la taille de grains augmente, soit lorsque la température de maintien isotherme augmente. Pour expliciter ce terme L_{gb} , il faut premièrement déterminer la loi de grossissement des grains lors d'un maintien isotherme, puis formuler L_{gb} .

Lors d'un maintien en température, la structure évolue et tend vers le système de plus basse énergie. Pour ce faire, l'énergie stockée sous forme de joints de grains (proportionnelle à la surface de joint/unité de volume) constitue la force motrice de la croissance des grains.

Or la cinétique de croissance des grains est régie par^[45]

$$\frac{\partial d_g}{\partial t} = M \cdot p$$

où M est la mobilité du joint de grains et p la force motrice.

La force motrice peut s'exprimer de la manière suivante:

$$\text{force motrice} \propto \frac{\text{Energie surfacique de joints}}{\text{unité de volume}} = \frac{\gamma d_g^2}{d_g^3} = \frac{\gamma}{d_g}$$

où γ est l'énergie du joint de grains.

On aboutit alors à l'expression suivante de la cinétique de croissance:

$$\frac{\partial d_g}{\partial t} = \frac{B}{d_g} \quad \text{avec } B \text{ qui est une constante}$$

soit en intégrant,

$$d_g^2 - d_{gi}^2 = 2Bt \Rightarrow d_g^2 = 2Bt + d_{gi}^2 = k_4 t + d_{gi}^2, \quad \text{avec } d_{gi} \text{ taille initiale de grains.}$$

Le nombre de grains à l'interface est égal à $\frac{\text{surface de l'interface}}{\text{surface d'un grain}}$ soit $\frac{2\pi(r_f - E_p)l}{\frac{\pi}{4}d_g^2}$

d'où :
$$N = \frac{8\pi(r_f - E_p)l}{\pi d_g^2} = \frac{8(r_f - E_p)l}{k_4 t + d_{gi}^2}$$

et :
$$L_{gb} = \frac{\pi}{2} d_g N = \frac{4(r_f - E_p)l}{\pi \sqrt{k_4 t + d_{gi}^2}}$$

En substituant cette expression dans la relation 10, on obtient:

$$E_p dE_p = \frac{2D_{gb} \Delta C' a}{C_\beta} \frac{dt}{\sqrt{k_4 t + d_{gi}^2}} \quad \text{relation 11}$$

Les auteurs ont émis deux hypothèses afin de simplifier l'équation ci-dessus avant l'intégration:

1) La taille de grains initiale d_{gi} est importante et largement supérieure au terme $k_4 t$.

$$E_p dE_p = \frac{2D_{gb} \Delta C' a}{C_\beta} \frac{dt}{\sqrt{d_{gi}^2}}$$

La solution de cette équation après simplifications et intégration avec les conditions aux limites $E_p=0$ à $t=0$ s'écrit:

$$E_p = \sqrt{\frac{4D_{gb} \Delta C' a k_4}{C_\beta d_{gi}}} \cdot t^{1/2}$$

2) La taille de grain initiale d_{gi} est petite et négligeable devient le terme $k_4 t$. La relation 11 devient

$$E_p = \sqrt{\frac{8D_{gb} \Delta C' a}{C_\beta \sqrt{k_4}}} \cdot t^{1/4}$$

Donc dans le cas d'une cinétique contrôlée par la diffusion de l'étain au niveau des joints de grains, on peut obtenir deux dépendances de l'épaisseur de la couche de Nb₃Sn en fonction du temps, soit à la puissance ½, soit à la puissance ¼. Toutefois, ces deux résultats ne sont pas exacts, à cause de la simplification abusive faite avant l'intégration. Le calcul exact de la cinétique est reporté à l'annexe I. Cependant les résultats obtenus sont les suivants:

L'exposant de vitesse est égal à ¼ lorsque les grains de Nb₃Sn subissent une croissance lors du maintien isotherme, alors que la valeur de ½ correspond à une taille de grains est constante au cours de la précipitation du composé.

A.II.4.2 Détermination de l'énergie d'activation

En règle générale, les vitesses de réaction augmentent avec la température. La plupart des réactions obéissent à une relation de type Arrhénius. En relation avec les résultats du précédent paragraphe, la constante de formation k de l'équation $E_p = kt^n$ n'est pas une "vraie" constante de vitesse, puisque la variation de l'épaisseur n'est pas proportionnelle au temps de maintien à la puissance 1.

Pour définir une énergie d'activation empirique E_a et un facteur de fréquence A_a vérifiant de l'équation suivante:

$$k_v = A_a e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$

où k_b est la constante de Boltzman et T la température de maintien isotherme exprimée en kelvins, nous devons rechercher une expression de type $f(E_p) = k_v t$, où k_v est une constante de vitesse exprimée en $m.s^{-1}$.

Ainsi, la variation de $\ln(k_v)$ ou dans le cas présent de $\frac{\ln(k)}{n}$ en fonction de l'inverse de la température pour différents traitements thermiques isothermes (figure A-30) fournit une droite de pente égale à $-E_a/k_b$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln A_a$. Dans le cas présent, l'équation $E_p = k.t^n$ utilisée pour modéliser les variations de l'épaisseur de la couche du composé intermétallique en fonction du temps ne fournit pas une constante de vitesse (k_v), mais une constante de formation (k).

Cependant, il faut prendre quelques précautions avant de donner une signification fondamentale à E_a et A_a . En règle générale, la réaction macroscopique fait intervenir un grand nombre de phénomènes microscopiques élémentaires qui ont chacun une énergie d'activation

caractéristique. Il est donc souvent difficile d'accorder une signification physique à l'énergie d'activation déterminée à partir de courbes d'Arrhénius. Pour cette raison, la dénomination de E_a est "énergie d'activation de formation apparente" et non pas énergie d'activation de diffusion.

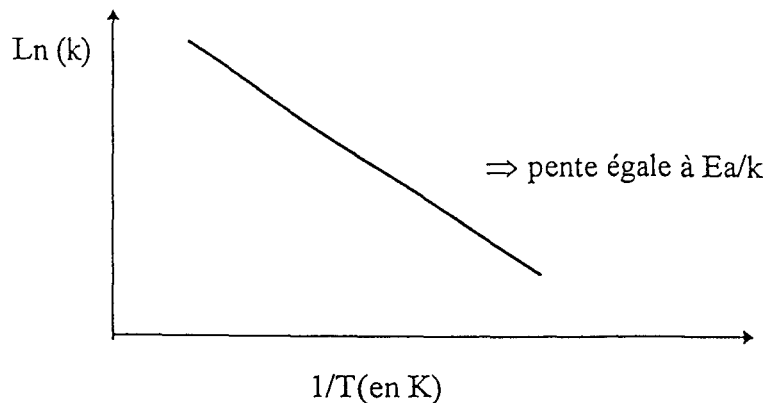


figure A-30: Détermination de la constante d'activation de formation.

A.II.5 Evolutions microstructurales du brin en fonction du traitement thermomécanique et ses conséquences sur les propriétés supraconductrices

A.II.5.1 Philosophie du traitement thermique

Le composite étain-niobium-cuivre doit subir un traitement thermique pour que la phase supraconductrice précipite. Les schémas thermiques peuvent se diviser en deux grandes classes.

a) La première famille de traitements thermiques généralement utilisés est composée de 4 paliers successifs:

$$175\text{h}/220^\circ\text{C} + 96\text{h}/340^\circ\text{C} + 50\text{h}/580^\circ\text{C} + 200\text{h}/650^\circ\text{C}$$

Les trois premiers paliers seront désignés paliers "basses températures". Ils servent à former un bronze le plus homogène possible, tout en restant en phase solide. Lors du dernier palier nommé "hautes températures", Nb_3Sn précipite.

Au cours du paragraphe suivant, nous considérons les choix de température des trois premiers paliers et leurs influences sur la matrice du composite. Par la suite, nous récapitulerons les connaissances acquises sur les conséquences de la variation de la température et de la durée du dernier palier sur la microstructure de Nb_3Sn .

b) Le second type de traitements thermiques se définit par une montée lente et contrôlée (par exemple 6°C/h) de l'ambiante à la température du dernier palier, suivie par un maintien d'une durée égale à celle du traitement thermique classique à "hautes températures".

A.II.5.2 Transformations de phases du système cuivre-étain

Le premier palier effectué à une température inférieure à la température de fusion de l'étain (232°C) conduit à sa dissolution totale au profit des composés éta (η) et epsilon (ϵ)^[46,47,48] qui sont moins facilement fusibles. La formation de ces deux composés intermétalliques est prévue par le diagramme d'équilibre du système cuivre-étain (figure A-31).

Le deuxième palier, aux alentours de 340°C , permet d'homogénéiser le bronze formé. La phase η se dissout au profit de ϵ qui atteint la zone interfilaire. A l'interface ϵ -matrice, des porosités ont été observées. Ces cavités peuvent provenir de deux phénomènes, à savoir de la différence de volume entre la nouvelle phase (ϵ) et les phases initiales ($\text{Cu} + \text{Sn}$), et/ou de l'effet Kirkendall^[49]. De ce point de vue, il est intéressant de noter que dans la système bronze α/Cu , l'étain diffuse plus rapidement^[50] que le cuivre conduisant à l'apparition de porosités de type Kirkendall, dans le bronze au niveau de l'interface. En outre, la nature de la matrice au contact de la phase ϵ est controversée. Dietderich^[46] détecte du cuivre alors que Verhoeven^[47] décèle un bronze α . Ce dernier auteur a également observé entre les températures de 350°C et 400°C la formation d'une bi-couche $\epsilon+\delta$, qui disparaît à 650°C lors de la montée en température. Cette dissolution intervient au profit du composé β , qui se forme

sans porosités. Par contre, Dietderich^[46] constate la formation de la phase α et d'une phase riche en étain γ lors du maintien à la température de 580°C. Cette dissolution de la phase ϵ au profit de α et de γ permet de noyer tous les filaments dans une matrice enrichie en étain.

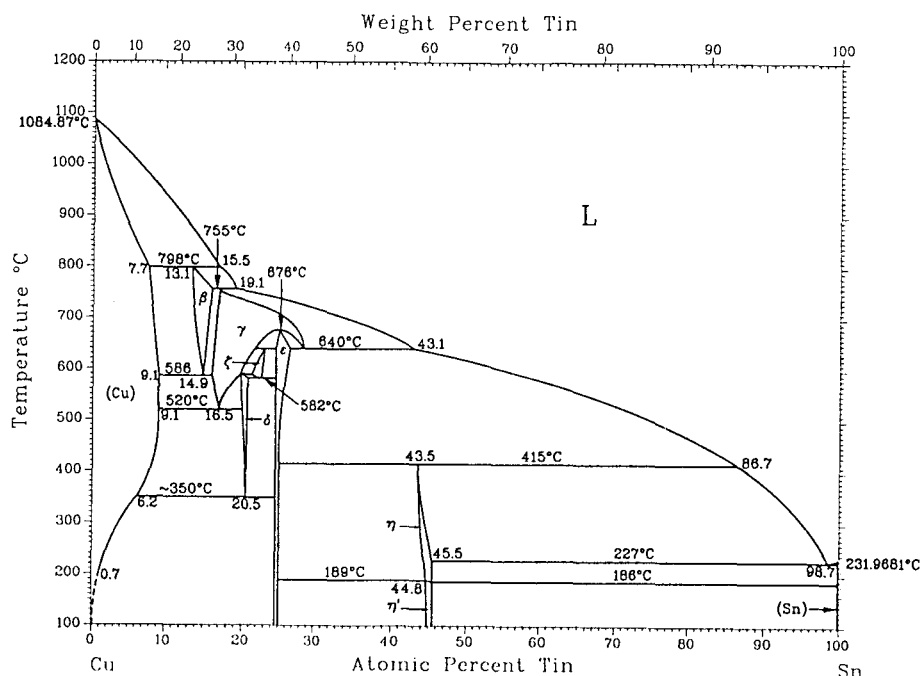


figure A-31: Diagramme d'équilibre Cuivre-Etain {réf. 51}.

On constate donc que les informations sur les transformations de phases lors des trois premiers maintiens isothermes du cycle thermique sont seulement constituées d'observations micrographiques. Peu de données concernant les énergies apparentes de formation des différentes phases sont disponibles aux températures des paliers "basses températures". Les données disponibles dans la littérature^[50,52] concernent l'interdiffusion des deux espèces (Sn et Cu) à des températures comprises entre 600°C et 832°C. Oikawa^[50] a estimé que l'énergie d'activation de formation est indépendante de la composition chimique initiale du bronze α et vaut 156 kJ.mol^{-1} , alors que le coefficient de diffusion dépend de la teneur initiale en étain et suit la relation:

$$D_0 = 2.10^{-16} 10^{13,3 \text{ at\%Sn}}$$

Mrowec^[52] n'a pas déterminé les mêmes dépendances de l'énergie d'activation et du coefficient de diffusion avec la composition chimique initiale du bronze. Le tableau A-6 rassemble les différentes données.

tableau A-6: Energie d'activation et coefficient de diffusion dans le système α /Cu.

Teneur en étain (at%)	température (K)	Energie kJ.mol^{-1}	Coefficient de diffusion $D_0 (\text{m}^2.\text{s})$	Référence
1 $\rightarrow$ 8	1004 - 1105	156	$2.10^{-16} 10^{13,3 \text{at\%Sn}}$	50
10,5	873 - 998	74,5	$1,4.10^{-6}$	52
11,7	873 - 998	42,7	$3,6.10^{-7}$	52

A.II.5.3 Effet du palier "hautes températures" sur le composé Nb_3Sn

Ce paragraphe rapporte les résultats obtenus sur la cinétique de formation de Nb_3Sn , sur la microstructure qui en résulte (tailles et morphologies des grains) et finalement sur les propriétés supraconductrices du composite.

Il est à noter que la plupart des résultats proviennent de brins issus de la méthode du bronze ou de couples de diffusion Nb/bronze α .

A.II.5.3.1 Cinétique de formation du composé Nb_3Sn

Avant de déterminer les effets du traitement thermique sur les propriétés supraconductrices du composé Nb_3Sn , il faut définir la cinétique de formation en fonction des caractéristiques du brin supraconducteur et de la température du dernier palier.

La cinétique de formation du composé Nb_3Sn est modélisée à l'aide de la loi $E_p = kt^n$. L'énergie d'activation de formation de Nb_3Sn est estimée dans la littérature à partir de la variation de $\ln(k)$ en fonction de la température. Elle est comprise^[53,54,58,55] entre 206 et 293 kJ.mol^{-1} pour des échantillons préparés à l'aide de la méthode du bronze.

Attendu que la cinétique de formation varie en fonction des caractéristiques du brin, différentes propriétés du brin doivent être prises en compte. Il s'agit de la teneur en étain du bronze initial et du diamètre des filaments de niobium.

A.II.5.3.1.a Influence du diamètre du filament de niobium

En règle générale et non seulement pour Nb_3Sn , la courbure de l'interface peut influencer sur la cinétique de formation d'un composé^[56]. Dans le cas du composé Nb_3Sn , plus la dimension du filament est petite plus la cinétique de formation semble faible^[57]. La figure A-32 illustre cette dépendance pour des diamètres compris entre 70 et 125 micromètres. En outre, il est important de rappeler que les pertes électromagnétiques diminuent avec la taille des filaments en courant alternatif (cf. A.II.3.1).

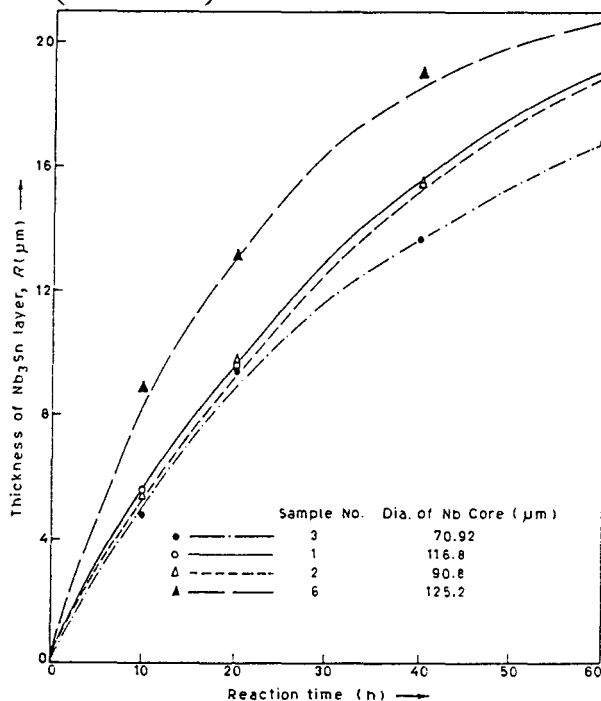


figure A-32: Influence du diamètre du filament de niobium sur la cinétique de formation de Nb_3Sn à 750°C {réf. 57}.

A.II.5.3.1.b Influence de la teneur initiale en étain du bronze

L'influence de ce paramètre a pu être suivie seulement pour des teneurs inférieures à la limite de solubilité de l'étain dans le cuivre. Cette limitation est due à la méthode de fabrication

du composite (procédé du bronze). La variation de l'exposant de cinétique "n" en fonction de la teneur en étain ne conduit pas aux mêmes conclusions selon les auteurs. Reddi^[58] a décelé une diminution de cet exposant lorsque la teneur en étain augmente. La figure A-33, établie à partir des estimations fournies par l'auteur, illustre cette décroissance. Par contre, Suenaga^[86] a estimé que cet exposant est égal à 0,5 pour des teneurs inférieures à 4,5 at%Sn et devient plus important pour des concentrations plus élevées.

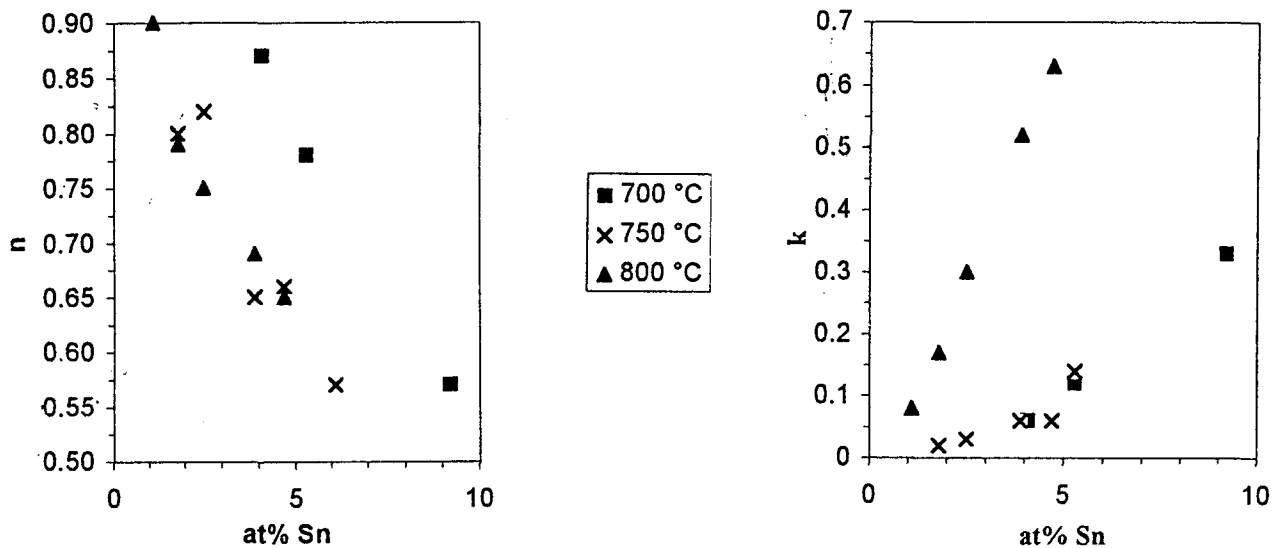


figure A-33: Variation de l'exposant "n" en fonction de la teneur en étain à différentes températures {réf. 58}.

Les valeurs absolues de l'exposant de vitesse "n" et de la constante de formation "k" sont sensés dépendre de l'état microstructural du niobium^[59] et donc des paramètres du procédé de mise en forme. En conséquence, la bibliographie renseigne seulement sur l'évolution qualitative des constantes n et k en fonction de la teneur en étain.

A.II.5.3.2 Evolution de la taille et de la morphologie des grains de Nb₃Sn

L'influence de la taille de grains est importante sur les propriétés supraconductrices (figure A-18). L'étude de la cinétique de croissance des grains en fonction de la durée et de la température de maintien isotherme est donc nécessaire. L'observation au microscope électronique en transmission est la technique la plus appropriée compte tenu de la très faible

taille des grains (30 à 300 nm). Mais, jusqu'à présent, des lames minces dans le sens travers d'un brin n'ont pas été réalisées^[61]. Seules des lames en sens longitudinal ont été préparées. Les seules observations dans le sens travers ont été effectuées par microscopie électronique à balayage à partir de faciès de rupture obtenus par pliage du composite à basse température. Au grandissement classique de la microscopie électronique à balayage, l'observation de faciès de rupture semble toutefois conduire à une mauvaise résolution de la morphologie des grains. La proportion de grains colonnaires est surestimée^[74].

Les morphologies décrites ci-dessous, proviennent de la comparaison de plusieurs lames minces préparées dans le sens longitudinal.

Une couche du composé intermétallique, est composée en épaisseur de trois zones successives qui se distinguent par leur morphologie^[60,61,62,63]. Les différentes couches de grains sont représentées sur la figure A-34. En partant du bronze vers le centre du filament, on rencontre tout d'abord des grains équiaxes de grandes dimensions, puis des grains de même morphologie mais de tailles plus petites et enfin au contact du niobium, les grains sont de type colonnaire.

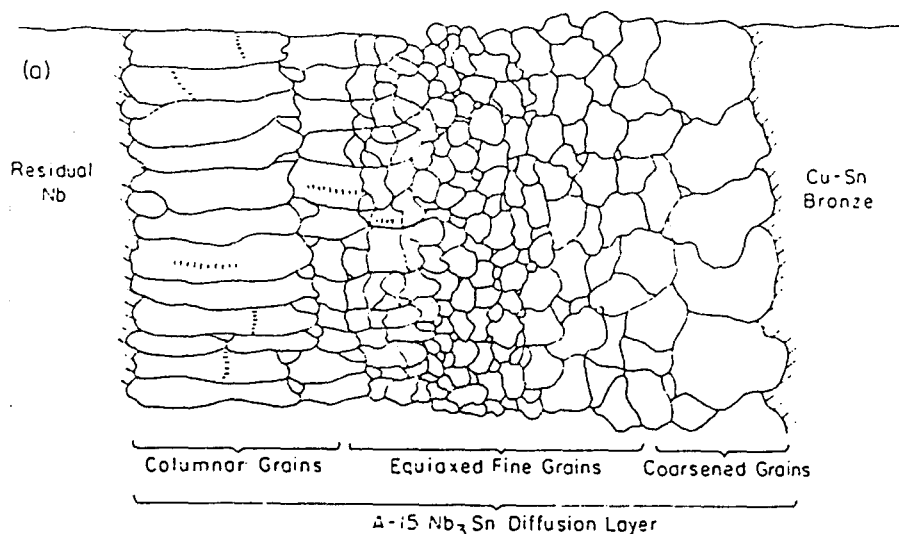


figure A-34: Morphologie des grains de Nb_3Sn dans l'épaisseur de la couche formée {réf. 60}.

La structure observée peut provenir de deux origines différentes^[63,64,65].

1. La précipitation du composé Nb_3Sn s'accompagne d'un appauvrissement en étain de la matrice de bronze. Cette diminution a pour conséquence de réduire le flux des atomes d'étain dans les joints de grains de la couche de phase supraconductrice formée. La quantité

d'étain atteignant l'interface $\text{Nb}_3\text{Sn-Nb}$ diminue donc avec pour conséquence une baisse de la force motrice de germination. Les atomes d'étain contribuent alors essentiellement à la croissance des grains déjà formés qui tendent à devenir colonnaires. Suivant cette hypothèse, la variation de morphologie résulterait donc de la diminution de la quantité d'étain au sein du bronze. La différence de taille des grains équiaxes proviendrait du grossissement des premiers grains formés à l'interface bronze-niobium au cours du maintien en température.

2. les grains de Nb_3Sn précipiteraient toujours sous forme de grains colonnaires, quelle que soit la fraction déjà formée. Cependant, la formation du composé s'accompagne d'une augmentation de volume^[66,67] de l'ordre de 37 %. Cette dilatation entraînerait la formation de dislocations au sein des grains de Nb_3Sn . Ces dislocations se réarrangeraient pendant le traitement thermique pour former des joints de grains. Ainsi, les grains colonnaires initiaux se diviseraient pour créer des grains équiaxes. La formation de grains équiaxes de grandes dimensions proviendrait toujours de la croissance des grains au cours du traitement thermique. Ainsi pendant le maintien en température, la formation des grains du composé Nb_3Sn serait par ordre chronologique due à la germination, croissance colonnaire puis recristallisation et enfin pour une partie des grains à une croissance prolongée.

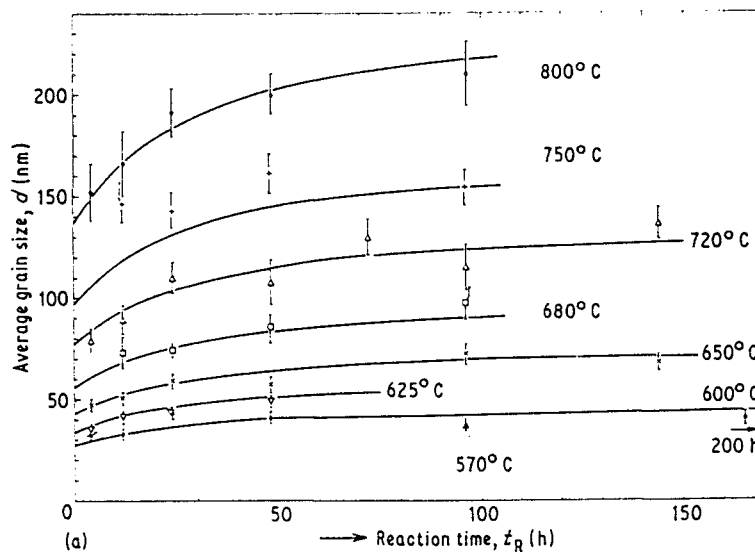


figure A-35: Evolution de la taille de grains de Nb_3Sn à la suite d'un maintien isotherme {réf. 61}.

La cinétique isotherme de grossissement de grains est dictée par la relation suivante^[61]:

$$d = \left[d_{\infty} - (d_{\infty} - d_0) e^{\left(-\frac{M}{d_{\infty}^2} t_R - \frac{d - d_0}{d_{\infty}} \right)} \right] e^{\left(-\frac{G}{RT_R} \right)}$$

où d est la taille moyenne de grains (nm), d_0 la taille de grains à un instant origine $t_R=0$ et d_{∞} la taille de grains aux très longues durées de maintien ($t_R \rightarrow \infty$), T_R est la température de maintien isotherme (en kelvins), M est la mobilité des joints de grains, R la constante de gaz parfaits ($=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et G l'énergie d'activation égale à 63 kJ.mol^{-1} . Les points de la figure A-35 représentent des résultats expérimentaux alors que les courbes correspondent à l'application de l'équation précédente.

La taille initiale des grains d_0 , dépend de la température^[61,68] de formation du composé. Plus la température est élevée, plus cette taille croît. La figure A-36 illustre l'influence prédominante de la température sur la durée du maintien.

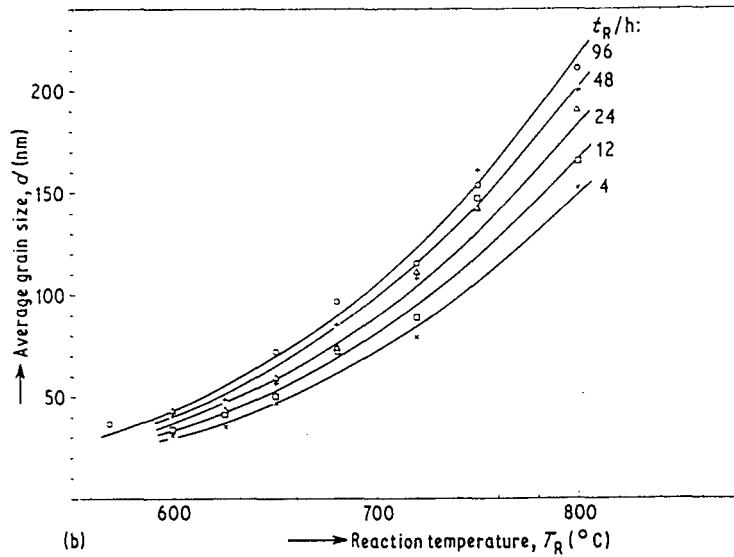


figure A-36: Variations isochrones de la taille de grains en fonction de la température {réf. 61}.

Outre la durée et la température de maintien, la teneur initiale^[41,43,69] en étain du bronze est un facteur important de la morphologie finale de grains de Nb_3Sn . Lorsque la concentration initiale augmente, le flux des atomes d'étain qui diffusent le long des joints de grains vers l'interface s'accroît. La force motrice de germination devient plus importante, et finalement les

grains tendent à devenir équiaxes. Ainsi, une faible concentration en étain se traduit par un faible pouvoir de germination. Les atomes d'étain arrivant à l'interface contribuent essentiellement à la croissance des grains préexistants, engendrant ainsi la morphologie colonnaire des grains.

A.II.5.4 Influence du traitement thermique sur les propriétés supraconductrices

Dans le procédé de fabrication de la "source d'étain interne", le cycle thermique est composé d'une succession de paliers ayant pour but de former un bronze, puis de l'homogénéiser et enfin de précipiter la phase supraconductrice (Cf. A.II.5.1). Les résultats relatifs aux paliers "basses températures" proviennent d'articles traitant des propriétés supraconductrices de composites fabriqués par les méthodes de l'étain interne ou externe. Alors que l'effet de la température du dernier palier englobe les résultats émanant de composites issus de tous les procédés existants.

Le cycle thermique dit à "basses températures" est composé de la combinaison des maintiens à 200°C et/ou à 340°C et/ou à 580°C. La suppression de ces paliers lors d'une montée rapide à la température de formation de Nb₃Sn conduit à des courants critiques beaucoup plus faibles^[46]. La littérature rapporte sans explication que le palier à 200°C qui sert à former le bronze par diffusion en phase solide peut être supprimé si la durée du second palier est prolongée^[29]. Dans ces conditions, la première partie du cycle thermique se simplifie et ne comporte plus que deux paliers à des températures comprises entre 340°C et 580°C. Toutefois la durée du palier à 580°C, qui a pour but d'obtenir un bronze biphasé α plus γ , ne doit excéder 48 heures. Un maintien prolongé à 580°C est néfaste^[70,84] et aboutit à une diminution de la valeur du courant critique J_c . La raison de cette diminution n'est pas connue. Toutefois, à la suite de 200 heures à 580°C, plus de la moitié des filaments de niobium est transformée en Nb₃Sn. Cette fraction subit lors du dernier palier un grossissement de grains et la proportion des grains équiaxes de grandes dimensions excède alors celle de la première couche de grains à l'interface filament-matrice.

La durée et la température du dernier palier (hautes températures) influent sur les propriétés supraconductrices intrinsèques du composé Nb_3Sn . Cette variation est due essentiellement au changement de composition de la phase supraconductrice. Plus la température et/ou la durée de maintien sont élevées, plus la composition tend vers la stœchiométrie avec la conséquence des augmentations^[53,62] de la température critique et du champ magnétique critique (figure A-37).

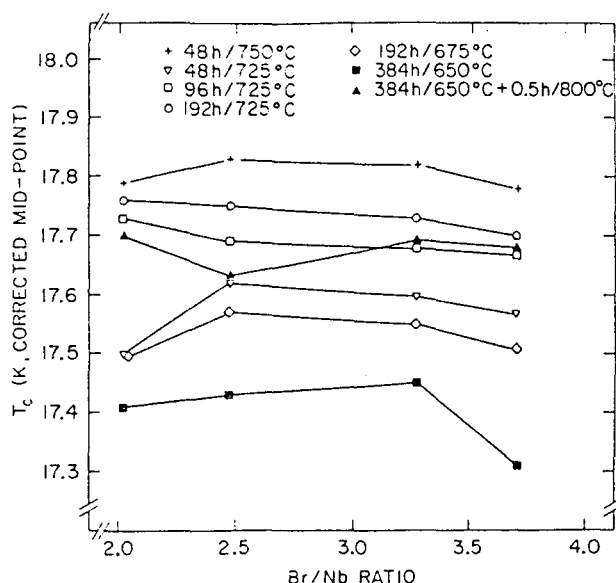


figure A-37: Variation de la température critique en fonction de la durée et de la température du palier "hautes températures" {réf. 62}.

Cependant, cette amélioration des propriétés intrinsèques s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains du composé Nb_3Sn (figure A-36). La densité de sites d'ancrage diminue donc (Cf. I.5.3). Or, sous faibles champs magnétiques ($\leq 12\text{T}$), le paramètre dominant pour le bon comportement supraconducteur du composite est une faible taille de grains alors que les propriétés aux champs plus intenses sont gouvernées par la composition chimique. Il s'en suit que pour l'utilisation du brin à des champs magnétiques peu élevés ($\leq 12\text{T}$), le traitement thermique utilisé sera composé d'un palier "haute température" aux alentours de 650°C ^[71] avec un temps de maintien suffisant pour que la précipitation de Nb_3Sn soit terminée sans qu'il y ait trop de croissance des grains. Alors que pour des utilisations à des champs d'intensités supérieures à 12 Teslas, la priorité sera donnée à une teneur en étain la plus élevée possible (Cf. figure A-24) et donc à une température de formation la plus haute

possible. Toutefois, la relation entre la teneur en étain et la température de formation est méconnue.

Un traitement thermique composé de deux paliers à "hautes températures" a été réalisé dans le but de former des petits grains de Nb_3Sn ayant une concentration en étain la plus élevée possible. Ce cycle thermique est composé d'un palier à 650°C pour que la phase supraconductrice ait des grains de petites dimensions, suivi d'un maintien aux alentours de 850°C pendant un laps de temps faible (environ 30 minutes) pour enrichir les grains déjà formés sans qu'ils ne croissent trop. Cependant, l'augmentation probable de la teneur en étain du composé n'est pas strictement prouvée. Le brin supraconducteur ainsi traité présente une amélioration des propriétés supraconductrices et aura une utilisation polyvalente (à hauts et bas champs) avec des courants critiques élevés^[62,72].

Une autre voie est également explorée. Elle consiste à monter en température avec une vitesse lente et contrôlée et à effectuer le dernier palier à 650°C . La vitesse de chauffe est comprise entre $0,1^\circ\text{C/h}$ et 6°C/h . L'avantage de ce cycle thermique est de traiter thermiquement des bobines de grandes dimensions sans qu'il y ait un décalage important entre la température de consigne et la température de la pièce.

Les brins supraconducteurs ainsi traités présentent des courants critiques plus élevés^[87,73]. Mais aucune explication métallurgique n'est proposée.

A.II.5.5 Influence de la composition chimique du composé sur les propriétés supraconductrices

La composition chimique du composé Nb_3Sn influe sur les propriétés supraconductrices (cf. figure A-24). La précipitation de la phase supraconductrice à partir du système Nb/Cu-Sn entraîne l'introduction de cuivre^[74,75,76] au sein du composé Nb_3Sn , malgré l'immiscibilité^[77] des deux éléments Nb et Cu. Le domaine d'existence du composé intermétallique est représenté sur le diagramme d'équilibre de la figure A-38. Une analyse à une échelle plus fine révèle que le cuivre présent est ségrégué aux joints de grains^[78]. La présence de cuivre est due à une teneur en étain plus élevée dans ces chemins de diffusion. Ainsi la composition chimique^[78] est égale à:

75 at% Nb + 25 at% Sn au sein du grain

et à 44,1 at% Nb + 30,6 at% Sn + 25,4 at% Cu dans les joints de grains.

Le cuivre occupe dans les joints de grains une largeur égale à 20 Å. Cette zone perturbée est un site d'épinglage des vortex qui a une dimension inférieure à deux fois la longueur de cohérence. Ce paramètre important pour les propriétés supraconductrices dépend uniquement de la nature du matériau et correspond à la demi-largeur d'un vortex. Dans le cas considéré, la capacité du joint de grains à ancrer un vortex est directement liée à sa largeur^[79]. Outre la variation de la teneur en étain entre le grain et le joint de grains, la concentration intragranulaire fluctue^[80] en fonction du traitement thermique entre 22 at% et 25 at% Sn.

Dans le but d'augmenter la densité de courant critique J_c , différents éléments d'addition ont été introduits soit dans le bronze^[81], soit directement dans les filaments de niobium^[81,76,82,83], soit dans le noyau d'étain^[48,84].

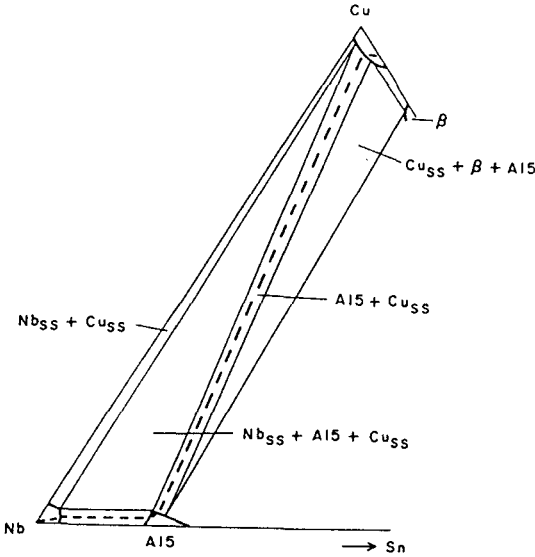


figure A-38: Diagramme d'équilibre Nb-Sn-Cu à 700°C {réf. 29}.

L'introduction de magnésium^[84,85] dans le noyau d'étain permet en premier lieu de durcir cette phase et facilite la mise en forme du composite. Après du traitement thermique le bronze formé est plus homogène du fait de la déformation plus uniforme du noyau. Cet avantage permet d'obtenir en définitive un composé supraconducteur plus homogène. Le magnésium diffuse^[86] dans les joints de grains de Nb₃Sn sans changer sa cinétique^[87] de formation. La présence de magnésium supprime^[84,87] le grossissement des grains qui se situent

à la périphérie des filaments. Cette diminution de la taille des grains de la phase supraconductrice produit une augmentation de la densité de courant critique pour des champs magnétiques inférieurs à 15 Teslas. Malheureusement, cet effet bénéfique disparaît lorsque la température du dernier palier est excessive et dépasse à 780°C.

Les autres éléments introduits dans la matrice tel que le titane, le gallium ou le germanium ont pour conséquence d'augmenter^[88] le durcissement par écrouissage de la matrice (figure A-39). En outre, ils diffusent également dans le composé Nb₃Sn lors de sa formation mais ne siègent pas uniquement dans les joints de grains. Ils se substituent aux atomes de niobium^[89]. L'effet de ces éléments sur les propriétés supraconductrices du composé est identique^[81] qu'ils soient ajoutés à la matrice ou aux filaments de niobium.

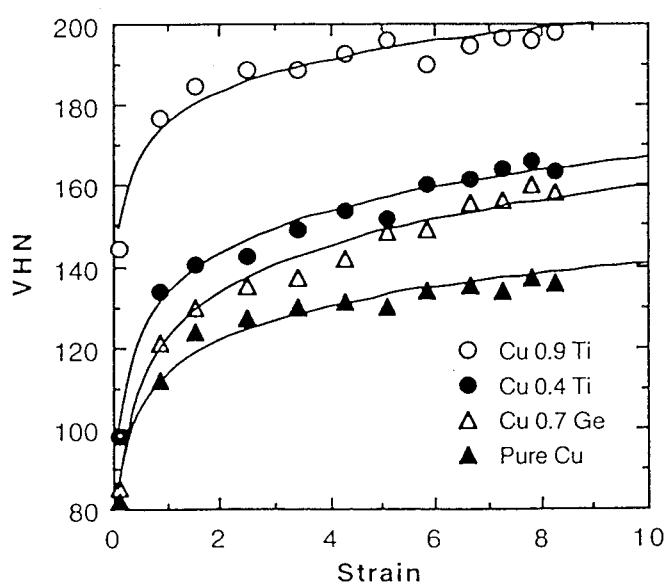


figure A-39: Influence des éléments d'addition sur le taux d'écrouissage de la matrice {réf. 88}.

L'ajout de titane a pour conséquence d'augmenter la température critique T_c et le champ magnétique critique H_{c2} . L'évolution de ces deux caractéristiques en fonction de la teneur initiale en titane des filaments de niobium est représentée sur les graphes a et b de la figure A-40.

L'effet d'un ajout de titane sur T_c et H_{c2} présente un optimum^[90] aux alentours de 1 à 2 at%. Cet optimum se situe dans le même intervalle de composition lorsque la propriété étudiée est la densité de courant critique (figure A-41). En outre, le titane augmente^[48,81,91,92] la cinétique de formation du composé Nb₃Sn et celle de grossissement des grains.

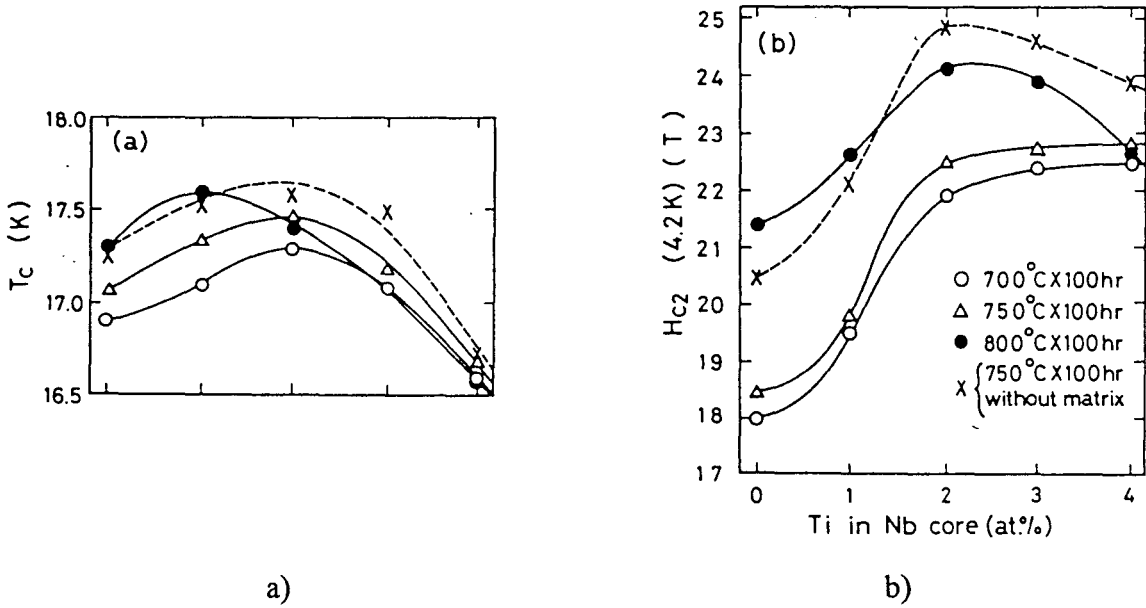


figure A-40: a) Variation de la température critique T_c (a) et du champ magnétique critique (b) en fonction de la teneur en titane {réf. 90}.

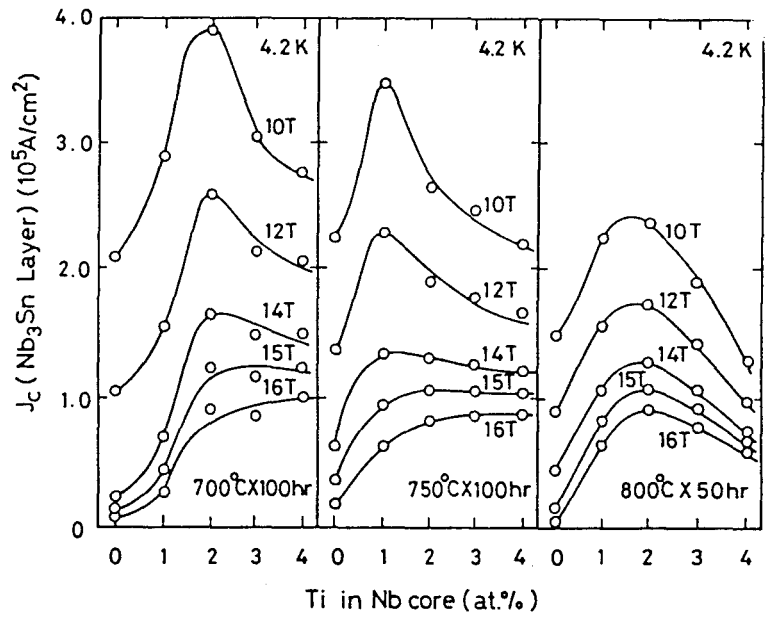


figure A-41: Evolution de la densité de courant critique en fonction de la teneur en titane pour des composés formés à 700°C (a), 750°C (b) et 800°C (c), {réf. 90}.

Par contre, l'addition de tantale permet d'augmenter^[93] la cinétique de formation du composé intermétallique, alors que celle de grossissement des grains est ralentie par rapport au

niobium seul. Ces deux effets combinés ont pour conséquence une augmentation de la densité de courant critique malgré une diminution de la température critique T_c (figure A-42).

La détermination de la teneur optimale en tantale prend en compte l'effet positif de la diminution de la taille de grains et l'effet négatif de la baisse de la température critique (T_c).

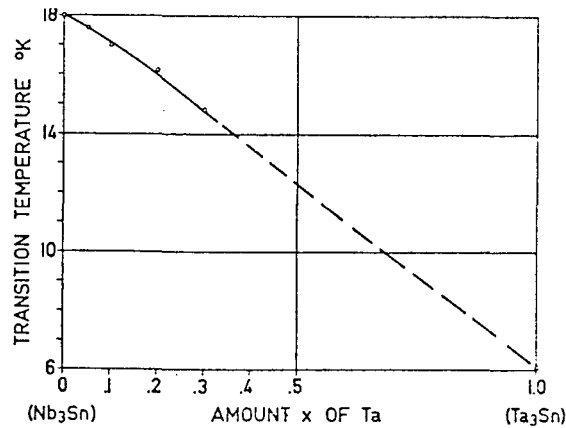


figure A-42: Variation de la température critique en fonction de la teneur en tantale {réf. 93}.

D'autres éléments d'addition peuvent accroître la densité de courant critique par diminution de la taille de grains et par l'augmentation de la cinétique de formation de Nb_3Sn (figure A-43).

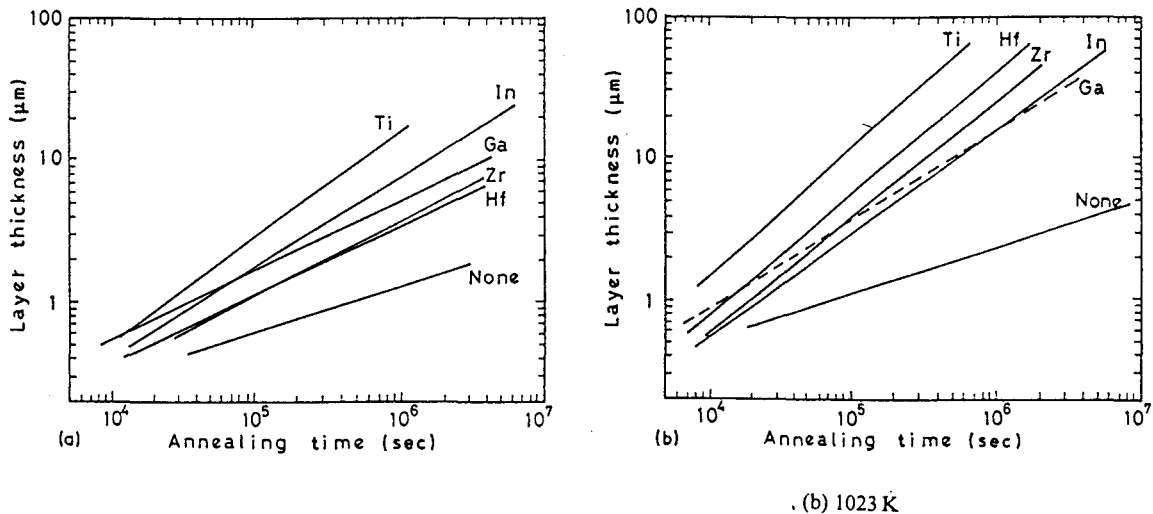


figure A-43: Influence des éléments d'addition sur la cinétique de formation de Nb_3Sn {réf. 83}.

En outre, Suenaga^[74] a montré que l'addition d'une seconde phase telle que ZrO_2 permet de mieux épingler les joints de grains de Nb_3Sn par rapport aux éléments d'addition (Zr), et ainsi de contrôler le grossissement des grains de façon plus sûre.

A.II.5.6 Texture du composé Nb_3Sn

Outre la composition chimique du matériau, la texture cristallographique est un facteur important d'optimisation des propriétés supraconductrices. Elle n'influe ni sur la température de transition, ni sur le champ magnétique H_{c2} , mais sur la densité de courant critique J_c . Cette densité de courant qui dépend du nombre de sites d'ancrage et donc de la taille de grains de la phase supraconductrice est également fonction de la capacité d'ancrage des joints de grains. Or, la force exercée par un joint de grains est conditionnée par la désorientation des deux grains contigus^[94,95]. Par conséquent, obtenir de petits grains de Nb_3Sn n'est pas une condition suffisante pour que la densité de courant critique (J_c) soit élevée, il faut également que la phase ne présente pas de texture cristallographique. La connaissance de la texture est donc nécessaire pour optimiser J_c .

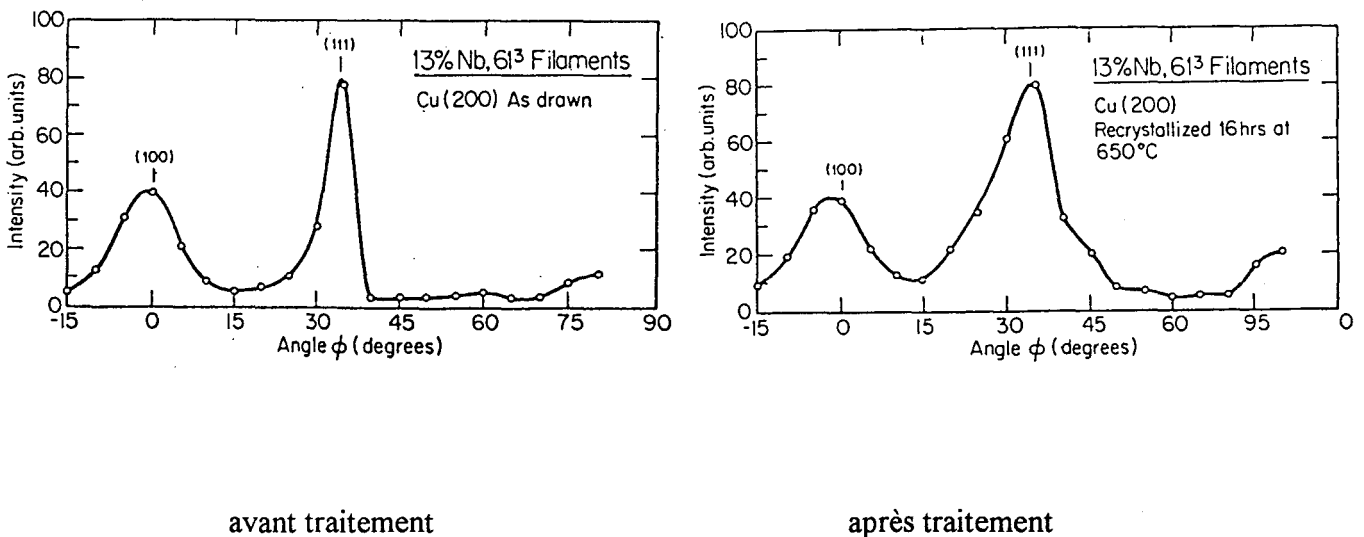


figure A-44: Fonction de distribution des orientations cristallographiques du bronze α avant et après traitement thermique {réf. 96}.

Lors de la mise en forme du composite, la matrice de bronze α et les filaments de niobium se texturent. Au diamètre final, le bronze a une double orientation préférentielle^[96,97] selon l'axe de tréfilage. Les orientations préférentielles sont $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ dans les proportions respectives de 55% et 45%. A la suite d'un maintien de 16 heures à 650°C, la texture duplex se maintient mais la proportion de la direction $\langle 111 \rangle$ croît de 55% à 70%. La figure A-44 illustre cette variation de texture.

Quant aux filaments de niobium, ils présentent^[98,99] une texture de fibre de type $\langle 110 \rangle$. Cette orientation est couramment observée dans les matériaux cubiques centrés après déformation à froid.

La détermination de la texture du composé Nb_3Sn conduit à des conclusions différentes selon les auteurs. Cogan^[99] ne détecte pas de texture cristallographique en étudiant les réflexions des plans (200) et (321), alors que Togano^[98] détecte une texture à partir d'échantillons préparés par laminage. En comparant les deux figures de pôle de la figure A-45, une relation d'épitaxie entre le niobium initial et le composé intermétallique est déterminée.

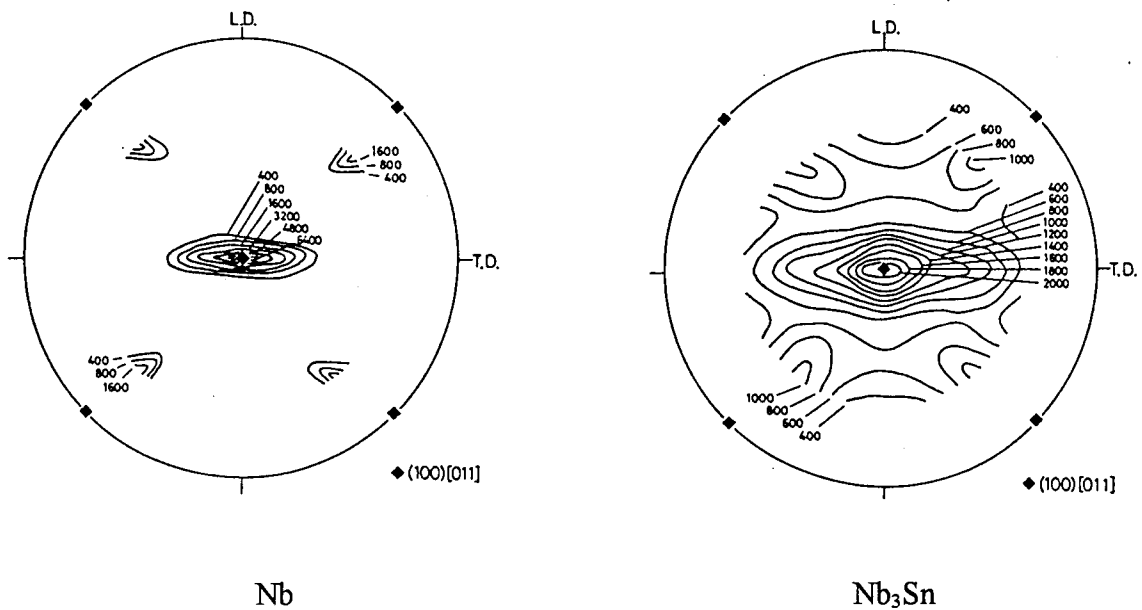


figure A-45: Figures de pôle après 20 heures à 800°C {réf. 98}.

Cette relation d'orientation est la suivante:

$$(100)_{\text{Nb}} // (100)_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \text{ et } [011]_{\text{Nb}} // [011]_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$$

A.III Conclusions

Le présent travail se rapporte à l'étude des transformations de phases au cours de la fabrication des brins supraconducteurs par la méthode de la source d'étain interne. Le choix de ce procédé implique la réalisation de palier "basses températures" pour que l'étain diffuse dans le cuivre afin de former un bronze. Or, les résultats relatifs à ces paliers sont souvent liés à des considérations électriques ou à des observations métallographiques contradictoires, sans aucune interprétation métallurgique ou relations directes avec la géométrie du brin.

La formation de la phase supraconductrice Nb_3Sn a lieu lors du dernier palier qui conditionne les propriétés supraconductrices des composites par le biais de leur état microstructural, c'est à dire :

1. de la quantité de phase formée, donc de la cinétique de formation du composé. Or, les principaux résultats proviennent d'échantillons préparés par la méthode du bronze, impliquant des variations de teneur en étain, de microstructure des filaments et de design du brin (localisation de l'étain, diamètre des filaments, espacement interfilamentaire....). La diversité de ces paramètres, conduit à des cinétiques régies par des lois peu généralisables (annexe II).
2. de la taille et de la morphologie des grains de Nb_3Sn . Ce paramètre important, qui a été modélisé pour un type de design, n'est pas encore maîtrisé puisque les conditions de germination et de croissance n'ont pas été définies.
3. de la texture cristallographique du composé Nb_3Sn . Le lien (controversé) entre ce paramètre et la microstructure du niobium mérite d'être approfondi.
4. de la stoechiométrie de Nb_3Sn . Ce paramètre, qui conditionne l'obtention d'un brin ayant un champ critique élevé, dépend des conditions de formation du composé. L'obtention d'un brin performant passe donc par la connaissance de la variation de ce paramètre avec le design du brin.
5. de l'ordre à longue distance au sein de Nb_3Sn . Ce paramètre n'a jamais expressément été étudié.
6. des contraintes résiduelles

La microstructure de Nb_3Sn dépend également de la quantité et de la nature des éléments d'additions du niobium (Ta, Ti ...). Il n'existe aucune interprétation microstructurale du rôle bénéfique de ces éléments d'addition.

Toutes ces interrogations justifient le présent travail.

Références bibliographiques

- ¹ Onnes H.K., Akad. van Wetenschappen (Amsterdam), **14**, 113, (1911).
- ² Osamura K., Composite Superconductors, Marcel Dekker, Inc., New York (1994).
- ³ Rose-Innes A.C. and Rhoderick E.H., Introduction to Supraconductivity, Pergamon Press (1978).
- ⁴ Laumond Y., "La supraconductivité dans l'électrotechnique", *Revue Alsthom* N°3, **31**, (1985).
- ⁵ Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. et Quéré Y., "Les matériaux supraconducteurs", *Éléments de métallurgie physique*, INSTN-CEA, Oxford, **6**, 2103, (1991).
- ⁶ Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, Inc., 357, (1976).
- ⁷ Johnson W.L.: "Al₅ compounds and other special structures", *Physical metallurgy*, R.W. Cahn and P. Haasen editors, Elsevier science publ., **ch27**, 1760, (1983).
- ⁸ de Gennes P.G., "Superconductivity of Metals and Alloys", W.A. Benjamin Ed. (1966).
- ⁹ Labusch R., *Cryst. Lattice Defects*, **1**, 1, (1969).
- ¹⁰ Yamafuji K. and Irie F., *Phys. Lett.*, **25A**, 387, (1967).
- ¹¹ Schmid A. and Hauger W. J., *J. Low Temp. Phys.*, **11**, 667, (1973).
- ¹² Larkin A.I. and Ovchinnikov Yu.N., *J. Low Temp. Phys.*, **34**, 409, (1979).
- ¹³ Dew-Hughes D. "The role of grain boundaries in determining J_c in high-current superconductors", *Phil. Mag. B*, **55(4)**, 459, (1987).
- ¹⁴ Pande C.S. and Suenaga M.: "A model of flux pinning by grain boundaries in type II superconductors", *Appl. Phys. Lett.*, **29(7)**, 443, (1976).
- ¹⁵ Matsushita T.: "Elementary pinning force of normal precipitates in a superconductor", *J. Appl. Phys.*, **54(1)**, 281, (1983).
- ¹⁶ Dew-Hughes D. "Is J_c in Nb₃Sn limited by grain-boundary flux-shear?", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-23**, 1172, (1987).
- ¹⁷ Collings E.W.: "Design and fabrication of conventional and unconventional superconductors", *Noyes publications*, (1984).
- ¹⁸ Levinstein H.J. and Buehler E.: "The Nb-Sn (Nb-Sn) system: Phase diagram, kinetics of formation, and superconducting properties", *Trans. AIME*, **230**, 1314, (1964).
- ¹⁹ Sunk.: "The Nb-Sn (niobium-tin) system", *Bull. Alloy Phase Diag.*, **2**, 1698, (1981).
- ²⁰ Flükiger R.: "Metallurgy, superconducting properties and technology of Al₅ phases", *Ann. Chim. Fr.*, **9**, 841, (1984).

- ²¹ **Khoder A.F., Labbé J. and Couach M.:** "Supraconductivité dans les A15: effet de la tétragonalité", *Ann. Chim. Fr.*, **9**, 851, (1984).
- ²² **Roberge R. and Lehuy H.:** " X-ray observations of the low temperature phase transformation of Nb₃Sn: effects of added elements and strain", *Phys. Rev. B*, **108**, 1245, (1981).
- ²³ **Hoard R.W., Scanlan R.M., Smith G.S. and Farrell C.L.:** "The effect of strain on the martensitic phase transition in superconducting Nb₃Sn", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-17**, 364, (1981).
- ²⁴ **Roberts B.W. :**"Superconductive properties", in *Intermetallic compounds*, edited by Westbrook, 581, (1967).
- ²⁵ **Flückiger R., Goldacker W., and Isernhagen R.:** "Characterization of Bulk and Multifilamentary Nb₃Sn and Nb₃Al by Diffractometric and Resistive Measurements", *Adv. in Cryog. Eng.*, **32**, 925, (1985).
- ²⁶ **Devanaty H., Jorda J.L., Decroux M. and Muller J. :**"The physical and structural properties of superconducting A15 type Nb-Sn alloys", *J. Mat. Sci.*, **16**, 2145, (1981).
- ²⁷ **Hellman F., Talvacchio, Geballe T.H. and Marshall A.F.:** "A new look at the growth of thin films of Nb-Sn", *Adv. in Cryog. Eng.*, **32**, 593, (1985).
- ²⁸ **Di L.M., Loeff P.I. and Bakker H.:** "Atomic disorder in intermetallic compounds by mechanical attrition", *Mat. Sci. Eng.*, **134A**, 1323, (1991).
- ²⁹ **Orlando T.P., Alexander J.A., Bending S.J., Kwo J., Poon S.J., Hammond R.H. and Beasley M.R.:** " The role of disorder in maximizing the upper critical field in the Nb-Sn system", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-17**, 368, (1981).
- ³⁰ **Cox D.E. and Sweedler A.R.:** "Comments on Mössbauer effect studies on 2 Mev proton irradiated Nb₃Sn", *Phys. Rev. B*, **19(3)**, 1664, (1979).
- ³¹ **Sweedler A.R. and Cox D.E.:** "Superconducting and atomic ordering in neutron-irradiated Nb₃Al", *Phys. Rev. B*, **12**, 147, (1975).
- ³² **Herber R.H. and Kalish R.:** "Mössbauer effect studies on 2MeV proton irradiated Nb₃Sn" *Phys. Rev. B*, **16**, 1789, (1977).
- ³³ **Collings E.W.:** "Design and fabrication of conventional and unconventional superconductors", *Noyes Publications*, (1984).
- ³⁴ **Hlasnik I., Séminaire sur la supraconductivité**, Belfort, (1995).

- ³⁵ Tachikawa K., Natsuume M., Tomori H. and Kuroda Y.: " High field Nb₃Sn superconductors prepared through a new route", submitted Adv. Cryog. Eng. (Mat.), 42, 1996.
- ³⁶ Roberge R. and Foner S. : "In situ and powder metallurgy multifilamentary superconductors: fabrication and properties", *Filamentary A15 superconductors* edited by Suenaga M. and Clark A.F., Plenum Press, 241, (1980).
- ³⁷ McKinnell J.C., Smathers D.B., Siddall M.B. and O'Larey P.M.: "Improved superconducting critical current density in modified jelly roll Nb₃Sn by the application of niobium (Nb) diffusion barriers", submitted Adv. Cryog. Eng. (Mat.), 42, 1996.
- ³⁸ Burke J., "The kinetics of phase transformations in metals", Pergamon press (1965).
- ³⁹ Christian J.W. , "The theory of transformation in metals and alloys", Pergamon press, chap. 12, (1975).
- ⁴⁰ Reddi B.V, Rahanvan V. and Narlikar A.V. : "Models for growth kinetics of A15 compounds by solid state diffusion", *Phil. Mag. A*, **38**, 559, (1978).
- ⁴¹ Balasubamian and Ray S. : "Kinetics of growth of Nb₃Sn by bronze route process - a model calculation", *Trans. Indian Inst. Met.*, **36**, 291, (1983).
- ⁴² Farrell H.H., Gilmer G.H. and Suenaga M.: " Grain boundary diffusion and growth of intermetallic layers Nb₃Sn.", *J. Appl. Phys.*, **45**, 4025, (1974).
- ⁴³ Xian-de T., De-quin C., Ming-Sheng L. and Ding-Shi Z.: "The effect of heat treatment on practical multifilamentary Nb₃Sn conductor", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-17**, 674, (1981).
- ⁴⁴ Porter D.A. and Easterling K.E. : "Phase transformations in metals and alloys", *Van Nostrand Reinhold Compagny*, New-York, chap. 2, (1981).
- ⁴⁵ Cahn R.W.: "Materials science and technology, vol.15", VCH Weinheim, *Processing of metals and alloys*, VCH new-york, chap. 9, (1991).
- ⁴⁶ Dietderich D.R., Glazer J., Lee C., Hassenzahl W.V. and Morris J.W.: " The critical current density and microstructural state of an internal tin multifilamentary superconducting wire.", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 297, (1985).
- ⁴⁷ Verhoeven J.D., Gibson E.D., Ostenson J.E. and Finnemore D.K.: "A combination bronze-in situ process for preparation of superconducting wire.", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 309, (1985).

- ⁴⁸ **Suenaga M., Kalmut C. J., Higuchi N. and Kuroda T.:** "Properties of Ti alloyed multifilamentary Nb₃Sn wires by internal tin process.", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 305, (1985).
- ⁴⁹ **Cogan S., Holmes D.S. and Rose R.M.:** " On the elimination of Kirkendall voids in superducting composite", *Appl. Phys. Lett.*, **35(7)**, 557, (1979).
- ⁵⁰ **Oikawa H. and Hosoi A.** "Interdiffusion in Cu-Sn solid solutions. Confirmation of anomalously large Kirkendall effect", *Script. Met.*, **9**, 823, (1975).
- ⁵¹ **Saunders N., and Miodownik A.P.:**"The Cu-Sn (copper-tin) system", *Bull. Alloy Phase Diag.*, **11**, 278, (1990).
- ⁵² **Mrowec S.:** "Defects and diffusion in solids, an introduction", *Materials Science monographs*, **5**, edited by Elsevier, Amsterdam, 1980.
- ⁵³ **Larbalestier D.C., Madsen P.E., Lee J.A., Wilson M.N. and Charlesworth J.P.:**"Multifilamentary niobium tin magnet conductors", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-11**, 247, (1975).
- ⁵⁴ **Dew-Hughes D. and Suenaga M.:** "Critical-current densities of bronze processed Nb₃(Sn_{1-x}Ga_x) wires up to 23.5T", *J. Appl. Phys.*, **49(1)**, 357, (1978).
- ⁵⁵ **West A.W. and Rawling R.D.:**" A transmission electron microscopy investigation of filamentary superconducting composites.", *J. Mat. Sci.*, **12**, 1862, (1977).
- ⁵⁶ **Gusak A. M. and Yarmolenko M.V.:** "A simple way describing the diffusion phase growth cylindrical and spheridrical samples", *J. Appl. Phys.*, **73(10)**, 4881, (1993).
- ⁵⁷ **Ghosh P.K., Ray S., and Agarwal R.C.:** "Reaction annealing of copper-tin-copper-niobium composite", *J. Appl. Mat. Sci. Let.*, **3**, 370, (1984).
- ⁵⁸ **Reddi B.V., Raghavan V., Ray S., and Narlikar A.V.:**"Growth kinetics of monofilamentary Nb₃Sn and V₃Ga synthesized by solid-state diffusion", *J. Mat. Sci.*: **18**, 1165, (1983).
- ⁵⁹ **Christian J.W. :**"Transformations in metals and alloys", *Pergamon press*, Oxford, **chap 10**, (1975).
- ⁶⁰ **Wu I.W., Dietderich D.R., Holthuis J.T., Hong M., Hassenzahl W.V. and Moris J.W. :** "The microstructure and critical current characteristics of a bronze-processed multifilamentary Nb₃Sn superconducting wire.", *J. Appl. Phys.*, **54(12)**, 7139, (1983).
- ⁶¹ **Schellb W.:** "Electron microscopic examination of multifilamentary bronze-processed Nb₃Sn.", *J. Appl. Mat. Sci.*, **16**, 2575, (1981).

- ⁶² **Okuda S., Suenaga M. and Sabatini R.L.:** "Influence of metallurgical on superconducting current densities in bronze-processed Nb₃Sn multifilamentary wires.", *J. Appl. Phys.*, **54**, 289, (1983).
- ⁶³ **Wallach E.R. and Evetts J.E. :** "The development of microstructure in multifilamentary bronze route A15 composites", *Adv. in Cryog. Eng.*, **32**, 911, (1985).
- ⁶⁴ **Hong M., Dietderich D.R., Wu I.W. and Morris J.W. :** "Microstructure and properties of the A15 superconductors formed by direct precipitation." *IEEE Trans. Mag.*, **mag 17**, 278, (1981).
- ⁶⁵ **Pugh N.J., Robertson J.L.M., Wallach E.R., Cave J.R., Somekh R.E. and Evetts J.E.:** "Microstructure development in bronze route Nb₃Sn and (Nb,Ta)₃Sn multifilamentary composites", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 1129, (1985).
- ⁶⁶ **Cave J.R. and Weir C.A.F.:** "Cracking and layer growth in Nb₃Sn bronze route material", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-19**, 1120, (1983).
- ⁶⁷ **Ghosh A.K. and Suenaga M. :** "Magnetization and critical currents of tin-core multifilamentary Nb₃Sn conductors", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-27**, 2407, (1991).
- ⁶⁸ **Scanlan R.M., Fietz W.A. and Koch J. :** "Flux pinning centers in superconducting Nb₃Sn.", *J. Appl. Phys.*, **46(5)**, 2244, (1975).
- ⁶⁹ **Smathers D.B., Marken K.R., Lee P.J., Larbalestier D.C, Mc Donald W.K. and O'Larey P.M.:** "Properties of idealized designs of Nb₃Sn composites", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 1133, (1985).
- ⁷⁰ **Dietderich D.R., Hassenzahl W.V. and Morris J.W. :** "The relationship between critical current and microstructure of the internal tin wire.", *Adv. in Cryog. Eng.*, **32**, 881, (1985).
- ⁷¹ **Yoshizaki K., Wakata M., Miyashita S., Fujiwara F., Taguchi O., Imaizumi M. and Hashimoto Y.:** " Improvements in critical current densities of internal tin diffusion process Nb₃Sn wires by additions of third elements." *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, (1985).
- ⁷² **Schauer W and Schelb W:** "Improvement of Nb₃Sn high field critical current by two stage reaction.", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-17**, 374, (1981).
- ⁷³ **Gulko E., Pyon T. and Gregory E.:** "The effect of heat treatment, tin concentration and filament size on the properties of internal tin Nb₃Sn", submitted *Adv. Cryog. Eng. (Mat.)*, **42**, 1996.

- ⁷⁴ Suenaga M., Luhman T.S., and Sampson W.B.: "Effects of heat treatment and doping with Zr on the superconducting critical current densities of multifilamentary Nb₃Sn wires", *J. Appl. Phys.*, **45**(9), 4049, (1974).
- ⁷⁵ Suenaga M., Tsuchiaga K. and Higuchi N.: "Superconducting critical current density of bronze-processed pure and alloyed Nb₃Sn at very high magnetic fields (up to 24T).", *Appl. Phys. Lett.*, **44**(9), 919, (1984).
- ⁷⁶ Dew-Hughes D. and Luhman T.S.: "The thermodynamics of A15 compound formation by diffusion from ternary bronzes", *J. Mat. Sci.*, **13**, 1868, (1978).
- ⁷⁷ Chakrabarti D.J. and Laughlin D.E.: "The Cu-Nb (copper-niobium) system", *Bull. Alloy Phase Diag.*, **2**, 455, (1981).
- ⁷⁸ Suenaga M. and Jansen W.: "Chemical compositions at and near the grain boundaries in bronze-processed superconducting Nb₃Sn.", *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 791, (1983).
- ⁷⁹ Kramer EJ and Freyhart H.C.: "The proximity effect in flux pinning", *J. Appl. Phys.*, **51**(9), 4930, (1980).
- ⁸⁰ Smathers D.B., Marken K.R., Larbalestier D.C., and Evans J.: "Scanning Auger investigation of commercial multifilamentary Nb₃Sn conductors", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-19**, 1421, (1983).
- ⁸¹ Tachikawa K., Takeuchi T., Asano T., Iijima Y. and Sekine H.: "Effects of the IVa elements additions on composite-processed Nb₃Sn.", *Adv. Cryog. Eng. (Mat.)*, **28**, 380, (1982).
- ⁸² Wada H., Kimuri M. and Tachikawa K.: "Superconducting properties of the composite-processed Nb₃Sn superconductor with the Cu-Sn-Zn matrix", *J. Mat. Sci.*, **13**, 1943, (1978).
- ⁸³ Osamura K., Ochai S., Kondo S., Namatame M. and Nosaki M.: "Influence of third elements on growth of Nb₃Sn compound and global pinning force", *J. Mat. Sci.*, **21**, 1509, (1986).
- ⁸⁴ Xu J.Q., Specking W., Obst B., Seibt E. and Flükiger R.: "Superconducting and metallurgical properties of Nb₃Sn wires processed by internal tin route including hydrostatic extrusion", *Cryogenics*, **29**, 87, (1989).
- ⁸⁵ Kuroda T. Suenaga M., Klamut C.J. and Sabaniti R.L.: "Internal-tin processed Nb₃Sn multifilamentary wires alloyed with Mg, Zn+Ni and Ti through the Sn core", *Adv. Cryog. Eng.*, **32**, (1985).

- ⁸⁶ Suenaga M., Horigami O. and Luhman T.S.: "Effects of Sn concentration on the critical current density of Nb₃Sn formed at the Nb-(Cu-Sn alloy) interface", *Appl. Phys. Let.*, **25**, 624, (1974).
- ⁸⁷ Wu I.W., Dietderich D.R., Holthuis J.T., Hong M., Hassenzahl W.V. and Moris J.W.: "The influence of magnesium addition to the bronze on the critical current of bronze-processed multifilamentary Nb₃Sn", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-19**, 1437, (1983).
- ⁸⁸ Pyon T. and Gregory E.: "Some effects of matrix additions to internal tin processed multifilamentary Nb₃Sn superconductors", submitted to *IEEE Trans. Mag.*, (1994).
- ⁸⁹ Tafto J., Suenaga M. and Welch D.O.: " Crystal site determination of dilute alloying elements in polycrystalline Nb₃Sn superconductors using a transmission electron microscope", *J. Appl Phys*, **55**, 4330 (1984).
- ⁹⁰ Tachikawa K., Asamo T. and Takeuchi T.: " High field superconducting properties of the composite processed Nb₃Sn with Nb-Ti alloy cores.", *Appl. Phys. Let.*, **39**, 766, (1981).
- ⁹¹ Kamata K., Moriai H., Tada N., Fujinaga T., Itoh K. and Tachikawa K.: "Manufacturing of titanium bronze process multifilamentary Nb₃Sn conductors.", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 277, 1985.
- ⁹² Ochai S., Uehara T. and Osamura K.: "Tensile strength and flux pinning force of superconducting Nb₃Sn compound as a function of grain size", *J. Mat. Sci.*, **21**, 1020, (1986).
- ⁹³ Livingston J.D.: " Effect of Ta additions to bronze-processed Nb₃Sn superconductors", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-14**, 611, (1978).
- ⁹⁴ Campbell A.M. and Evetts J.E., "Flux vortices and transport current in type II superconductors", *Adv. in Phys.*, **21**, 199, (1972).
- ⁹⁵ Pande C.S. and Suenaga M.: " A model of flux pinning by grain boudaries in type II superconductors", *Appl. Phys. Let.*, **29(7)**, 443, (1976).
- ⁹⁶ Cogan S. and Rose R.M.: " Crystallographic texturing in Nb₃Sn multifilamentary superconducting composites", *J. Appl. Phys.*, **51(3)**, 1711, (1980).
- ⁹⁷ Cullity: "Elements of X-ray diffraction", Addison-Weshley Publishing compagny, Inc, Reading, Massachussets, (1971).
- ⁹⁸ Togano K., and Tachikawa K.: "Textures in diffusion-processed superconducting Nb₃Sn and V₃Ga layers", *J Appl Phys*, **50(5)**, 3495, (1979).

⁹⁹ Cogan S.F., Holmes D.S., Puffer I.M., Eager T.W. and Rose R.M. : "On the micromechanics of multifilamentary superconducting composites", *IEEE Trans. Mag.*, mag-15, 684, (1979).

CHAPITRE B

MATERIAUX ET METHODES D'INVESTIGATION

B Matériaux et méthodes d'investigation

B.I Conception d'un brin multifilamentaire par le procédé de l'étain interne

Dans le chapitre A, plusieurs procédés de fabrication ont été décrits brièvement. La méthode de la source d'étain interne ("internal tin"), utilisée par la société Alsthom-Electromécanique, sera détaillée, tout au long du présent paragraphe.

La première étape du procédé consiste à fabriquer un sous-élément du composite final (figure B-1). Des barres de niobium et de cuivre sont empilées afin de former un ensemble compact suivant une géométrie définie. Puis, elles sont insérées dans un tube de cuivre. Ce tube est ensuite fermé par un fond et une tête qui lui sont soudés. La billette obtenue est filée à une température voisine de 600°C. Arrivée à la dimension désirée, le centre est foré pour y introduire le noyau d'étain (figure B-2). Le nouveau composite est étiré et tréfilé à température ambiante. A la fin de cette étape, le produit est sous forme de tiges de section ronde ou hexagonale. Ces sous-éléments sont de nouveau empilés et insérés dans un tube de tantale, lui-même entouré d'une couronne de cuivre, appelée "stabilizer". La feuille de tantale sert à interdire toute diffusion de l'étain vers le stabilizer de cuivre lors du traitement thermique.

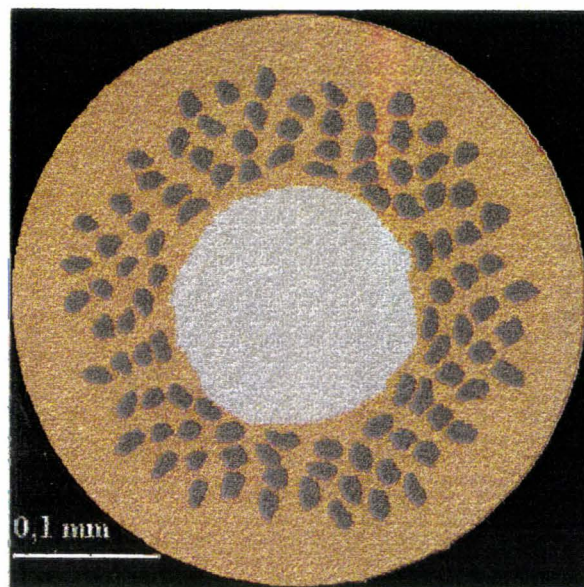
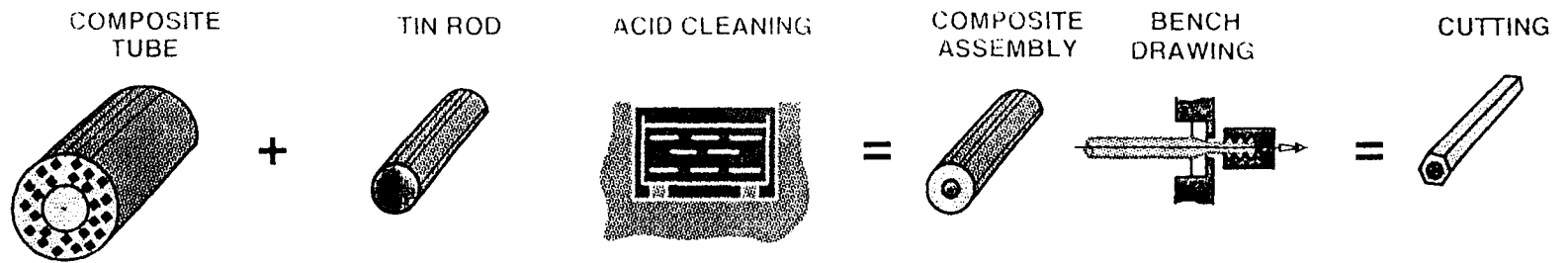
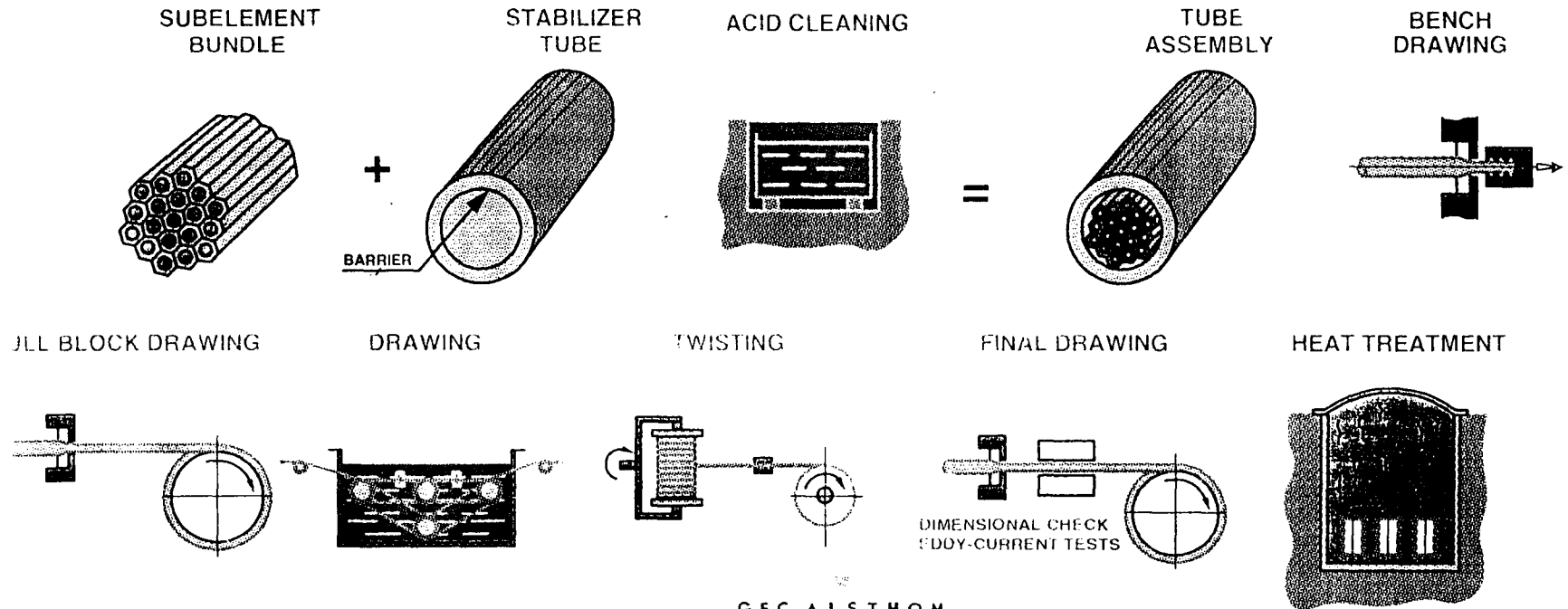


figure B-1: Micrographie d'un sous-élément contenant 270 filaments de niobium.

COMPOSITE ASSEMBLY



FINAL PRODUCT ASSEMBLY

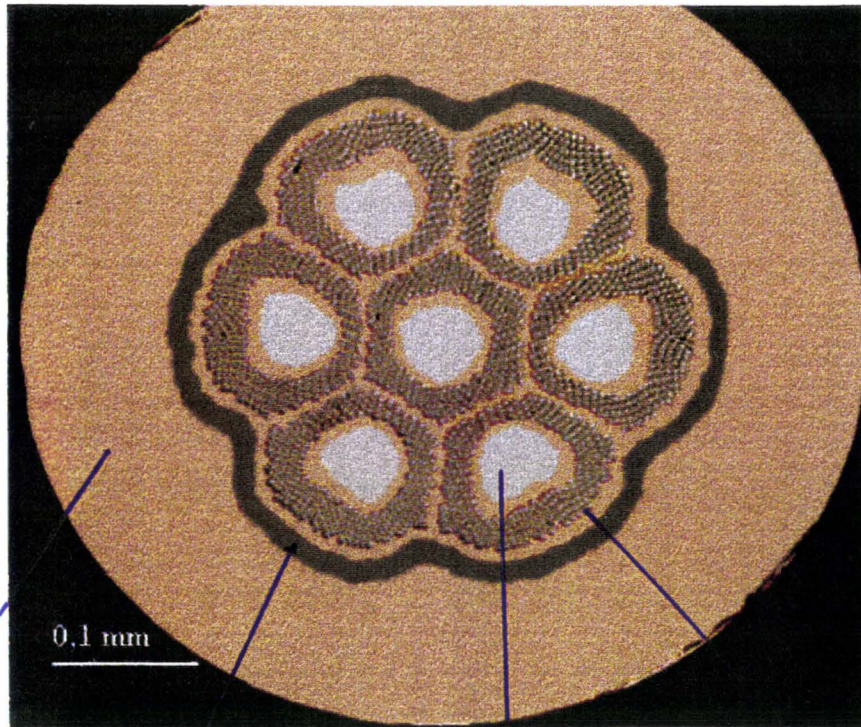


GEC ALSTHOM
POWER GENERATION

figure B-2 Fabrication des brins supraconducteurs par la méthode de la source d'étain interne

Le nombre de sous-éléments empilés est égal soit à 7 (figure B-3 a), soit à 19 (figure B-3 b). Dans ce dernier cas, des éléments de cuivre ou de cuivre plus étain (zones de bourrage) sont introduits pour que le composite soit compact et puisse être étiré et tréfilé sans risque de détérioration.

a)



b)

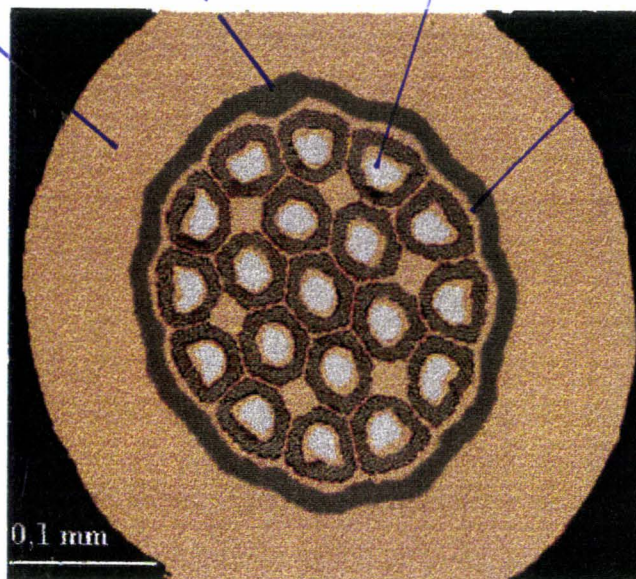


figure B-3 a) Composite non traité à 7 sous-éléments et 1890 filaments,

b) Composite non traité à 19 sous-éléments et 5130 filaments.

Bien que le procédé de la source d'étain interne soit plus complexe (figure B-2) lors de la réalisation de la billette que la méthode du bronze, il présente cependant deux avantages considérables^[1,2,3,4] :

1. Les différents constituants du composite sont peu sensibles à la consolidation. Les traitements thermiques d'adoucissement pratiqués au cours de la mise en forme avec le procédé bronze ne sont plus nécessaires.
2. La quantité d'étain introduite dans le composite est supérieure à celle d'un brin fabriqué par la méthode du bronze, qui est limitée par la solubilité de l'étain dans le bronze α (9,1 at% Sn).

Toutefois, la méthode de l'étain interne présente un inconvénient. La différence de vitesse d'écoulement des composants de la billette, conduit à une déformation plus importante du noyau d'étain. Pour y remédier, le noyau d'étain est remplacé par une solution solide de cuivre dans l'étain.

B.II Matériau

Afin de comprendre le rôle exact des différents facteurs gouvernant la géométrie des brins supraconducteurs, notre attention s'est portée sur plusieurs composites fournis par la société Alstom. Ces composites se différencient par :

- le rapport surface de Nb/ surface de Sn,
- la composition du bronze potentiel,
- le diamètre des filaments,
- le nombre de filaments,
- l'espace interfilamentaire,
- et la variation d'un facteur ne dépendant pas de la géométrie du brin, à savoir la nature de l'élément d'addition au niobium. Pour un design identique, cet élément d'alliage est soit du tantale, soit du titane. Les deux éléments ont été choisis initialement pour leur effet favorable sur les propriétés supraconductrices.

Toutes les caractéristiques des différents composites étudiés sont résumées dans le tableau B-1.

tableau B-1: Caractéristiques géométriques et chimiques des différents composites.

Référence	A	B	C	D	E	F	G
Nomenclature industrielle	B1/5130	B2/1890	B7/1890	B1/2856	B2/2856	B3/2856	B4/2856
Elément d'addition	Ta	Ta	Ti	Ta	Ta	Ta	Ta
Surface du brin	0,48 mm ²						
% _{surf} Cu/Non Cu	1,59	1,7	1,7	1,96	1,83	1,82	1,82
Surface non Cu (mm ²)	0,184	0,177	0,177	0,161	0,169	0,169	0,169
Nbre de sous-éléments	19	7	7	7	7	7	7
Nbre de filaments.	5130	1890	1890	2856	2856	2856	2856
ϕ^* initial des fil.(μm)	2,7	5	5	4	4	4	3,9
espace. entre fil S/ ϕ					0,45	0,45	0,45
% Surface dans la partie hors "stabilizer"							
% filament	16,2	20,6	20,6	21,4	21,5	21,5	21,2
% Sn	10,4	13,2	13,2	12,1	12,7	12,9	14,2
% Cu	57,5	47,9	47,9	48,4	48,2	47,5	46,6
% barrière	16	17,9	17,9	18,1	18,1	18,1	18,1
Surf filament (μm^2)	29771	36551	36551	34454	36335	36335	35828
Surf Sn (μm^2)	19081	23435	23435	19481	21463	21801	23998
Surf Cu. (μm^2)	105726	84730	84730	77924	81458	80275	78754
Surf barrière (μm^2)	29422	31630	31630	29141	30589	30589	30589
$S_{\text{Sn}} / S_{\text{Nb}}^{**}$	0,64	0,64	0,64	0,57	0,59	0,60	0,66
Bronze potentiel at%Sn	12,9	18,4	18,4	17,0	17,7	18,2	19,9

* ϕ est le diamètre des filaments.

** $S_{\text{Sn}}/S_{\text{Nb}}$ est le rapport de la surface des noyaux d'étain et des filaments de niobium.

B.III Les traitements thermiques

L'obtention d'un composite supraconducteur à base de filaments de Nb₃Sn nécessite la réalisation d'un traitement thermique qui conditionne énormément les propriétés

supraconductrices. L'un des objectifs de cette étude est de préciser l'influence exacte du cycle thermique et ainsi d'en optimiser chaque partie en fonction du design du brin choisi.

Pour acquérir toutes les informations nécessaires à la compréhension d'un cycle thermique composé de plusieurs paliers, chaque palier est étudié séparément. Dans un second temps, la combinaison de paliers est réalisée et son influence sur la microstructure est déterminée.

Avant chaque traitement thermique effectué au laboratoire de métallurgie physique de l'université de Lille, les extrémités des brins sont pliées puis serties afin d'empêcher toute fuite d'étain lors des montées à des températures supérieures à sa température de fusion (232°C). Puis, les échantillons sont systématiquement traités thermiquement dans une ampoule de silice scellée sous un vide primaire. Cette procédure permet de minimiser l'oxydation. Les montées à la température du palier s'effectuent à une vitesse, élevée pour un procédé industriel, de l'ordre $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ainsi, les transformations de phases qui peuvent avoir lieu lors de la montée en température sont limitées. A la fin du traitement thermique, les ampoules sont trempées et cassées dans l'eau.

Les échantillons sont traités thermiquement à des gammes de températures cernant celles préconisées par le projet Iter⁵. Ce cycle thermique est composé d'un premier palier à 200°C , puis d'un deuxième à 340°C , et finalement d'un dernier palier à 650°C .

B.III.1 traitements thermiques "basses températures"

Les paliers à 180°C , 200°C ou 220°C , et à 315°C , 340°C ou 375°C permettent d'identifier les composés du bronze et de déterminer leurs cinétiques de formation (figure A-31). Pour l'étude de l'état microstructural du niobium, seuls les échantillons ayant subi un palier de durée recommandée par le projet Iter ont été caractérisés. Les résultats obtenus sont comparés à ceux résultant d'un cycle défini par une montée en température à une vitesse beaucoup plus lente et plus proche des conditions industrielles. Deux vitesses de montée en température $0,1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et $6^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, ont été étudiées.

B.III.2 traitements thermiques "hautes températures"

Les traitements thermiques composés d'un seul palier ont pour but de déterminer l'influence de la température du dernier palier sur la cinétique de formation, la composition chimique, la texture cristallographique, et la taille et la morphologie des grains, du composé intermétallique Nb_3Sn . Ce dernier facteur morphologique est important pour le comportement supraconducteur du composite. Pour déterminer l'effet de la température sur la taille et de la morphologie des grains de Nb_3Sn , des traitements thermiques ont été réalisés à des températures supérieures à celles couramment pratiquées. De cette façon, l'effet de la taille de grains sur les propriétés supraconductrices a été exacerbé.

L'association de plusieurs paliers a été opérée avec l'objectif de la compréhension de l'effet combiné de chaque palier sur le comportement final du brin supraconducteur.

Tous les traitements thermiques réalisés sont illustrés par la figure B-4.

B.IV Méthodes expérimentales

Lors des maintiens isothermes, les paramètres étudiés sont la cinétique de formation des divers composés (ceux du système cuivre - étain ou de Nb_3Sn) et la qualité du composé Nb_3Sn formé (taille et morphologie des grains, composition chimique, paramètre de maille et texture cristallographique). En définitive, toutes ces informations seront reliées aux propriétés supraconductrices du brin.

Les différentes méthodes d'investigation seront explicitées ci-dessous.

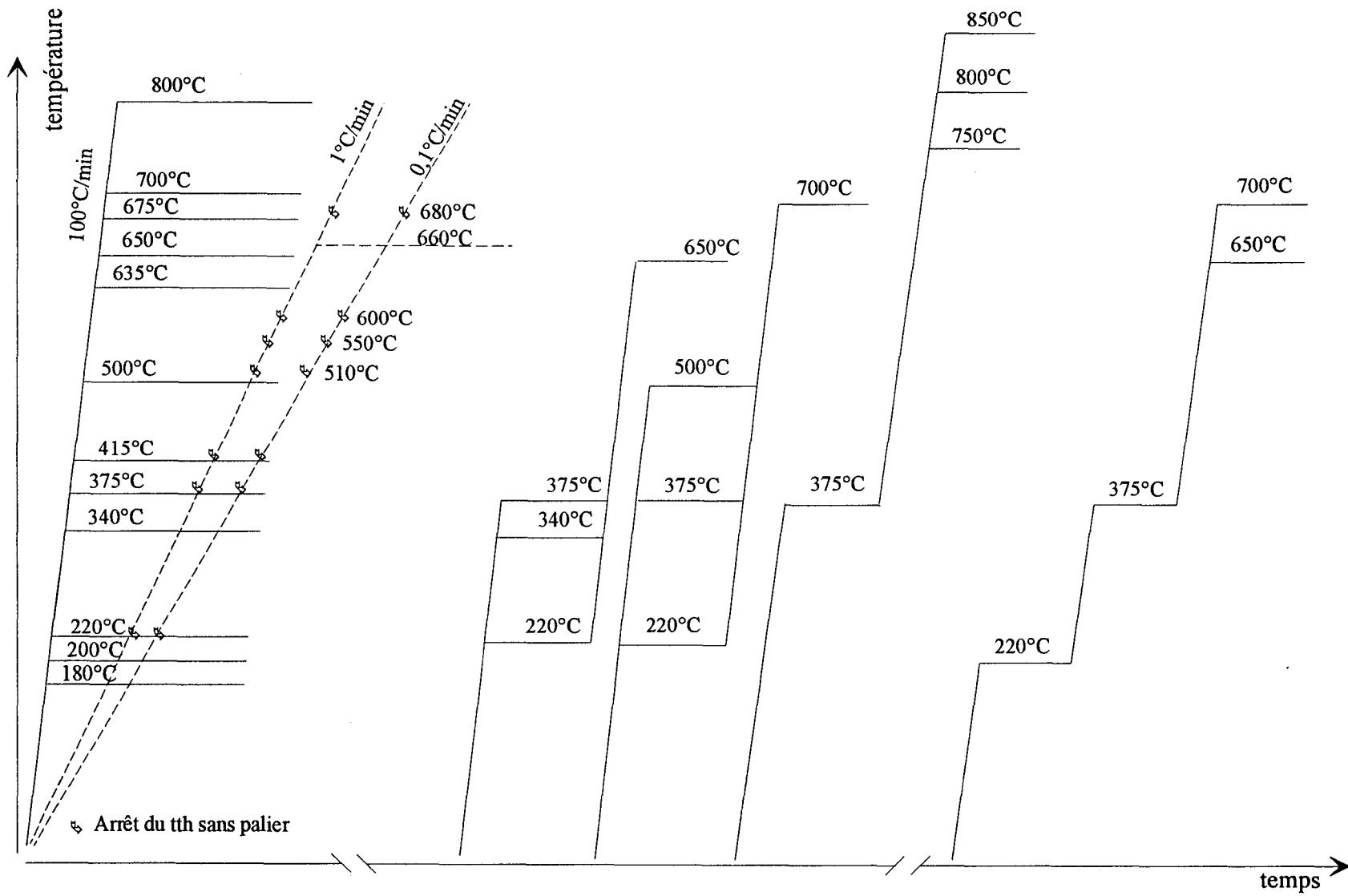


Figure B-4: Schéma des traitements thermiques réalisés.

B.IV.1 L'essai de microdureté

Etant donné le faible diamètre des filaments ($3\text{ }\mu\text{m}$), l'essai de dureté sur un seul filament ne pourrait être réalisé qu'à l'aide d'un nanoduromètre. Dans le cas présent, la microdureté a été utilisée avec l'inconvénient d'obtenir une zone écrouie qui concerne à la fois la matrice de bronze et les filaments à l'intérieur d'une couronne. La microdureté ne fournit donc pas la dureté intrinsèque du composé Nb_3Sn mais celle du composite filaments - matrice.

Les essais ont été effectués sur un microduromètre Reichert et sous une charge de 7 grammes. Avec la volonté d'une plus grande précision, les diagonales ont été mesurées à l'aide du microscope électronique à balayage.

B.IV.2 Microscopie optique

L'interdiffusion de l'étain et du cuivre ou de l'étain et du niobium est étudiée à l'aide de coupes transverses d'échantillons traités thermiquement. La métallographie optique permet de suivre les cinétiques de formation des différentes phases.

Etant donnée la faible dimension des brins supraconducteurs, ils sont enrobés dans de la résine conductrice et polis mécaniquement jusqu'au diamant de granulométrie $\frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$. La visualisation des différentes couches est obtenue par attaque chimique. Les réactifs utilisés sont les suivants:

15 % HF + 15% HNO_3 + 70 % H_2O

ou 4,3 % HF + 8,7 % HNO_3 + 87 % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (acide lactique)

Pour suivre la cinétique de formation des différentes phases du bronze, l'échantillon est immergé dans la première solution pendant 15 secondes, alors qu'il est plongé dans la deuxième solution durant 45 secondes pour visualiser la couche de composé intermétallique Nb_3Sn .

En cas de doute sur la nature de la phase, le microscope électronique à balayage apporte une précision supplémentaire.

B.IV.3 Microscopie électronique à balayage

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage Philips 525 équipé d'un dispositif EDAX de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X a permis de caractériser des sections transversales à une échelle plus fine que celle de la microscopie optique.

Des coupes planes polies au $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ ou des surfaces de rupture intergranulaire obtenues par pliage à la température de l'azote liquide ont été observées sous une tension de 30 kV. Cette tension élevée présente un double intérêt, elle permet:

1. d'étudier les phases qui se forment lors du maintien en température à l'aide des électrons rétrodiffusés.

d'utiliser une petite taille de spot compatible avec la résolution la plus élevée possible du fait de la réduction du bruit de fond, lors de l'observation de faciès de rupture. Cette méthode de détermination de la taille de grains du composé supraconducteur Nb_3Sn nécessite la dissolution chimique du stabilizer de cuivre pour occasionner la rupture au premier pliage. Seuls les échantillons ayant subi un traitement thermique à haute température pour faire grossir exagérément les grains ont été observés au microscope Philips 525. Pour des échantillons de plus petite taille de grains, un microscope à balayage avec un canon à émission de champ a été choisi pour augmenter la résolution, à une valeur proche de deux nanomètres.

Les analyses des compositions chimiques des phases ne s'effectuent pas avec les mêmes conditions. La tension accélératrice est diminuée à 15 kV. Cette tension plus faible permet de réduire le diamètre de la poire d'émission des rayons X à une valeur proche de $0,5 \mu\text{m}$. Les raies caractéristiques utilisées sont les pics L_{Cu} , M_{Ta} , L_{Nb} et L_{Sn} . Ce choix permet d'éviter toute superposition des pics des différents éléments. Par ailleurs, une attaque chimique de 2 secondes à l'aide de la solution à 15 % HF + 15% HNO_3 + 70 % H_2O est nécessaire afin d'éliminer tout dépôt d'une phase sur les autres après polissage mécanique.

B.IV.4 Diffractométrie X

Le paramètre de maille de la phase supraconductrice dépend de sa teneur en étain^[6,7,8]. La détermination précise de ce paramètre permet de connaître la teneur moyenne en étain de Nb₃Sn après étalonnage.

Les diffractogrammes X sont réalisés à l'aide du diffractomètre Siemens Kristalloflex 810 équipé d'une anticathode de Cobalt ($\lambda_{K\alpha1}=1,78901 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha2}=1,79289 \text{ \AA}$). Pour que le signal soit suffisant, un tapis de fils d'environ 1 cm² de surface est constitué par juxtaposition de leurs sections droites. Ce tapis est poli mécaniquement jusqu'au diamant $\frac{1}{4} \mu\text{m}$. Les diffractogrammes sont dépouillés à l'aide du logiciel Rietveld^[9]. Le paramètre de maille est alors estimé avec une précision accrue (annexe III).

La détermination de la texture cristallographique des filaments a été entreprise, permettant de connaître son évolution en fonction du cycle thermique.

B.IV.5 Microscopie électronique en transmission

Les caractéristiques supraconductrices aux champs magnétiques peu intenses (< 12T) dépendent essentiellement de la taille et de la morphologie des grains du composé intermétallique Nb₃Sn^[10,11] alors que la supraconductivité aux champs plus intenses dépend de la "qualité" du composé formé^[8,12]. Les évolutions de la taille et de la morphologie des grains, de la composition chimique locale, ainsi que de la microstructure du niobium sont caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET). Les observations sont effectuées au moyen d'un microscope Jeol 200 CX opérant sous une tension d'accélération de 200 kV, alors que l'analyse chimique est réalisée à l'aide d'un microscope Philips CM 30. Ce dernier appareil présente le triple avantage de travailler sous une tension de 300 kV, de réaliser des faisceaux fins de quelques nanomètres de diamètre et d'être équipé d'un détecteur sans fenêtre pour l'analyse.

Les différentes méthodes utilisées sont l'imagerie en faisceaux transmis ou diffractés, la diffraction en faisceau parallèle ou convergent et la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X.

B.IV.5.1 Méthodes de préparation des lames minces

La préparation de lames minces à partir de brins torsadés de 0,78 mm de diamètre consiste à obtenir des zones d'épaisseur inférieures à 70 nm. Cette épaisseur permet de déterminer la taille de grains sans qu'il y ait superposition. Deux types de préparation ont été développés suivant le prélèvement des lames dans le sens longitudinal ou dans le sens transversal.

B.IV.5.1.1 Lames minces en sens longitudinal

La procédure d'obtention de lames minces dans le sens long consiste successivement à:

- Prélever un fil d'environ 1,5 cm de longueur,
- Polir mécaniquement cet échantillon sur des papiers au carbure de silicium de granulométrie 1200 de façon à réaliser une lame d'épaisseur égale à 120 μm qui soit une coupe longitudinale passant par l'axe du brin.
- Finir le polissage de chaque face jusqu'au diamant 1 μm . A cet instant, la lame présente une épaisseur de 35 μm . Cette étape est importante, puisque l'amincissement ionique ultérieur s'améliore avec l'état de surface initial.
- Estamper la lame sous forme d'un disque de 3 mm de diamètre.
- La coller entre deux pastilles trouées en leur centre. L'utilisation de pastilles en nickel permet lors de l'analyse chimique de pouvoir soustraire le signal dû au dépôt formé au cours de l'amincissement ionique.
- L'ensemble est finalement aminci par bombardement ionique avec deux canons d'argon dans les conditions suivantes:
 - - * Tension égale à 4,5 kV
 - * Courant égal à $2 \times 0,4 \mu\text{A}$
 - * Angle d'inclinaison des canons égal à 12 degrés

L'amincissement ionique doit être poursuivi de manière à obtenir une lame dans laquelle des filaments de Nb et/ou de Nb₃Sn forment des pointes avancées par rapport à la matrice (figure B-5).

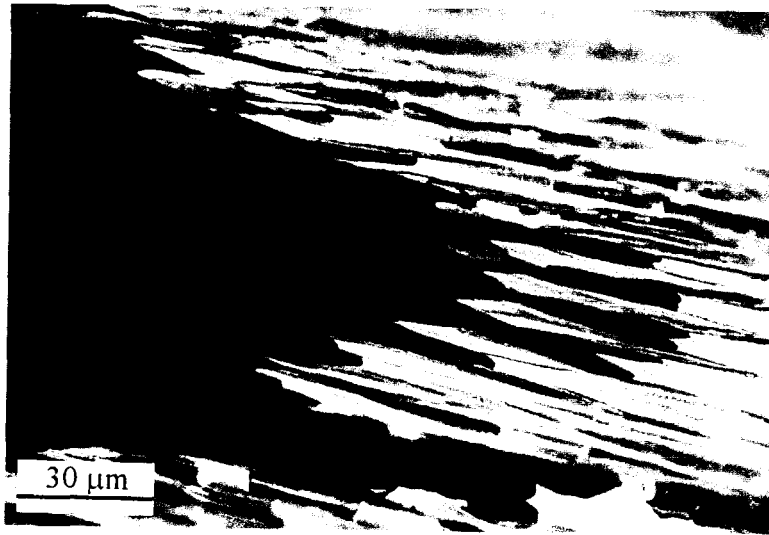


figure B-5: Micrographie d'une lame mince dans le sens long.

B.IV.5.1.2 Lames minces en sens travers

La préparation de ce type de lames a été rendue possible grâce à l'utilisation d'un amincisseur ionique de précision qui permet de limiter la différence entre les vitesses d'amincissement des divers constituants en diminuant l'angle d'inclinaison aux alentours de 4 degrés.

Les différentes étapes de préparation sont les suivantes:

- Le brin supraconducteur est enrobé dans un tube de cuivre de 3 mm de diamètre externe et de 0,9 mm de diamètre interne. La résine de type époxy est choisie pour sa bonne adhésion et sa résistance mécanique lorsque l'épaisseur atteint 10μm.
- Un disque de 1 mm d'épaisseur est découpé lentement à la vitesse de rotation de 20 tours/mn avec une scie diamantée (de 15 cm de diamètre).
- Le disque est poli au papier de granulométrie 1200, puis jusqu'au diamant 1μm pour atteindre une épaisseur de 10 μm. Pendant le polissage et pour assurer la cohésion de l'ensemble, le disque est collé sur un support. Cette technique permet de minimiser l'effort de cisaillement subi par la résine.
- L'ensemble est finalement aminci par bombardement ionique d'argon dans les conditions suivantes:

- * Tension égale à 4,5 kV
- * Angle d'inclinaison des canons égal à 4 degrés

Cette méthode de préparation est illustrée par la figure B-6.

B.IV.5.2 Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Les compositions chimiques sont analysées à l'aide d'une chaîne de mesures qui utilise un détecteur au germanium sans fenêtre. L'analyse semi - quantitative est déterminée au moyen de relations du type:

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{A/B} \frac{I_A}{I_B}$$

- C_A et C_B sont les concentrations atomiques ou massiques respectives des éléments A et B,
- I_A et I_B sont les intensités (surface sous la courbe moins le bruit de fond) des raies relatives à l'excitation X des éléments A et B.
- $K_{A/B}$ est la constante de Cliff et Lorimer.

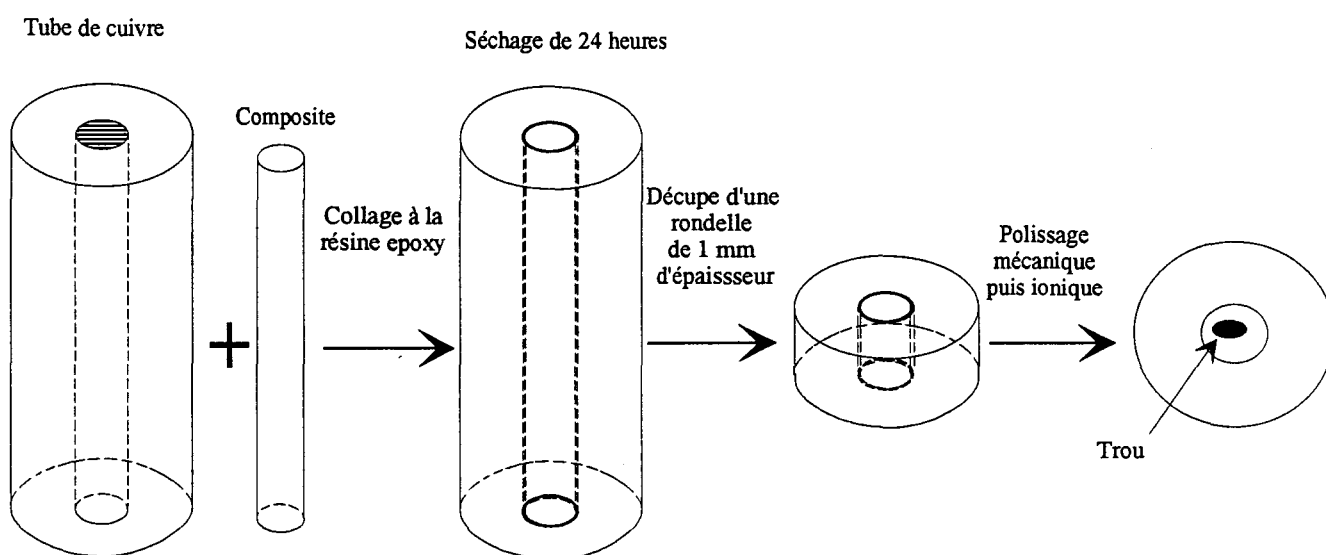


figure B-6: Méthode de préparation de lames dans le sens travers.

Avant d'effectuer des analyses quantitatives^[13,14], les éléments purs doivent être analysés afin de rectifier les décalages éventuels de la valeur des énergies dûs à la chaîne de mesures.

Les raies retenues pour l'analyse chimique sont les mêmes que celles utilisées au microscope électronique à balayage, à savoir les pics L_{Cu} , M_{Ta} , L_{Nb} et L_{Sn} . Les coefficients de Cliff et Lorimer utilisés sont ceux fournis par le constructeur de l'appareillage.



Références bibliographiques

- ¹ Hazelton D.W. and Ozeryansky G.M.: "Development of internal tin Nb₃Sn conductors for high field magnet use.", *Adv. in Cryog. Eng.*, **34**, 499, (1987).
- ² Zeitlin B.A., Ozeryansky G.M. and Hemachalan K.: "An overview of the IGC internal tin Nb₃Sn conductor.", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 987, (1985).
- ³ Yoshizaki K., Wakata M., Miyashita S., Fujiwara F., Taguchi O., Imaizumi M. and Hashimoto Y.: "Improvements in critical current densities of internal tin diffusion process Nb₃Sn wires by additions of third elements." *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 1985.
- ⁴ Dietderich D.R., Glazer J., Lee C., Hassenzahl W.V. and Morris J.W.: "The critical current density and microstructural state of an internal tin multifilamentary superconducting wire.", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-21**, 297, (1985).
- ⁵ Ogawa R., Miyatake T. and Matsumoto K.: "Development of Nb₃Sn superconducting wires for ac use", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-23**, 1355, (1987).
- ⁶ Flückiger R., Goldacker W., and Isernhagen R.: "Characterization of Bulk and Multifilamentary Nb₃Sn and Nb₃Al by Diffractometric and Resistive Measurements", *Adv. in Cryog. Eng.*, **32**, 925, (1985).
- ⁷ Flückiger R.: "Metallurgy, superconducting properties and technology of A15 phases", *Ann. Chim. Fr.*, **9**, 841, (1984).
- ⁸ Devanaty H., Jorda J.L., Decroux M. and Muller J.: "The physical and structural properties of superconducting A15 type Nb-Sn alloys", *J. Mat. Sci.*, **16**, 2145, (1981).
- ⁹ "The rietveld method", edited by Young R.A., International Union of Crystallography, Oxford science publications, Oxford, (1993).
- ¹⁰ Dew-Hughes D.: "Is J_c in Nb₃Sn limited by grain-boundary flux-shear?", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-23**, 1172, (1987).
- ¹¹ Marken K.R., Kwon S.J. and Llarbalestier D.C.: "Characterization studies of a fully reacted high bronze to niobium ratio filamentary Nb₃Sn composite.", *Adv. in Cryog. Eng.*, **32**, 967, (1985).
- ¹² Di L.M., Loeff P.I. and Bakker H.: "Atomic disorder in intermetallic compounds by mechanical attrition", *Mat. Sci. Eng.*, **134A**, 1323, (1991).
- ¹³ Williams D.: "Practical analytical electron microscopy", *Material Science*, Philips Ed., (1984)
- ¹⁴ Van Cappelen E.: "The parameterless correction method in X-Ray microanalysis", *microscopy microanalysis microstructures*, **1**, 1, (1990).

CHAPITRE C

RESULTATS

C Résultats expérimentaux

Le but de cette étude est de caractériser l'évolution du composite tout au long du traitement thermique afin de préciser l'influence des diverses étapes du cycle thermique sur les propriétés finales du brin supraconducteur.

Dans un premier temps, nous étudierons l'évolution microstructurale de la matrice. Puis, nous déterminerons l'état de restauration ou de recristallisation des filaments de niobium suite aux premiers paliers du traitement thermique. Dans un troisième paragraphe, l'étude de la cinétique de formation du composé Nb_3Sn est entreprise en fonction des caractéristiques initiales du composite et du cycle thermique. Elle est suivie de l'analyse de la structure du composé intermétallique formé. Finalement, nous considérons les variations de propriétés supraconductrices des différents brins.

C.I Evolution de la matrice lors du traitement thermique

C.I.1 Influence des maintiens isothermes "basses températures"

Chaque palier du cycle thermique a été réalisé séparément pour déterminer son effet intrinsèque. Les paramètres pris en compte sont la température du palier et/ou la durée de maintien ou la vitesse de montée en température.

Pour chaque température de maintien isotherme, la cinétique de formation de chaque phase en présence a été suivie et modélisée. Par ailleurs, nous avons comparé le degré d'avancement des réactions dans des échantillons traités de manière isotherme à celui des échantillons ayant subi une montée en température à vitesse contrôlée.

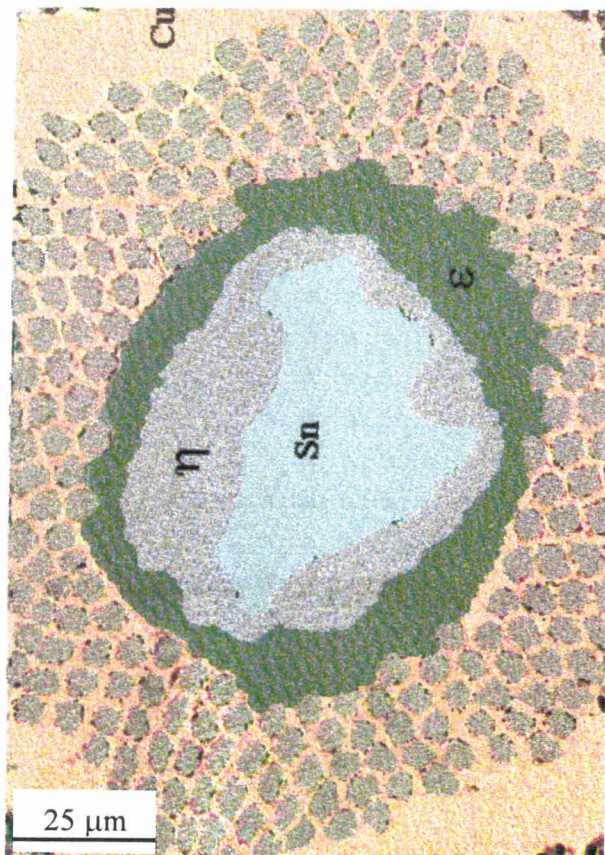
Le projet ITER préconise des maintiens à 200°C puis à 340°C. Afin de connaître les conséquences de ces deux paliers sur la matrice, nous les avons réalisés avec différentes

durées. Par ailleurs, afin de connaître l'effet de la température, nous avons réalisé d'autres maintiens à des valeurs encadrant celles citées précédemment, à savoir sur les intervalles [180°C - 220°C] ou [310°C - 375°C]. Ainsi, nous déterminerons l'effet de la température de maintien isotherme sur la formation des différentes phases du bronze lorsque le noyau d'étain est soit en phase solide ($T < 232^\circ\text{C}$), soit en phase liquide ($232^\circ\text{C} < T < 380^\circ\text{C}$). Il est à noter que le cuivre est toujours en phase solide.

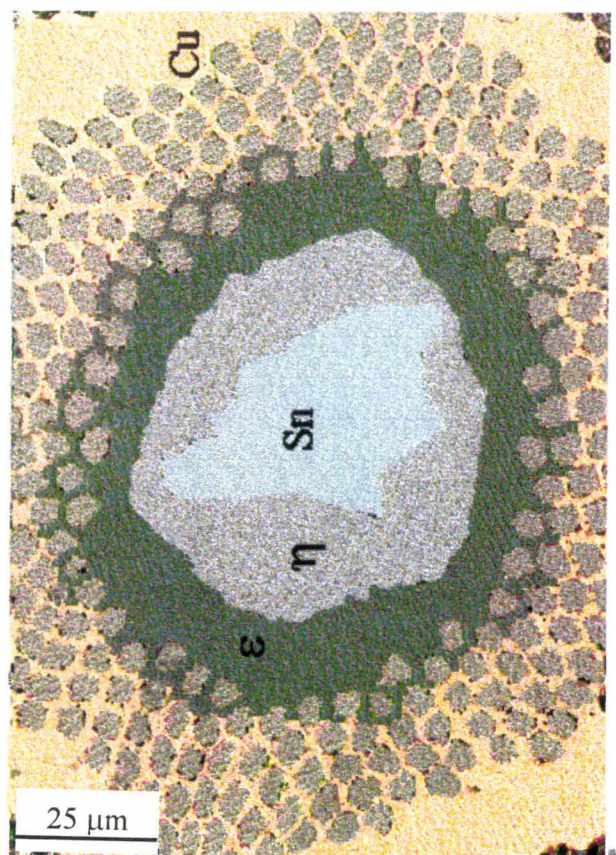
Les différentes micrographies de la figure C-1 illustrent l'évolution du système étain-cuivre en fonction du temps de maintien à 310°C. Toutefois, l'évolution du système est similaire et suit les mêmes étapes aux autres températures. Seule la cinétique varie. Partant du centre du sous-élément vers les couronnes de filaments de niobium, on rencontre, pour les temps de maintien courts, et en conformité avec un appauvrissement en étain un noyau d'étain résiduel, puis des couches concentriques des phases intermétalliques η (Cu_6Sn_5) et ε (Cu_3Sn).

Il est intéressant de noter que le degré d'avancement de formation des phases η et ε ne dépend pas de la localisation du sous-élément. Par conséquent, les cinétiques de formation sont déterminées à partir de la moyenne des mesures des surfaces des phases formées dans les 7 sous-éléments. La mesure de la surface a été prise en compte parce qu'elle reflète la quantité des produits de réactions. Au contraire, l'épaisseur des couches dépend fortement du diamètre du noyau d'étain.

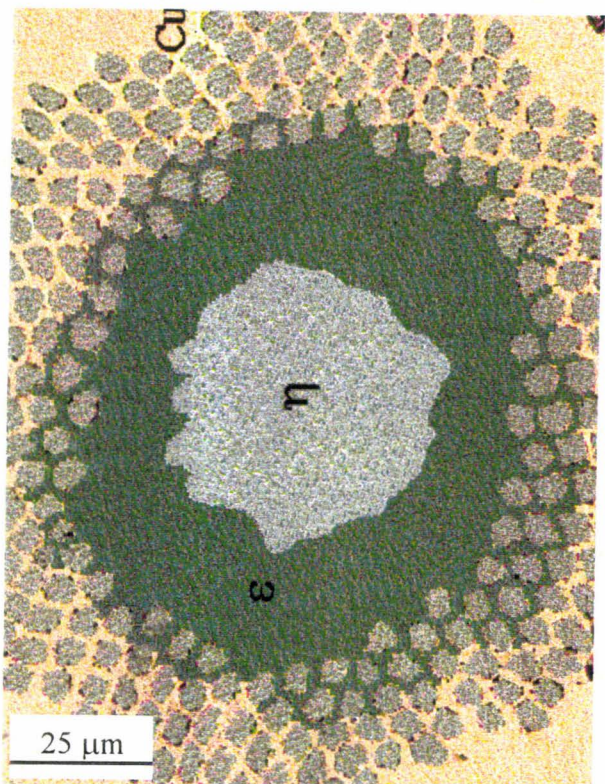
Les graphes de la figure C-2 représentent l'évolution de la surface (S) des couronnes composées des phases η ou ε lors des maintiens isothermes.



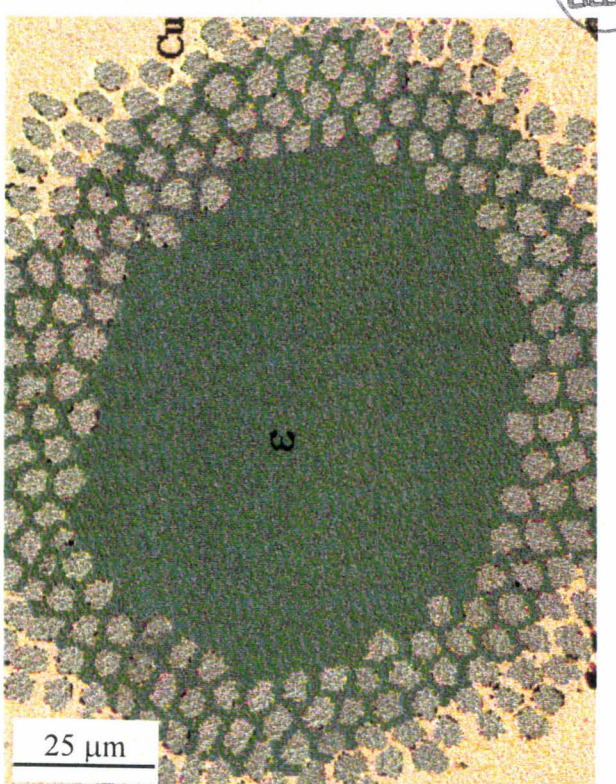
8 heures



16 heures



64 heures



197 heures

figure C-1: Evolution de la matrice en fonction du temps de traitement à la température de 310°C.

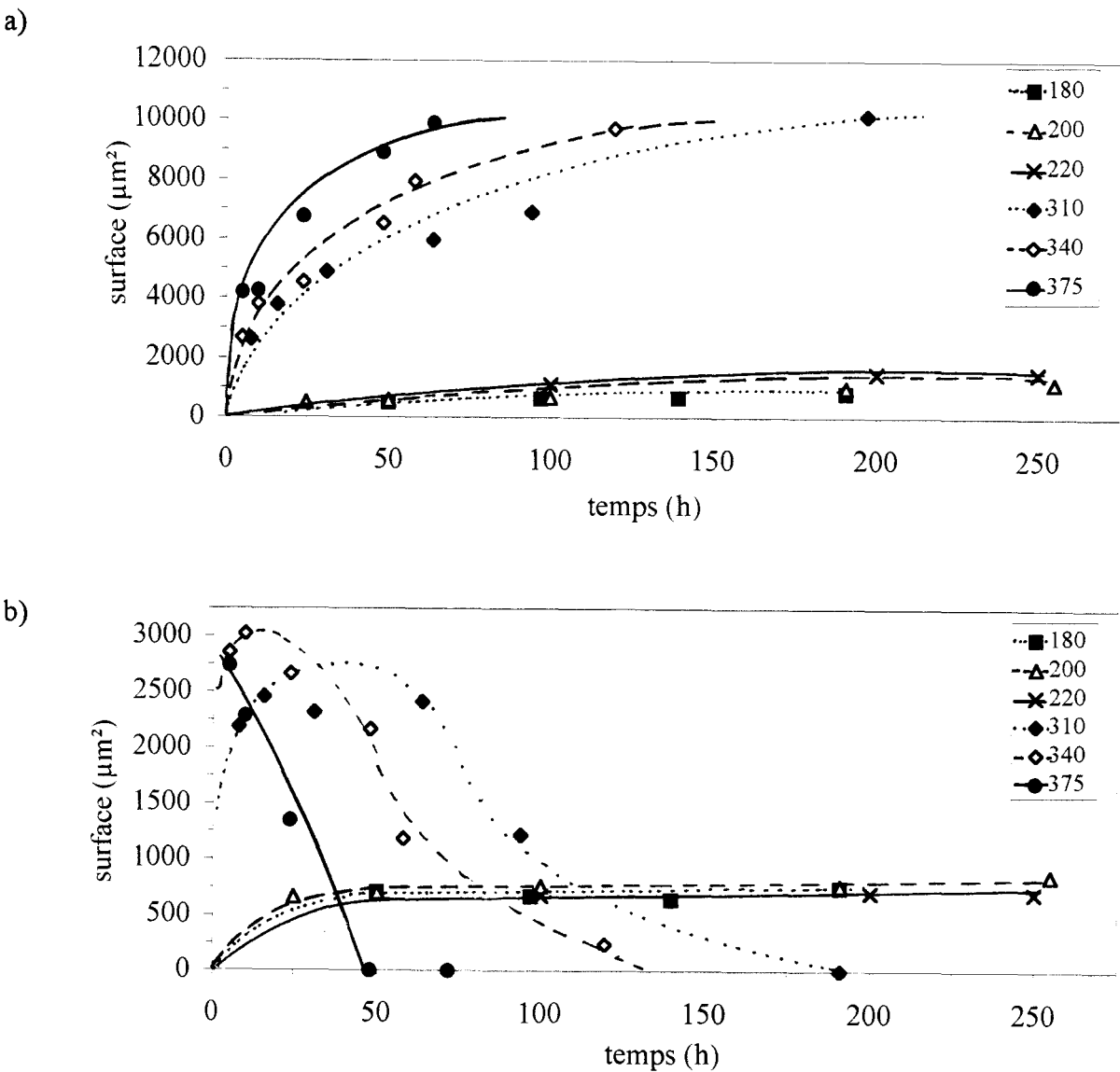


figure C-2: Cinétiques de formation des phases ϵ (a) et η (b) aux températures inférieures à 380°C.

Dans un premier temps, la phase η se forme et se dissout simultanément au profit de la phase ϵ (tant qu'un noyau d'étain demeure). Aux plus longues durées, seule subsiste la dissolution de la phase η . Par contre, la phase ϵ croît continûment en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un équilibre ϵ -cuivre pur, compte tenu de la proportion cuivre - étain. Ce nouvel équilibre est surprenant puisqu'il n'est pas prédit par le diagramme de phases. L'équilibre

présagé est la coexistence de la phase ϵ et de la phase α (solution solide d'étain dans le cuivre). On constate que la cinétique de formation de la phase ϵ est d'autant plus rapide que la température est élevée. Malgré cette augmentation et une durée de maintien supérieure à celle recommandée par le projet ITER (175h/220°C), la matrice reste constituée d'un noyau d'étain résiduel et de deux couronnes concentriques de η et ϵ après un premier palier de 250 h à 220°C.

Par contre, l'application d'un seul traitement à la température du second palier conduit à la dissolution totale du noyau d'étain, et encore à une transformation incomplète de la matrice. Cette dernière reste constituée d'un noyau de phase ϵ au contact d'une couronne de cuivre pur. Cette nouvelle configuration implique le partage des filaments de niobium de la couronne en deux groupes avant le dernier palier à "hautes températures". Les filaments situés à l'intérieur de la couronne sont baignés dans une matrice de bronze ϵ . Ils se trouvent donc au contact direct de la source d'étain (figure C-1). Par opposition, ceux à l'extérieur de la couronne sont toujours au sein d'une matrice de cuivre.

C.I.1.1 Cinétique de formation de la phase epsilon (ϵ)

En condition isotherme, la cinétique de formation des phases peut être décrite par la relation suivante:

$$S = k t^n$$

où S est la surface de la phase exprimée en μm^2 et t le temps de maintien en h.

La figure C-3 illustre les résultats obtenus avec la phase ϵ . On constate que la constante de formation augmente avec la température du maintien isotherme. Par contre l'exposant de vitesse reste constant et égal à $0,38 \pm 0,02$ dans la gamme de températures étudiée. La fusion du noyau d'étain (aux températures supérieures à 232 °C) ne contribue pas à une variation de cinétique de formation.

L'énergie de formation du composé ϵ est déterminée à partir de ces différentes modélisations (figure C-4). Si l'on reporte le logarithme de la constante de vitesse k, multiplié par 1/n en fonction de l'inverse de la température absolue, on détermine l'énergie de formation qui vaut 88 kJ.mole⁻¹.

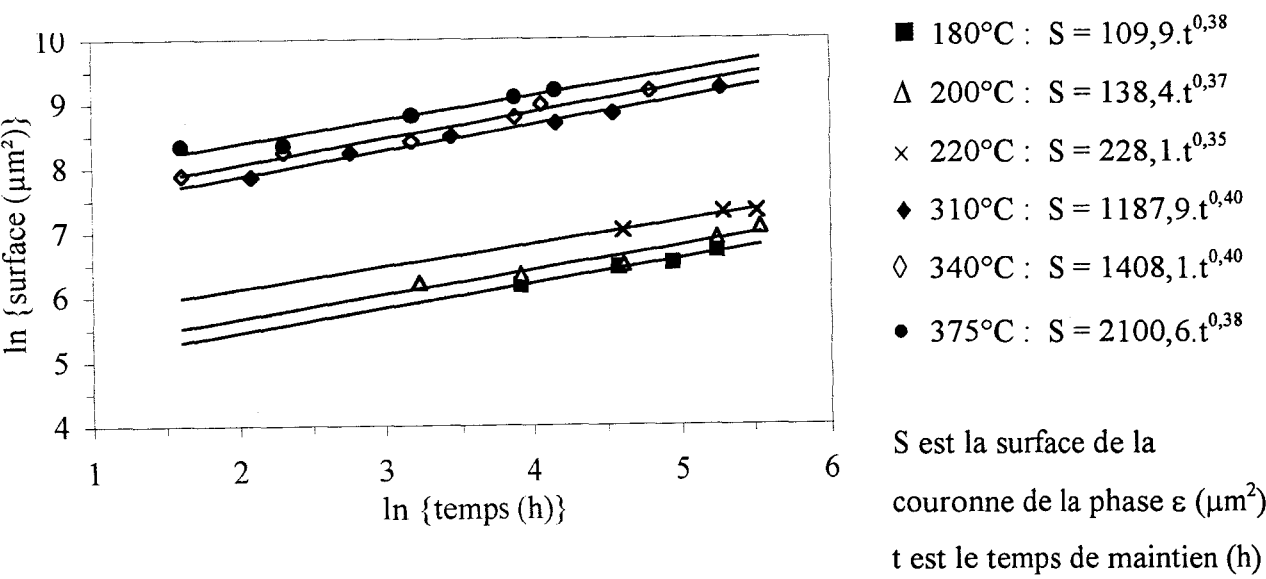


figure C-3: Représentation logarithmique de la cinétique de formation de la phase ϵ .

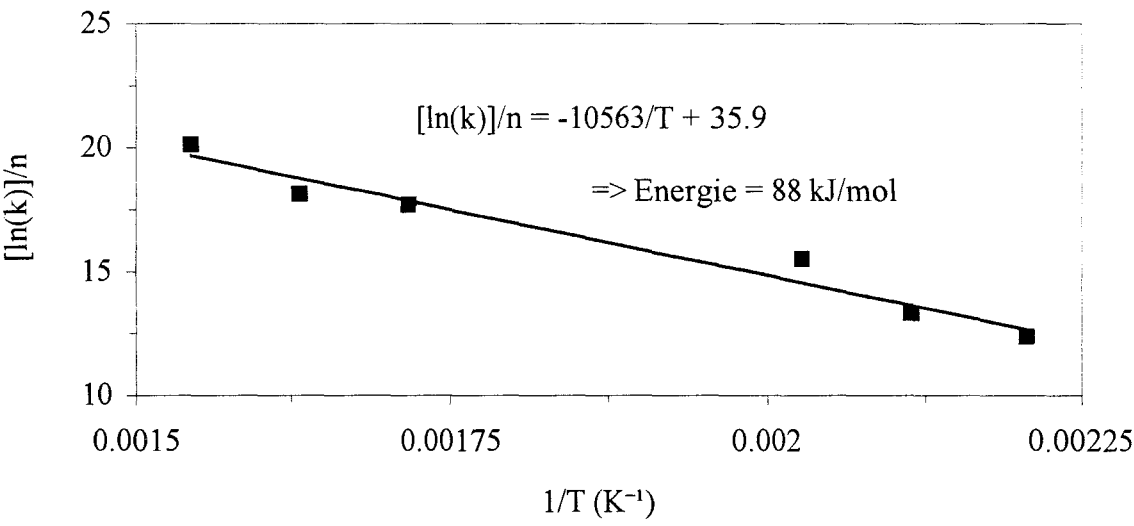


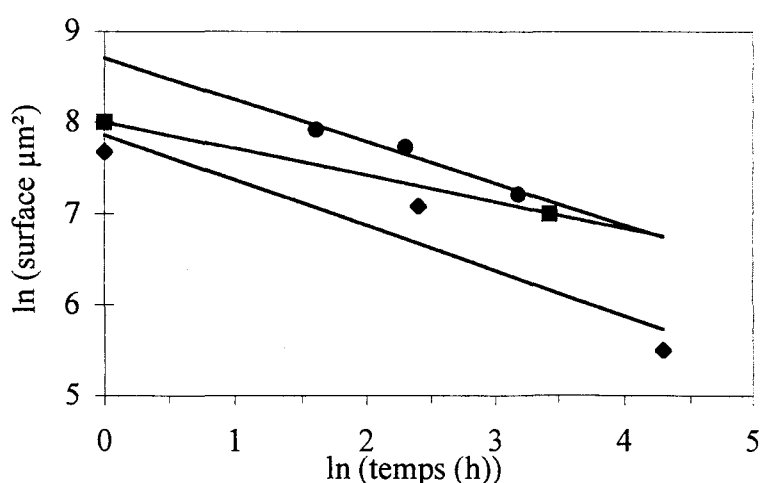
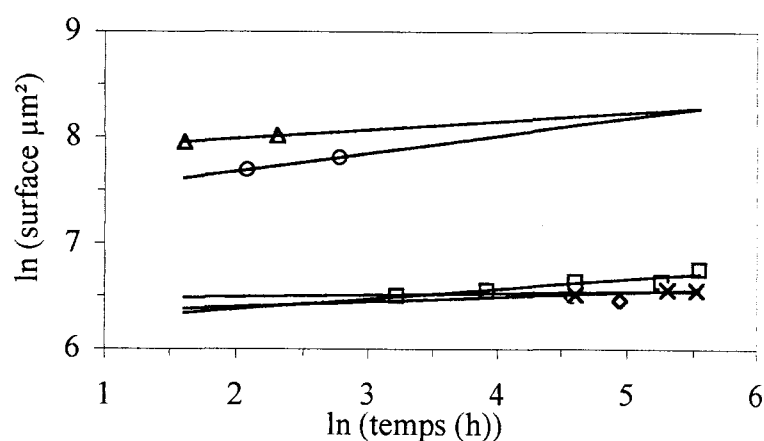
figure C-4: Energie de formation de la phase ϵ .

C.I.1.2 Cinétique de formation et de dissolution de la phase éta (η)

Lorsque le système Sn-Cu est maintenu en température, il évolue vers un état de plus basse énergie en suivant les étapes suivantes:

Le noyau d'étain se dissout au profit de la phase η , qui elle-même disparaît au profit de la phase ϵ . Puis, lorsque le noyau d'étain a disparu, la phase η se convertit en ϵ .

Ainsi, les modélisations de la formation apparente de la phase η (figure C-5) sont divisées en deux catégories. La première (symboles clairs) qui correspond à la formation dominante, est la conséquence de sa formation et de sa dissolution simultanées lors du maintien en température; alors que la seconde (symboles noirs) représente la dissolution seule.



a) Croissance + Dissolution

- $\diamond$ 180°C : $S = 639,7.t^{0,02}$
- $\square$ 200°C : $S = 486,4.t^{0,09}$
- $\times$ 220°C : $S = 546,8.t^{0,04}$
- $\circ$ 310°C : $S = 1541,8.t^{0,15}$
- Δ 340°C : $S = 2511,9.t^{0,08}$

b) Dissolution

- $\blacksquare$ 310°C : $S = 2981.(t-t_0)^{-0,30}$
avec $t_0 = 63$ h
- $\blacklozenge$ 340°C : $S = 2592.(t-t_0)^{-0,46}$
avec $t_0 = 47$ h
- $\bullet$ 375°C : $S = 6003.(t-t_0)^{-0,50}$
avec $t_0 = 2$ h

t_0 est la durée correspondant à la dissolution totale du noyau d'étain. Cette valeur est déterminée par microscopie optique.

figure C-5: Représentations logarithmiques des cinétiques de formation et de dissolution de la phase η .

Aux températures inférieures à 232 °C, seule l'étape de formation apparente de la phase η a été observée. Par contre, à la température de 375°C, seule la dissolution de η est observée, du fait de la cinétique très rapide de conversion du noyau d'étain en $\eta+\epsilon$.

Contrairement au cas de la phase ϵ , il n'est pas possible de déterminer une énergie de formation apparente ou de dissolution de la phase η , compte tenu du trop faible nombre de mesures et de leur dispersion.

A priori, l'énergie de formation apparente de la phase η devrait être sensible au changement du noyau d'étain lorsqu'il passe de l'état solide à l'état liquide. Mais, étant donné la complexité du problème (formation et dissolution simultanées de η), nous considérons les deux couches η et ϵ en tant que unique couche de bronze, puisque la phase ϵ croît au profit de la phase η . Cet artifice permet également de déterminer l'influence du passage à l'état liquide du noyau d'étain

C.I.1.3 Cinétique de formation de la bi-couche $\epsilon+\eta$

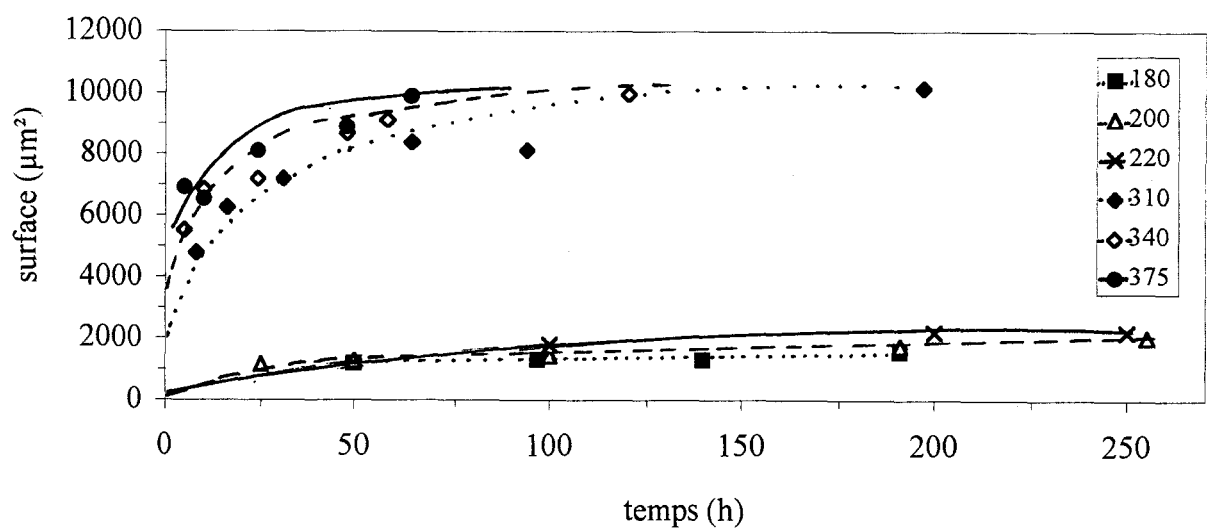


figure C-6: Cinétique de formation de la bi-couche $\epsilon+\eta$.

La figure C-6 représente les cinétiques isothermes de formation de la bi-couche $\eta+\epsilon$. L'allure des courbes est identique à celles de la figure C-2. La modélisation de ces cinétiques de formation de $\eta+\epsilon$ ne permet pas de distinguer deux domaines d'exposant de vitesse en fonction de la température, puisque ces expressions s'écrivent:

à 180°C :	$S = 566,8.t^{0,18}$
à 200°C :	$S = 518,0.t^{0,23}$
à 220°C :	$S = 589,9.t^{0,23}$
à 310°C :	$S = 3261,7.t^{0,21}$
à 340°C :	$S = 4272,7.t^{0,18}$
à 375°C	$S = 5064,4.t^{0,16}$

Toutefois, la détermination de l'énergie de formation de la bi-couche $\eta+\epsilon$, illustrée par la figure C-7, met deux domaines en évidence. L'un, à hautes températures, est caractérisé par une énergie égale à 714 kJ.mole⁻¹. Cette énergie est très supérieure à celle de 55 kJ.mole⁻¹ qui définit le domaine "basses températures". La frontière entre ces deux domaines se situe à 270°C, valeur qui n'est pas très éloignée de la température de fusion de l'étain. Pour déterminer plus précisément ce point de rencontre, il faudrait multiplier le nombre d'essais en températures et en durées.

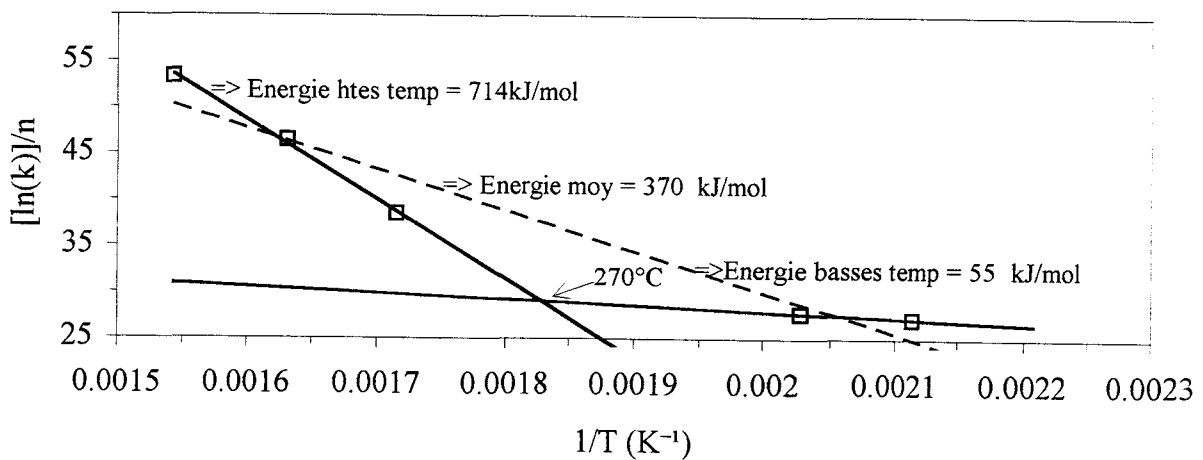


figure C-7: Energie de formation de la bi-couche $\eta+\epsilon$.

C.I.1.4 Cinétique de dissolution du noyau d'étain

Pour s'assurer de la cohérence des précédents résultats, les cinétiques de dissolution du noyau d'étain aux différentes températures sont déterminées. Elles sont représentées sur la figure C-8.

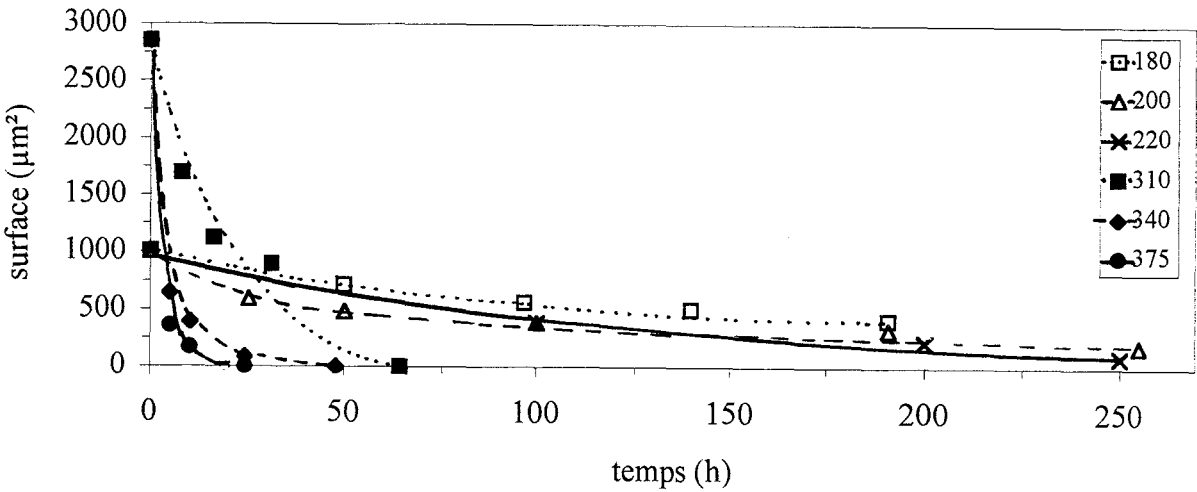


figure C-8: Cinétiques de dissolution du noyau d'étain aux différentes températures.

Les expressions de ces cinétiques en condition isotherme sont :

- à 180°C : $S = 3433.t^{-0,41}$
- à 200°C : $S = 2489.t^{-0,42}$
- à 220°C : $S = 220.10^3.t^{-1,35}$
- à 310°C : $S = 4353.t^{-0,46}$
- à 340°C : $S = 4746.t^{-1,17}$
- à 375°C : $S = 2043.t^{-1,08}$

Deux classes d'exposant de vitesse ressortent de ces modélisations des cinétiques de dissolution. La première est définie par une valeur proche de 0,42 (sauf pour la température de 220°C), la seconde par un exposant supérieur ou égal à 1,10 (sauf pour la température de 310°C).

Cette variation d'exposant de vitesse traduit un changement de mécanisme de dissolution de l'étain. Ce changement conforte la variation rencontrée lors de la présentation des résultats relatifs à la formation de la bi-couche $\eta+\epsilon$.

La détermination de l'énergie de dissolution du noyau d'étain, représentée par la figure C-9 ne tient pas compte des deux cinétiques qui se démarquent par un changement d'exposant de vitesse. L'énergie déduite de cette représentation est égale à 177 kJ.mole^{-1} .

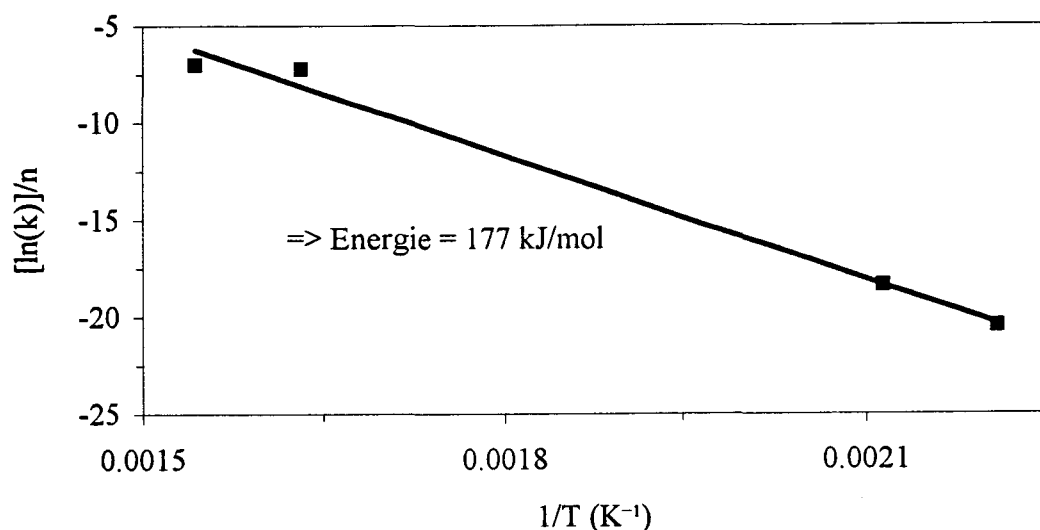


figure C-9: Energies de dissolution du noyau d'étain aux températures inférieures à 380°C .

C.I.1.5 Influence de la vitesse de chauffage sur les transformations de phases

Certains auteurs ont montré l'effet bénéfique d'une faible vitesse de montée en température sur les propriétés supraconductrices des brins. Pour cette raison, l'objectif de cette partie est de connaître les différences à divers stades entre les composites qui subissent un traitement thermique constitué par une succession de paliers et ceux traités thermiquement par une vitesse de montée en température contrôlée.

La comparaison du degré d'avancement des réactions à la suite de ces deux types de traitements thermiques permet de connaître les variations possibles entre les états microstructuraux de la matrice. Les quantités de phases formées dépendent naturellement de la

vitesse de montée en température. Par contre, la localisation des produits des réactions par rapport aux filaments varie avec le type de sous-élément (sous-élément central ou extérieur). En effet, compte tenu du gradient d'écoulement dans le brin lors de la mise en forme, les noyaux d'étain des sous-éléments extérieurs se déplacent vers le centre du composite. Cette constatation est clairement démontrée par les micrographies de la figure C-10.

En conséquence, dans les sous-éléments extérieurs, les produits de réactions sont décalés vers le sous-élément central. Par la suite, et dans un but de simplification, seul le sous-élément central sera essentiellement considéré.

A 220°C, et quelle que soit la vitesse de montée en température (60°C/h ou 6°C/h), la quantité des phases η et ε est tellement faible qu'aucune couronne n'est visible entre l'étain et le cuivre.

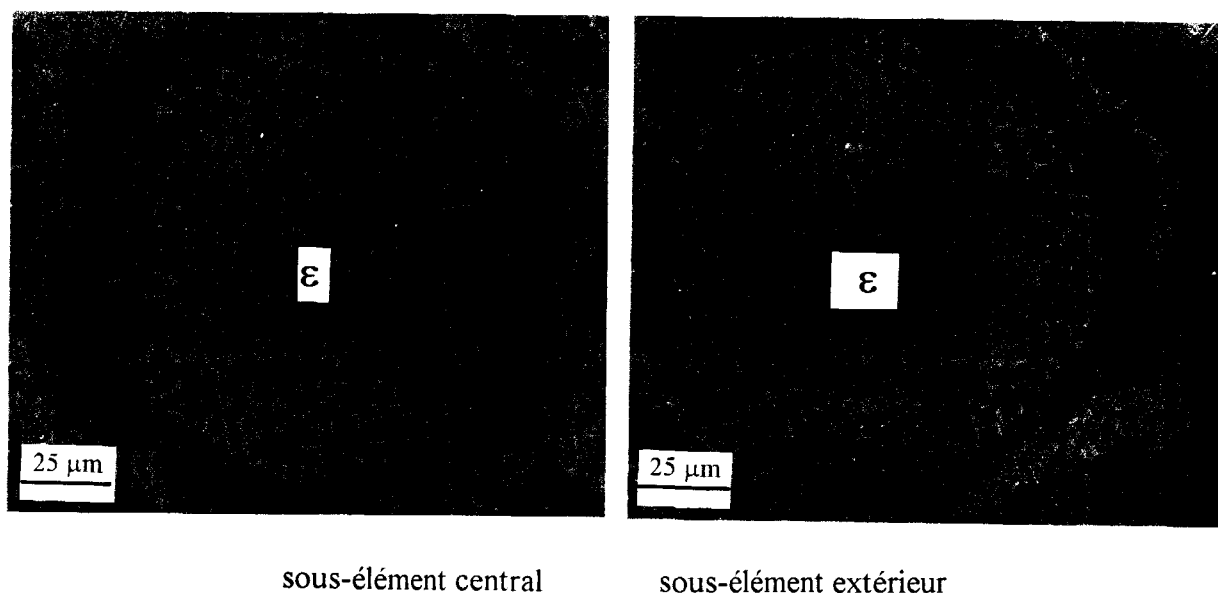


figure C-10: Localisation de la phase ε en fonction du type de sous-élément.

A partir de 375°C, une différence entre les deux vitesses de montée est observée. Les épaisseurs des phases η et ε valent respectivement 5,6 μm et 3,4 μm pour une vitesse de chauffage de 60°C/h, et 20 μm (ε) et 31 μm (η) lors d'une montée à 6°C/h. Ainsi, la couronne formée par la phase ε n'atteint pas encore les filaments de niobium pour la vitesse de montée la plus rapide alors qu'elle entoure les filaments des deux rangées intérieures de la couronne de filaments de niobium pour la vitesse de chauffage de 6°C/h (figure C-11).

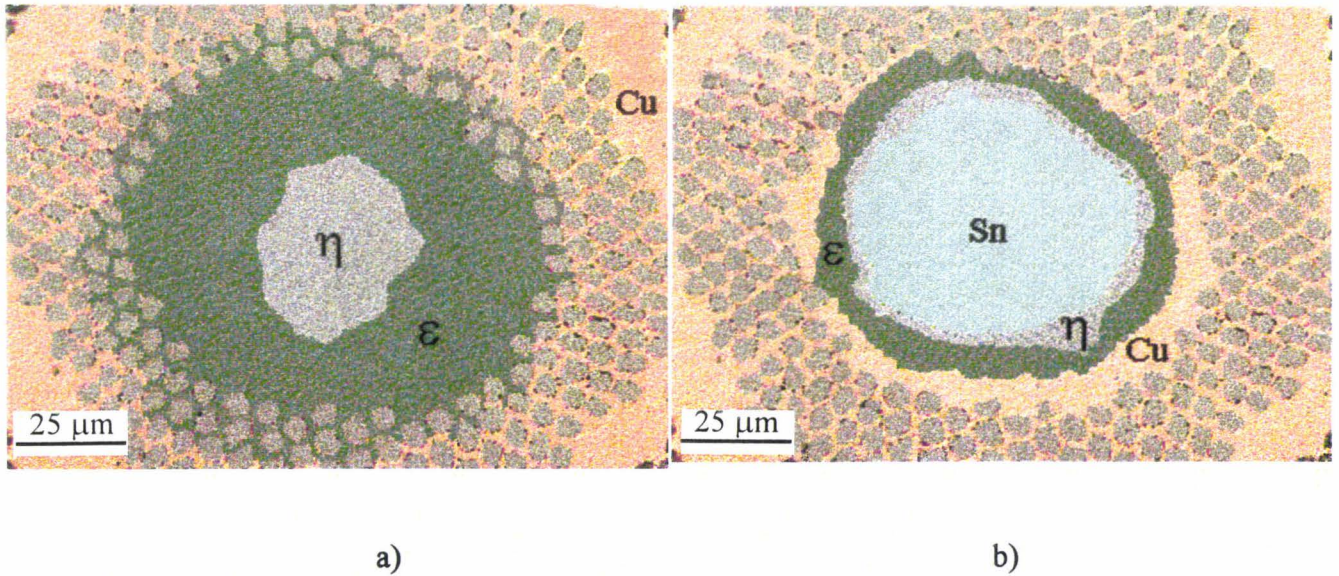


figure C-11: Micrographie du bronze à 375°C, suite à une montée en température égale à 6°C/h (a) ou à 60°C/h (b).

A la température de 510°C, les trois premières rangées de filaments sont noyées dans un bronze de type ϵ (Cu_3Sn). Au delà, les filaments sont soit dans un bronze α (solution solide d'étain dans du cuivre) de composition égale à 8 at% Sn avec une vitesse en température de 6°C/h, soit dans une matrice de cuivre pour la vitesse de chauffage plus élevée (60°C/h). Par contre et dans le seul cas des sous-éléments extérieurs, les filaments des rangées externes, situés près de la barrière de diffusion de tantale, restent dans du cuivre.

Aux températures supérieures à 520°C, la phase ϵ se décompose en un mélange $\gamma + \alpha$. Un prélèvement à 550°C confirme cet état (figure C-12). Ce nouvel équilibre est également observé après un cycle thermique constitué des deux paliers 96h / 375°C + 24h / 580°C (figure C-13).

Des prélèvements à 600°C et 660°C (figure C-14) lors d'un chauffage de 6°C/h ont confirmé l'évolution de l'équilibre entre les phases du bronze. La phase γ continue à se dissoudre au profit de la phase α . Une structure identique est observée lorsque l'échantillon a subi un maintien de 1 heure à 700°C suite à un chauffage très rapide (= 50°C/mn). La matrice ainsi obtenue est illustrée par la micrographie de la figure C-15.

En conclusion, à partir de 375°C, lors d'un cycle thermique défini par une montée en température de 6°C/h, les premières rangées de filaments de niobium sont noyées dans une matrice de bronze et donc au contact direct de la source d'étain. Donc, avant d'atteindre la

température de 660°C, palier ayant pour but de faire précipiter la phase supraconductrice, les filaments de niobium sont au contact d'une matrice enrichie en étain pendant au moins 47,5 heures.

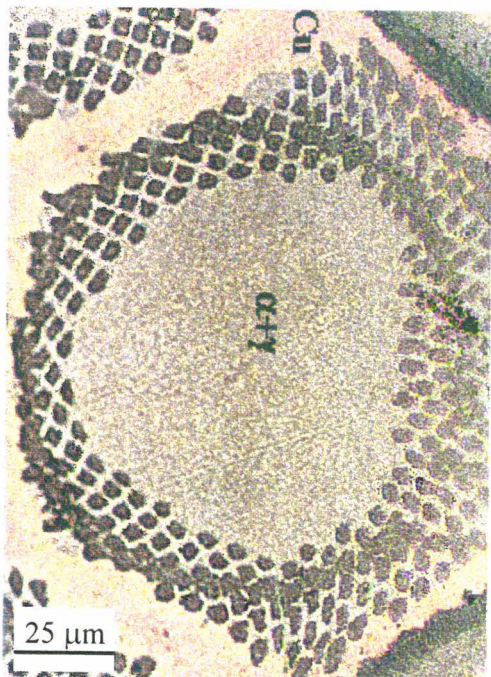


figure C-12: Micrographie du bronze formé à 550°C (montée en température à 60°C/h).

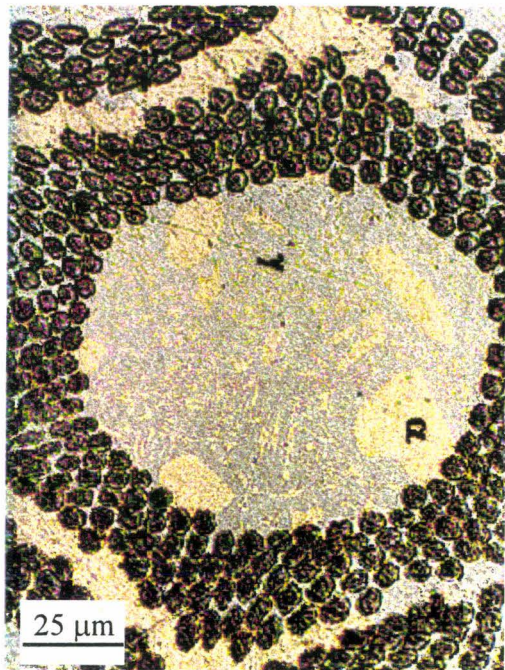


figure C-13: Micrographie du bronze formé après 96 h à 375°C + 24 h à 580°C.

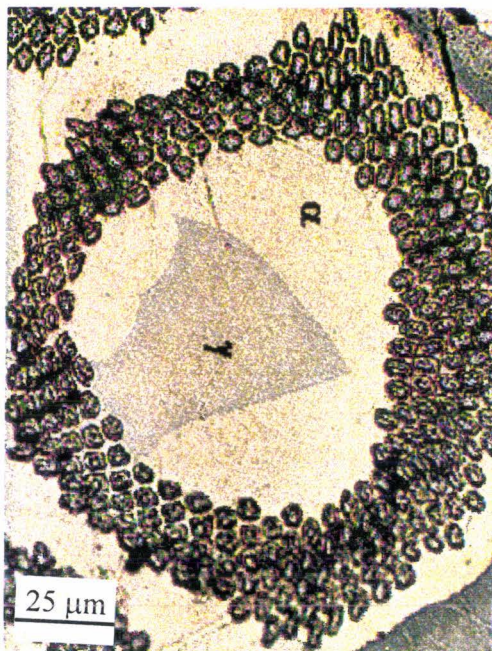


figure C-14: Micrographie du bronze formé à 660°C (montée en température de 6°C/h).

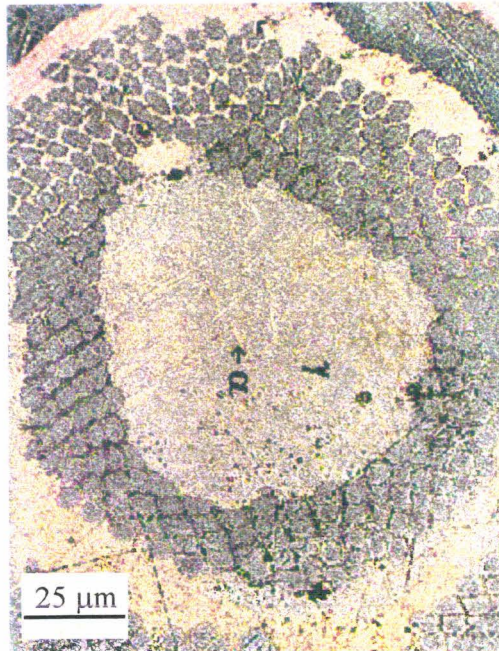


figure C-15: Micrographie du bronze formé à 700°C (montée rapide égale à 45°C/mn).

C.II Evolution du niobium lors du traitement thermique

Suite aux opérations de mise en forme, les filaments de niobium - tantale ou niobium - titane présentent des textures cristallographique et morphologique accentuées. Au cours du cycle thermique, la microstructure du niobium évolue.

L'état microstructural initial du niobium influence la précipitation de Nb_3Sn par l'intermédiaire de:

- la texture de déformation et/ou de restauration (ou de recristallisation). La formation du composé supraconducteur s'accompagne d'une relation d'épitaxie entre les grains de Nb et de Nb_3Sn ^{A-98}. Par ailleurs, du point de vue du courant critique, la présence d'une texture au sein du filament initial entraîne une augmentation des joints de grains de faible désorientation et en conséquence une diminution de la force d'ancrage des vortex^[A-16].
- la densité de dislocations. A la suite de maintiens en température, les grains totalement disloqués subissent le phénomène de restauration ou de recristallisation. Le nombre de sites de précipitation est donc sensé diminuer, favorisant la croissance au détriment de la création de nouveaux grains de Nb_3Sn . Finalement, le nombre de sites d'ancrage des vortex décroît.

Par conséquent, l'étude de l'évolution de la microstructure du niobium - tantale ou du niobium - titane à différents stades du traitement thermique a été menée par observations de lames minces en sens longitudinal et par diffractométrie des rayons X.

La figure C-16 représente l'évolution de la largeur des cellules de recristallisation ou des grains en fonction des traitements thermiques et du type d'alliage constituant les filaments (niobium - titane ou niobium - tantale). On constate un retard important de croissance des cellules dans l'alliage Nb,Ti par rapport à Nb,Ta, alors que la dimension des cellules est identique à la suite de la mise en forme. Les cellules de Nb,Ti ont une taille qui ne varie pas tant que la température ne dépasse pas 375°C, alors que l'alliage Nb,Ta présente une croissance dès un maintien de 175 heures à 220°C.

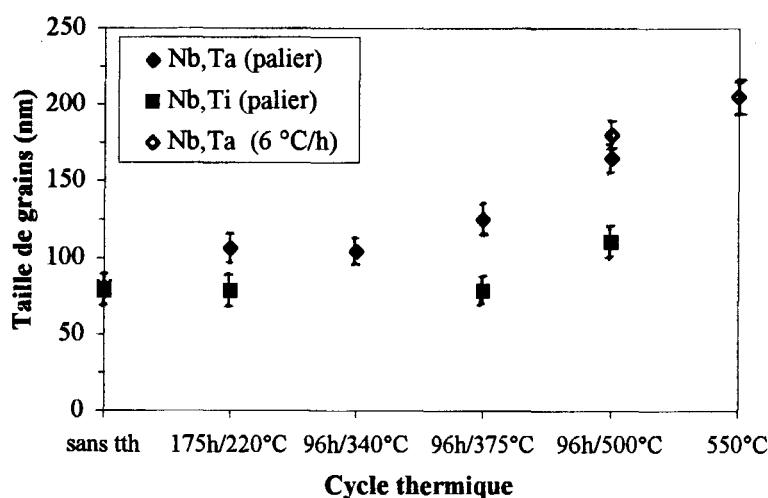


figure C-16: Variation de la taille de cellules des filaments de Nb,Ta et Nb,Ti en fonction du cycle thermique.



figure C-17: Micrographie du début de recristallisation d'un filament de Nb,Ta après 96h/340°C.

Le retard constaté pour les températures inférieures à 380°C est également présent après 96 heures à 500°C. On mesure une taille de grains de 110 nm dans les filaments de Nb,Ti et de 165 nm dans ceux de Nb,Ta. La cinétique de restauration et de recristallisation dépend donc fortement de l'élément d'addition au niobium. En outre, à la suite d'un maintien de 96 heures à 340°C, le phénomène de recristallisation a débuté dans les filaments de Nb,Ta. En effet, la micrographie de la figure C-17 présente un nouveau grain exempt de dislocations et totalement désorienté par rapport à ses voisins. Les points noirs correspondent aux défauts d'irradiation intrinsèques à la méthode de préparation des lames minces, alors que les autres contrastes témoignent d'une densité importante de dislocations.

Par contre, le type de traitement thermique (soit à paliers, soit à vitesse de chauffage contrôlée de 6°C/h) n'entraîne pas de différences importantes des tailles de grains.

Pour s'assurer de la validité des résultats issus de l'observation par microscopie, les échantillons sont étudiés par diffraction des rayons X, pour une géométrie Bragg-Brentano ($\theta / 2\theta$). Ainsi, seuls les plans parallèles à la surface de polissage sont détectés. Dans notre cas, il s'agit des plans perpendiculaires à la direction de tréfilage. En conséquence, la variation de

l'intensité relative diffractée par chaque famille nous fournit l'évolution du nombre de plans parallèles à la surface. Dans le cas où, la restauration se produit seule, aucun nouveau grain n'apparaît, et l'intensité de chaque pic reste identique. Par contre, lorsque la recristallisation a lieu, des cellules de restauration se désorientent, en croissant. Cette désorientation des nouveaux grains se traduit par une évolution des intensités des pics.

Les résultats sont récapitulés dans le tableau C-1, qui compare les intensités des divers pics à celle du pic (110). L'état initial présente une texture importante selon (110), ce qui est conforme à la texture de fibre des matériaux cubiques centrés.

tableau C-1: Intensités normalisées des pics de diffraction X en fonction des cycles thermiques pour Nb,Ta et Nb,Ti.

TTH	(110)	(200)	(211)
sans traitement (Nb,Ta et Nb,Ti)	100%	1,5%	4%
175h à 220°C (Nb,Ta)	100%	4%	7%
96h à 375°C (Nb,Ta)	100%	9%	22%
96h à 500°C (Nb,Ta)	100%	13%	21%
96h à 500°C (Nb,Ti)	100%	1,5%	4%
6°C/h jusqu'à 500°C (Nb,Ta)	100%	8%	18%
60°C/h jusqu'à 500°C (Nb,Ta)	100%	3%	5%

On constate de nouveau que la recristallisation est retardée pour les alliages Nb,Ti (figure C-18). Les alliages Nb,Ta commencent à "recristalliser" dès un maintien de 175 heures à 220°C. Finalement, la texture de déformation selon les plans (110) s'atténue. Les intensités relatives des plans (211) et (200) tendent vers leurs valeur théoriques respectives de 20 % et 16 %, qui correspondent à une orientation aléatoire. Ces valeurs théoriques sont représentées par des traits horizontaux continus et en pointillés sur la figure C-18.

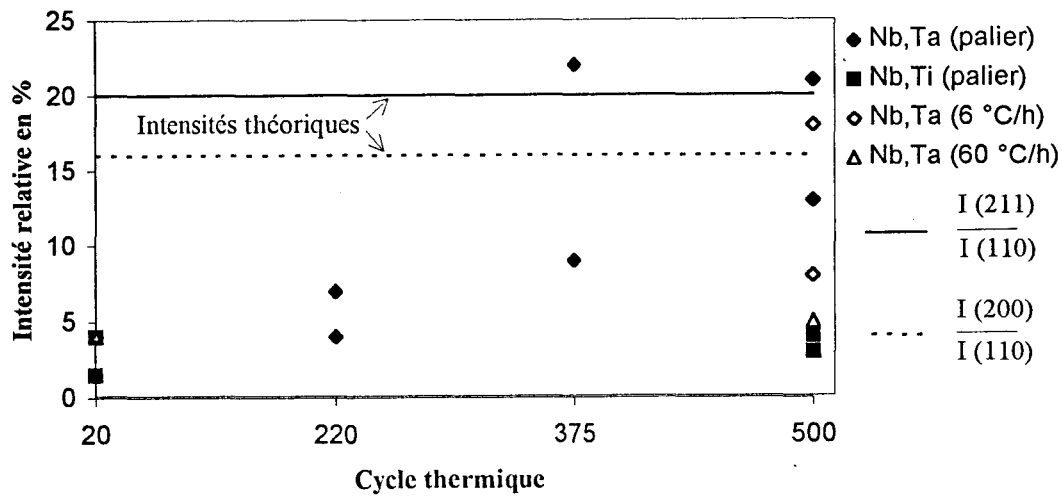


figure C-18: Variations des intensités normalisées des pics des plans (211) et (200) pour les alliages de Nb,Ta et Nb,Ti en fonction des traitements thermiques.

C.III Caractéristiques microstructurales et formation du composé Nb₃Sn lors du traitement thermique

L'objectif de cette partie est de prévoir à terme les propriétés supraconductrices d'un brin en fonction de ses caractéristiques géométriques et du traitement thermique réalisé. Les propriétés supraconductrices du composé Nb₃Sn dépendent directement de son état microstructural (cf. Chapitre A). Sa caractérisation complète est donc indispensable. C'est pourquoi, la cinétique de formation, la taille et la morphologie des grains, leur texture ainsi que leur composition chimique seront étudiées.

Les mesures de cinétique et de composition chimique sont uniquement effectuées dans les seuls sous-éléments, afin de comparer les réponses des composites à 7 ou 19 sous-éléments (symétrie de disposition des sources d'étain et isotropie de déformation).

En conformité avec les modèles trouvés dans la littérature, les cinétiques de formation du composé Nb₃Sn sont caractérisées à partir de la mesure des épaisseurs de sa couche.

C.III.1 Cinétique de formation

Le projet ITER prévoit 3 paliers basses températures suivi d'un dernier qui a pour but de faire précipiter Nb₃Sn. Dans un premier temps, nous déterminerons l'influence exacte de la température de ce palier sur la cinétique de formation du composé A15 au sein du composite B. Ensuite, nous détaillerons l'effet des premiers paliers. Dans un second temps, le design du brin sera pris en compte, à savoir un changement de taille des filaments ou de la quantité d'étain. Dans un dernier temps, le changement d'élément d'addition au niobium (Ta [brin B] ou Ti [brin C]) sera considéré.

C.III.1.1 Influence du traitement thermique

C.III.1.1.1 Effet de la température du dernier palier

Des traitements thermiques composés d'un seul palier de durée inférieure à 350 heures ont été réalisés aux températures de 635°C, 650°C, 700°C et 800°C. Ces maintiens isothermes sont précédés d'une vitesse de montée en température de l'ordre de 50°C/mn.

La cinétique de croissance de l'épaisseur de la phase supraconductrice aux diverses températures varie de façon importante avec les conditions de vieillissement, comme l'illustre la figure C-19. Le temps nécessaire à une transformation totale des filaments de (Nb,Ta) en (Nb,Ta)₃Sn dépend fortement de la température de vieillissement (figure C-19 et tableau C-2).

tableau C-2: Temps de maintien nécessaire à la transformation totale des filaments(brin B).

Température du traitement thermique (°C)	635	650	675	700	800
Temps nécessaire à la réaction totale des filaments (h)	350	250	140	100	24

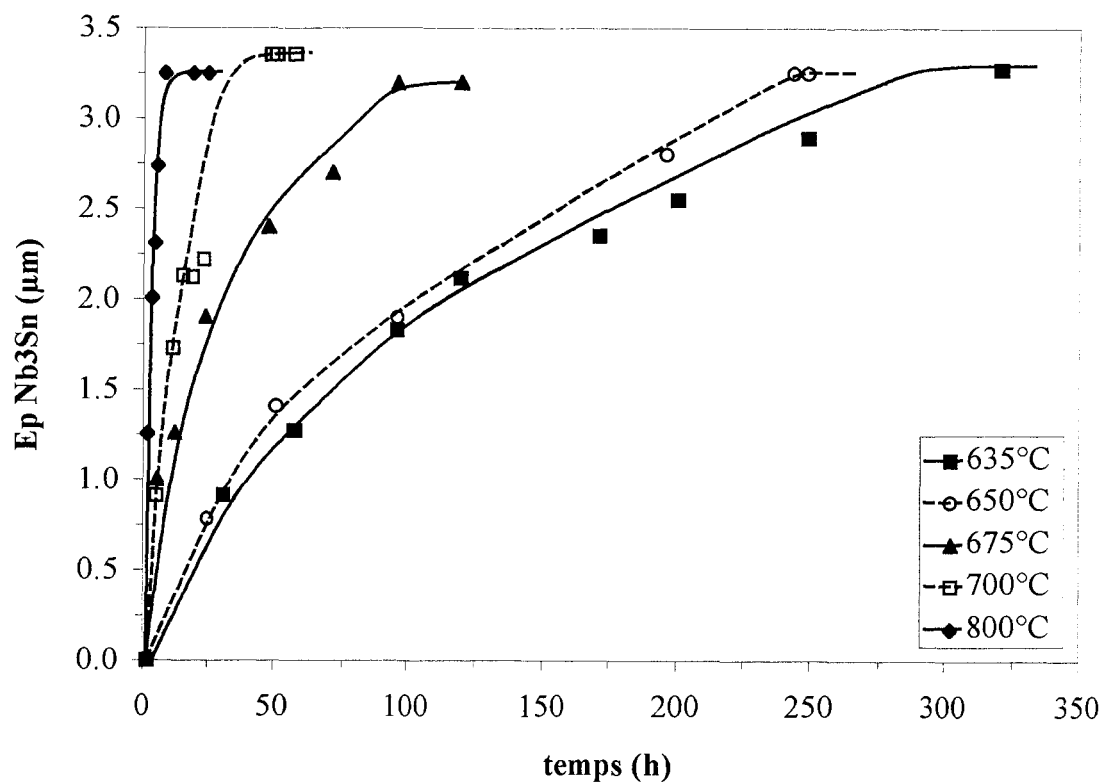


figure C-19: Evolution de l'épaisseur de la phase Nb₃Sn du sous-élément central en fonction de la température.

La modélisation de la cinétique apparente de formation du composé A15, diffère de celle du bronze. Elle du type : $E_p = k (t-t_i)^n$, où t_i est le temps nécessaire à l'arrivée du soluté (Sn) au niveau de l'interface des filaments. Ce temps a été estimé à l'aide d'expériences supplémentaires qui consistent à vieillir les échantillons selon un cycle thermique caractérisé par une montée en température très rapide. C'est pourquoi, l'utilisation d'un four à bain de sels s'est imposée. La durée t_i (tableau C-3) correspond au temps pour lequel la moitié des filaments est noyée dans une matrice de bronze. Ainsi, la détermination de ces différentes durées lève l'ambiguïté d'un retard probable de la formation de Nb₃Sn dû à l'éloignement des filaments par rapport à la source d'étain. Les présentes estimations de t_i sont validées par la faible inertie thermique des échantillons.

tableau C-3: Durée minimale pour l'arrivée du soluté au niveau des filaments.

Température du traitement thermique (°C)	635	650	675	700	800
Temps t_i (h)	3	2,5	2	1,5	0,45

Cette modélisation des cinétiques, nous fournit un exposant de vitesse constant $n = 0,50 \pm 0,05$ (tableau C-4), alors que la constante de vitesse augmente avec la température. L'énergie de formation apparente qui est déterminée en représentant $[\ln(k)/n]$ en fonction de $1/T$ (figure C-20), est égale à 185 kJ.mole^{-1} .

tableau C-4: Constantes et exposants de vitesse de la loi de formation de Nb_3Sn du brin B.

Température du traitement thermique (°C)	635	650	675	700	800
Constante de vitesse k (µm h ⁻ⁿ)	0,17	0,14	0,42	0,43	1,05
Exposant de vitesse n	0,51	0,55	0,45	0,55	0,55

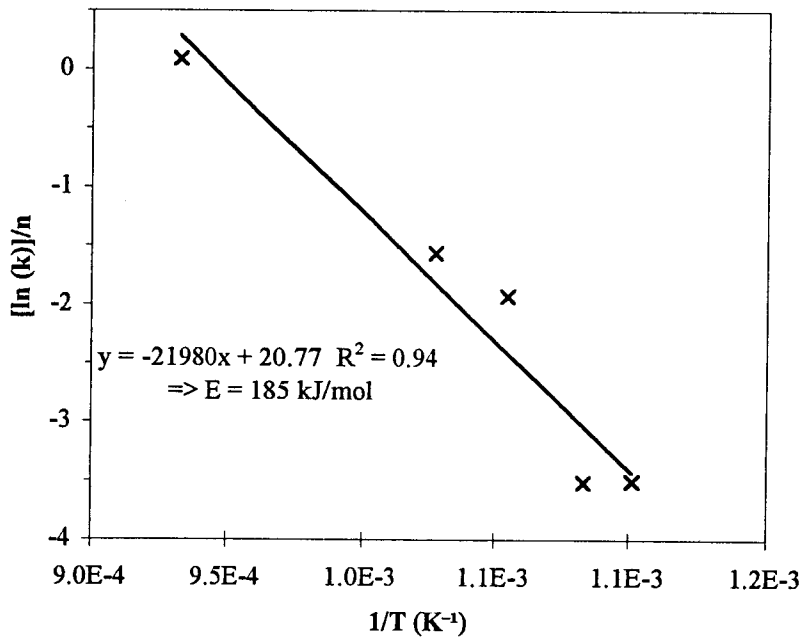


figure C-20: Détermination de l'énergie de formation apparente de Nb_3Sn

Par conséquent, la cinétique isotherme de formation de Nb_3Sn dans le composite B est décrite par la relation suivante:

$$E_p = 32,4.10^3.t^{0,5} \exp\{-10990/T\} \qquad [908 \text{ K} - 1073 \text{ K}]$$

dans laquelle, le temps exprimé en heures est compté dès que l'étain arrive au contact des filaments (t_i), la température en kelvins et l'épaisseur calculée en micromètres.

En outre, et par comparaison avec les résultats obtenus à partir des traitements thermiques multipaliers (cf. § C-III.1.1.2), aucune différence de cinétique n'a été observée entre les filaments situés à l'intérieur et ceux à l'extérieur de la couronne, dans la gamme de températures étudiée. Cette constatation découle des graphes de la figure C-21.

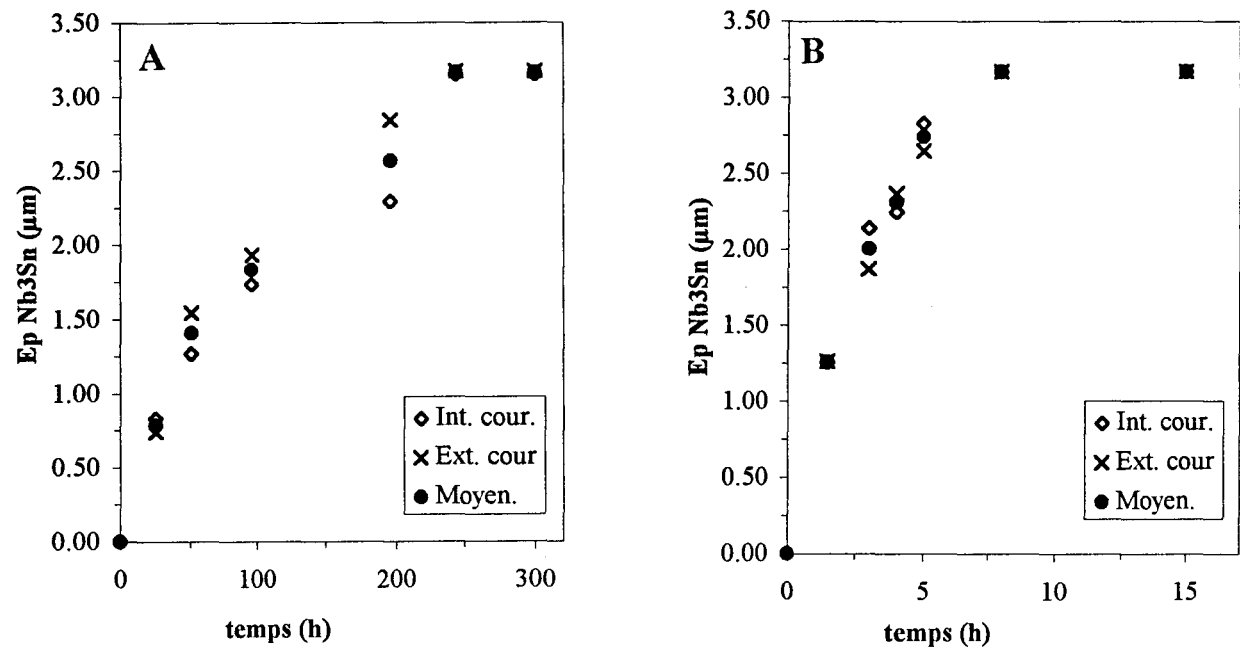


figure C-21: Influence de la localisation des filaments sur la cinétique de formation de Nb₃Sn lors d'un maintien isotherme à 650°C (a) ou à 800°C (b).

C.III.1.1.2 Effet des paliers "basses températures" sur la cinétique de formation de Nb₃Sn

La détermination de l'influence des paliers basses températures sur la cinétique de formation de Nb₃Sn, passe par la caractérisation de la microstructure de brins traités thermiquement à 220°C, 340°C, 375°C et 500°C. Elle est réalisée par microscopie électronique en transmission. Le tableau C-5 résume les épaisseurs de couche mesurées à partir de lames longitudinales. On constate, aux temps de maintien considérés, que le composé intermétallique n'apparaît pas aux températures inférieures à 375°C. En outre, aux températures supérieures à 635°C, l'épaisseur de la couche de Nb₃Sn augmente avec la température du palier. Mais, après un double maintien à 220°C puis à 340°C, suivi par une montée en température (de 3 °C/mn) jusqu'au dernier palier, la couche formée a une épaisseur négligeable, malgré une teneur élevée en étain (bronze ε) au contact des filaments les plus internes.

tableau C-5: Epaisseur de Nb_3Sn à la suite de paliers basses températures.

Traitement thermique	175h/220°C	96h/340°C	175h/220°C +96h/340°C	96h/375°C	96h/500°C	175h/220°C+96h/340°C +20°C→660°C (3°C/mn)
Epaisseur de Nb_3Sn (nm)	0	0	0	80	235	10

Les schémas thermiques réalisés comportent :

- soit un palier à 650°C précédé d'un palier de 175h à 220°C, 96h à 340°C ou 96h à 375°C,
- soit un palier à 700°C précédé soit d'un palier de 175h à 220°C ou 96h à 500°C, soit d'un double palier de 175h à 220°C et 96h à 340°C.

Ces paliers "basse température" influent de façon plus ou moins significative sur la cinétique de formation du composé à haute température (figure C-22).

On constate que le palier de 175h à 220°C influe très peu sur la cinétique de croissance de Nb_3Sn , comme le montrent les courbes de la figure C-22. Les filaments du sous-élément central ont complètement réagi à la suite d'un traitement thermique de 250 heures à 650°C ou de 50 heures à 700°C, précédé ou non du palier à 220°C.

Par ailleurs, les paliers de 96h à 340°C, 375°C ou 500°C exercent un effet identique sur la cinétique, en diminuant la durée nécessaire à la transformation totale des filaments. Ainsi, 200 heures à 650°C précédées d'un palier de 96 heures à 340°C ou 375°C suffisent, au lieu des 250 heures initiales.

Il est également intéressant de différencier les cinétiques de formation de la phase supraconductrice des filaments appartenant à l'intérieur ou à l'extérieur de la couronne (figure C-23) puisque, une partie seulement des filaments baigne dans un bronze ϵ après 96 heures de traitement à 340°C ou 375°C (§ C.1, figure C-2). D'autre part, la cinétique apparente de formation du composé A15 ne tient plus compte du temps t_i , puisque l'étain est à proximité des filaments après les premiers paliers. Cette modélisation montre que l'exposant de vitesse n varie entre les filaments de l'intérieur et de l'extérieur de la couronne (tableau C-6).

a)

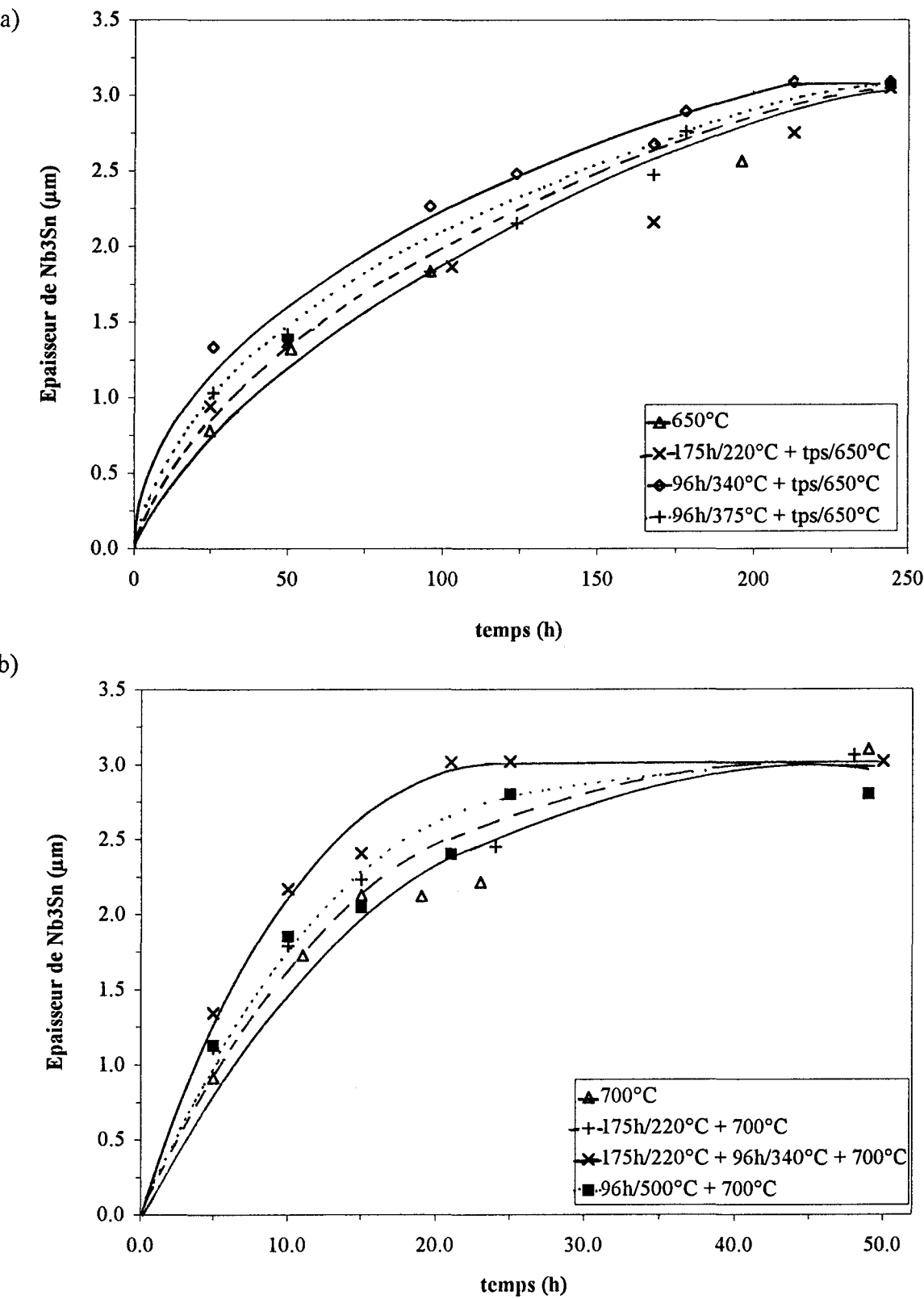


figure C-22: Influence des paliers "basses températures" sur la cinétique de formation de Nb₃Sn à 650°C (a) ou à 700°C (b).

tableau C-6: Variation de l'exposant de vitesse "n" en fonction du schéma thermique.

Schéma thermique	tps/650°C	175h/220°C + tps/650°C	96h/340°C + tps/650°C	96h/375°C + tps/650°C
n (pour les filaments à l'intérieur de la couronne).	0,54	0,48	0,43	0,43
n (pour les filaments à l'extérieur de la couronne).	0,56	0,46	0,47	0,49
Schéma thermique	tps/700°C	175h/220°C + tps/700°C	175h/220°C + 96h/340°C + tps/700°C	96h/500°C + tps/700°C
n (pour les filaments à l'intérieur de la couronne).	0,53	0,44	0,52	0,43
n (pour les filaments à l'extérieur de la couronne).	0,55	0,46	0,57	0,49

Cette variation de n est négligeable pour le schéma thermique 175h/220°C + dernier palier à 650°C ou 700°C. Cette constance montre de nouveau que ce palier à 220°C influe peu sur la formation de Nb₃Sn. Au contraire, à la suite d'un maintien de 96 heures à 340°C ou 375°C n diminue (0,43) pour les filaments à l'intérieur de la couronne (dans ϵ), alors qu'il est proche de 0,50 pour les filaments situés dans le cuivre.

Pour les échantillons prétraités à 340°C, on observe une réactivité plus grande pour des temps de maintien très courts des filaments situés dans la phase riche en étain ϵ (figure C-23, intérieur couronne). La différence s'atténue puis disparaît avant que la précipitation soit totale. Il est intéressant de noter que cette augmentation de vitesse de formation ne vient pas de la précipitation de Nb₃Sn lors du maintien à 340°C (tableau C-5).

Par contre, la précipitation de Nb₃Sn lors des paliers à 375°C ou 500°C (tableau C-5), implique un degré d'avancement plus élevé pour les filaments situés à l'intérieur de la couronne. Cette avance s'atténue lors de maintiens prolongés en température mais ne disparaît pas, malgré un exposant de vitesse plus élevé (tableau C-6) pour les filaments à l'extérieur de la couronne. La figure C-24 illustre ce résultat.

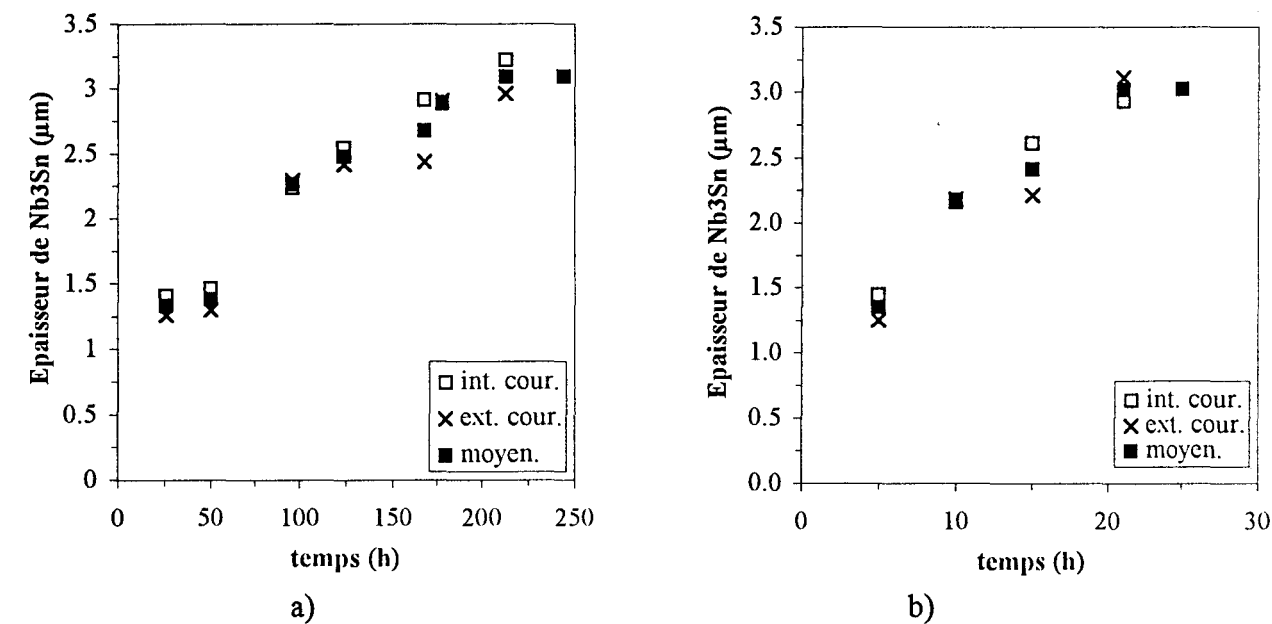


figure C-23: Influence de la localisation des filaments prétraités 96 heures à 340°C(a) ou 175h/220°C + 96h/340°C (b) sur la cinétique de formation de Nb₃Sn respectivement à 650°C et 700°C.

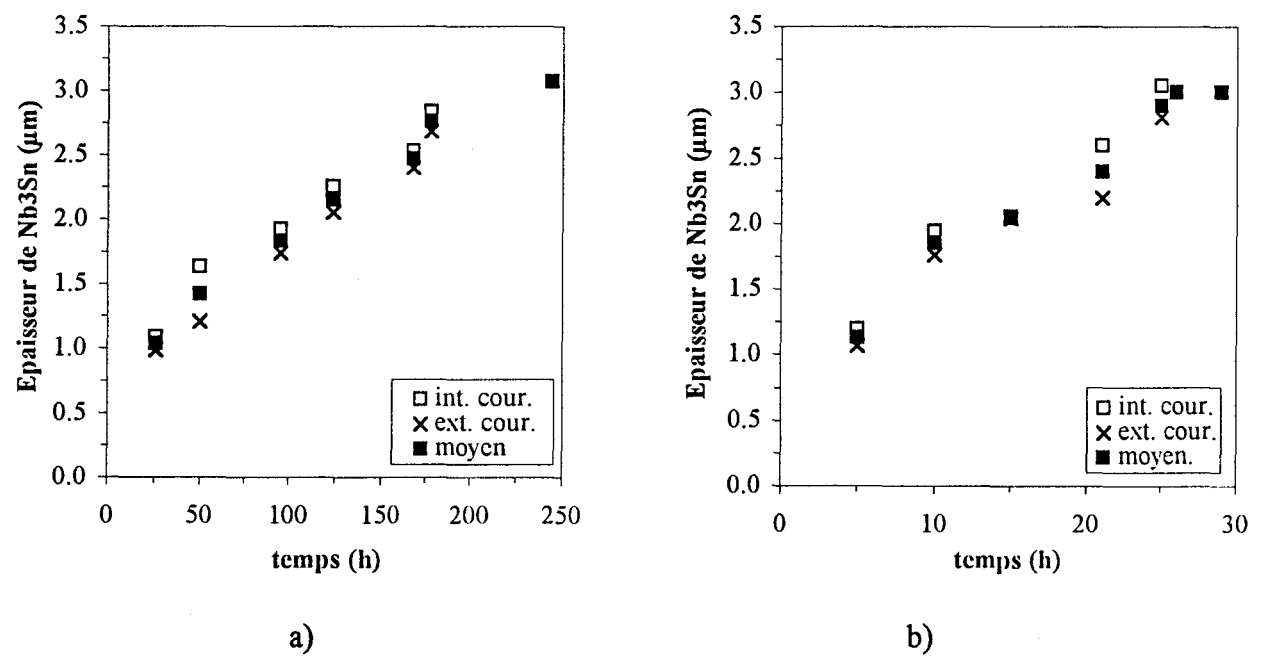


figure C-24: Influence de la localisation des filaments prétraités 96h à 375°C ou 96h à 500°C sur la cinétique de formation de Nb₃Sn respectivement à 650°C (a) ou 700°C (b).

C.III.1.2 Influence du design

Plusieurs brins de géométries différentes ont été étudiés (tableau B-1). On s'intéressera tout d'abord à la variation de la cinétique de formation de Nb_3Sn en fonction:

- de la teneur initiale en étain ($S_{\text{Sn}}/S_{\text{Nb}}$ variable) par le biais des fabrications D, E, F et G, qui se distinguent par ce seul facteur (tableau C-7).
- de la taille des filaments et du type de bronze formé par l'intermédiaire d'un sixième composite (A). Cet échantillon est caractérisé d'une part par un nombre de sous-éléments plus élevé (19) et donc par des filaments de taille plus petite, et d'autre part par des quantités d'étain et de cuivre conduisant à un bronze potentiel monophasé α .

C.III.1.2.1 Influence de la quantité d'étain (brins composés de 7 sous-éléments)

Les composites à 2856 filaments de diamètre 4 μm , se différencient par une quantité initiale d'étain qui augmente du brin D au brin G (tableau C-7).

tableau C-7: Variation de la quantité d'étain pour quatre designs de brins supraconducteur.

dénomination du brin	D	E	F	G
Rapport surfacique $S_{\text{Sn}}/S_{\text{Nb}}$	0,57	0,59	0,60	0,66

Les quatre composites ont subi des maintiens isothermes à 650°C ou à 700°C (figure C-25). Les deux bobines caractérisées par les teneurs en étain les plus faibles nécessitent des durées prolongées de maintien en température. Il est intéressant de remarquer qu'à 650°C, la durée de 180 heures (préconisée par le projet ITER) est insuffisante pour que les filaments de niobium aient totalement réagi.

Les cinétiques de formation de Nb_3Sn dans les quatre bobines sont rassemblées dans le tableau C-8. On constate que l'exposant de vitesse n est un peu plus faible pour ces quatre bobines par rapport à la bobine B ($n=0,5$) qui est composée de filaments de niobium de plus grands diamètres (5 μm).

tableau C-8: Variations de n et k en fonction du design à 650°C et 700°C.

désignation du brin		D	E	F	G
Maintien à 650°C	Constante de vitesse k ($\mu\text{m.h}^{-n}$)	0,14	0,13	0,15	0,15
	Exposant de vitesse n	0,51	0,54	0,53	0,54
Maintien à 700°C	Constante de vitesse k ($\mu\text{m.h}^{-n}$)	0,35	0,43	0,46	0,51
	Exposant de vitesse n	0,47	0,46	0,46	0,47

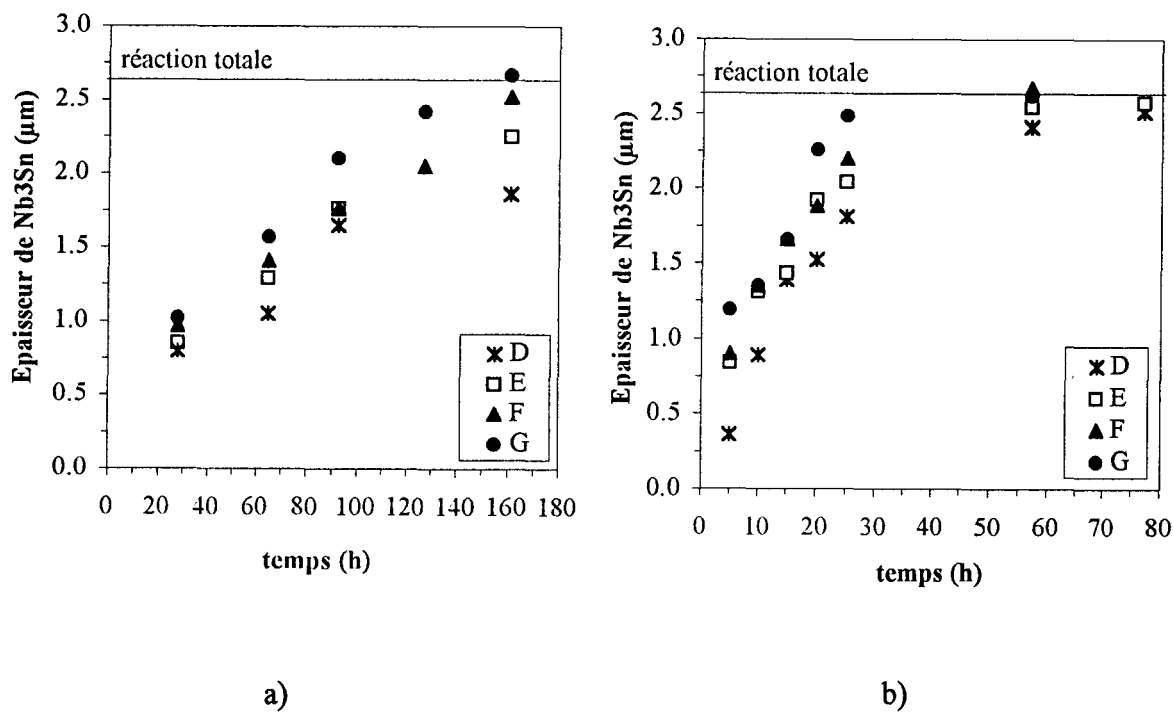


figure C-25: Cinétiques de formation de Nb_3Sn à 650°C (a) ou à 700 (b) dans les bobines D, E, F et G.

Par ailleurs, et malgré un nombre de points restreint, la figure C-26 montre que l'énergie de formation de Nb_3Sn diminue quand la quantité d'étain augmente. L'énergie passe de 240 kJ.mole^{-1} pour le brin G ($S_{\text{Sn}}/S_{\text{Nb}} = 0,66$), à 310 kJ.mole^{-1} pour le brin D ($S_{\text{Sn}}/S_{\text{Nb}} = 0,57$).

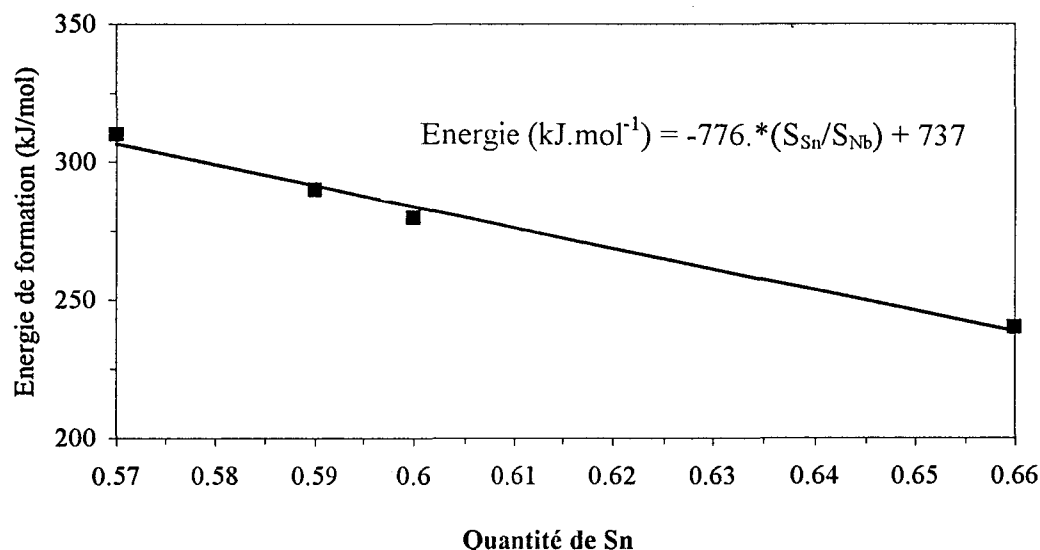


figure C-26: Variation de l'énergie de formation de Nb_3Sn en fonction de la quantité d'étain initiale.

C.III.1.2.2 Influence de la taille des filaments et de la composition du bronze

Ces paramètres sont testés à partir de la comparaison entre les brins A et B. Ces brins ont des filaments de niobium de diamètre respectivement égal à $2,7\ \mu m$ et $5\ \mu m$. Leur rapport S_{Sn}/S_{Nb} est constant puisque les sous-éléments sont identiques. Mais, suite à l'introduction de zones de bourrage, la quantité de cuivre initiale est plus importante dans le brin A. Ainsi, le bronze potentiel du brin A sera monophasé α et de composition égale à 7,4 at% Sn, alors que celui du brin B devrait être constitué de 72 % en volume de phase α à 9,1 at% Sn et de 28 % en volume de phase β à 14,9 at% Sn.

Les traitements thermiques réalisés sont des maintiens isothermes à $650^\circ C$, $675^\circ C$ ou $700^\circ C$. La figure C-27 illustre la cinétique de formation de Nb_3Sn pour ces trois températures.

Les durées de maintien minimales pour une réaction totale sont respectivement égales à 180, 85 ou 24 heures à 650, 675, ou $700^\circ C$. L'effet de la température est donc de nouveau vérifié, à savoir, qu'elle augmente de façon significative la cinétique de formation du composé Nb_3Sn . La modélisation des cinétiques, nous fournit un exposant de vitesse constant

$n = 0,30 \pm 0,05$ (tableau C-9) qui est différent de celui des autres bobines, alors que la constante de vitesse augmente avec la température.

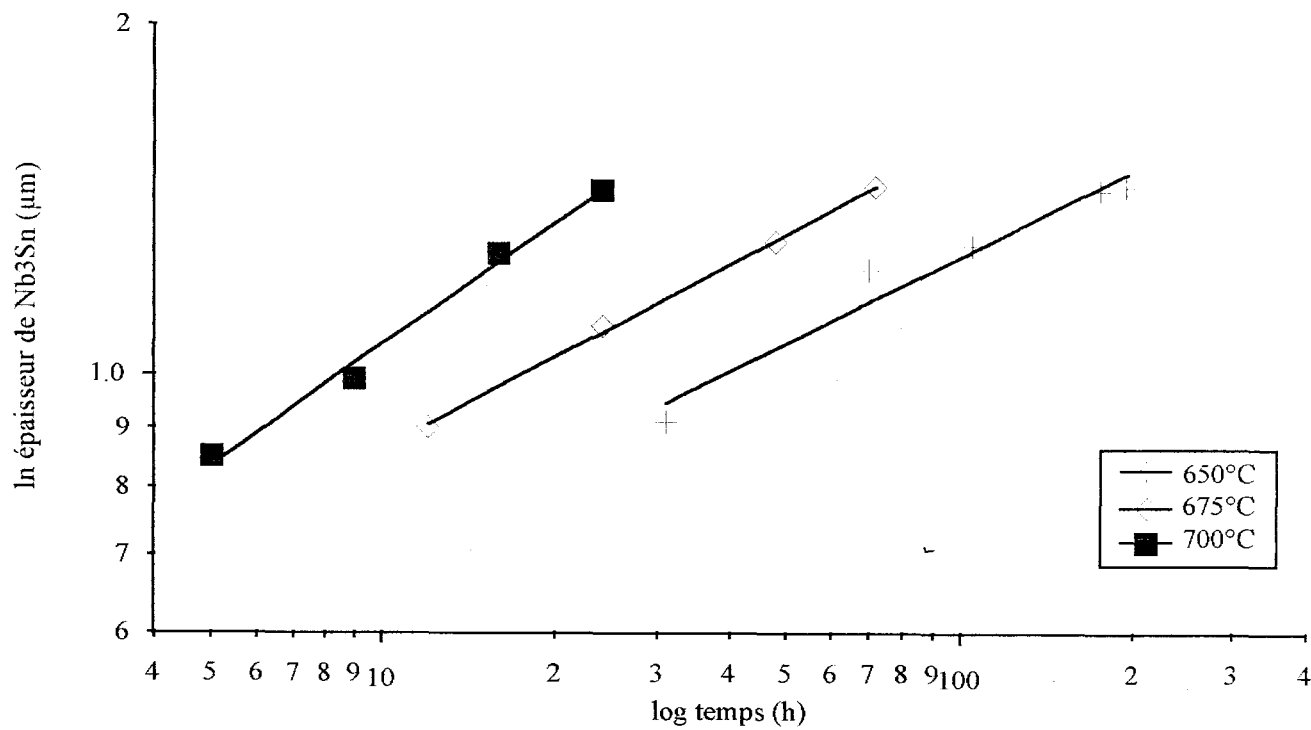


figure C-27: Cinétique de formation de Nb_3Sn dans le brin A traité à 650°C, 675°C ou 700°C

L'énergie de formation apparente qui est déterminée en représentant $[\ln(k)/n]$ en fonction de $1/T$ (T exprimée en kelvins) est égale à 220 kJ.mole^{-1} , au lieu de 185 kJ.mole^{-1} pour le brin B. Comme nous allons le considérer dans le paragraphe D.2.4, ces différences proviennent de la variation du design.

tableau C-9: Constantes et exposants de vitesse de la loi de formation de Nb_3Sn dans le brin A.

Température du traitement thermique (°C)	650	675	700
Constante de vitesse k (µm.h ⁿ)	0,40	0,46	0,48
Exposant de vitesse n	0,25	0,26	0,34

La cinétique de formation du composé intermétallique a aussi été suivie à l'aide d'un autre facteur que l'épaisseur de la couche formée. Au lieu d'effectuer une attaque chimique, un

essai de microdureté est réalisé sous 7 grammes. La figure C-28 illustre les résultats de ces essais après des maintiens isothermes à 650°C, 675°C ou 700°C. Par ailleurs, il est primordial de noter que la dureté mesurée n'est pas celle intrinsèque au composé Nb_3Sn mais celle d'un composite bronze-Nb- Nb_3Sn . Ceci est dû à la faible dimension des filaments devant celle des empreintes de dureté. Malgré cette difficulté, on constate (figure C-29) la bonne concordance de la dureté du composite et de l'épaisseur de la couche de Nb_3Sn formée. Après étalonnage, cette technique rapide peut être utilisée à des fins de contrôle en milieu industriel.

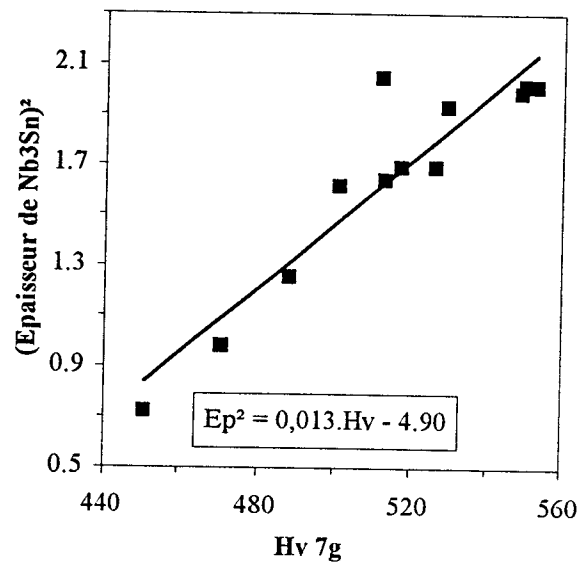
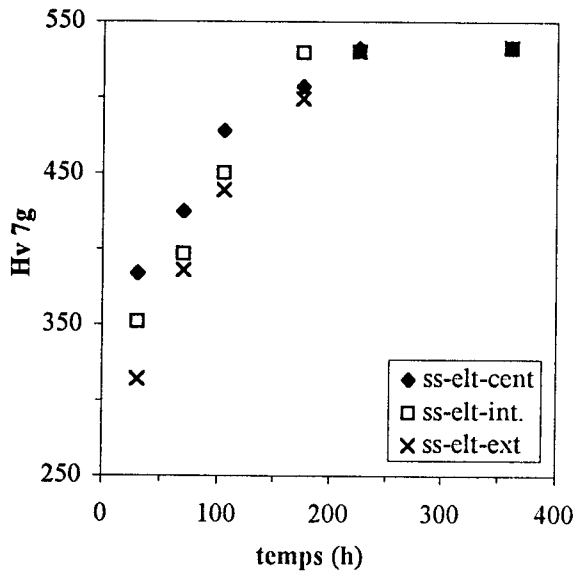


figure C-28: Dureté du composite filaments-matrice en fonction du traitement thermique.

figure C-29: Dureté du composite en fonction du carré de l'épaisseur de la couche de Nb_3Sn

C.III.1.3 Influence de l'élément d'addition

Pour déterminer l'influence de l'élément d'addition au niobium sur la cinétique de formation de Nb_3Sn , seule la composition chimique des filaments a été changée. Les deux brins qui correspondent à ces critères sont nommés B et C (tableau B-1). Les filaments sont respectivement alliés avec du tantale ou du titane.

Les cinétiques de formation du composé A15 en condition isotherme à 700°C pour les deux designs sont représentées sur la figure C-30. Le remplacement du tantale par du titane permet de diminuer de 60 à 24 heures à 700°C la durée de maintien nécessaire à la transformation totale des filaments du sous-élément central.

La modélisation de la cinétique de formation nous fournit une valeur d'exposant de vitesse égal à 0,70 et une constante de formation égale à $0,36 \mu\text{m h}^{-0,7}$ dans le composite allié au titane, contre 0,55 et $0,43 \mu\text{m.h}^{-0,55}$ pour le brin allié au tantale.

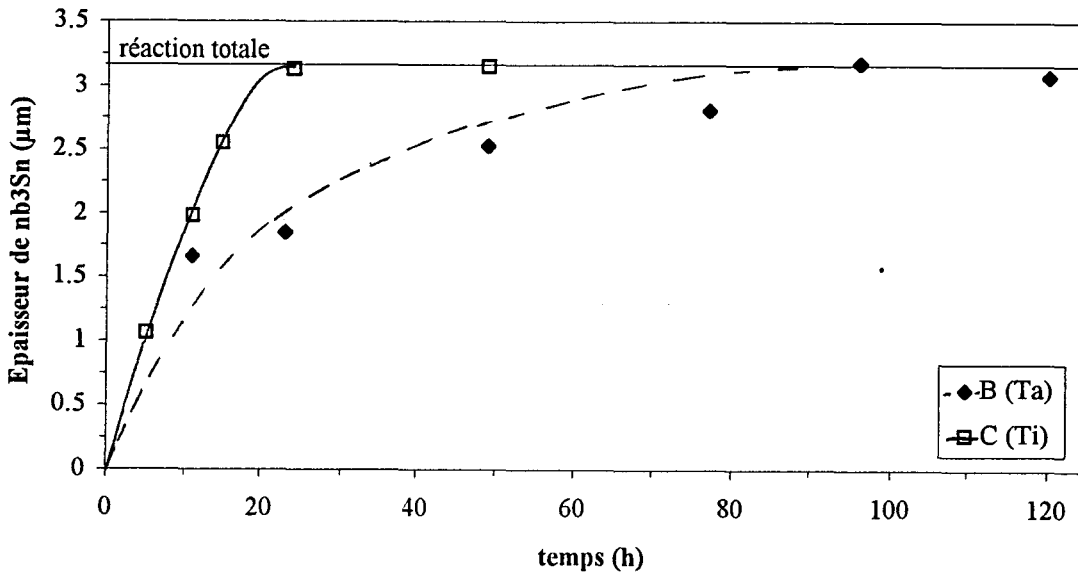


figure C-30: Cinétique de formation du composé supraconducteur à 700°C dans les brins B (Ta) et C (Ti).

C.III.2 Tailles et morphologies des grains de Nb₃Sn

Tout au long de ce paragraphe, nous allons étudier l'évolution de la taille des grains de Nb₃Sn en fonction des paramètres suivants:

- la durée du maintien isotherme,
- l'élément d'addition au niobium,
- le design du brin,

- l'existence ou non de paliers "basses températures",
- la vitesse de montée en température.

C.III.2.1 Effet d'un maintien isotherme

La détermination de la taille des grains en fonction du temps de maintien à 650°C a été effectuée pour la majeure partie en microscopie électronique en transmission sur lames minces prélevées dans le sens longitudinal (brin B). Cette technique a permis de détecter quatre populations de grains (figure C-31) au lieu des trois relatées dans la bibliographie relative au procédé bronze^[A-61,62,72].

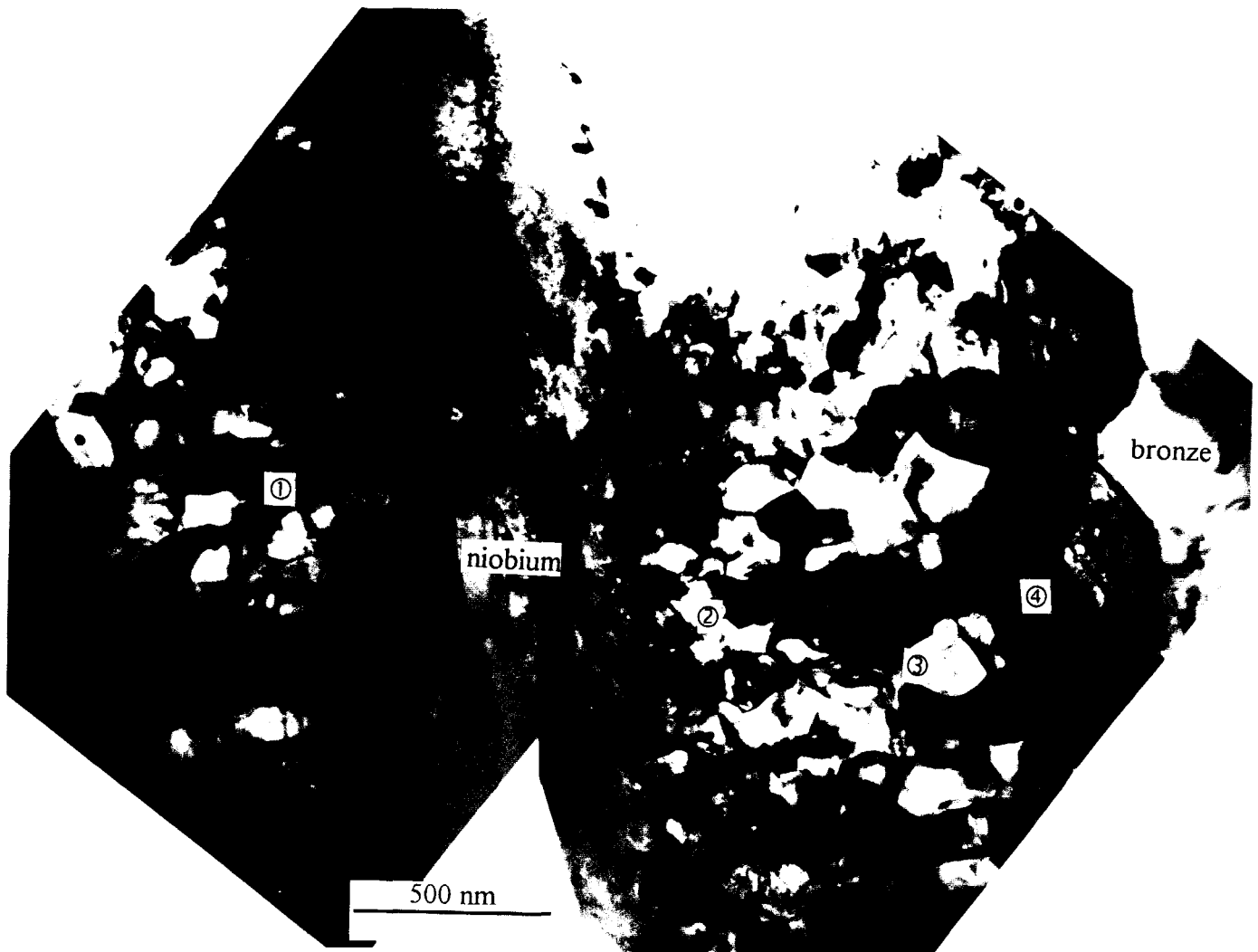


figure C-31: Micrographie en sens longitudinal d'un filament de Nb₃Sn du brin B traité à 675°C pendant 24 heures.

En allant de l'extérieur vers l'intérieur du filament, on rencontre successivement:

- des grands grains équiaxes (couche ④) de dimensions de l'ordre de 200 nm,
- des grains équiaxes de dimensions plus faibles et proches de 110 nm (couche ③),
- des petits grains équiaxes de 70 nm (②),
- et enfin des grains colonnaires (couche ①) au contact du niobium (zone ①).

En dépit de son intérêt supérieur, l'étude de l'évolution de la taille des grains des quatre populations avec la durée et la température de traitement thermique n'a pas été effectuée au stade actuel, à cause de la longueur de préparation des lames minces et des difficultés à localiser précisément la zone observée et à reconnaître la morphologie des grains en sens longitudinal. Des grains colonnaires peuvent par exemple paraître équiaxes selon le plan de coupe.

Seule l'évolution de la taille de grains des populations appelées grains équiaxes moyens (couche ③) et petits grains équiaxes (couche ②) a été déterminée (figure C-32).

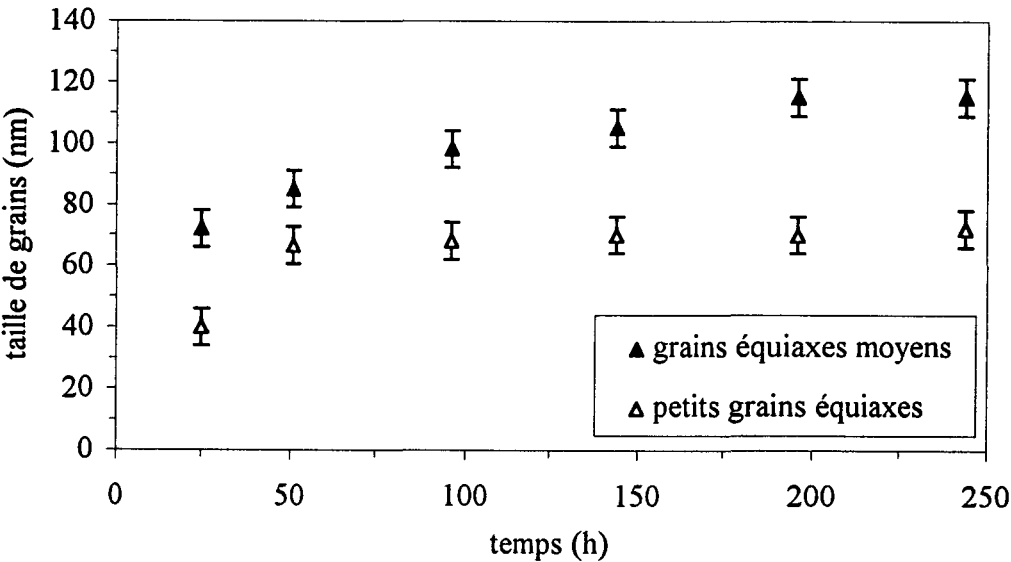


figure C-32: Evolution à 650°C de la taille des grains des populations ② et ③ (brin B)

Au début de la réaction, les populations ② et ③ ont des tailles respectives de 40 et 70 nm, puis leurs dimensions augmentent rapidement vers les valeurs de 70 et 110 nm.

Tant que la transformation des filaments n'est pas achevée, la taille des grains de chaque population reste inchangée. Mais, comme nous l'avons déjà dit, il n'est pas possible de

déterminer la proportion relative de chaque population de grains en fonction des conditions de vieillissement à l'aide d'observations de lames minces coupées dans le sens longitudinal au microscope électronique en transmission.

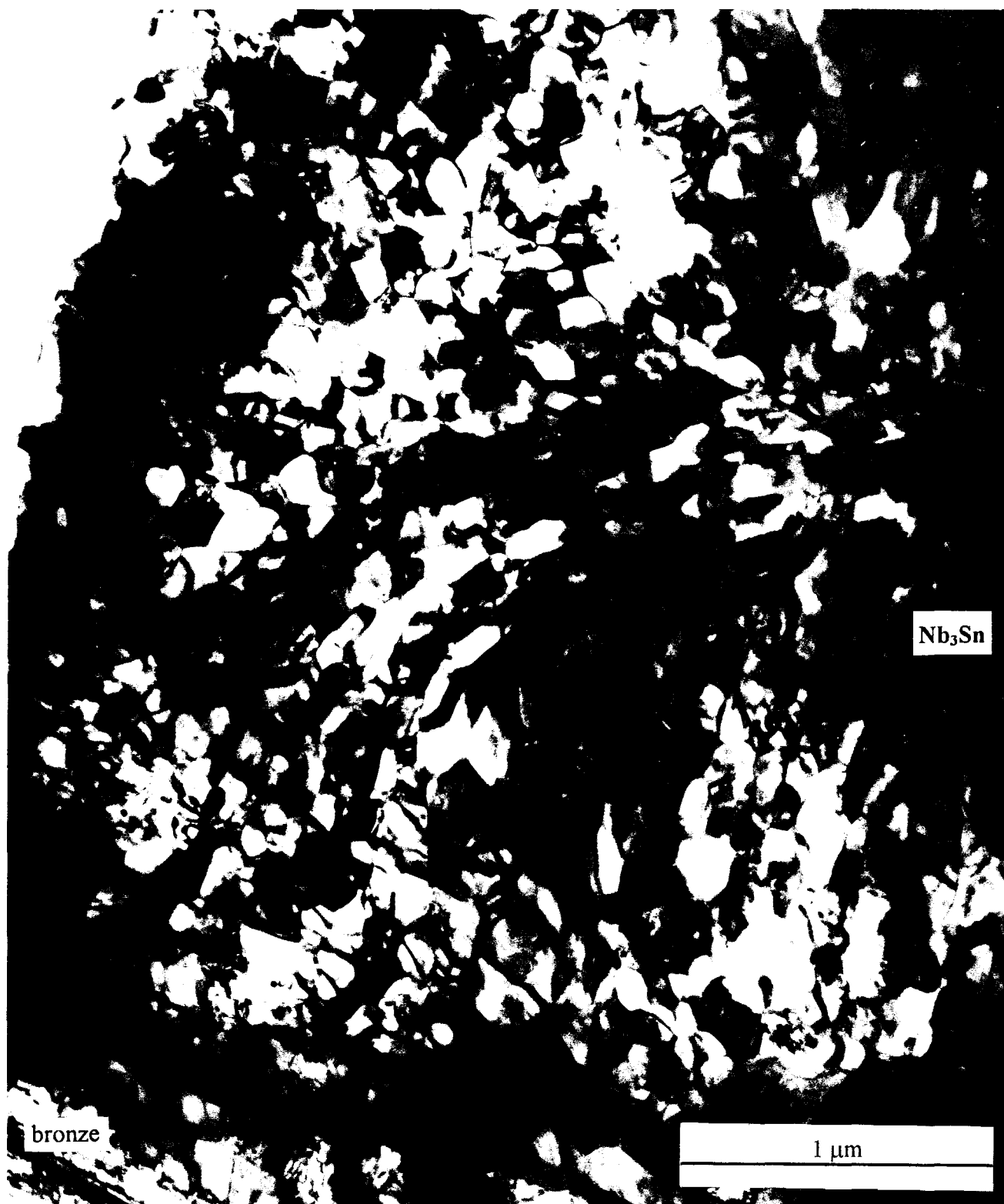


figure C-33: Coupe transverse d'un filament de Nb_3Sn issu du brin B traité 175 heures à $650^{\circ}C$.

La présence de trois populations de grains équiaxes au lieu de deux a été vérifiée lors de l'observation d'une lame mince prélevée dans le sens travers (figure C-33).

La figure C-34 représente le contour des grains sur la micrographie précédente. Ainsi, il est plus aisé de remarquer la présence:

- des grains colonnaires (①),
- des grains équiaxes de petites tailles (②),
- et des grains équiaxes de plus grandes tailles (③).

Malheureusement, les grands grains équiaxes (④) du bord ne sont pas visibles, car les conditions d'amincissement sont trop sévères.

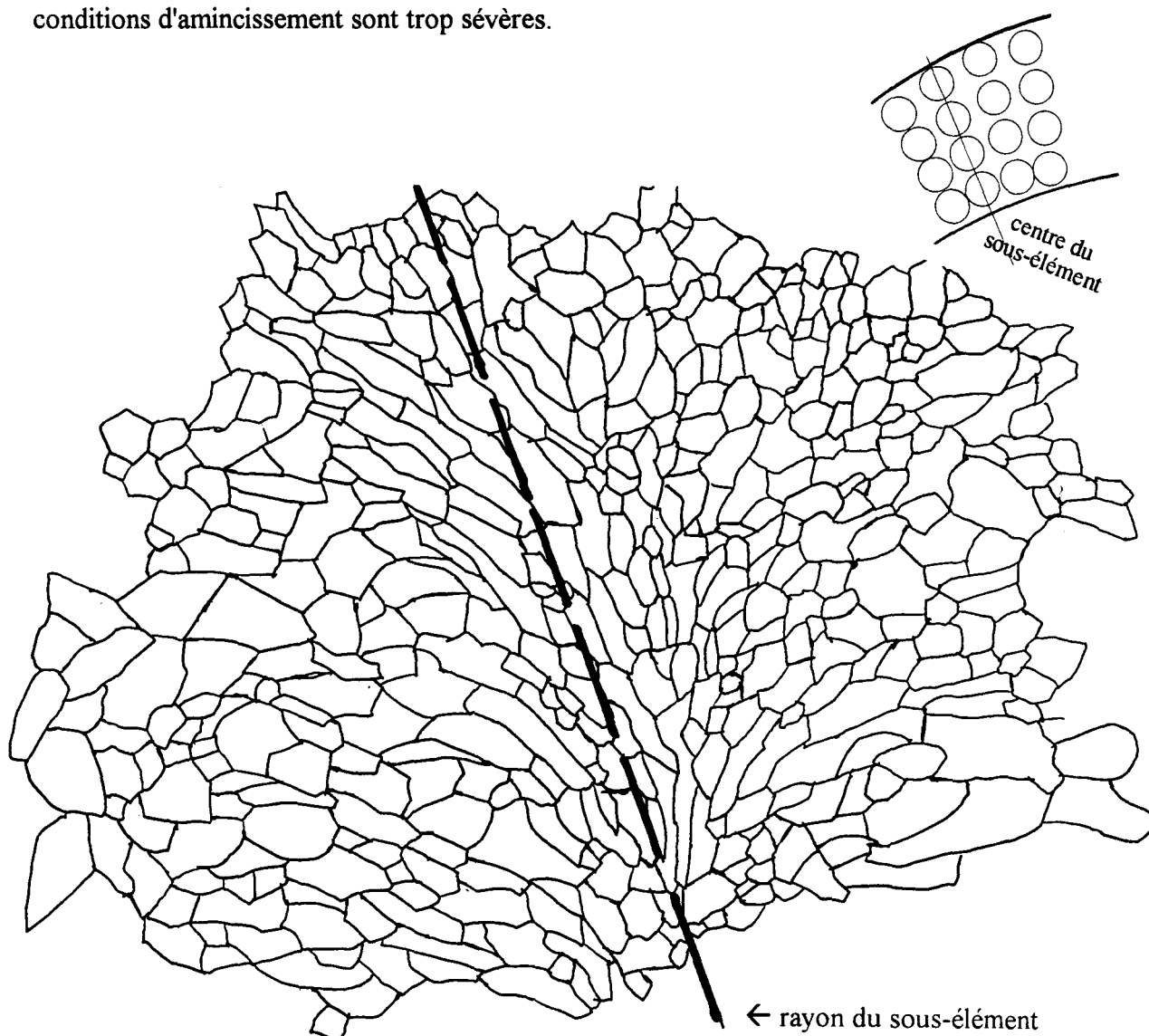


figure C-34: Contours (a) et localisation dans le composite (b) des grains de Nb_3Sn dans le sens travers d'un filament du brin B traité 175 heures à $650^{\circ}C$.

On constate en particulier que la taille et la morphologie des grains dépendent de leur localisation. Ainsi, les grains proches du bronze interfilamentaire parallèle au rayon du sous-élément ont une forme plus équiaxe, alors que ceux qui sont proches de la bande de bronze perpendiculaire au rayon du sous-élément ont une forme plus colonnaire (figure C-34).

C.III.2.1.1 Influence de l'élément d'addition

Une seule mesure des tailles des grains a été réalisée à la suite d'un maintien de 120h à 700°C par microscopie électronique en transmission.

Les dimensions des grains des populations ② et ③ du brin C (Ti) valent respectivement 135 nm et 200 nm au lieu de 70 nm et 110 nm pour le brin B (Ta).

Il serait toutefois anticipé de conclure que le titane augmente considérablement la taille de grains (multipliée par 2); puisque le brin allié au titane ③ a été maintenu en température pendant 60 heures après l'achèvement de la transformation des filaments. La taille de grains mesurée résulte donc de la taille de grains à la suite de la transformation des filaments, et du grossissement de ces grains lors du maintien ultérieur en température.



figure C-35: Faciès de rupture d'un brin allié au tantale (B / 96h/375°C + 24h/850°C).

L'observation, au microscopie électronique à balayage, de faciès de rupture obtenus par pliage à basse température des brins B (figure C-35) et C (figure C-36) traités thermiquement ($96h/375^{\circ}\text{C} + 24h/850^{\circ}\text{C}$) a permis de mesurer une taille de grains. Cette valeur est déduite de l'application de la méthode des intercepts linéaires aux contours des grains. Ce résultat n'est malheureusement pas directement transposable aux mesures effectuées par M.E.T..



figure C-36: *Faciès de rupture d'un brin allié au titane (C / $96h/375^{\circ}\text{C} + 24h/850^{\circ}\text{C}$).*

Le tableau C-10 résume les différents résultats. On constate, de nouveau une taille de grains (d_g) plus grande pour le composite à base de niobium titane. Cependant, la différence est beaucoup plus faible par rapport aux tailles déterminées à 700°C .

tableau C-10: *Tailles de grains de Nb_3Sn des brins B et C traités $96h/375^{\circ}\text{C} + 24h/850^{\circ}\text{C}$.*

	gros grains extérieurs (μm)	d_g parallèle au rayon (μm)	d_g perpendiculaire au rayon (μm)
Brin B (Ta)	$1,10 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$
Brin C (Ti)	$1,30 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$

Pour les deux designs, les grains présentent une tendance colonnaire. Cette tendance est mise en évidence par la différence des mesures de taille de grains dans les directions parallèle ou perpendiculaire au rayon du filament. Toutefois, l'observation de la totalité des filaments révèle une hétérogénéité de taille de grains pour le composite C (Ti). Certains filaments sont seulement composés de quelques grains (figure C-37).

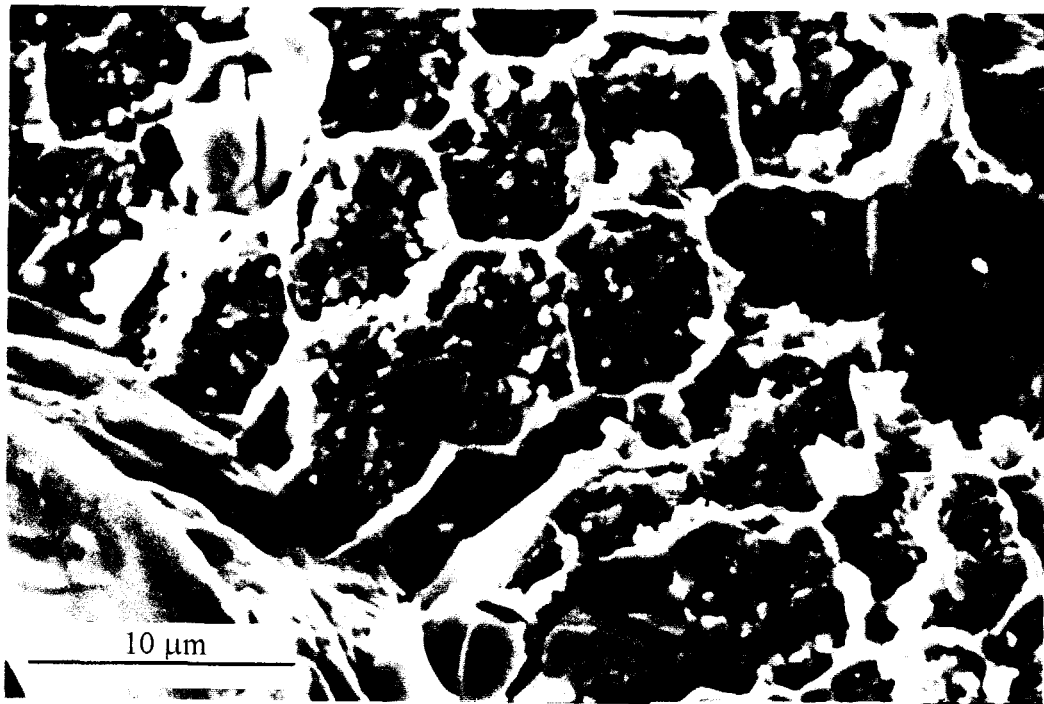


figure C-37: Faciès de rupture illustrant l'hétérogénéité des grains dans le brin allié au titane (C / 96h/375°C + 24h/850°C).

C.III.2.1.2 Influence du design

La figure C-38 représente l'évolution de la taille des grains des filaments de la bobine à 19 sous-éléments (A), au cours des traitements thermiques isothermes aux températures de 650°C, 675°C ou 700°C. Les tailles de grains des deux populations ② et ③ sont identiques aux trois températures tant que la formation du composé A15 n'est pas achevée et valent respectivement 70 nm et 110 nm. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus avec le brin B à 7 sous-éléments (figure C-32) suggère que la dimension et la forme des grains restent inchangées lorsque le design évolue.

En revanche, dès que la réaction est terminée la dimension des grains de Nb₃Sn de la population ③ grandit alors que celle de la population ② demeure stable. Cette évolution est illustrée par la figure C-38 pour les échantillons traités pendant plus de 80 heures à 700°C (figure C-27).

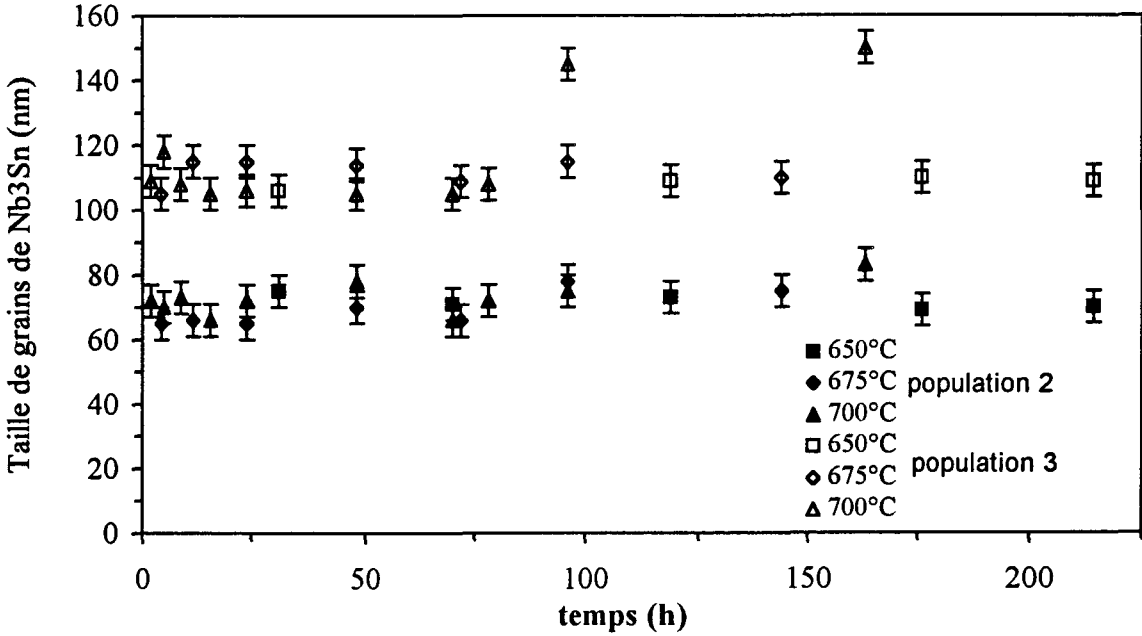


figure C-38: Evolution de la taille des grains de Nb₃Sn en fonction des conditions de vieillissement du brin A.

De nouveau, la stabilité des dimensions des grains dissimule une évolution relative des différents groupes de grains lors des divers traitements thermiques. Par conséquent, une caractérisation plus exacte de la microstructure nécessite l'étude de l'évolution de la proportion des quatre types de grains en fonction des conditions de vieillissement. Des observations à l'aide d'un MEB à canon à émission de champ sont prévues dans cette optique.

C.III.2.2 Influence du cycle thermique

C.III.2.2.1 Paliers à "basses températures"

Pour déterminer l'effet des paliers à basses températures sur la taille et la morphologie des grains, nous avons opté pour l'utilisation d'un microscope électronique à balayage avec un

canon à émission de champ. Ainsi, l'étude des deux facteurs est possible grâce à la résolution élevée de l'appareillage (figure C-39).

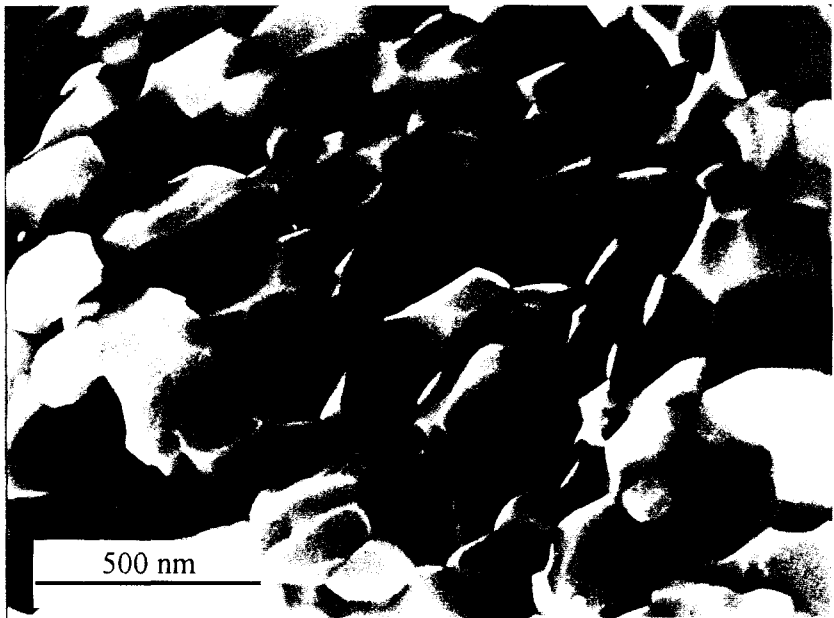


figure C-39: Faciès de rupture d'un filament du brin B (96h/700°C).

A partir de micrographies identiques à celle de la figure C-39, nous avons mesuré la taille des facettes des grains (tableau C-11). Ces mesures sont réalisées selon le rayon ($//R$) et perpendiculairement ($\perp R$) au rayon d'un filament, et à différentes distances du centre de ce filament. Quand la distance est égale à R , les mesures correspondent aux grains situés au contact de l'interface avec le bronze.

On constate que les grains de Nb_3Sn ont tendance à être colonnaires. La taille des facettes est supérieure selon le rayon.

tableau C-11: Taille des facettes des grains de Nb_3Sn issus du brin B traité thermiquement 96h/700°C avec ou sans paliers "basses températures", en fonction de leurs localisations.

traitement thermique	taille des facettes $\perp R$ (nm)				$// R$ (nm)
	$\frac{1}{4} R$	$\frac{1}{2} R$	$\frac{3}{4} R$	R	
150h/220°C + 24h/375°C + 96h/700°C	60 $\pm$ 5	64 $\pm$ 5	65 $\pm$ 5	100 $\pm$ 5	108 $\pm$ 5
24h/375°C + 96h/700°C	57 $\pm$ 5	64 $\pm$ 5	70 $\pm$ 5	100 $\pm$ 5	105 $\pm$ 5
96h/700°C	60 $\pm$ 5	64 $\pm$ 5	80 $\pm$ 5	100 $\pm$ 5	105 $\pm$ 5

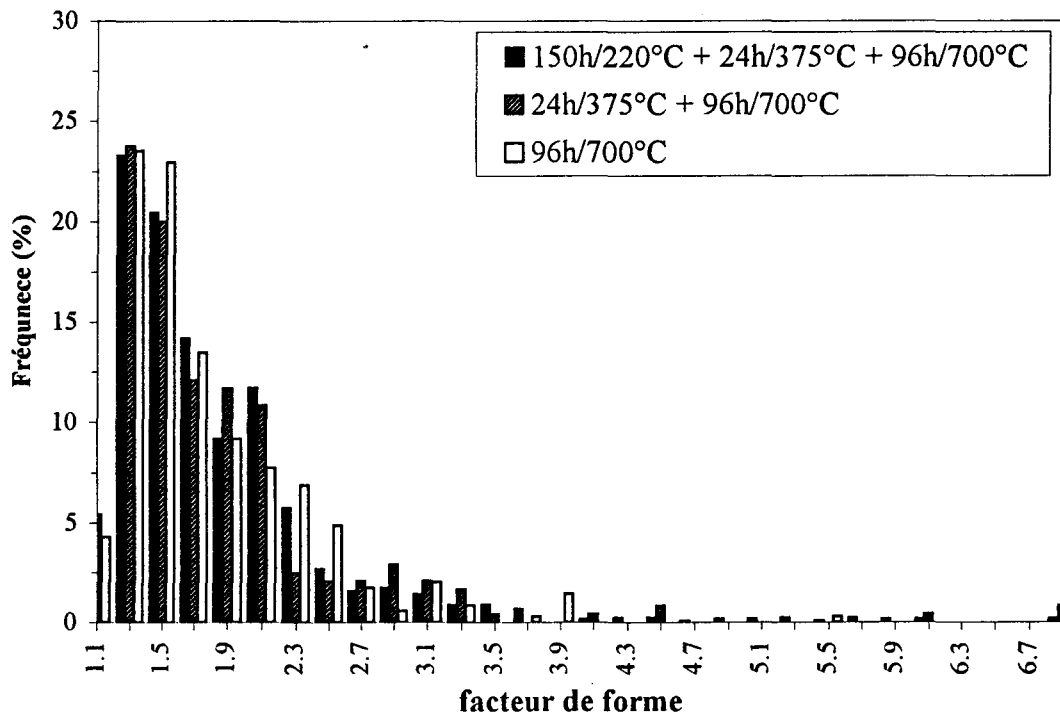


figure C-40: Distribution des grains de Nb_3Sn en fonction de leurs morphologies et du traitement thermique.

De plus, la taille de grains diminue lorsque l'on éloigne de l'interface Nb_3Sn /bronze. Toutefois, l'histogramme de forme de la figure C-40 et les mesures du tableau C-11 ne révèlent aucune influence des paliers basses températures.

Afin d'automatisation des mesures, la distribution des grains selon leur morphologie (figure C-40) est quantifiée à l'aide d'un facteur de forme qui est égale à $\frac{(\text{périmètre})^2}{4\pi \cdot \text{surface}}$. Plus ce paramètre de forme est grand, plus le grain a une morphologie colonnaire accrue.

C.III.2.2.2 Vitesse de montée en température

Pour le traitement de 6°C/h jusqu'à 660°C suivi d'un maintien de 220h, la taille moyenne des grains de Nb_3Sn est de l'ordre de 76 nm (tableau C-12). Par contre pour une

vitesse de 60°C/h la taille de ces grains est beaucoup plus importante : 102 nm , soit une augmentation d'environ 30% (tableau C-12).

Il est intéressant de remarquer que lors d'une montée à 6°C/h, on reste environ 50 heures entre 375°C et 660°C, domaine dans lequel Nb₃Sn commence à précipiter (tableau C-5). Cette phase de chauffage conduit, avant le maintien isotherme, à une taille de grains égale à 63 nm et à une épaisseur de couche de l'ordre de 900 nm. A 60°C/h, la montée est beaucoup plus rapide et le temps de maintien entre 375°C et 660°C n'est plus que de l'ordre de 5 heures.

tableau C-12: Tailles de grains en fonction de la vitesse de montée en température.

Traitement thermique	grains équiaxes
6°C/h jusqu'à 660°C + 220h à 660°C	76 nm ($\pm$ 8 nm)
60°C/h jusqu'à 660°C+ 220h à 660°C	102 nm ($\pm$ 8 nm)
6°C/h jusqu'à 660°C, sans maintien	63 nm ($\pm$ 8 nm)

C.III.3 Composition chimique

Ce paramètre influe de deux manières sur les propriétés supraconductrices du composé Nb₃Sn. D'une part, il permet lors d'un enrichissement en étain d'augmenter les propriétés intrinsèques ^{A-25} (T_c et B_{c2}), et d'autre part d'ancrer les vortex par une variation locale de la composition chimique au niveau des joints de grains. La composition chimique moyenne a été mesurée par dispersion d'énergie des rayons X au M.E.B., alors que les variations locales résultent d'un même type d'analyse, mais en tirant profit du faisceau fin au M.E.T..

Dans un premier temps, nous déterminerons pour le brin B l'effet d'une augmentation de la température du dernier palier sur la teneur en étain, puis dans un deuxième temps, l'influence des paliers "basses températures". Nous comparerons ces résultats à ceux des brins traités par une montée en température continue et contrôlée.

Ensuite, les conséquences du changement de design ou de l'élément d'addition au niobium seront caractérisées.

C.III.3.1 Influence de la température du dernier palier

La teneur en étain des filaments (brin B) totalement réagis augmente avec la température. La teneur varie de 18,7 at% à 20,7 at% lorsque la température passe de 635°C à 700°C (tableau C-13). Toutefois, les compositions mesurées sont inférieures et assez éloignées de la composition stœchiométrique du composé.

Il est par ailleurs intéressant de noter la détection systématique de cuivre au sein du composé supraconducteur et à concurrence de 0,5 at% quel que soit le traitement thermique.

tableau C-13: Teneur en étain du composé supraconducteur en fonction de la température.

Température du traitement thermique (°C)	635	650	700
Teneur en étain du composé Nb ₃ Sn (at%)	18,7 ± 0,8	19,6 ± 0,8	20,7 ± 0,8

C.III.3.2 Influence des paliers "basses températures"

Cette étude a été menée pour les trois paliers "basses températures" suivis d'un traitement "haute température" à 700°C.

Les analyses de la teneur en étain du composé intermétallique du brin B sont reportées dans le tableau C-14.

tableau C-14: Effet de la température sur la composition chimique de Nb₃Sn.

Schéma thermique :	Teneur en étain dans la phase Nb ₃ Sn(at% _{Sn})
24h/700°C	20,7 ± 0,9
175h/220°C + 24h/700°C	20,9 ± 0,8
96h/340°C + 24h/700°C	22 ± 0,6
96h/375°C + 24h/700°C	22 ± 0,6

Les paliers basses températures de 96h à 340°C ou à 375°C améliorent la qualité du composé d'une part en homogénéisant la teneur en étain dans les filaments à l'intérieur et à

l'extérieur de la couronne, et d'autre part en tendant vers la stoechiométrie de la phase supraconductrice.

C.III.3.3 Influence de la vitesse de montée en température

Le tableau C-15 résume les résultats pour deux vitesses de chauffe, l'une à 6°C/h, et l'autre à 60°C/h. On constate que la diminution de la vitesse de montée en température a les mêmes effets que la réalisation des paliers à "basses températures" ($\geq 340^\circ\text{C}$).

Suite à une montée de 6°C/h, les filaments de la couronne ont une teneur en étain homogène quel que soit leur emplacement. Par contre, pour une vitesse de montée à 60°C/h, les filaments situés à l'intérieur de la couronne sont en moyenne plus riches de 0,6 at% Sn que ceux de l'extérieur de la couronne.

tableau C-15: Teneur en étain du composé Nb₃Sn en fonction de la localisation et de la vitesse de montée en température.

Vitesse de chauffe	6 °C/h		60 °C/h	
Localisation des fil.	Intérieur couronne	Extérieur couronne	Intérieur couronne	Extérieur couronne
Teneur en Sn (at%)	21,4 ± 0,3	21,6 ± 0,3	20,8 ± 0,3	20,1 ± 0,3

C.III.3.4 Influence du design du brin

Du fait de la faible quantité initiale en étain des brins D et E, seules les compositions chimiques de filaments totalement réagis ont été mesurées. Le tableau C-16 résume les teneurs détectées à la suite d'un maintien isotherme de 100h à 700°C. La concentration initiale en étain influe énormément sur la composition finale des filaments supraconducteurs. Les filaments de Nb₃Sn du design D qui se caractérise par une quantité d'étain initiale plus faible, ont une teneur plus petite que les autres.

tableau C-16 :Teneur en étain du composé Nb₃Sn formé à 700°C en fonction du design.

Design	D	E	F	G	A	B
Diamètre des filaments (µm)	4	4	4	3,9	2,7	5
Rapport surfacique entre Sn et Nb	0,57	0,59	0,60	0,66	0,64	0,64
durée de maintien à 700°C (h)	80	80	80	80	96	100
Teneur en étain de Nb ₃ Sn (%at)	18,1 ± 1	18,8 ± 1	20,3 ± 1	20,9 ± 1	21,3 ± 1	20,7 ± 1

La taille des filaments influe également sur la concentration finale en étain au coeur du composé. A rapport surfacique S_{Sn}/S_{Nb} constant (0,64), la réduction du diamètre de filament de 5 µm à 3 µm s'accompagne d'une tendance à l'enrichissement (20,7at%_{Sn} à 21,3 at%_{Sn}). La comparaison de la composition chimique du composite G avec celle des designs A et B vérifie l'influence du diamètre des filaments. Toutefois, malgré un rapport surfacique (S_{Sn}/S_{Nb}) plus important et un diamètre de filaments plus petit pour le brin G, la composition chimique n'est pas beaucoup plus élevée que celle du brin B.

C.III.3.5 Influence de l'élément d'addition sur la teneur en étain de Nb₃Sn

Favorable pour la cinétique, le remplacement du tantale par du titane ne l'est pas forcément pour la composition chimique du composé supraconducteur. Ainsi, un maintien correspondant à une transformation totale à 700°C ne permet d'obtenir qu'une teneur de 19,6 at%_{Sn} pour le design C (Ti) contre de 20,7 at%_{Sn} pour l'autre design (B), (tableau C-17).

Par conséquent, la teneur en étain est plus faible malgré une cinétique de formation plus rapide, et donc un maintien en température prolongé après la transformation totale des filaments de (Nb,Ti) en (Nb,Ti)₃Sn.

Par contre, la précipitation à plus hautes températures conduit à la tendance inverse. Le composé contenant du titane est plus riche en étain (tableau C-17)

tableau C-17: Teneur en étain du composé Nb₃Sn en fonction de l'élément d'addition.

	B (Ta)	C (Ti)
80h/700°C	20,7 ± 1	19,6 ± 1
50h/375°C + 24h/850°C	21,7 ± 0,7	22,6 ± 0,7

C.III.3.6 Variations locales de la composition chimique au sein de Nb_3Sn

Les compositions chimiques locales ont été mesurées à partir de lames minces en sens long. Les mesures ont été effectuées suivant une génératrice parallèle à l'axe du filament et donc à une distance constante de l'interface filament/matrice.

Les échantillons mesurés sont issus du brin B, et ont subi les traitements thermiques suivants: 24h/375°C + 200h/650°C (figure C-41), 96h/375°C + 96h/700°C (figure C-42) ou 96h/375°C + 48h/750°C (figure C-43).

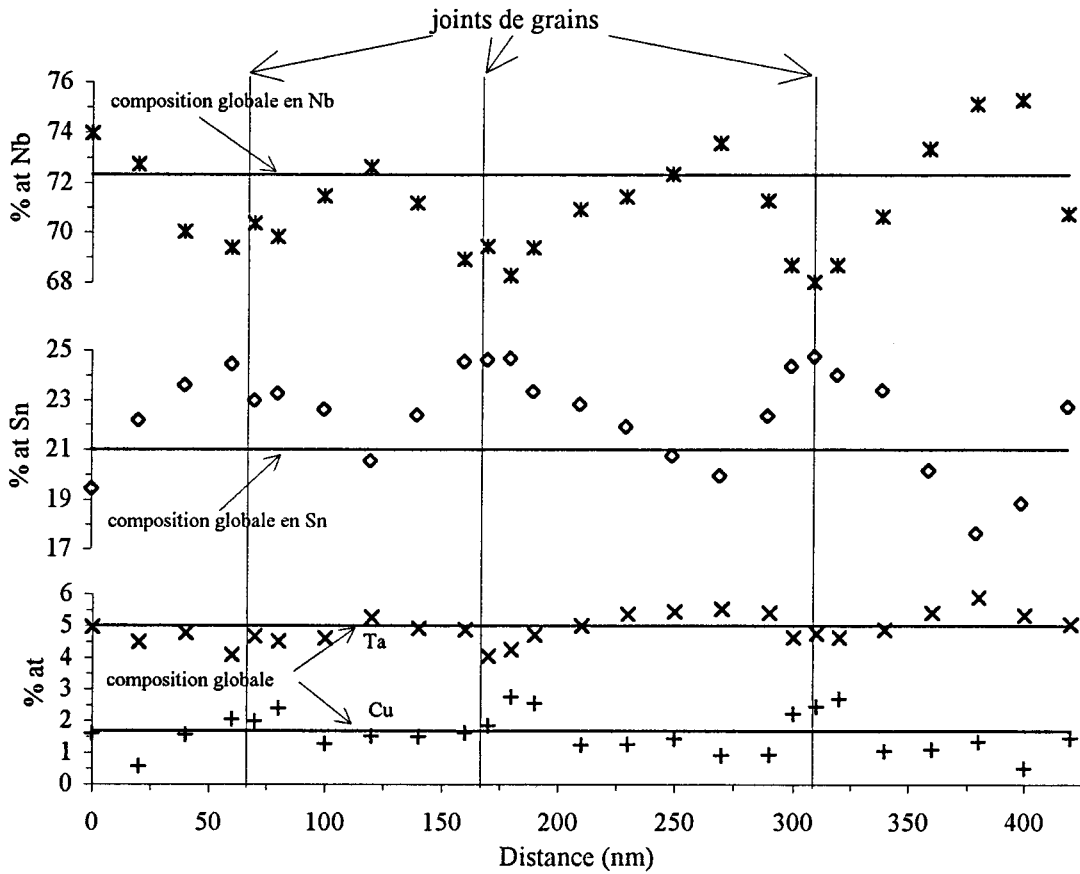


figure C-41: Composition chimique aux joints de grains et au sein du grain après 24h/375°C + 200h/650°C.

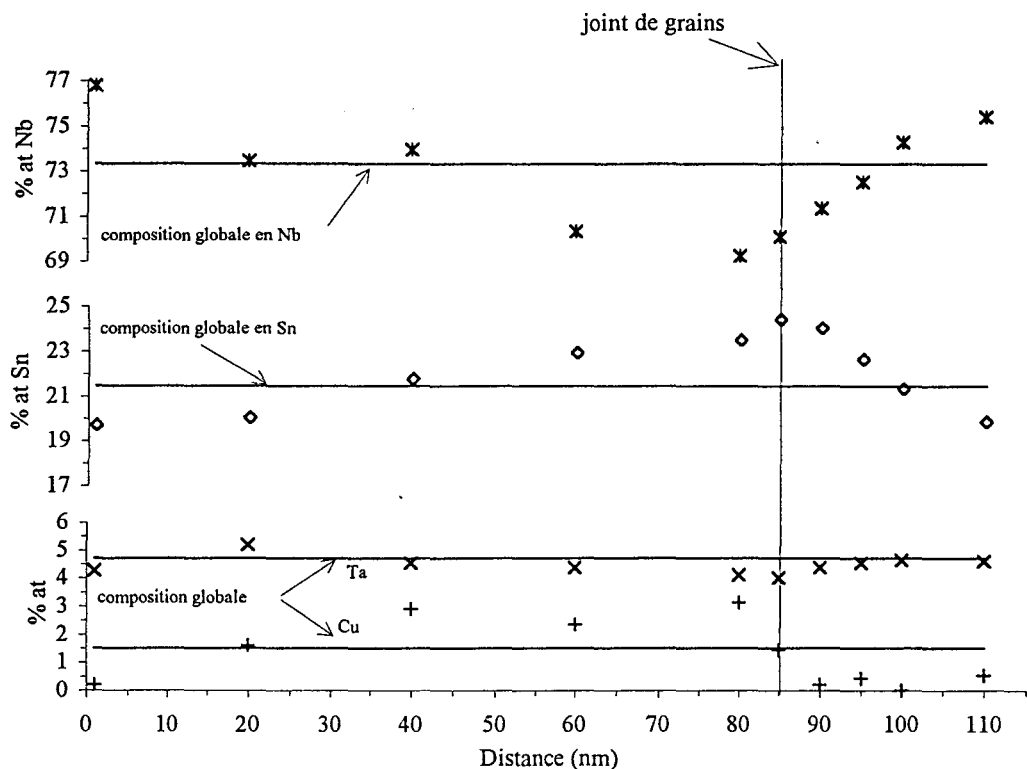


figure C-42: Composition chimique aux joints de grains et au sein du grain après 96h/375°C + 96h/700°C.

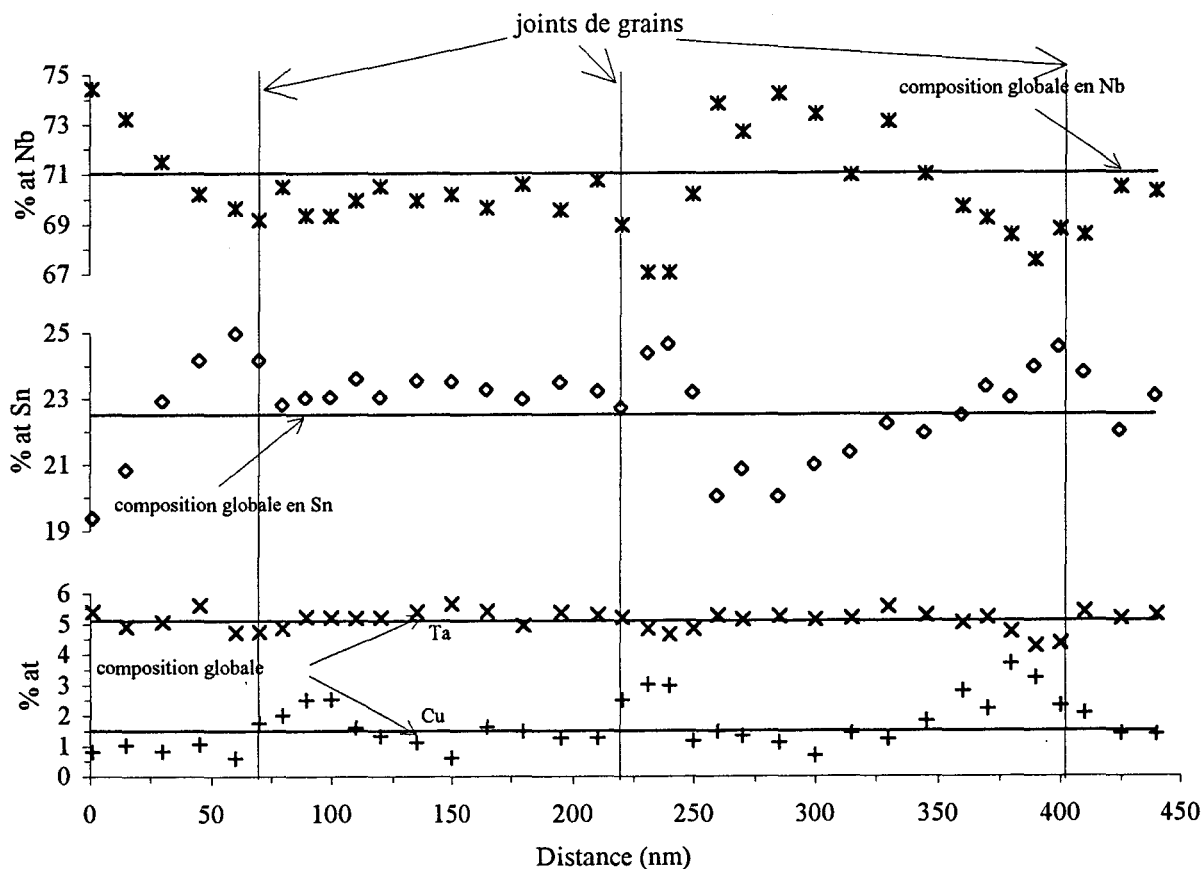


figure C-43: Composition chimique aux joints de grains et au sein du grain après 96h/375°C + 48h/750°C.

Quel que soit le traitement thermique, les compositions globales détectées (lignes continues) sont les mêmes que celles mesurées au M.E.B.. La teneur en étain augmente avec la température du dernier palier. Elle passe de 21 at% Sn à 650°C à 22,5 at% Sn à 750°C.

Egalement dans les trois cas, et au niveau des joints de grains, une augmentation de la teneur en étain et en cuivre est détectée, alors que les quantités de niobium et de tantale diminuent. Quelque soit le traitement thermique, le taux de cuivre atteint un maximum de 3 at%. De manière identique, la concentration en étain dans les joints de grains est égale à 25 at%. Cependant, la variation de la teneur en étain est différente selon les vieillissements. On observe des fluctuations plus importantes à l'intérieur des grains et un enrichissement plus marqué au niveau des joints de grains lorsque le dernier palier est effectué à plus basse température. Par ailleurs, plus la température est faible, plus le gradient de composition s'étend à l'intérieur du grain.

C.III.4 Texture et relations d'orientation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre A, la présence d'une texture pour la phase supraconductrice a un effet néfaste sur les propriétés supraconductrices finales. La détermination d'une texture par diffraction X été effectuée sur un échantillon issu du brin B qui a subi un traitement de 175 heures à 675°C. Les figures de pôle sont représentées sur la figure C-44.

Les échantillons sont des tapis constitués par la juxtaposition de coupes en sens travers des filaments (chapitre B). Ainsi, l'axe de la figure de pôle représente la direction de tréfilage. On constate que selon cette direction de filage, une seule texture est prononcée (figure C-44 a). Elle correspond à la famille de plans {211}. Les figures de pôle des figures C-44 b et c illustrent au contraire un manque d'orientation préférentielle des familles {210} et {200}. Ces résultats sont à relier aux orientations des grains de niobium.

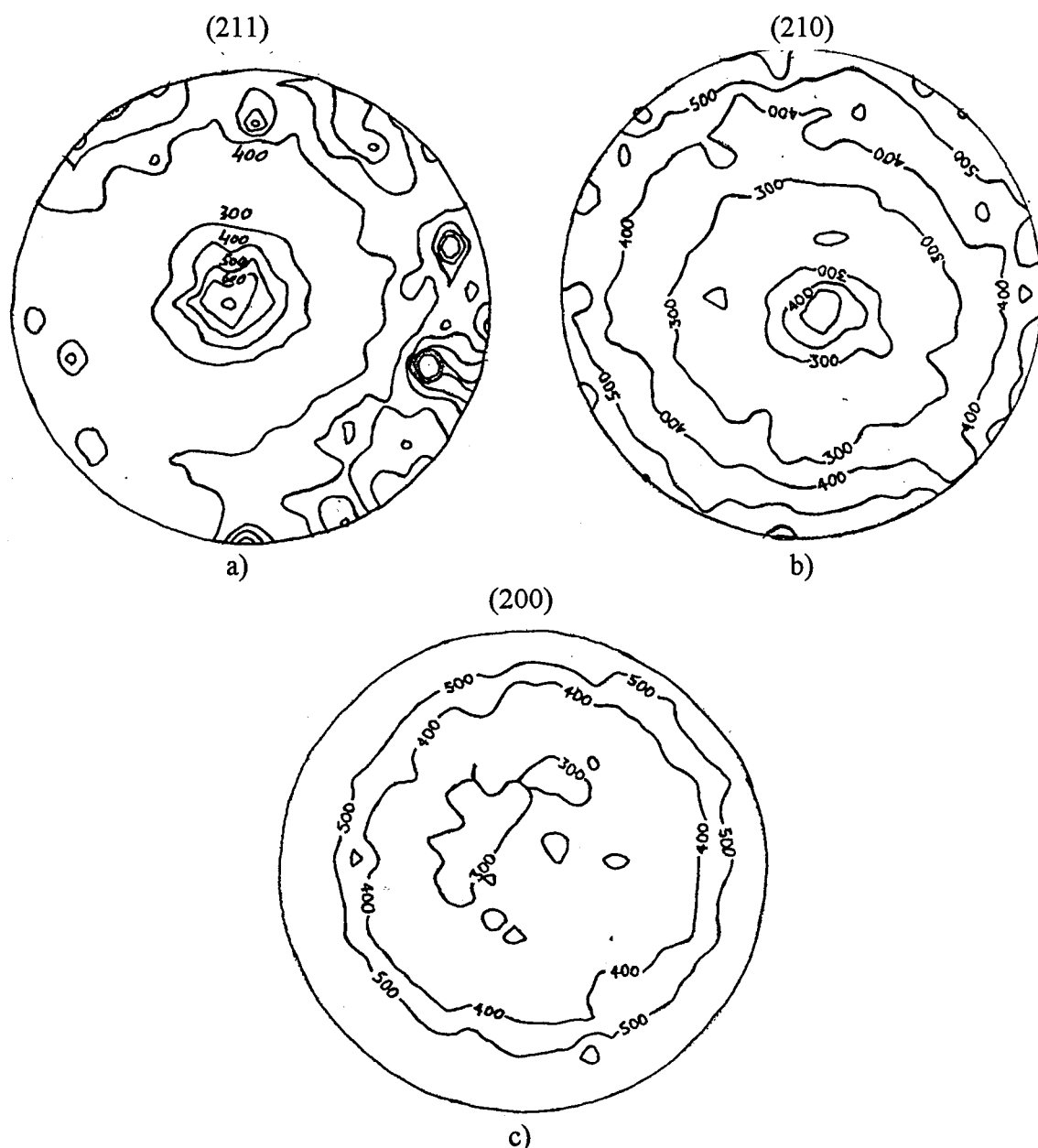


figure C-44: figures de pôle (211) (a), (210) (b) et (200) (c) du composé Nb_3Sn formé après 175h/675°C.

Ainsi, pour s'assurer qu'il existe une relation entre cette texture et celle du niobium qui provient de la mise en forme et des traitements thermiques du composite, nous avons entrepris de déterminer une relation d'orientation entre le niobium et le composé Nb_3Sn . Pour cela, nous avons réalisé une lame mince dans le sens longitudinal à partir d'un échantillon (brin B) traité à 800°C pendant 1,5 heures. Etant donné la faible taille des grains, nous avons déterminé les orientations d'un grain de niobium (Nb) et du grain de Nb_3Sn qui lui est accolé (figure C-45) par microdiffraction.

Dans un premier temps, nous avons trouvé un axe de zone du grain de Nb_3Sn (cliché de diffraction de la figure C-46) disposé dans le microscope selon $\tau_x = 5,5$ et $\tau_y = 129$. L'axe de zone déterminé est $[11\bar{3}]$. Puis, nous avons déterminé avec précision l'orientation du grain de niobium adjacente à l'aide de son cliché de lignes de Kikuchi (figure C-47). L'indexation du cliché conduit à un axe de zone $[15\ 8\ \bar{40}]$ pour le grain considéré.

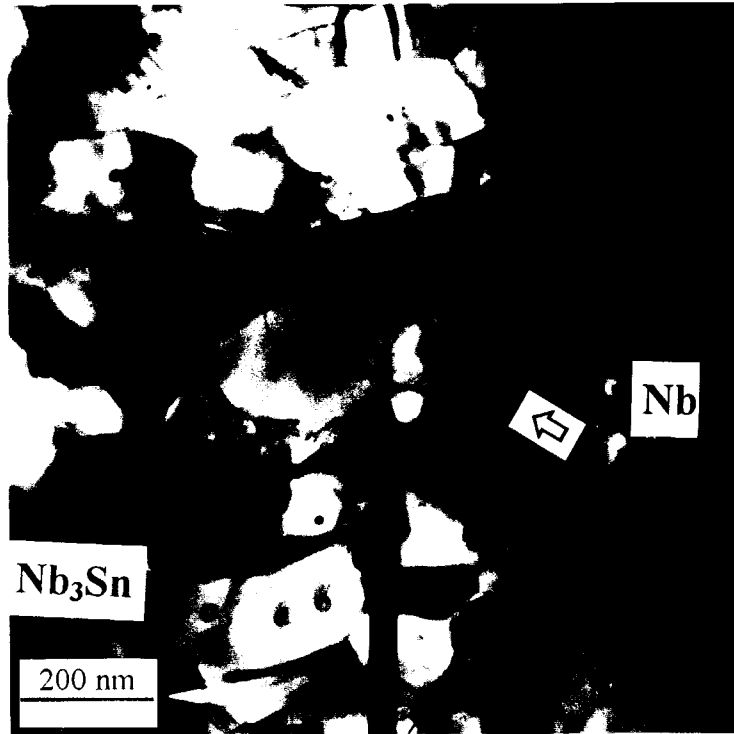


figure C-45: Micrographie de l'interface $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Sn}$ d'un échantillon (brin B) traité 1.5h à 800°C . La détermination de la relation d'orientation est effectuée sur les grains repérés.



figure C-46: Cliché (a) de l'axe de zone $[11\bar{3}]$ du grain de Nb_3Sn et son dépouillement (b).

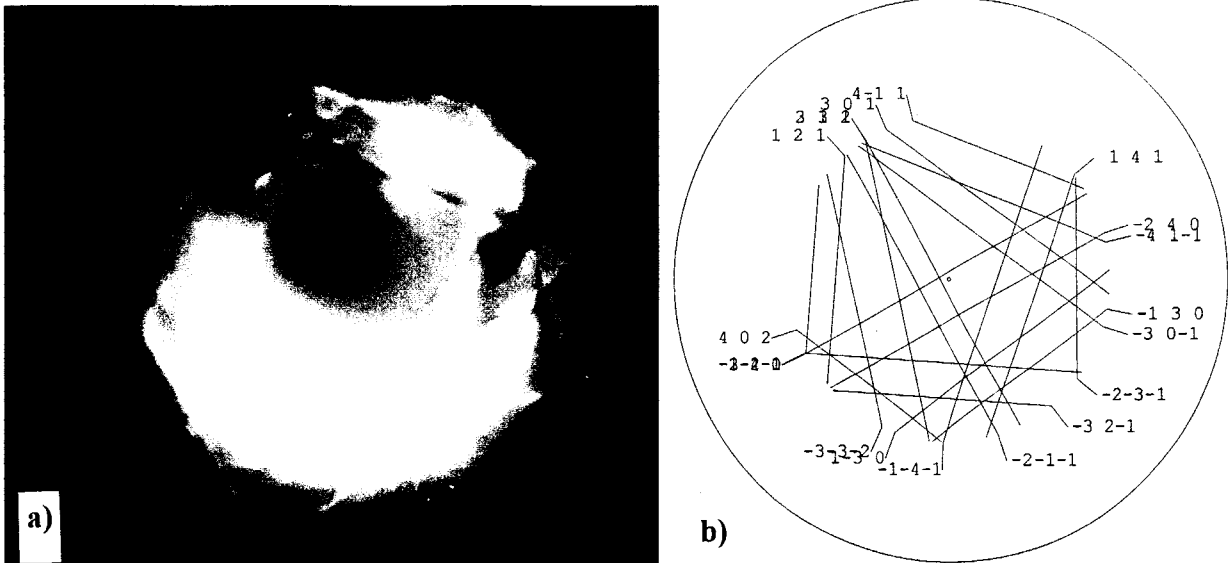


figure C-47: Cliché (a) de l'axe de zone $[15\ 8\ \overline{40}]$ du grain de Nb et son dépouillement (b).

Dans un second temps, nous avons choisi un second axe de zone du grain de Nb_3Sn . Le diffractogramme de la figure C-48 représente l'axe $[00\overline{1}]$ aux tilts $\tau_x = -19$ et $\tau_y = 129$. Comme précédemment, le niobium n'est pas en condition de diffraction. Toutefois, l'axe de zone le plus proche est $[00\overline{1}]$ aux tilts $\tau_x = -22$ et $\tau_y = 138$. De nouveau, une différence d'environ 3° entre les orientations des grains de niobium et de Nb_3Sn est observée.

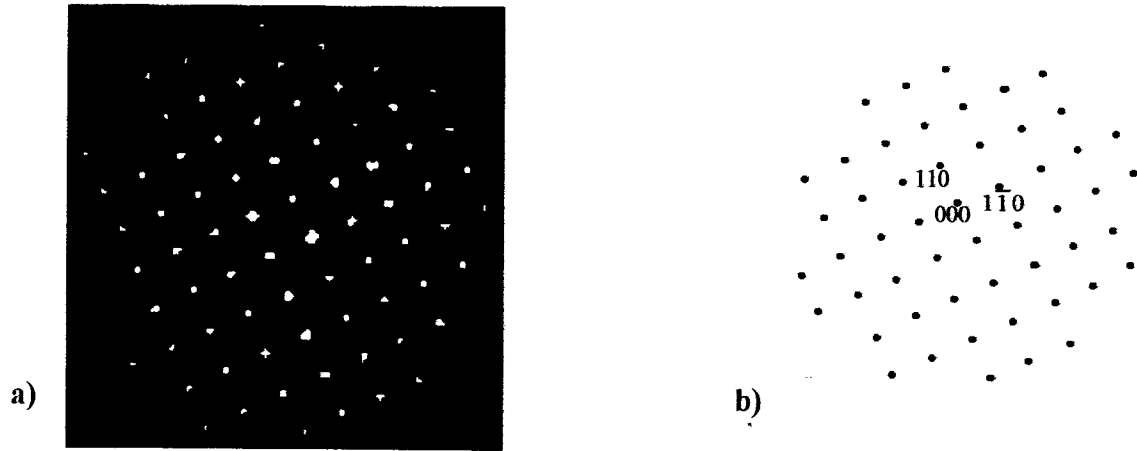


figure C-48: Cliché(a) de l'axe de zone $[00\overline{1}]$ du grain de Nb_3Sn et son dépouillement (b).

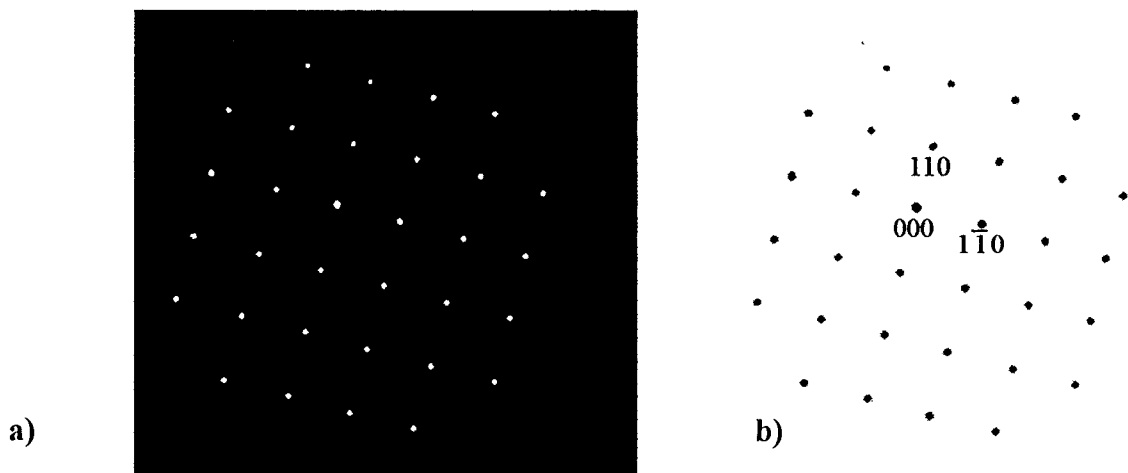


figure C-49: Cliché (a) de l'axe de zone $[00\bar{1}]$ du grain de Nb et son dépouillement (b).

Pour connaître s'il une relation d'orientation entre les deux phases existe, il suffit de superposer les deux projections stéréographiques (figure C-50) d'axe $[11\bar{3}]$ pour Nb_3Sn et $[15\ 8\ \bar{4}0]$ pour le niobium, en respectant la coïncidence des plans $\{001\}$. Dans ce cas, on observe une bonne concordance pour les familles de plans $\{\bar{1}\ 10\}$ du composé Nb_3Sn et $\{\bar{1}\ 20\}$ du niobium.

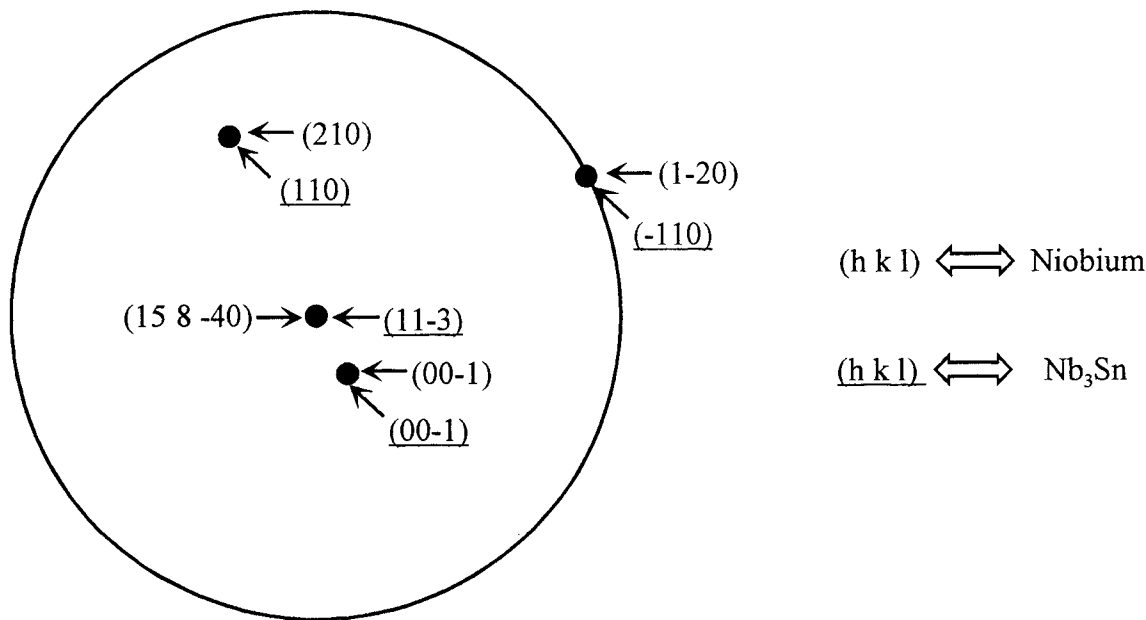


figure C-50: Projection stéréographique selon $(11\bar{3})$ du composé Nb_3Sn et $(15\ 8\ \bar{4}0)$ du niobium

Les relations d'orientation sont donc:

$$\begin{aligned} & (001)_{\text{Nb}} // (001)_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \text{ et } [120]_{\text{Nb}} // [110]_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \\ \text{ou} & (120)_{\text{Nb}} // (110)_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \text{ et } [001]_{\text{Nb}} // [001]_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \end{aligned}$$

Il est intéressant de remarquer que l'écart de cohérence est de seulement 1% suivant $[120]_{\text{Nb}}$ et $[110]_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$

La présence d'une texture de type $\{211\}$ pour le composé Nb_3Sn est compatible avec la concordance des plans $(120)_{\text{Nb}}$ et $(110)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ à l'interface filament/matrice.

C.IV Propriétés supraconductrices

Ce paragraphe rassemble les mesures de courants critiques des différents brins traités thermiquement selon divers cycles. Ces mesures ont été effectuées par la société Alsthom.

Dans un premier temps, nous examinerons, dans le cas des brins A et B, l'effet du maintien en température (à 650°C), puis l'effet des paliers basses températures sur la densité de courant critique à plusieurs champs magnétiques.

Dans un second temps, nous comparerons les capacités de passage de courant dans le composite G traité thermiquement selon un cycle composé de paliers isothermes ou en respectant une montée en température à vitesse contrôlée suivie d'un palier.

C.IV.1 Effet d'un maintien à 650°C

La figure C-51 ne présente aucune variation de la densité de courant critique en fonction de la durée de maintien à 650°C du composite A. Par contre, pour le composite B, la durée de vieillissement optimale est proche de 200 heures à 650°C (figure C-51).

La variation de courant critique du brin B provient vraisemblablement de la compétition entre deux phénomènes lors de la formation de Nb_3Sn . Le premier est l'augmentation de la

quantité de phase supraconductrice, alors que le second est le grossissement de la taille des grains lors du maintien isotherme. Dans le cas présent, à 175 heures, le temps est insuffisant pour que la réaction soit totale, alors que suite à un maintien de 250 heures, la réaction est finie et le grossissement de grains contrebalance le gain dû à une quantité plus grande de phase précipitée. Enfin, à 200 heures, le grossissement de grains ne doit pas être important, puisque la réaction est juste achevée. Le phénomène prédominant est l'augmentation de la quantité de phase Nb_3Sn .

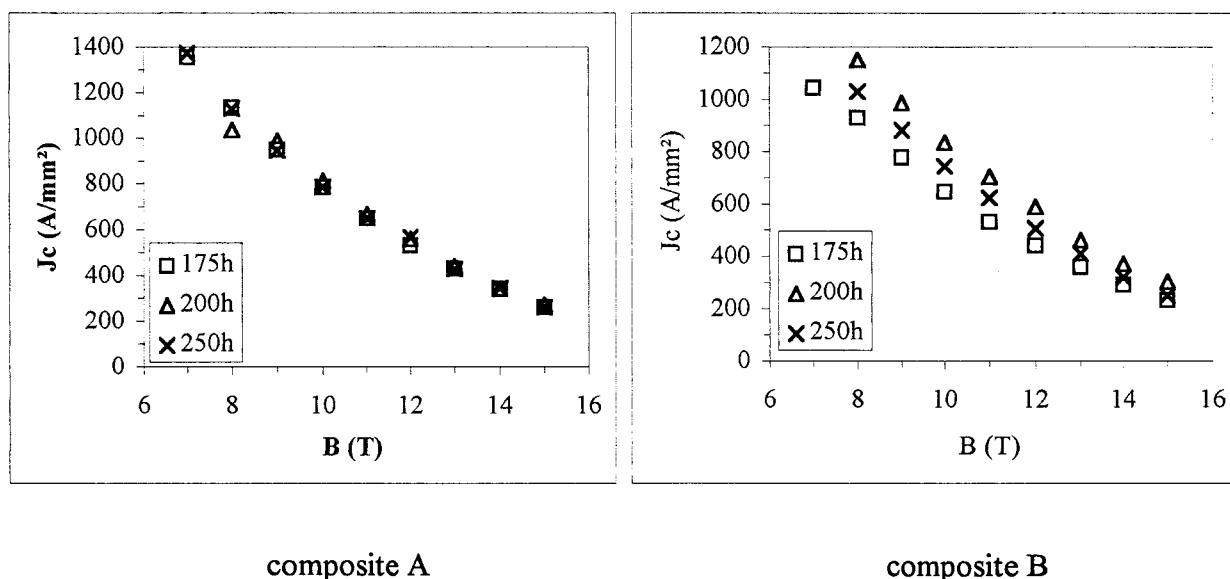


figure C-51: Effet de la durée du dernier palier isotherme à 650°C.

C.IV.2 Effet des paliers "basses températures"

En règle générale, les figures C-53 et C-54 montrent une amélioration de la capacité de passage de courant lors de la réalisation de cycles thermiques composés de plusieurs paliers. Cette amélioration est visible quels que soient la température du dernier palier et le design du composite. Cependant, il existe une plus grande dispersion de résultats pour le brin B.

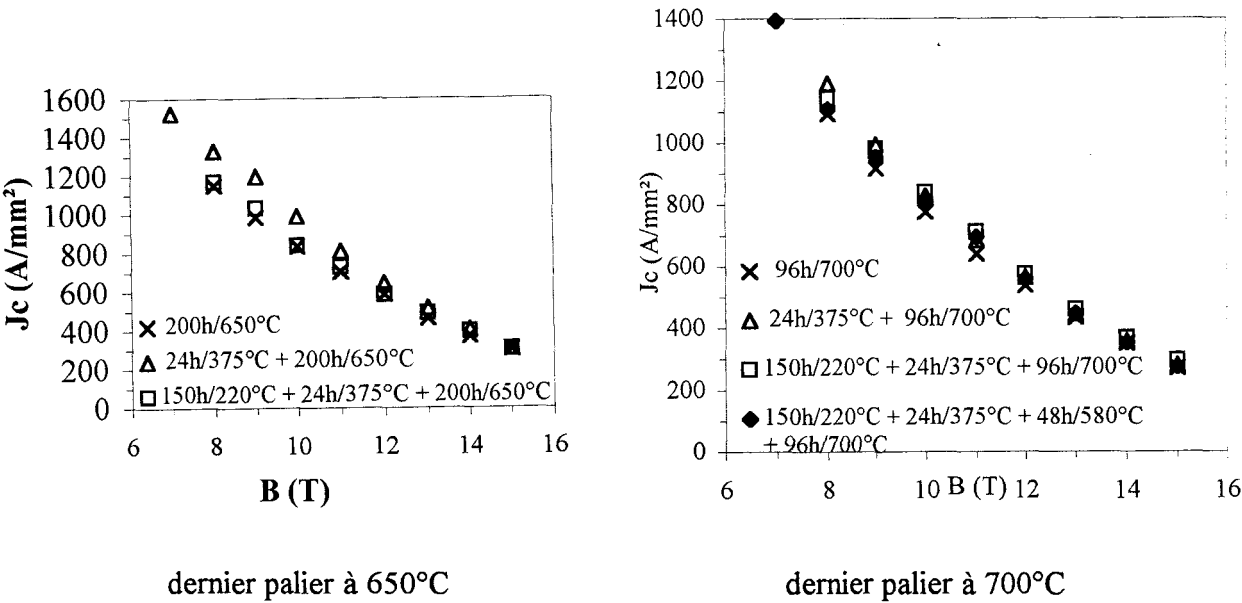


figure C-52: Influence des paliers "basses températures" pour le brin A.

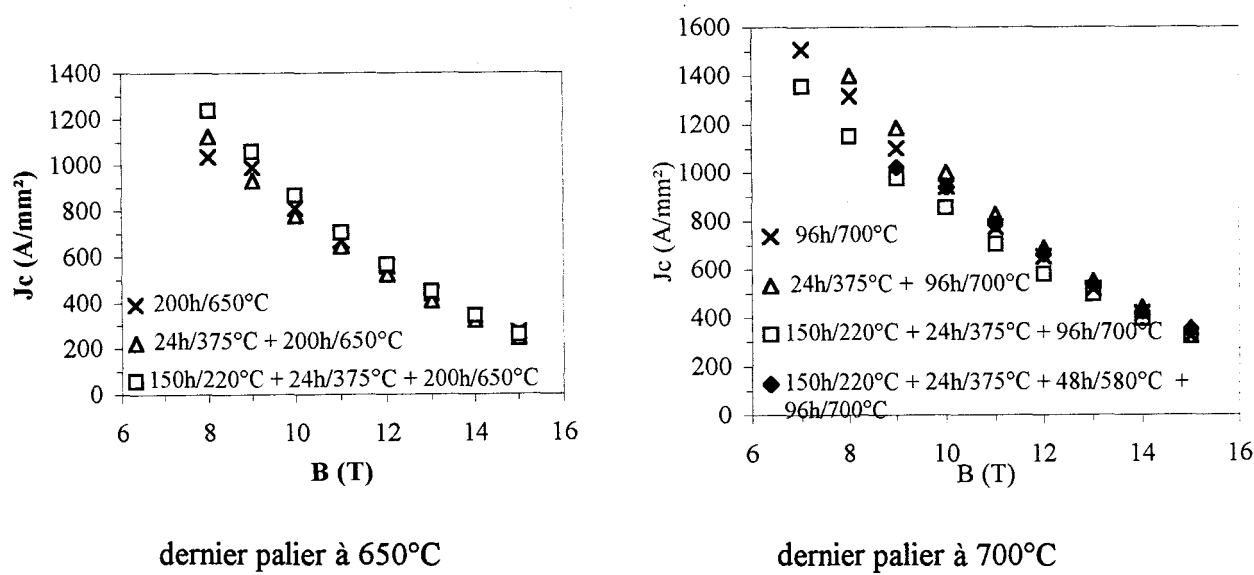


figure C-53: Influence des paliers "basses températures" pour le brin B.

C.IV.3 Effet d'une montée en température à vitesse contrôlée

Sur la figure C-54, on constate une amélioration sensible de la densité de courant critique entre deux types de traitements thermiques. Le cycle caractérisé par une montée en

température lente permet d'augmenter de 12 % en moyenne la densité de courants critiques entre 4 et 16 teslas.

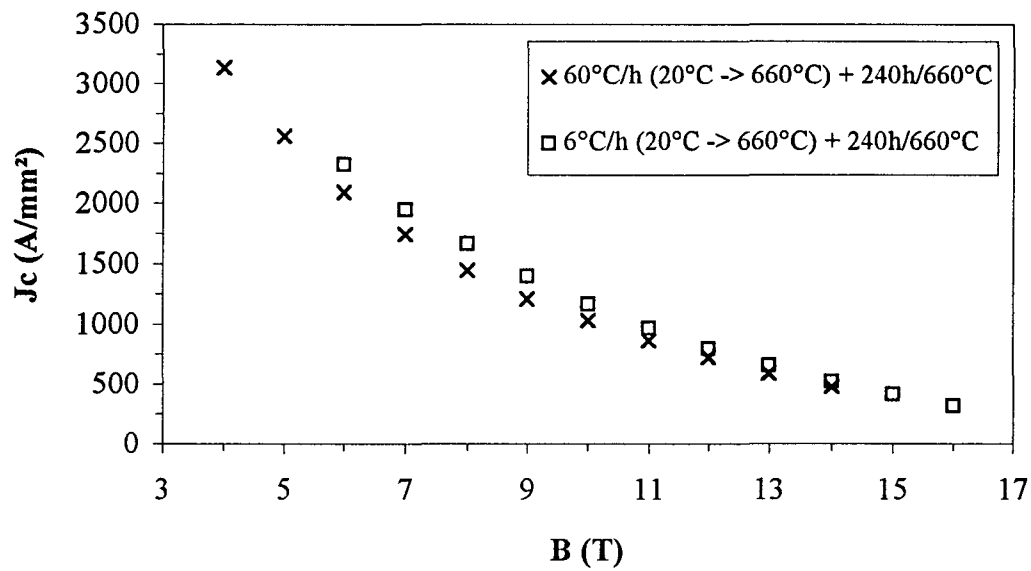


figure C-54: Influence du type de cycle thermique.

CHAPITRE D

DISCUSSION

D DISCUSSION

L'objectif de ce chapitre est de discuter les résultats décrits dans le chapitre précédent. En outre, ces résultats seront reliés afin de permettre une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent et d'identifier ceux qui influent sur la microstructure finale de la phase supraconductrice Nb_3Sn .

Dans un premier temps, nous allons considérer les résultats relatifs à l'évolution de la matrice de bronze, à savoir la nature des différentes phases formées et leurs cinétiques de formation apparente.

Dans un second temps, nous décomposerons la formation du composé Nb_3Sn en trois parties. La première portera sur les conditions de germination et les facteurs qui les régissent (nature de la matrice de bronze au contact des filaments, microstructure des filaments de niobium,...). La seconde se rapportera à la croissance de la phase. Et finalement, la troisième concernera la cinétique de formation apparente.

Dans un troisième temps, nous relierons les variations de densité de courant critique aux paramètres des traitements thermiques et leurs conséquences sur la microstructure du composé Nb_3Sn .

D.I Evolution de la matrice au cours des traitements thermiques

D.I.1 Nature des phases rencontrées

Lors d'un maintien isotherme ou lors d'une montée à vitesse contrôlée, aux températures inférieures à 415 °C, les différentes phases formées sont la phase ϵ (Cu_3Sn) et la

phase η (Cu_5Sn_6). Ces deux phases sont prédites par le diagramme d'équilibre (figure A-31). Seule , la phase α (solution solide d'étain dans le cuivre) n'a pas été détectée. Cette absence de transformation est due à une trop faible enthalpie libre de formation et donc à une cinétique de germination trop lente pour être perçue aux durées de vieillissement étudiées. Cette interprétation est claire à partir des résultats du tableau D-1, qui présente les enthalpie de formation à 450°C des différentes phases du bronze.

tableau D-1: Enthalpie de formation en phase solide des phases α , δ , ϵ , η à 450°C (réf. A-51)

nature de la phase	α (9 at% Sn)	δ (20,5 at% Sn)	ϵ (24 at% Sn)	η (43,5 at% Sn)
Enthalpie de formation (kJ.mol ⁻¹)	-1,165	-5,350	-7,650	-7,03

On constate une enthalpie de formation de la phase α très faible par rapport à celle des autres composés.

De plus, le fait que la phase δ ne soit pas formée doit sûrement provenir

- de son domaine d'existence très restreint, autant en composition, qu'en gamme de températures,
- de l'état hors équilibre dans lequel est l'échantillon (la durée de maintien et donc l'interdiffusion sont faibles),
- et d'une enthalpie de formation un peu plus faible que celles des phases η et ϵ .

D.I.2 Cinétique de formation apparente ou de dissolution des diverses phases

D.I.2.1 La phase epsilon (ϵ)

En condition isotherme, la formation de cette phase a été suivie en prenant comme paramètre la surface de la couche, qui reflète la quantité formée. Cette quantité est reliée aux conditions de traitement thermique par la loi suivante

$$S = 3,9 \cdot t^{0,38} \cdot \exp\left\{\frac{4014}{T}\right\}$$

où T est la température exprimée en kelvins, S la surface de la couronne de phase ϵ exprimée en micromètres carré et t la durée de vieillissement en heures.

Cette loi est valable dans le domaine de températures étudié: $[180^{\circ}\text{C} - 375^{\circ}\text{C}]$, le phénomène qui contrôle la cinétique de formation de ϵ ne change pas puisque l'exposant de vitesse reste toujours le même.

Dans le cas des mesures d'épaisseur de couche plane, la valeur de 0,38 traduit le fait que la cinétique de formation apparente doit être gouvernée par la diffusion de l'étain le long des court-circuits de diffusion (cf. D.II.4.2) que sont les joints de grains des couches $\eta+\epsilon$ ou ϵ . Cette interprétation est également applicable au cas présent, des surfaces de couches dans une symétrie cylindrique, tant que l'épaisseur de la couche reste nettement inférieure au rayon totale (Annexe IV). Un deuxième élément étaye cette proposition, c'est la morphologie des grains de la phase ϵ formés. En effet, quelque soit le degré d'avancement de la réaction, et en accord avec une arrivée difficile en étain (cf. figure C-33 et D.II.2.3) les grains formés à 375°C sont de type colonnaire.

Donc, si l'on admet que le phénomène qui gouverne la formation de ϵ est sa croissance, cherchons quel phénomène gouverne cette croissance. Pour cela, nous allons détailler un modèle de croissance.

D.I.2.1.1 Conditions de croissance

Ce paragraphe consiste en une description théorique de la cinétique de croissance de couches. Son but est de montrer la difficulté à attribuer une signification simple aux énergie d'activation de formation d'une couche. Pour ce faire, nous nous plaçons dans le cas d'une diffusion binaire unidirectionnelle, et dans une section perpendiculaire à l'interface plane entre deux phases α et β . x représente l'abscisse dans la direction perpendiculaire à l'interface. La courbe de concentration $C(x)$ présente une discontinuité à l'interface α/β . La concentration (figure D-1-a) passe brusquement de $C_{\alpha\beta}$ (dans la phase α) à $C_{\beta\alpha}$ (dans la phase β). Ces

concentrations sont assimilées en première approximation aux abscisses des intersections de l'isotherme T_0 avec les courbes de solubilité limite du diagramme d'équilibre (figure D-1-b).

Au cours de la réaction, les concentrations $C_{\alpha\beta}$ et $C_{\beta\alpha}$ restent. Le déplacement $I_{\alpha\beta}$ de l'interface est donnée par l'équation du bilan en soluté aux interfaces:

$$[C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}]dI_{\alpha\beta} = (J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha})dt \quad \text{relation D-1}$$

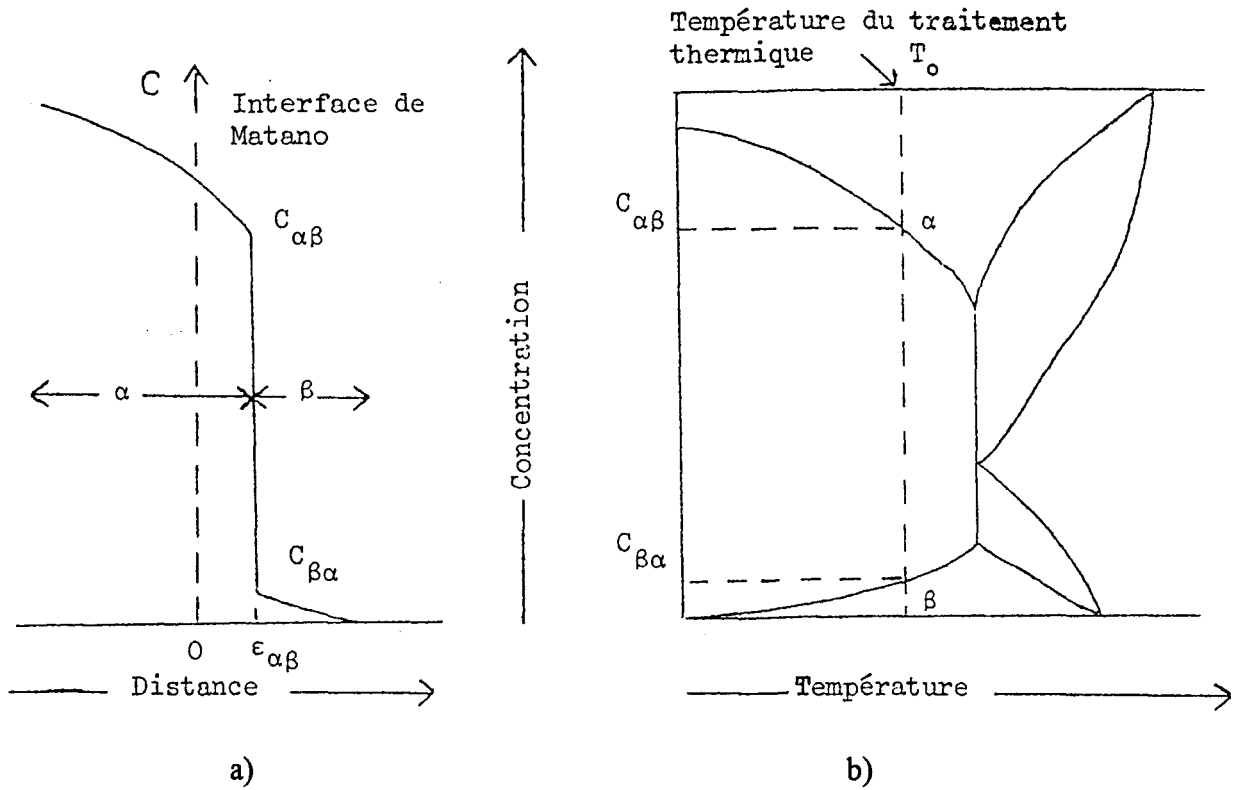


figure D-1: Relation entre le diagramme d'équilibre et le profil de la concentration en soluté à l'interface entre deux phases α et β .

soit

$$\frac{dI_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} (J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha})$$

où $J_{\alpha\beta}$ est le flux d'atomes sortant de la phase α et $J_{\beta\alpha}$ le flux entrant de cette même phase.

On exprime les flux $J_{\alpha\beta}$ et $J_{\beta\alpha}$ à l'aide de la première loi de Fick que l'on intègre dans l'équation précédente. On obtient

$$\frac{dI_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left(\left(-D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\alpha\beta} + \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\beta\alpha} \right) \quad \text{relation D-2}$$

De manière conventionnelle en diffusion, on effectue le changement de variable

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}.$$

La relation D-2 devient donc

$$\frac{dI_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \lambda} \right)_{\alpha\beta} - \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \lambda} \right)_{\beta\alpha}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

On obtient par intégration:

$$I_{\alpha\beta} = \frac{2}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left\{ \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \lambda} \right)_{\alpha\beta} - \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \lambda} \right)_{\beta\alpha} \right\} \cdot \sqrt{t} \quad \text{relation D-3}$$

soit

$$I_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta} \cdot \sqrt{t} \quad \text{relation D-4}$$

Donc le déplacement d'une interface est proportionnel à la racine carrée du temps.

Afin de décrire le cas de couches, nous considérons maintenant, un système triphasé constitué des deux solutions terminales α et β et d'une phase intermédiaire γ . Les déplacements des interfaces $\alpha\gamma$ et $\gamma\beta$ suivent des lois semblables à la relation D-4, de sorte que l'épaisseur ΔI_γ de la phase γ suit aussi une loi parabolique.

$$I_{\gamma\beta} - I_{\alpha\gamma} = \Delta I_\gamma = (P_{\gamma\beta} - P_{\alpha\gamma}) \cdot \sqrt{t}$$

$$\Delta I_\gamma = 2 \left\{ \frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\gamma\beta} - C_{\beta\gamma}} - \frac{(DK)_{\alpha\gamma} - (DK)_{\gamma\alpha}}{C_{\alpha\gamma} - C_{\gamma\alpha}} \right\} \cdot \sqrt{t} \quad \text{relation D-5}$$

avec $K = \frac{\partial C}{\partial \lambda}$

Soit

$$\Delta I_\gamma = B_\gamma \cdot \sqrt{t}$$

Si le terme B_γ est positif, alors la phase γ croît, mais s'il est négatif, la phase γ ne peut pas se former puisque sitôt apparue, elle serait "mangée" par ses voisins

D.I.2.1.2 Application au système Cu / ϵ / η

Dans notre cas, la phase α correspond au cuivre, la phase γ à la phase epsilon et la phase β à la phase eta.

La relation D-5 conduit donc à l'épaisseur ΔI_ϵ de la phase ϵ :

$$\Delta I_\epsilon = 2 \left\{ \frac{(DK)_{\epsilon\eta} - (DK)_{\eta\epsilon}}{C_{\epsilon\eta} - C_{\eta\epsilon}} - \frac{(DK)_{Cu\epsilon} - (DK)_{\epsilon Cu}}{C_{Cu\epsilon} - C_{\epsilon Cu}} \right\} \cdot \sqrt{t} \quad \text{relation D-6}$$

avec $C_{\epsilon\eta} = 24,5$ at% Sn, $C_{\epsilon Cu} = 23,5$ at% Sn, $C_{Cu\epsilon} = 0$ at% Sn, $C_{\eta\epsilon} = 44,8$ at% Sn. Ces valeurs ont été extraites du diagrammes d'équilibre aux températures inférieures à 415°C , à l'exception de la valeur $C_{Cu\epsilon}$ qui provient de mesures effectuées lors de l'étude.

Ainsi, la relation D-6 s'écrit

$$\Delta I_\epsilon = 2 \left\{ \frac{(DK)_{\epsilon\eta} - (DK)_{\eta\epsilon}}{24,5 - 44,8} - \frac{(DK)_{Cu\epsilon} - (DK)_{\epsilon Cu}}{0 - 23,5} \right\} \cdot \sqrt{t}$$

soit

$$\Delta I_\epsilon = \left\{ \frac{-K_{\epsilon\eta}}{10,15} D_{\epsilon\eta} + \frac{K_{\eta\epsilon}}{10,15} D_{\eta\epsilon} + \frac{K_{Cu\epsilon}}{11,75} D_{Cu\epsilon} + \frac{-K_{\epsilon Cu}}{11,75} D_{\epsilon Cu} \right\} \cdot \sqrt{t} \quad \text{relation D-7}$$

Les termes $D_{\epsilon\eta}$ et $D_{\epsilon Cu}$ représentent le même coefficient de diffusion qui est celui de l'étain dans le composé ϵ noté D_{Sn}^ϵ . Celui noté $D_{\eta\epsilon}$ est le coefficient de diffusion de l'étain dans la phase η (noté D_{Sn}^η) et $D_{Cu\epsilon}$ désigne le coefficient de diffusion de l'étain dans le cuivre ou dans la solution solide α si elle se forme; il est noté D_{Sn}^{Cu} .

Puisque la solution solide α ne s'est pas formée (la teneur en étain détectée est nulle), les termes $\frac{K_{Cu\varepsilon}}{11,75} D_{Cu\varepsilon}$ et $\frac{K_{\varepsilon Cu}}{11,75} D_{\varepsilon Cu}$ doivent être assimilés à zéro.

La relation D-7 s'exprime alors

$$\Delta I\varepsilon = \left\{ \frac{K_{\eta\varepsilon}}{10,15} D_{Sn}^{\eta} - \frac{K_{\varepsilon\eta}}{10,15} D_{Sn}^{\varepsilon} \right\} \cdot \sqrt{t}$$

soit

$$\Delta I\varepsilon = \frac{1}{10,15} \left\{ K_{\eta\varepsilon} \cdot D_{Sn}^{\eta} - K_{\varepsilon\eta} \cdot D_{Sn}^{\varepsilon} \right\} \cdot \sqrt{t}$$

Finalement la variation d'épaisseur en fonction du temps peut donc s'écrire:

$$\Delta I\varepsilon = \frac{K_{\eta\varepsilon}}{10,15} \cdot D_{Sn}^{\eta} \cdot \sqrt{t} - \frac{K_{\varepsilon\eta}}{10,15} \cdot D_{Sn}^{\varepsilon} \cdot \sqrt{t} \quad \text{relation D-8}$$

L'épaisseur de la couche ε en fonction du temps est donc régie par la diffusion de l'étain dans les phases η et ε . Or, dans notre cas, cette épaisseur ne croît pas proportionnellement à la durée de maintien élevée à la puissance $\frac{1}{2}$ mais à la puissance 0,38. Comme nous allons le voir, cette différence suggère l'intervention de la diffusion intergranulaire avec croissance simultanée des grains. Considérons la diffusion dans chaque phase prise séparément:

La phase η se décompose selon une réaction péritectique à 415°C (688K). Par ailleurs en phase solide, la diffusion en volume est prédominante pour les températures supérieures à 0,7 fois la température de fusion, soit 208°C (481K). Par conséquent, la dépendance du premier terme de la relation D-8 en fonction du temps doit réellement être en $t^{1/2}$.

Par contre, la phase ε se dissout à la température de 676°C (949K). Ainsi, toutes les cinétiques sont effectuées à des températures inférieures à 391°C (0,7 fois 949K). De ce fait, les atomes suivent les chemins de diffusion plus rapides que sont les joints de grains. Cette diffusion intergranulaire est caractérisée par un exposant de vitesse compris entre 0,25 et 0,5, en cas de croissance des grains lors de la précipitation (Annexe I).

La relation D-8 devrait ainsi s'écrire dans l'intervalle des températures étudiées [180°C - 375°C]:

$$\Delta I_{\epsilon} = \frac{K_{\eta\epsilon}}{10,15} \cdot D_{Sn}^{\eta} \cdot t^{0,5} - \frac{K_{\epsilon\eta}}{10,15} \cdot D_{Sn}^{\epsilon} \cdot t^{0,35}$$

Cette expression montre que la cinétique de croissance d'une couche peut être complexe dans la mesure où aucun des deux termes du deuxième membre n'est négligeable. Dans notre cas, la proportionnalité de l'épaisseur de la couche ϵ à la durée de vieillissement élevée à une puissance proche de 0,35 suggère que la croissance est régie par la diffusion intergranulaire de l'étain au sein du composé intermétallique ϵ , avec croissance simultanée des grains.

L'énergie mesurée (88 kJ.mol⁻¹) lors de la formation de epsilon doit vraisemblablement être l'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire de l'étain dans le composé intermétallique ϵ . Mais, pour en être sûr, il faudrait réaliser les couples de diffusion suivants : Cu/ ϵ , ϵ/η , et ϵ/Sn afin de déterminer respectivement, les coefficients de diffusion de l'étain dans les phases α , ϵ et η .

D.I.2.2 La phase éta (η) et le noyau d'étain (Sn)

La formation apparente de la phase η est beaucoup plus complexe que celle de la phase ϵ , puisque η subit simultanément une formation et une dissolution, alors que ϵ ne fait que précipiter. Toutefois, la relation D-5 reflétant la croissance de la phase en fonction du temps pourrait s'appliquer si les exposants de vitesse définis lors de la détermination des cinétiques globales de formation correspondent à des valeurs caractéristiques d'une formation gouvernée par la diffusion en volume ou intergranulaire. Or les valeurs estimées (figure C-5) pour la cinétique de formation apparente sont comprises entre 0,02 et 0,15. En conséquence, la formation de la phase η doit être gouvernée par d'autres phénomènes, soit l'état de l'interface Cu/Sn ou η/Sn , soit la germination. Des modélisations par les lois d'Avrami ou de Johnson-Mehl n'ont pas permis d'obtenir des valeurs d'exposant conventionnelles.

Par ailleurs, deux types d'exposants de vitesse de dissolution de l'étain ont été déterminés. Le premier est égal à -0,42 aux températures comprises entre 180°C et 220°C, et le second à -1,1 aux températures comprises entre 310°C et 375°C. Cette différence provient du passage à l'état liquide de l'étain. En effet, une valeur d'exposant égale à 1 signifie généralement que la réaction est de type interfacial, se caractérisant par un mauvais accrochage des atomes d'étain au niveau de l'interface étain (liquide) - cuivre (solide). Cette difficulté à former la phase η aux températures supérieures à 232°C a également été observée lorsque nous avons considéré la formation de la bi-couche $\eta+\varepsilon$. L'énergie de formation apparente augmente de 55 kJ.mole⁻¹ à 714 kJ.mole⁻¹ lorsque la température dépasse celle de la fusion de l'étain. Cette valeur de 714 kJ.mole⁻¹ (très élevée) peut donc s'expliquer par cette mauvaise interface due à son mauvais "mouillage" par l'étain liquide.

D.II Le composé supraconducteur Nb₃Sn

D.II.1 La nature du composé Nb₃Sn

Le composé intermétallique formé lors des traitements thermiques est constitué de niobium, d'étain et de cuivre ainsi que l'élément d'addition au niobium (tantale ou titane). Dans ce paragraphe, nous allons déterminer le rôle exact du cuivre, et l'influence des traitements thermiques sur la quantité d'étain au sein du composé.

D.II.1.1 La teneur en cuivre

Le composé intermétallique Nb₃Sn se forme à des températures très inférieures à celle (775°C) prédite par le diagramme d'équilibre Nb-Sn. Les premiers germes de Nb₃Sn détectés proviennent de brins traités pendant 96 heures à 375°C. Aux températures inférieures (96 heures/340°C), aucun germe n'a été observé. Cette grande différence de température de formation entre celle déterminée par microscopie électronique en transmission et celle du diagramme binaire d'équilibre provient soit d'un écart à l'équilibre des réactions entre le niobium et l'étain ou plus exactement entre le niobium et le bronze, ou de la qualité de

l'interface. Pour connaître l'action exacte du cuivre, il faut déterminer dans quelle mesure, il intervient au sein du composé.

Des analyses effectuées par dispersion d'énergie des rayons X au M.E.B. montrent que le cuivre est présent à concurrence d'environ 0,5 at % Cu. Toutefois, des analyses à une échelle plus fine (figures C-41,42,43) ont permis de voir que le cuivre est principalement présent au niveau des joints de grains (à une teneur d'environ 3 at %). Ce résultat est conforme à ceux de Suenaga ^[A-78] qui a utilisé une autre technique, à savoir l'analyse de surfaces de rupture à l'aide des électrons Auger. La quantité détectée, dans le présent travail, correspond également à celle donnée par le diagramme ternaire présenté par Dew-Hughes ^[A-76].

La faible quantité de cuivre mesurée à l'intérieur des grains de Nb₃Sn permet donc de rejeter l'hypothèse qui consiste à penser que le cuivre diminue de façon sensible la température de formation du composé. L'action du cuivre doit plutôt provenir d'un changement de nature de l'interface entre le niobium et la source d'étain. La formation du composé intermétallique s'effectue par diffusion en phase solide et non plus par diffusion entre le niobium solide et l'étain liquide. Or nous avons déjà constaté que la formation de bronze entre le cuivre solide et l'étain liquide entraîne une énergie de formation élevée, vraisemblablement engendrée par un "mouillage" difficile. Pour déterminer l'effet exact du cuivre, l'étude par mesure d'enthalpie différentielle de plusieurs alliages Nb-Sn-Cu serait souhaitable. Il faudrait donc étudier la formation du composé Nb₃(Sn,Cu) à partir de fines poudres de niobium, d'étain et de cuivre étroitement mélangées dans des proportions variables.

D.II.1.2 La teneur en étain

La teneur en étain du composé intermétallique augmente avec la température du dernier palier de traitement thermique (tableau C-13). Toutefois, la valeur de 25 at % Sn n'est pas atteinte, malgré une température de plus en plus élevée. Or, les profils de concentration en étain et en cuivre varient de la même façon du joint de grains vers l'intérieur du grain (figures C-41, C-42 et C-43). Le cuivre doit donc se substituer à l'étain dans le composé Nb₃Sn. En conséquence, la présence de cuivre ne permet pas d'atteindre la stoechiométrie binaire parfaite de 25 at % Sn.

De plus, pour tous les brins sauf pour le composite dénommé C, le tantale a été additionné au niobium à concurrence de 4 at %. Or, nous avons constaté que les teneurs en niobium et en tantale varient de manière identique lorsque l'on compare la valeur au sein des grains et celles aux joints de grains. Cette similitude de comportement permet de confirmer les résultats de Taftø [A-89] et plus récemment de Durval-Rodrigues [1], à savoir que le niobium et le tantale occupent les mêmes sites dans la maille de Nb_3Sn . Toutefois, la somme des deux teneurs conduit à une valeur supérieure à 75 % at. Ainsi, cette deuxième constatation permet de comprendre pourquoi la quantité d'étain au sein du composé supraconducteur ne peut atteindre 25 at %. La composition réelle de l'intermétallique est donc $(\text{Nb,Ta})_{3+x}(\text{Sn,Cu})_{1-x}$.

Par ailleurs, la teneur moyenne en étain du composé intermétallique Nb_3Sn augmente avec la température de formation (du dernier palier). Cette augmentation moyenne détectée au M.E.B. ne permet pas de savoir comment varie la concentration locale en étain, c'est à dire quel est l'effet de la température sur la concentration en étain à l'intérieur des grains et au niveau des joints de grains.

Les résultats expérimentaux montrent que la teneur en étain est plus élevée au niveau des joints. Deux possibilités schématisées sur la figure D-1 traduisent l'augmentation de la teneur moyenne en étain. Sur les graphes de cette figure, la teneur en étain au sein du grain est supposée constante. Cette représentation est simplifiée pour faire ressortir l'idée clé. En réalité (figures C-41,42 et 43), il n'existe pas de rupture de concentration aussi brutale.

A une température T_1 , la concentration en étain dans le grain est égale à C_1 et elle est largement plus faible que le maximum de 25 at% détecté dans les joints. Lorsque la précipitation a lieu à une température plus élevée T_2 , la formation du composé peut s'effectuer

1. soit à la concentration C_1 . Le composé formé s'enrichit progressivement en étain lors du maintien isotherme. Aux températures de vieillissement plus élevées, Cet enrichissement peut résulter de la diffusion dans le volume à partir des joints de grains. Cette diffusion en volume se traduit par un élargissement de la zone centrée sur le joint de grains (graphe a de la figure D-2).
2. soit, la précipitation du composé Nb_3Sn ne débute qu'à une teneur en étain élevée ($C_2 > C_1$). Or une augmentation de la teneur en étain conduit à une amélioration de Bc_2 (figure A-24).

Cette hypothèse permettrait d'obtenir des grains de composé supraconducteur ayant des propriétés électriques accrues. Par contre, l'efficacité des joints de grains en qualité de centres d'épingleage sera moins grande, du fait de la croissance des grains. Au contraire de la précédente, cette hypothèse permettrait d'expliquer l'amélioration de courant critique, avec l'augmentation de la température du dernier palier (figure D-3). L'amélioration des propriétés intrinsèques du composé Nb_3Sn n'est donc pas contrebalancée par l'augmentation de la taille des grains (cf. figures C-32,38), aux températures considérées.

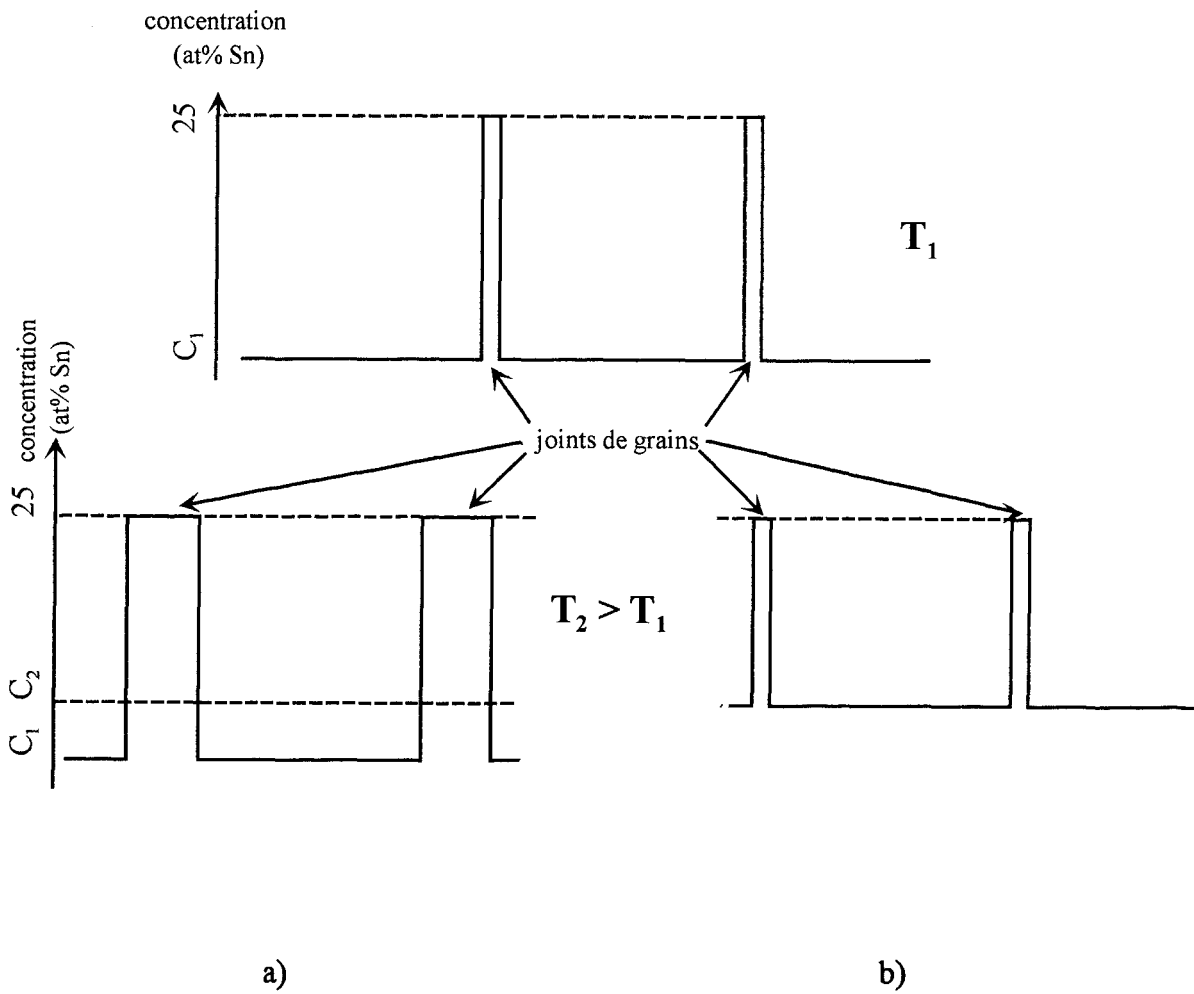


figure D-2: Variations locales probables de la concentration en étain en fonction de la température

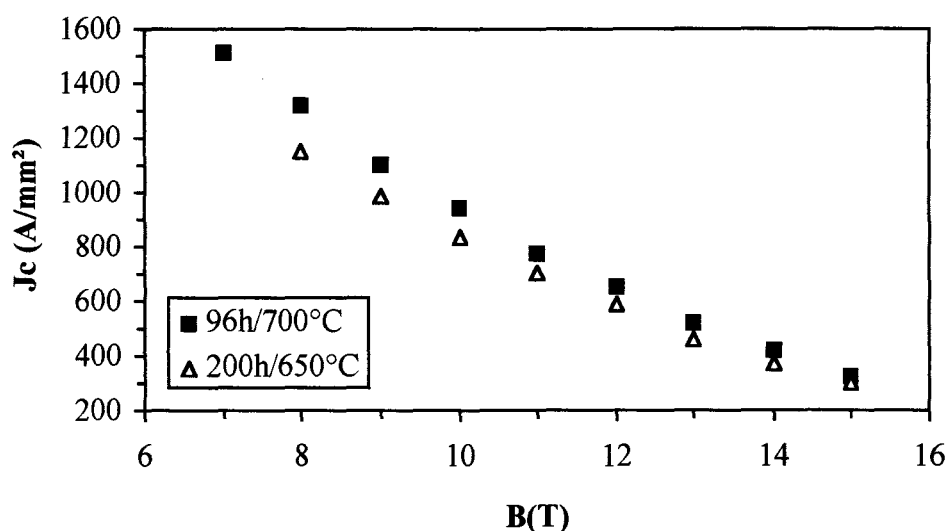


figure D-3: Variations du courant critique en fonction de la température du dernier palier.

La deuxième hypothèse semble encore validée par les profils réalisés le long d'une génératrice parallèle à l'axe de filage, située à la moitié du rayon d'un filament, qui montrent que l'augmentation de la teneur moyenne en étain du composé Nb_3Sn avec la température du dernier palier se traduit par la hausse de la concentration en étain des grains et par une homogénéité plus grande.

Cependant, pour caractériser plus amplement le composé, des analyses complémentaires, le long du rayon du filament supraconducteur méritent d'être réalisées. Les variations possibles de la concentration en étain permettraient de connaître les effets de la teneur en étain de la matrice et de la température des traitements sur la qualité du composé (valeur et uniformité de la concentration en étain).

D.II.2 La germination de Nb_3Sn

Tout au long de ce paragraphe, nous allons récapituler les différentes informations concernant la germination du composé intermétallique Nb_3Sn . Tous ces éléments tendent vers la même conclusion: le composé Nb_3Sn précipite au sein du niobium suivant une relation d'épitaxie. Cette précipitation ne dépend pas de la nature du bronze au contact des filaments.

D.II.2.1 Les conditions de germination

Contrairement à la bibliographie ^[A-63], l'observation de brins traités à des températures inférieures à 450°C a permis de constater que le composé $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ se forme en dessous de cette température. Cependant, cette température de formation dépend de l'élément d'addition au niobium. Le composite C (allié au titane) ne présente aucun germe de composé après un maintien de 96 heures à 375°C, alors que le brin B (allié au tantale) possède une couche de composé Nb_3Sn de 80 nm d'épaisseur (figure D-4) au niveau des interfaces des filaments noyés dans du bronze. La taille moyenne des grains équiaxes de Nb_3Sn est alors d'environ 40 nm. Cette dimension est très inférieure à la longueur des grains de niobium (figure D-4) sur lesquels précipite Nb_3Sn . Ceci implique la germination de plusieurs grains de Nb_3Sn sur un même grain de niobium.

Pour expliquer cette germination plus précoce que prévu, il faut se souvenir que la précipitation du composé Nb_3Sn s'effectue suivant la relation d'épitaxie suivante:

$$(001)_{\text{Nb}} // (001)_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \text{ et } [120]_{\text{Nb}} // [110]_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$$

ou

$$(120)_{\text{Nb}} // (110)_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \text{ et } [001]_{\text{Nb}} // [001]_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$$

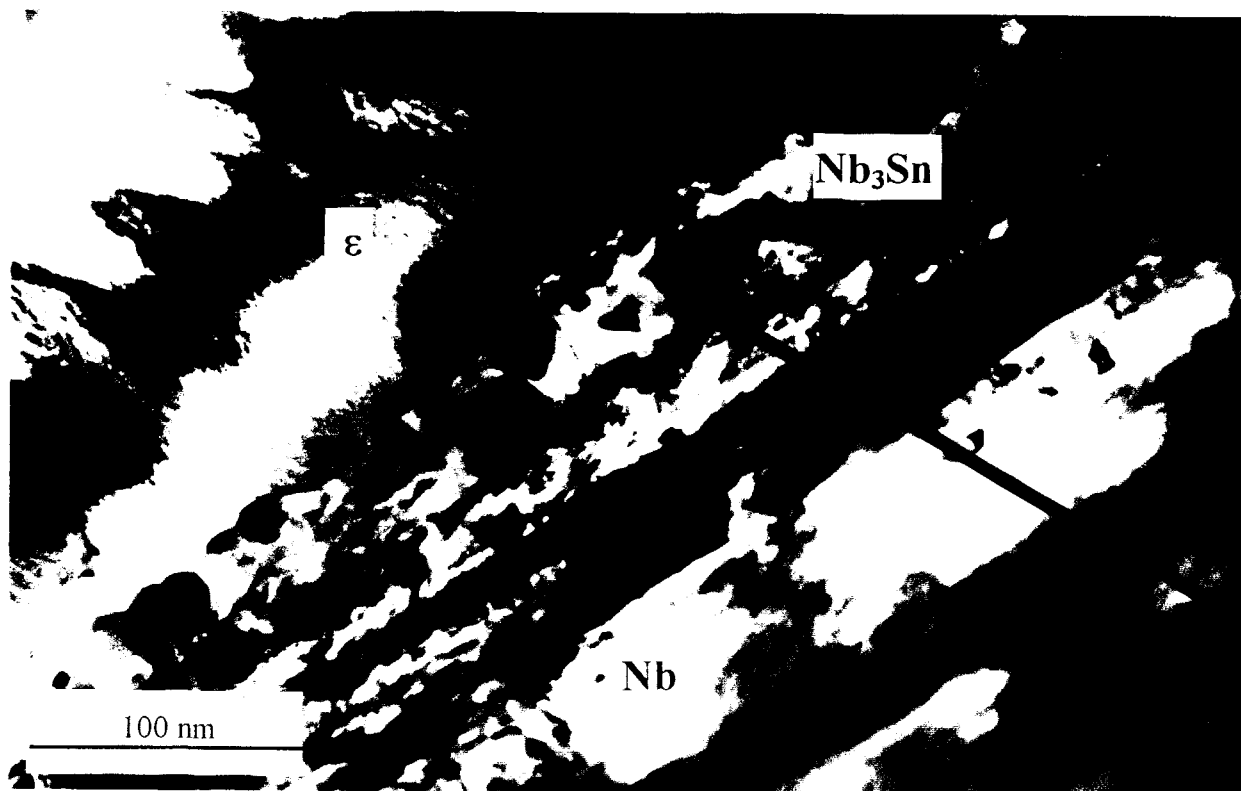


figure D-4: Microstructure du composé Nb_3Sn formé au cours d'un maintien de 96 heures à 375°C (brin B).

La première relation est conforme à celle de Togano ^[A-96] déterminée à partir de figures de pôle en diffraction des rayons X. Toutefois, cette relation est en contradiction avec les conclusions de Wallach ^[A-63], qui prédisait que le composé supraconducteur ne précipitait pas selon une relation d'épitaxie avec le niobium mais avec le bronze. En conséquence, l'étude de la recristallisation des filaments ne pourrait apporter aucun renseignement sur la germination. De plus, ces auteurs pensaient que les filaments ne recristalliseraient pas aux présentes températures qu'ils considéraient comme trop faibles.

Or, dans le cas étudié, le phénomène de restauration débute dès 220°C et la recristallisation a lieu lors du maintien à 375°C.

L'hypothèse d'une relation d'épitaxie avec les grains du bronze n'est pas valable, puisque aucune différence d'épaisseur de la couche de Nb₃Sn n'a été observée en fonction de la nature du bronze (figure D-5) au contact des filaments. Ce dernier résultat est d'autant plus troublant que les deux constituants du bronze se distinguent par leur cristallographie et que la phase γ est plus instable du point de vue thermodynamique.

Cette absence d'influence de la nature de la matrice provient peut être de la nature de l'interface filament - matrice. Ce défaut peut servir de chemin de diffusion privilégié à l'étain, ce qui permet d'atténuer ou de gommer les différences de concentrations en étain de la matrice et d'obtenir un potentiel chimique constant dans l'interface.



figure D-5: Microstructure du composé Nb₃Sn en présence d'un bronze biphasé formé lors d'une montée de 6°C/h jusqu'à 550°C.

Pour que la précipitation ait lieu, il faut par ailleurs que la relation d'épitaxie soit satisfaite. Or, après une déformation vraie égale à 6,2 pour les brins B et C, le niobium présente une texture de fibre $\{110\}$. Si nous considérons :

1. la relation $(120)_{\text{Nb}} // (110)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ et $[001]_{\text{Nb}} // [001]_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$, l'apparition des plans $\{210\}$ à l'interface Nb/matrice nécessaire à la germination de Nb_3Sn implique l'intervention du phénomène de recristallisation.
2. la relation $(001)_{\text{Nb}} // (001)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ et $[120]_{\text{Nb}} // [110]_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$, la recristallisation ne fait que favoriser la germination, en multipliant le nombre de plans $\{100\}$ à l'interface. En effet, ces plans peuvent être présents avant la recristallisation du fait de la texture de mise en forme.

La nature de l'élément d'addition intervient lors de la germination par l'intermédiaire de la recristallisation des filaments déformés. Après un maintien de 96 heures à 375°C, les filaments de niobium - tantale (brin B) commencent à recristalliser alors que pour ceux de niobium - titane (brin C) la restauration ne fait que débiter. Cette différence provient uniquement de l'élément d'addition puisque, le taux de déformation vrai est égal à 6,2 pour les deux brins.

D.II.2.2 La vitesse de germination

En fonction de la température de vieillissement, la vitesse de germination suit généralement une courbe "en cloche", du type de celle de la figure D-6. La limite inférieure T_1 à partir de laquelle le premier germe de Nb_3Sn apparaît a été déterminée par microscopie électronique en transmission pour le composite B. A la suite d'un maintien de 96 heures à 340°C, le phénomène de recristallisation des filaments de niobium ne fait que débiter (figure C-15), et la précipitation de Nb_3Sn n'a jamais été observée. Au contraire, un maintien de 96 heures à 375°C est suffisant pour que les premiers grains de Nb_3Sn précipitent. La température T_1 est donc comprise entre 340°C et 375°C.

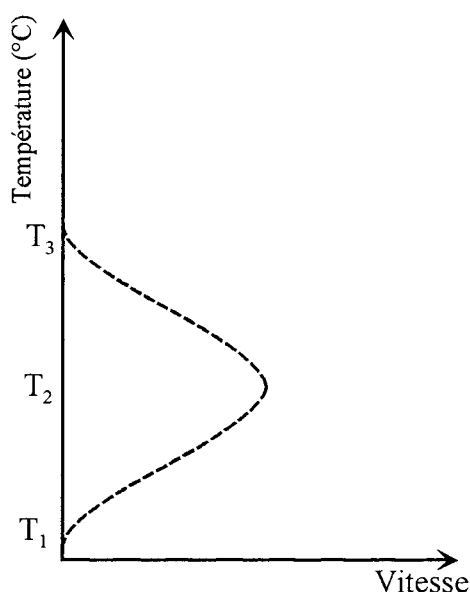


figure D-6: Variation de la vitesse de germination en fonction de la température.

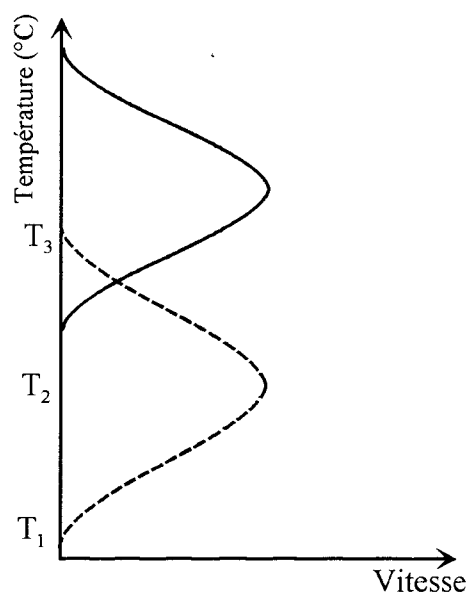


figure D-7: Croissance et germination en fonction de la température.

La détermination de la température T_3 (limite supérieure) est plus difficile et délicate. Lorsque la température augmente, le phénomène de croissance prédomine sur celui de germination. Cette compétition est reproduite par les deux courbes de la figure D-7. La courbe en pointillés représente le phénomène de germination alors que celle en trait continu symbolise la croissance du composé. Dans le cas présent, après 24 heures à 850°C , on constate que la taille des grains du composé Nb_3Sn issu du brin B est de l'ordre de 350 nm, au lieu de 80 à 100 nm aux températures de 650°C à 700°C . Ainsi, le pouvoir de germination diminue fortement avec la température, sans qu'il soit possible de déterminer précisément T_3 .

La détermination exacte de la température (T_2) à laquelle la vitesse de germination est maximale n'a pas été possible. Toutefois, nous avons estimé une gamme de températures à l'intérieur de laquelle se situe le maximum de la courbe de germination. La fourchette de températures est 600°C - 660°C .

Les différentes observations qui conduisent à cette estimation sont les suivantes:

Suite à une montée en température de $6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ jusque 550°C , la couche de composé intermétallique a une épaisseur de l'ordre de 150 nm, alors qu'après une montée à la même vitesse jusqu'à 660°C , l'épaisseur de la couche est égale à 900 nm, et la taille de grains du composé Nb_3Sn vaut 63 nm (tableau C-12).

La précipitation de cette couche de 900 nm d'épaisseur résulte du maintien en température entre 375°C (température de début de précipitation) et 660°C (température du palier). La durée de chauffe entre ces deux températures est égale à 50 heures. Mais, la majeure partie de la couche s'est réellement formée entre 550°C et 660°C, domaine où la vitesse de germination est maximale.

La taille de grains de 63 nm est peu supérieure à celle d'un échantillon maintenu 96 heures à 375 °C (40 nm). La formation de la couche de 900 nm d'épaisseur ne s'accompagne donc pas d'une croissance importante.

Par contre, après une montée plus rapide à la vitesse de 60°C/h jusque 660°C, la précipitation du composé Nb₃Sn est négligeable avant le maintien isotherme à 660°C. La taille de grains mesurée après le traitement thermique composé d'une montée en température égale à 60 °C/h suivi d'un palier de 220 heures à 660°C, est égale à 102 nm (tableau C-12). La comparaison des deux tailles de grains (63 nm et 102 nm) rend compte de la diminution de la vitesse de germination dès 660°C. En effet, la taille de grains de 102 nm ne provient pas d'un grossissement lors du maintien isotherme puisque un maintien de 220 heures à 660°C après une montée en température de 6°C/h n'entraîne qu'une évolution de 63 nm à 76 nm.

D.II.2.3 Influence de la quantité d'étain disponible dans la matrice sur la germination

L'effet de la quantité d'étain disponible au niveau de l'interface filament - matrice n'a pas été étudié à l'aide d'échantillons définis par des teneurs initiales en étain plus ou moins élevées. Il a été déterminé par différentes observations (au M.E.T., ou au M.E.B. muni d'un canon à émission de champ) dans le sens travers des filaments. Ces manipulations ont montré que les filaments peuvent se décomposer en différents groupes, mais aussi qu'un filament peut être divisé en plusieurs secteurs. La figure D-8 représente les différents secteurs d'un filament.

Le filament est caractérisé par l'emplacement qu'il occupe (à l'intérieur ou à l'extérieur de la couronne). De plus, le filament se divise en secteurs définis par la position de l'interface filament - matrice. A l'intérieur d'un sous-élément, on distingue ainsi deux types d'interfaces numérotés 1 et 2 (figure D-8). Les interfaces de type 1 et 2 sont respectivement parallèles ou perpendiculaires au rayon du sous-élément.

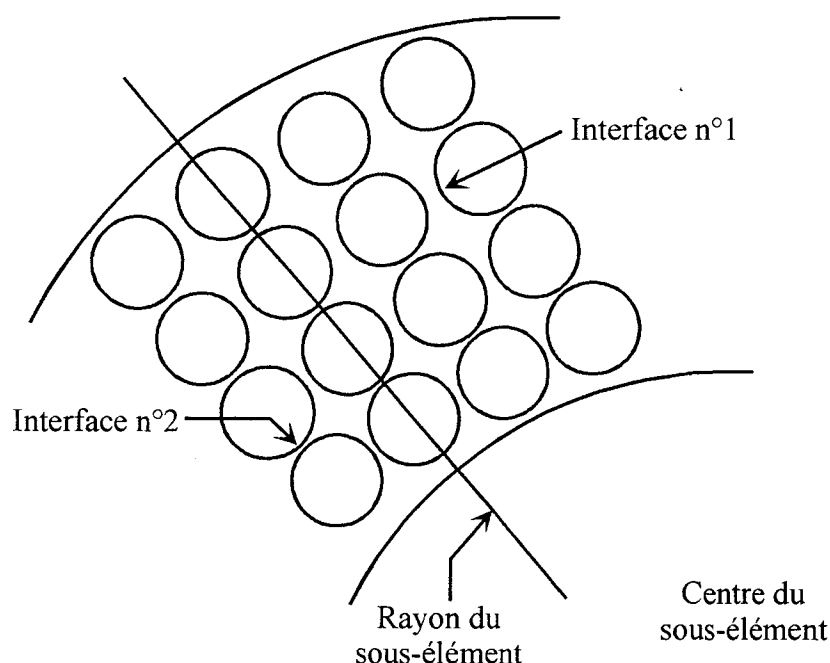


figure D-8: Subdivision d'un filament en différents secteurs au sein d'un sous-élément.

Deux interfaces de type 1 sont séparées par une bande de matrice de bronze plus large que celle entre deux interfaces notées 2. Cette différence d'épaisseur de matrice entre les filaments est due à la mise en forme. Elle se traduit par une variation de la quantité d'étain disponible au niveau de l'interface $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}$. La diminution de la quantité d'étain entraîne une réduction du pouvoir de germination au profit de la croissance. Ainsi, l'effet de la quantité d'étain disponible se manifeste par une variation de taille et de morphologie des grains du composé Nb_3Sn (figures C-33 et C-34).

Le long d'un rayon de filament partant d'une interface filament/matrice n°2, les grains sont colonnaires (figure C-34), vérifiant ainsi, la diminution du nombre de germes lorsque la quantité d'étain diminue. Au contraire, les grains qui se trouvent suivant un rayon perpendiculaire à une interface de type 1 sont de petites tailles et équiaxes.

Cette variation de forme des grains en fonction de leur emplacement au niveau du filament sera mise à profit au paragraphe (D.2.5) qui traite de l'influence du traitement thermique sur l'évolution de la taille et de la morphologie des grains.

Toutes ces constatations restent malheureusement qualitatives. Pour pouvoir quantifier l'effet exact de la teneur en étain sur la taille et la morphologie des grains du composé Nb_3Sn , il

faudrait réaliser des lames minces dans le sens travers d'échantillons partiellement réagis et ayant des quantités différentes d'étain initial et/ou mesurer la teneur locale en étain du bronze aux différentes interfaces (n° 1 et 2) afin de la corrélérer à la tendance colonnaire des grains.

D.II.3 La croissance de Nb_3Sn

La faible température de formation du composé [375°C - 660°C] laisse à penser que la croissance s'effectue par la diffusion du soluté au niveau des chemins de diffusion rapide (joints de grains). Cette hypothèse est vérifiée par le biais de l'analyse chimique effectuée au M.E.T.. A chaque traversée de joint de grains, la teneur en étain augmente et devient supérieure à celle des grains. Ainsi, aux températures étudiées, la croissance de la couche semble contrôlée par la diffusion de l'étain dans les joints de grains du composé.

Pour s'assurer que l'arrivée du soluté au niveau de l'interface $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}$ est le processus qui contrôle la vitesse de formation du composé, c'est à dire qu'il est plus lent que la germination, il suffit de comparer les cinétiques de formation du composé dans les filaments situés à l'intérieur ou à l'extérieur de la couronne du sous-élément central. Le traitement thermique considéré est 96 heures à 375°C suivi d'un maintien isotherme à 650°C ou à 700°C .

Cette comparaison est utile car lors du maintien à 375°C , la précipitation de Nb_3Sn ne peut débuter qu'au niveau des filaments à l'intérieur de la couronne. En effet, ces filaments sont noyés dans un bronze ϵ (Cu_3Sn) alors que ceux situés à l'extérieur du sous-élément sont toujours au contact du cuivre pur.

Lors du maintien à "haute température", on constate que la différence de degré d'avancement de la précipitation de Nb_3Sn s'estompe avec la durée du palier. Avant que la réaction soit terminée, tous les filaments parviennent au même stade de réaction (figures C-23 et C-24).

Cette observation permet donc de vérifier que le processus qui contrôle la cinétique de formation du composé supraconducteur est l'arrivée du soluté (l'étain) au niveau de l'interface $\text{Nb}_3\text{Sn} / \text{Nb}$. En effet, plus la couche de composé est épaisse, plus l'arrivée est difficile, ralentissant la cinétique de formation du composé. Par contre si la germination est le phénomène qui contrôle la vitesse de formation, quel que soit le degré d'avancement, la germination est toujours aussi difficile. Ainsi, la différence de taux de réaction devrait rester identique lors du maintien isotherme.

Des résultats similaires ont été obtenus après un premier palier de 96 heures à 500°C.

D.II.4 Cinétique globale de formation de Nb₃Sn

D.II.4.1 Signification de l'énergie de formation apparente

Nous venons de démontrer que la cinétique globale de formation du composé Nb₃Sn est contrôlée par la croissance de la couche. Ainsi, les énergies de formation apparente définie par la pente de la droite $\frac{\ln(k)}{n} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ doivent correspondre aux énergies d'activation de diffusion de l'étain le long des joints de grains du composé Nb₃Sn.

Pour les composites A et B, les énergies d'activation sont équivalentes et valent respectivement 220 et 185 kJ.mole⁻¹ (figures C-20 et C-27). Ces énergies sont proches des valeurs comprises entre 206 et 293 kJ.mole⁻¹ qui sont mesurées dans le procédé bronze [A-53, A-54, A-55, A-58].

La faible différence d'énergie de formation entre les composites A et B peut a priori provenir de deux origines : soit de la nature du bronze, soit de la taille des filaments. Cependant, lorsque nous considérons les composites D, E, F, et G, nous constatons une variation d'énergie alors que la taille des filaments reste identique, et que seule la quantité d'étain initial varie. A partir de cette diminution d'énergie avec l'augmentation de la teneur initiale en étain (figure C-26), nous pouvons déduire la loi suivante:

$$\text{Energie (kJ.mol}^{-1}\text{)} = -776 \cdot (S_{\text{Sn}}/S_{\text{Nb}}) + 737$$

Cette relation reste valable à condition de conserver le même design et de rester dans le domaine de teneur en étain balayé. On constate que plus la quantité d'étain initiale est importante, plus l'énergie d'activation est faible, favorisant la diffusion de l'étain.

Cependant, nous ne pouvons pas déterminer une équation prédisant la cinétique de formation du composé puisque l'énergie varie non seulement avec la teneur initiale en étain,

mais aussi avec l'espacement des filaments. Cet espacement intervient par le biais de la quantité "locale" d'étain disponible au niveau de l'interface.

D.II.4.2 Signification de l'exposant de formation

Si nous considérons les exposants de vitesse de formation de Nb_3Sn dans le composite B, nous constatons que n est constant et égal à 0,5, aux températures de maintien isotherme comprises entre 635 et 800°C. Or, nous avons vu (annexe I), que la valeur de 0,5 peut refléter une diffusion intergranulaire en l'absence de croissance des grains. Cette interprétation est validée par les résultats du § D.2.1.2 qui montrent que la formation de la couche de Nb_3Sn est contrôlée par la diffusion intergranulaire de l'étain.

Les mesures de n suggèrent que, tant que la réaction n'est pas terminée, la croissance des premiers grains formés n'est pas très importante. Ce résultat est cohérent avec les mesures des tailles des grains des populations ② et ③ (figures C-32 et C-38) et avec les observations effectuées par Schelb^{A-61} (figure A-35), aux températures inférieures à 700°C. La valeur de $n=0,5$ observée aux températures supérieures peut sous doute s'expliquer à l'aide des mêmes considérations. De ce point de vue, il serait intéressant de vérifier que la croissance de toutes les populations de grains n'est pas significative au cours de la précipitation.

Maintenant, nous allons discuter de l'influence du design du brin des valeurs de n . Lorsque l'on compare les composites A et B, constitués d'un nombre différent de sous-éléments identiques, on constate que n est égal respectivement à 0,3 et 0,5. Par contre une augmentation de la quantité d'étain initial (brins D, E, F et G) n'a aucun effet sur l'exposant de vitesse qui reste constant et vaut 0,5. Ces variations, a priori contradictoires, font l'objet de la suite de ce paragraphe.

En considérant les résultats de l'annexe I, la valeur de 0,3 semble refléter une croissance de la couche par diffusion le long des joints de grains du composé, accompagné par une croissance de ces gains. Cette différence de comportement du brin A par rapport aux autres brins (B, D, E, F et G) peut provenir de deux causes possibles qui sont soit la nature du bronze (quantité d'étain disponible au contact des filaments), soit de la quantité d'étain entre deux filaments (épaisseur du bronze interfilamentaire). Nous allons discuter successivement ces deux hypothèses:

1) Les proportions initiales des quantités d'étain et de niobium sont identiques dans les composites A et B. Cependant, la construction d'une billette contenant 19 sous-éléments implique l'introduction supplémentaire de cuivre (zones de bourrage, figure B-3) pour assurer une tenue mécanique suffisante lors de la mise en forme. Ceci entraîne une teneur maximale en étain du bronze plus faible. De plus, lors de la montée en température, l'étain diffuse vers la zone interfilamentaire et permet dès que les conditions de germination sont satisfaites (recristallisation du niobium et relation d'épitaxie) de former le composé Nb_3Sn . Toutefois, l'étain continue à diffuser hors du sous-élément vers les zones de bourrage. Cette "fuite" d'étain a pour conséquence de diminuer la quantité de soluté disponible pour former le composé. La germination est ainsi limitée. Par conséquent, les grains formés sont de plus grandes tailles. Or, la taille des grains des différentes populations de grains du brin A ne semble pas évoluer lors du maintien en température (figure C-39). Pour s'assurer de cette invariabilité de la taille de grains (proportions identiques des populations), des observations de coupes en sens travers sont nécessaires. Ainsi, le grossissement de grains perçu par le biais d'un exposant de vitesse égal à 0,3 serait dû à une variation des conditions de précipitation due à l'homogénéisation du bronze dans tout le composite.

2) L'épaisseur de la bande de bronze autour des filaments est également un facteur important. En effet, nous avons vu (§ D.2.2.3) que plus la quantité de soluté disponible au niveau d'une l'interface filament/bronze est élevée (espace interfilamentaire important), plus la taille de grains du composé Nb_3Sn est faible, avec une morphologie équiaxe.

La fabrication du composite A contenant 19 sous-éléments impose un taux de déformation plus important et donc une réduction de l'espace interfilamentaire. Lorsque l'étain atteint pour la première fois l'interface des filaments et que les conditions de germination sont satisfaites, la précipitation débute. Les grains résultant doivent vraisemblablement être équiaxes. Mais, dès que la plus faible quantité d'étain interfilamentaire est "épuisée", le soluté, en provenance du centre du sous-élément, ne va pas seulement, comme dans le composite B), en direction de l'interface $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}$, mais également vers les zones de bourrage. La conséquence de cette diminution de la quantité d'étain disponible pour la précipitation de Nb_3Sn est la baisse du pouvoir de germination et donc la formation de grains de taille plus importante, accompagnée d'une décroissance de n . De nouveau, des observations et analyses de coupes effectuées dans le sens travers permettraient de déterminer la validité de cette hypothèse.

D.II.5 Taille et morphologie des grains de Nb₃Sn

D.II.5.1 Taille des grains de Nb₃Sn

Lors des maintiens isothermes, à des températures comprises entre 650 et 700°C, l'observation au microscope électronique en transmission de coupes réalisées dans le sens longitudinal a permis de mettre en évidence deux populations de grains équiaxes (hormis ceux à l'interface filament/matrice) de tailles égales à 70 nm (d_{70nm}) et 110 nm (d_{110nm}).

La taille de grains de chaque population reste constante quelles que soient la durée et la température du palier. Il n'a pas été possible de quantifier l'évolution des proportions relatives de ces deux populations. Cependant, l'utilisation des différentes équations de Schelb [A-61] permettrait de déterminer de manière approximative le rapport de ces deux populations. Il faut souligner que ces relations ont été déterminées à partir d'échantillons issus de la méthode du bronze et ne concernent que les petits grains équiaxes. Cette comparaison de taille de grains est utile pour découvrir les différences qui peuvent exister entre le procédé du bronze et le procédé de l'étain interne. Les filaments utilisés par Schelb sont également composés de niobium-tantale à 4 at %. Les tailles de grains déterminées par la méthode des intercepts sont résumées dans le tableau D-2.

tableau D-2: Taille de grains en début de précipitation (d_0), et après 100 heures de maintien isotherme (d_∞) d'après les travaux de Schelb(réf. A-61) - méthode du bronze.

température (°C)	taille de grains en début de précipitation, d_0 (nm)	taille de grains après 100 heures de maintien isotherme , d_∞ (nm)
600	29	44
650	40	70
700	65	100
750	95	157
800	120	225

La taille de grains mesurée par Schelb en début de précipitation à 600°C est du même ordre de grandeur que celle que nous avons déterminée après un maintien de 96 heures à 375°C (≈ 40 nm).

Si nous comparons la taille de grains (d_{∞}) après 100 heures de maintien avec nos résultats, nous en déduisons que la population des grains équiaxes de taille proche de 110 nm doit être très restreinte à 650°C ($x \approx 1$). Ce résultat découle de la relation :

$$d_{\infty} = x \cdot d_{70\text{nm}} + (1-x) \cdot d_{110\text{nm}}.$$

Par contre, à 700°C, le grossissement des grains avec la température du palier isotherme, tendrait à éliminer les plus petits grains ($x \approx 0,8$). Ainsi, la taille de grains de Nb₃Sn devrait suivre l'évolution représentée par les graphes de la figure D-9.

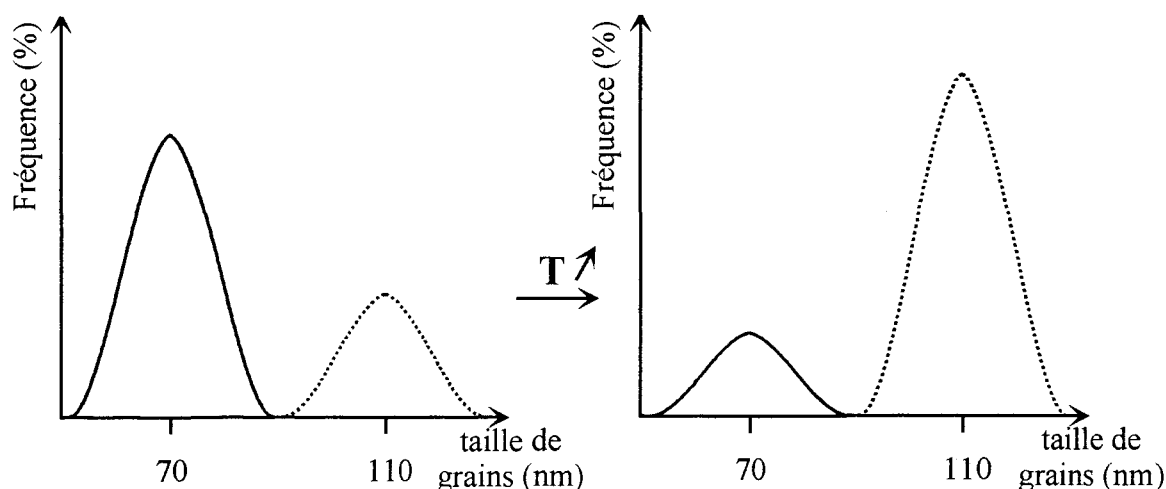


figure D-9: Evolution de la taille de grain moyenne en fonction de la variation des proportions des populations ② et ③.

Les résultats obtenus paraissent donc compatibles avec ceux issus de la littérature, malgré le changement de procédé de fabrication. La taille de grains obtenue à 850°C (280 nm, tableau C-10) tend vers la même conclusion. Les lois déterminées par Schelb semblent ainsi transposables à des brins issus de la méthode de la source d'étain interne. Toutefois, tous ces résultats proviennent d'observation de coupes dans le sens longitudinal. Une vérification de quelques états de vieillissement est nécessaire, à partir de coupes en sens travers.

Outre la température, l'élément d'addition au niobium est un facteur influant sur la taille des grains de Nb_3Sn . Nous avons constaté que la taille de grains est supérieure à partir de filaments en alliage Nb,Ti par rapport à ceux en Nb,Ta. Cette différence de taille semble s'atténuer, voire disparaître, avec la température (tableau C-10). Cette évolution de la taille de grains en fonction de la température et de l'élément d'addition est confirmée par la littérature [A-81, A-83, A-85, A90]. Toutefois, aucune explication n'a été fournie. Ce changement peut être interprété, à partir des différentes considérations développées précédemment. Les différents points nécessaires sont résumés ci-dessous:

- La précipitation du composé supraconducteur ne peut se produire qu'à la suite de la recristallisation des filaments, pour que la relation d'épitaxie soit satisfaite.
- Dès que la température dépasse 635°C , la vitesse de germination diminue, au détriment de la croissance.
- Les filaments de niobium-titane ne recristallisent pas dès 375°C , contrairement à ceux de niobium-tantale.

Ainsi, la recristallisation des filaments de niobium-titane se produit à des températures plus élevées, entraînant dès le début de la formation du composé une vitesse de germination plus faible. Finalement, le composé $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$ est composé de grains de plus grandes dimensions.

Cette différence de tailles entre les deux types d'alliage s'atténue avec l'augmentation de la température de précipitation, puisque plus la température du maintien s'élève plus la vitesse de germination diminue dans les deux cas. Cette diminution permet d'atténuer les différences de vitesse pour aboutir finalement à une germination équivalente pour le niobium - titane et le niobium - tantale.

D.II.5.2 Morphologie des grains de Nb_3Sn

Nous avons détecté quatre populations de grains de morphologies et/ou de tailles différentes selon la position qu'elles occupent suivant un rayon de filament. De l'extérieur du filament vers le centre, nous observons:

- des grands grains équiaxes de dimensions largement supérieures aux autres,
- des grains équiaxes de dimensions "moyennes",

- des grains équiaxes de petites tailles,
- et finalement, des grains colonnaires à l'interface Nb/Nb₃Sn.

Cette succession de couches de différentes tailles et/ou morphologies n'est pas observable de façon symétrique autour de l'axe du filament (figure C-33 et § D.2.2.3). Cependant, cette variation de tailles peut s'expliquer à l'aide de considérations développées dans le paragraphe intitulé germination (§ D2.2.3) ou par le phénomène de création et d'arrangement de boucles de dislocations. Ce dernier point repris par Wallach^{A-63} repose sur la constatation suivante : la formation du composé supraconducteur Nb₃Sn s'accompagne d'une dilatation de 37 % en volume. Selon Wallach, quel que soit le degré d'avancement de la précipitation, les grains qui se forment sont colonnaires. Puis, lors de la formation d'une seconde couche de grains, les premiers grains se déforment plastiquement à cause de la dilatation. Lors du maintien en température, ces dislocations se réarrangent et forment des joints de faibles désorientations. A l'aide de cette déformation suivie d'une recristallisation, les grains initialement colonnaires deviennent équiaxes. Puis, ils subissent une croissance pendant le reste du maintien en température.

Cependant, ce modèle néglige quelques points. Le composé Nb₃Sn est de nature intermétallique, et a donc une limite d'élasticité élevée. Il est de plus au contact de niobium et de bronze recristallisés. Par conséquent, lors de la dilatation, la déformation plastique s'effectuera dans l'une des deux ou dans ces deux phases qui sont plus déformables. Ces hypothèses sont vérifiées par les observations au microscope électronique en transmission. En accord avec les résultats de la littérature, aucune dislocation n'a jamais été observée au sein du composé supraconducteur. Par contre, des dislocations existent dans le bronze et dans le niobium.

En définitive, ce mécanisme, n'est pas adapté à la formation de Nb₃Sn dans les procédés de fabrications considérés.

Par contre, un autre mécanisme permet d'expliquer ces variations de tailles et de morphologies:

Initialement, la quantité d'étain au contact du niobium est élevée, entraînant une germination aisée et donc la formation de petits grains équiaxes. Ces premiers grains maintenus à hautes températures subiront un grossissement plus ou moins prononcé selon la durée de maintien tandis que la quantité d'étain disponible diminue. Cette baisse est aggravée par une

arrivée du soluté difficile étant données la température du vieillissement ($< 0,7.T_f$) et la largeur de la couche de composé intermétallique à traverser. Ces deux phénomènes conjugués, tendent à diminuer progressivement la vitesse de germination au détriment de la croissance et donc à former des grains colonnaires.

D.III Corrélation des propriétés supraconductrices à la microstructure du composé Nb₃Sn

D.III.1 Effet de la durée de maintien

Les variations de courant critique observées sur la figure C-52 sont différentes selon le type de brin (A ou B) considéré.

L'évolution du courant critique du brin B en fonction de la durée du dernier palier, se caractérise par l'apparition d'un temps optimal (200 heures à 650°C). L'explication de ce phénomène à partir de la quantité de phase précipitée et de la taille de grains a déjà été effectuée (cf. § C.IV.1).

Par contre, l'absence de variation de la densité de courant critique dans le brin A, laisse présager de l'intervention de phénomènes autres que ceux cités précédemment. L'analyse de l'influence de la géométrie du brin A sur la cinétique de précipitation du composé Nb₃Sn, permet d'expliquer ce comportement.

Le composite A peut se diviser en trois types de sous-éléments (figure B-3). Le premier est situé au centre du brin (sous-élément central). Autour de celui-ci, sont répartis six sous-éléments intermédiaires. Enfin, près de la barrière de diffusion sont disposés douze sous-éléments externes. Il ne faut pas oublier de noter la présence de zones de bourrage en cuivre.

Considérons tour à tour la cinétique de précipitation de Nb₃Sn dans ces trois types de sous-éléments:

- Le sous-élément central possède son noyau d'étain, mais est également entouré par six autres sources de soluté composées des barres d'étain des sous-éléments qui l'entourent. Par conséquent, la cinétique de précipitation de Nb₃Sn y est rapide (figure D-10).

- Par contre, les zones de bourrage de cuivre qui représentent des puits d'étain sont situées près des sous-éléments intermédiaires. La cinétique de transformation en Nb_3Sn des filaments de niobium situés près de ces zones de cuivre est donc plus lente (figure D-10).
- Enfin, les filaments situés près de la barrière de tantale bénéficient seulement de l'étain provenant du noyau d'étain de leur sous-élément, qui est de surcroît décalé vers le centre du brin. Ainsi, la cinétique de précipitation y est encore plus lente (figure D-10).

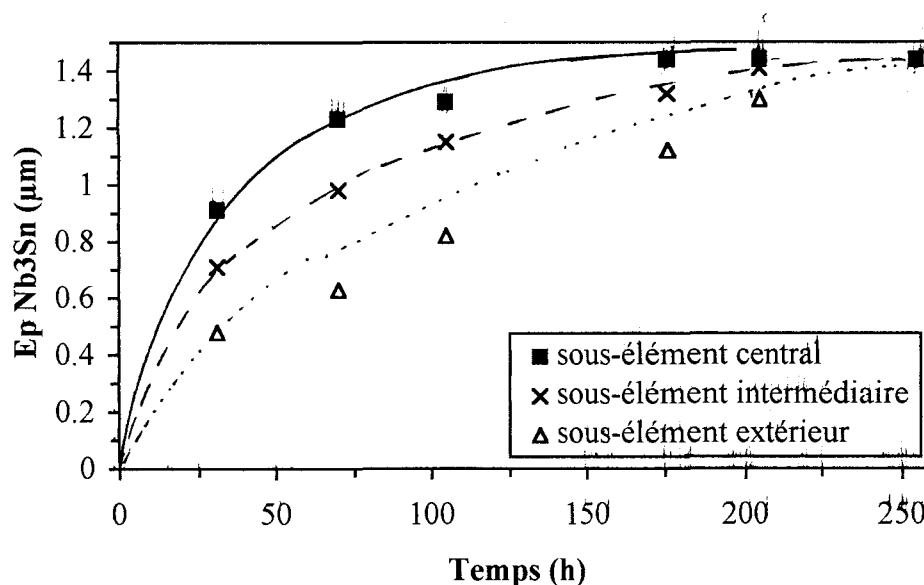


figure D-10: Influence du type sous-élément sur la cinétique de formation de Nb_3Sn à 650°C dans le brin A.

Ces différentes constatations permettent de déterminer une chronologie de précipitation. Après 175 heures à 650°C , les filaments du sous-élément central sont totalement transformés, au contraire de ceux des sous-éléments intermédiaires et externes qui exigent des durées supérieures. Durant ces maintiens supplémentaires, le gain de courant critique dû à l'augmentation de la quantité de phase précipitée est contrebalancé par le grossissement des grains du composé Nb_3Sn déjà formé.

D.III.2 Influence des paliers à "basses températures"

Les figures C-53 et C-54 montrent que la réalisation des paliers "basses températures" permet en général d'améliorer la capacité de transport dans les brins supraconducteurs (quel

que soit le design) lorsque le dernier palier est de 200 h à 650°C ou de 96 h à 700°C. La différence de comportement des brins ayant subi un cycle thermique multipalier par rapport à ceux traité thermiquement avec un seul palier, peut être interprétée à partir de l'évolution des paramètres suivants:

- La figure C-22, qui illustre les variations des cinétiques de formation du composé Nb_3Sn en fonction du nombre de paliers basses températures, permet de constater que le traitement thermique composé du seul dernier palier est suffisant pour que tous les filaments soient transformés. Ainsi les paliers "basses températures" ne jouent pas sur la quantité de phase précipitée.
- La taille et la morphologie des grains de Nb_3Sn . La figure C-40 montre que les paliers "basses températures" n'influent ni sur la morphologie ni sur la taille des grains de Nb_3Sn . Ce paramètre n'agit donc pas sur le comportement du brin.
- La composition chimique peut également intervenir par le biais de la teneur en étain du composé Nb_3Sn et par l'homogénéité des filaments. Les mesures relatées dans le tableau C-14 montrent que la réalisation des paliers permet d'augmenter la teneur en étain mais également d'obtenir un brin plus homogène du point de vue chimique.

Par conséquent, l'amélioration visible sur les figures C-53 et C-54 provient de l'amélioration de l'homogénéité et de la teneur moyenne en étain plus élevée du composé supraconducteur Nb_3Sn . Ces deux facteurs agissent par l'intermédiaire d'une augmentation de T_c et de B_{c2} (figure A-24).

D.III.3 Influence de la vitesse de montée en température

L'amélioration du courant critique visible sur la figure C-55, est due à une diminution de la vitesse de montée en température. Cette augmentation ne dépend pas de la quantité de phase formée puisque la durée du palier a été choisie pour que tous les filaments soient transformés. L'augmentation de la capacité de transport de courant provient donc de l'amélioration de la "qualité" du composé précipité. Cette qualité supérieure se traduit d'une part par une hausse de la teneur en étain et par une meilleure homogénéité de la phase supraconductrice (tableau C-15), et d'autre part par une diminution de la taille de grains de l'ordre de 30% lorsque la vitesse de montée en température passe de 60°C/h à 6°C/h (tableau

C-12). Cette baisse de taille de grains est due à l'accroissement de la durée de maintien dans l'intervalle [375°C - 660°C], qui correspond au domaine de vitesse maximale de germination (§ D.2.2.2).

Référence bibliographique

¹ **Durval Rodrigues Jr., Cornelius L.H. Thieme, Daltro G. Pinatti, and S. Foner** : "Grain boundary compositions, transport and flux pinning of multifilamentary Nb₃Sn wires", *IEEE Trans. Mag.*, **mag-5**, 1607, (1995).

**CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

Conclusion générale et perspectives

La réalisation de bobines à fort champs, pour la physique des hautes énergies, nécessite la fabrication de très grandes quantités de brins multifilamentaires à base de niobium - étain. A titre d'exemple, le projet I.T.E.R. requiert 1500 tonnes de brins capables de transporter des densités de courant de 600 A/mm² à 4,2 K sous un champ magnétique de 12 teslas.

Ces impositions élevées requièrent une bonne maîtrise du procédé de fabrication, passant par la compréhension des phénomènes métallurgiques mis en jeu lors des traitements thermiques de formation de la phase supraconductrice Nb₃Sn.

Les objectifs du présent travail sont de divers ordres :

1. Caractériser les transformations de phases qui se produisent dans la matrice lors du traitement thermique, et modéliser les cinétiques afin d'optimiser le procédé de fabrication.
2. Modéliser les cinétiques de formation du composé supraconducteur Nb₃Sn, à fin d'applications aux brins futurs.
3. Déterminer et caractériser les facteurs influant sur les propriétés supraconductrices, c'est à dire :
 - La taille et la morphologie des grains du composé Nb₃Sn, en fonction du traitement thermique et par conséquent déterminer les conditions de germination et de croissance.
 - Les compositions chimiques moyenne et locale au sein de la phase supraconductrice
 - le rôle des éléments d'addition au niobium.

Les principaux résultats de ce travail sont :

1) Lors du premier palier (aux températures inférieures à 232°C) le noyau d'étain disparaît au profit de la phase η (Cu₅Sn₆). La formation de cette phase s'accompagne de sa dissolution au bénéfice de la phase ϵ (Cu₃Sn). La modélisation de la cinétique de formation des couches a permis d'estimer une durée minimale de traitement qui serait de l'ordre de 380000 heures et de préciser la nature intergranulaire du mécanisme de diffusion efficace. Avec la durée de maintien préconisée, qui est déjà importante puisque proche de 250 heures, la

quantité d'étain non réagi reste significative. Au vu de ce résultat et de son but initial, le premier palier ne paraît pas indispensable.

2) Le deuxième palier, réalisé aux alentours de 350°C, a pour but de permettre à l'étain de diffuser jusqu'aux filaments de niobium. L'étude des transformations de phases du bronze, aux températures de 340°C et 375°C, fixe les durées minimales de maintien à respectivement 200 et 50 heures. Toutefois, l'interdiffusion de l'étain et du cuivre dépend de l'état de l'interface étain/bronze et donc de la condition solide ou liquide du noyau d'étain. A ces températures, la réaction des différentes phases du bronze est incomplète, puisque la phase α (solution solide terminale d'étain dans du cuivre) ne s'est pas formée. Ceci implique qu'une partie des filaments (située à l'extérieur de la couronne) soit toujours noyée dans du cuivre.

Par ailleurs, aux températures supérieures à 340°C, les filaments constitués de Nb-4at%Ta subissent le phénomène de recristallisation, qui induit la précipitation du composé Nb₃Sn dès 375°C. En effet, la germination de Nb₃Sn sur le niobium vérifie la relation d'épitaxie:

$$(120)_{\text{Nb}} // (110)_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \text{ et } [001]_{\text{Nb}} // [001]_{\text{Nb}_3\text{Sn}},$$

Ainsi, la présence de plans {120} aux interfaces filaments/matrice n'est possible qu'après recristallisation à cause de la texture de mise en forme.

Par contre, les filaments de Nb-Ti recristallisent à des températures plus élevées, favorisant la croissance des grains au dépend de la germination.

3) Aux températures comprises entre 520°C et 650°C, la phase ϵ se décompose en une structure biphasée $\gamma + \alpha$. La nature (γ ou α) de la phase au contact des filaments n'influe pas sur la cinétique de précipitation du composé Nb₃Sn. Cette absence d'effet est due vraisemblablement à la présence du défaut constitué par l'interface filament/matrice qui permet de gommer les différences des concentrations locales en étain et d'obtenir un potentiel chimique constant dans l'interface.

4) Le dernier palier, effectué aux alentours de 650°C, sert à précipiter la phase supraconductrice Nb₃Sn. Les études par microscopie électronique en transmission ou à balayage (muni d'un canon à émission de champ) des échantillons prélevés dans les sens longitudinal et transversal, et réagis aux températures de 650, 675 et 700°C, ont permis de suivre l'évolution de la taille et de la morphologie des grains. Quatre types de grains ont pu être distingués. Mais la taille de ces quatre populations s'est révélée insensible à la température

et à la durée de maintien comprise entre 20 et 250 heures. Cependant, la morphologie et la taille des grains dépendent étroitement du design du composite et du type de traitement thermique (à paliers ou à vitesse de chauffe contrôlée). L'espacement interfilaire qui régit la quantité d'étain disponible, contrôle la germination et donc la taille des grains. La vitesse de montée en température intervient par l'intermédiaire de la cinétique de germination.

En outre, la teneur en étain du composé formé augmente avec la température du dernier palier. Il est important de constater que l'élévation de la teneur en étain reste toujours trop faible pour atteindre la composition stœchiométrique de Nb_3Sn au sein des grains. L'étude de la variation de la composition chimique le long d'une génératrice traversant les joints de grains confirme l'hypothèse de la diffusion préférentielle du soluté le long des joints. Par ailleurs, la présence de cuivre dans ces zones contribue à l'effet d'épinglage des joints de grains.

L'étude de la cinétique de formation du composé Nb_3Sn a permis d'identifier le processus contrôlant la croissance de la couche, et de relier l'effet de la quantité d'étain disponible et de l'espacement entre filaments, respectivement à l'énergie d'activation et à l'exposant de vitesse. La précipitation de Nb_3Sn résulte d'une diffusion des atomes d'étain à travers la nouvelle phase formée en suivant les joints de grains jusqu'à l'interface $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}$. L'énergie de formation est de l'ordre de 200 kJ.mole^{-1} pour les brins A et B, alors que, à espacement de filaments constant (D, E, F et G), elle vérifie l'équation suivante :

$$E (\text{kJ.mole}^{-1}) = 737 + 755,6 (S_{\text{Sn}}/S_{\text{Nb}})$$

5) Les effets des traitements thermiques sur le composé supraconducteur et donc sur la densité de courant critique sont interprétés à partir des variations de:

- La quantité de composé Nb_3Sn (cinétique de précipitation).
- La microstructure du composé (cinétique de germination et/ou compositions chimiques moyenne et locale et/ou homogénéité chimique du brin et/ou grossissement des grains).

6) En conformité avec les résultats obtenus dans le cas des palier pris séparément,

- le premier palier (aux températures $\leq 232^\circ\text{C}$) n'a aucune influence sur la densité de courant critique, puisque la transformation des phases du bronze est largement incomplète et la restauration des filaments négligeable,

- le deuxième palier (à 375°C), qui occasionne à la fois la recristallisation des filaments et l'arrivée de l'étain au contact d'une fraction significative des filaments se révèle bénéfique du point de vue densité de courant critique.

A la vue de l'ensemble des résultats, le traitement thermique optimal, proposé dans le paragraphe D.4., est conditionné par les cinétiques:

- de recristallisation des filaments,
- de germination du composé Nb_3Sn ,
- de formation du composé.

Pour une meilleure compréhension, certains points méritent d'être approfondis. Il s'agit:

- De caractériser les influences de la durée et de la température des traitements thermiques sur l'évolution de la texture du niobium et donc sur la microstructure du composé Nb_3Sn .
- De déterminer les influences de la nature et la quantité de l'élément d'addition au niobium sur la température de recristallisation des filaments.
- De la caractérisation de la microstructure des filaments dans le sens travers en fonction du traitement thermique. Cette étude semble primordiale pour la compréhension des variations des propriétés supraconductrices des différents brins. Elle passe par la quantification des évolutions des proportions des différentes populations de grains déjà observées et par la mesure de la taille de ces grains.
- De l'influence de la taille de grains sur le comportement supraconducteur. Pour lever toute ambiguïté, des traitements thermiques à des températures plus élevées (750°C, 800°C, 850°C et 900°C) que celles couramment employées ont été réalisés. Ainsi, l'exacerbation des impacts de la taille de grains et de la variation de la composition chimique sur les propriétés supraconductrices conduira à une meilleure compréhension du problème.
- De la détermination par spectrométrie Mössbauer de l'ordre à longue distance. Cette connaissance est également importante, puisque ce paramètre influe sur les propriétés supraconductrices telles que B_{c2} et T_c .
- De l'étude par enthalpie différentielle des systèmes Nb-Sn et Nb-Cu-Sn. Ce travail est sensé fournir des renseignements sur l'effet exact du cuivre sur la température de formation du composé supraconducteur.

ANNEXES

Annexe I

Cinétique de formation du composé Nb₃Sn

Cette annexe a pour objectif de calculer les cinétiques de formation du composé intermétallique sans hypothèses simplificatrices en supposant que la vitesse de formation est régie par la diffusion du soluté à travers la couche de Nb₃Sn.

Tout au long des calculs, nous utiliserons les symboles suivants:

- L_{gb}: longueur totale du réseau de joints de grains,
- a: largeur des joints de grains dans la direction perpendiculaire au flux,
- d_g: taille de grains,
- l : longueur du filament,
- N: nombre de grains à l'interface,
- D_{gb}: coefficient de diffusion intergranulaire,
- C_β: concentration moyenne du composé Nb₃Sn à travers la couche formée.

Les autres notations sont définies dans le paragraphe A.II.4.

Les principales relations du paragraphe A-II.4.1.2.b expriment:

1) l'égalité des flux de soluté

$$(Epr_f - Ep^2)dEp = \frac{D_{gb}\Delta C'}{2\pi l \bar{C}_\beta} aL_{gb} dt \quad \text{relation 1}$$

2) la longueur du réseau de joints de grains

$$L_{gb} = \frac{8\pi(r_f - Ep)l}{8d_g^2} \quad \text{relation 2}$$

3) la cinétique de croissance des grains de Nb₃Sn en condition isotherme

$$d_g^2 = k_4 t + d_{gi}^2 \quad \text{relation 3}$$

Deux solutions de l'équation sont possibles suivant les hypothèses:

- soit la taille de grains de Nb_3Sn est constante au cours du maintien en température et, la relation 1 peut donc s'écrire

$$(Epr_f - E_p^2) dE_p = \frac{D_{gb} \Delta C'}{2\pi l \bar{C}_\beta} a \frac{4\pi(r_f - E_p)l}{d_g} dt$$

La solution de cette équation après simplifications et intégration avec la condition aux limites $E_p=0$ quand $t=0$ est:

$$E_p = \sqrt{\frac{4D_{gb} \Delta C' a}{\bar{C}_\beta d_g} \cdot t}^{1/2}$$

- soit la taille de grains de Nb_3Sn croît au cours du maintien en température et suit l'évolution dictée par la relation 3. La relation 1 devient alors

$$(Epr_f - E_p^2) dE_p = \frac{D_{gb} \Delta C'}{2\pi l \bar{C}_\beta} a \frac{8(r_f - E_p)l}{\sqrt{k_4 t + d_{gi}^2}} dt$$

La solution de cette équation après simplifications et intégration avec les mêmes conditions aux limites s'écrit:

$$E_p = \sqrt{\frac{8D_{gb} \Delta C' a k_4}{\bar{C}_\beta} \sqrt{[k_4 t + d_{gi}^2] - d_{gi}^2}}$$

Ainsi, la cinétique de formation de Nb_3Sn dépend de l'évolution de la taille de grains du composé au cours du maintien.

L'épaisseur de la couche croît proportionnellement à $t^{1/2}$ lorsque la taille de grains est invariante au cours du traitement thermique. Sa dépendance est plus complexe lorsque la taille de grains croît à partir d'une valeur non négligeable lors du maintien thermique.

Dans le cas où les phénomènes de germination et de croissance coexistent, une évolution de n entre $1/4$ et $1/2$ paraît vraisemblable.

Annexe II

Données bibliographiques relatives aux cinétiques de formation de Nb₃Sn

Cette annexe récapitule les différentes modélisations de type $E_p = k.t^n$ (avec E_p en micromètres et t en heures) des cinétiques de formation de Nb₃Sn. Cependant, toutes ces cinétiques proviennent soit de brins issus du procédé bronze, soit de couples de diffusion niobium/bronze α .

Le tableau ci-dessous, résume les conditions dans lesquelles sont effectués les essais, à savoir la teneur en étain (at% Sn), le diamètre des filaments (Φ), l'élément d'addition éventuel, la température du maintien thermique et les résultats de la modélisation (n et k).

at% Sn	Φ filament (μm)	élément d'addition	température ($^{\circ}\text{C}$)	n	k	Référence du chapitre A
?	3	aucun	800	0,340	?	57
?	5	aucun	800	0,255; 0,766	?	57
?	5	aucun	750	0,250	?	57
?	5	aucun	650	0,246	?	57
?	5	aucun	550	0,192	?	57
?	plan*	Ti	800	0,98	1,1	83
?	//	Hf	//	0,85	1,8	83
?	//	Zr	//	0,83	1,9	83
?	//	In	//	0,73	2,1	83
?	//	Ga	//	0,66	4,2	83
?	//		//	0,51	11	83
?	plan	Ti	750	0,91	0,33	83
?	//	Hf	//	0,86	0,27	83
?	//	Zr	//	0,82	0,30	83
?	//	In	//	0,73	0,62	83
?	//	Ga	//	0,62	3,3	83
?	//		//	0,33	26	83
?	plan	Ti	700	0,78	0,49	83
?	//	Hf	//	0,48	4,5	83
?	//	Zr	//	0,52	2,7	83
?	//	In	//	0,64	1,1	83
?	//	Ga	//	0,50	5,5	83
?	//		//	0,33	14	83

*: cette notation signifie que les résultats proviennent de couples de diffusion.

at% Sn	Φ filament (μm)	élément d'addition	température (°C)	n	k	Référence du chapitre A
7,4	5.5	aucun	650	0,21	?	43
//	5.5	aucun	700	0,20	?	43
//	5.5	aucun	750	0,17	?	43
//	4.5	aucun	650	0,18	?	43
//	4.5	aucun	700	0,16	?	43
//	4.5	aucun	750	0,13	?	43
?	4.5	aucun	600	0,20	?	53
?	4.5	aucun	750	0,17	?	53
4,04	120	aucun	700	0,87	0,06	58
5,30	//	aucun	//	0,78	0,12	58
9,20	//	aucun	//	0,57	0,33	58
1,80	//	aucun	750	0,80	0,02	58
2,46	//	aucun	//	0,82	0,03	58
3,87	//	aucun	//	0,65	0,06	58
4,66	//	aucun	//	0,66	0,06	58
6,15	//	aucun	//	0,57	0,14	58
1,09	//	aucun	800	0,90	0,08	58
1,80	//	aucun	//	0,79	0,17	58
2,46	//	aucun	//	0.75	0.30	58
3,87	//	aucun	//	0.69	0.52	58
4,66	//	aucun	//	0.65	0.63	58

La discussion des influences du diamètre des filaments, de la teneur en étain de la matrice et de la nature de l'élément d'addition au niobium est effectuée dans le paragraphe A.II.5.3.1.

Annexe III



Présentation de l'algorithme de Rietveld

Le principe de l'algorithme de Rietveld est l'affinement de l'ensemble du diffractogramme X. Chaque pic est traité individuellement, mais l'accord est vérifié sur la totalité du spectre. Le programme effectue des cycles suivant une méthode de "fitting" jusqu'à l'obtention du meilleur accord entre le diffractogramme observé et calculé. L'algorithme tient successivement compte du bruit de fond, de la hauteur de l'échantillon et des paramètres microstructuraux (paramètre de maille, taille de grains, contraintes internes, ...).

La clé du principe est la rétroaction pendant l'affinement entre l'amélioration de la connaissance de la structure et l'amélioration de l'attribution de l'intensité observée pour des réflexions individuelles de Bragg.

Les paramètres affinés par la méthode de Rietveld sont les suivants:

Les paramètres instrumentaux:

- Le bruit de fond est représenté par le polynôme suivant:

$$y = \sum_{m=0}^n B_m \left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (n \leq 5)$$

où B_m est un paramètre ajustable, θ_i est l'angle de diffraction et BKPOS (en 2θ) est l'origine angulaire du domaine dans lequel est effectué le diffractogramme.

- Le réglage de l'origine du diffractomètre qui décale d'une valeur indépendante de θ tous les pics du diffractogramme.
- L'erreur sur la position des réflexions ($\Delta 2\theta$) qui est due à un mauvais positionnement de l'échantillon. L'échantillon n'est plus disposé selon l'axe de rotation dans la géométrie Bragg-Brentano. Ce décalage de la position des réflexions due au défaut de centrage (s) de l'échantillon (figure 1) s'exprime par la relation:

$$\Delta 2\theta = \frac{-2s}{R} \cdot \cos\theta$$

où R le rayon du cercle du goniomètre et θ l'angle de diffraction.

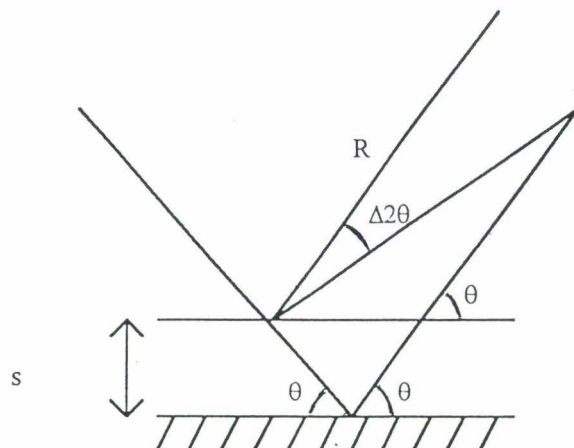


figure 1: Schéma représentant le décalage de position des pics dû à un mauvais positionnement de l'échantillon.

- L'expression analytique du profil des pics peut être choisie parmi les quatre suivantes

$$I = \frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1} \quad \text{Lorentz (L)}$$

$$I = \frac{2}{H_G} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left(-\frac{4 \ln 2}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right) \quad \text{Gauss (G)}$$

$$I = \eta L + (1-\eta)G \quad \text{pseudo-Voigt}$$

$$I = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m}-1)^{1/2}}{\sqrt{m-0,5}\sqrt{\pi}H} \left[1 + 4(2^{1/m}-1) \frac{(2\theta - 2\theta_h)^2}{H^2} \right]^{-m} \quad \text{Pearson VII}$$

Où H est la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de diffraction et θ_h l'angle calculé à partir de la loi de Bragg et des paramètres de maille introduits.

La fonction la plus couramment utilisée est la fonction pseudo-Voigt, dont la variable η comprise entre 0 et 1 donne la proportion de caractère gaussien et lorentzien du profil.

- L'asymétrie des pics (figure 2).

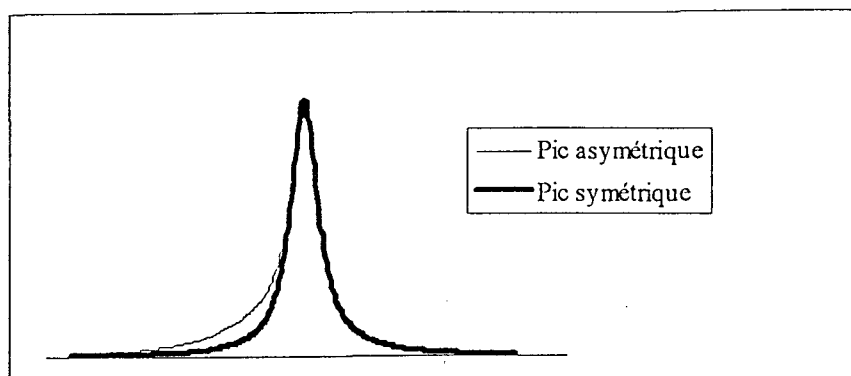


figure 2: Exemple de dissymétrie des pics de diffraction X.

Lors de l'affinement, la forme des raies est corrigée en multipliant l'intensité calculée à l'angle θ_i par une fonction d'asymétrie semi-empirique d'écriture:

$$A = 1 - P. \text{signe de}(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot \left(\frac{(2\theta_i - 2\theta_h)^2}{\tan \theta_h} \right)$$

où P est le facteur affuable.

Les paramètres structuraux

- Le profil de la raie dépend de l'angle de diffraction. On définit cette relation angulaire à l'aide de la largeur à mi-hauteur des pics (H) par la relation de Caglioti qui est :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W$$

où U , V et W sont des paramètres ajustables.

Lors de l'utilisation d'une fonction pseudo-Voigt, les largeurs des fonctions gaussienne et lorentzienne varient différemment avec l'angle de diffraction.

La composante gaussienne a une largeur de pic (H_G) qui suit la relation:

$$H_G = \left[(U_1 + U_2) \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right]^{1/2}$$

Alors que la composante lorentzienne a une largeur (H_L) qui varie selon

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

où U_1 , U_2 , V , W , P , X et Y sont des paramètres affinales.

Les variables U_1 , V et W dépendent directement de la résolution instrumentale, U_2 et X des contraintes internes, et Y et P dépendent de la taille de grains de l'échantillon,

- Les positions atomiques de chaque espèce présente
- Le taux d'occupation des sites atomiques
- Les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes
- Le facteur d'orientation préférentielle qui est nécessaire lorsque la poudre de l'échantillon est composée de particules non sphériques. Ce paramètre peut être pris en compte par deux fonctions:

La fonction usuelle de Rietveld

$$P_h = \left(G_2 + \left(1 - G_2 \cdot \exp(-G_1 \alpha^2) \right) \right)$$

où G_1 et G_2 sont des paramètres affinales et α l'angle aigu entre le vecteur de diffraction et la normale aux cristallites.

La fonction de March qui a montré sa supériorité:

$$P_h = \left[(G_1 \cdot \cos \alpha)^2 + \frac{(\sin \alpha)^2}{G_1} \right]^{-1,5}$$

où G_1 est le paramètre affinal.

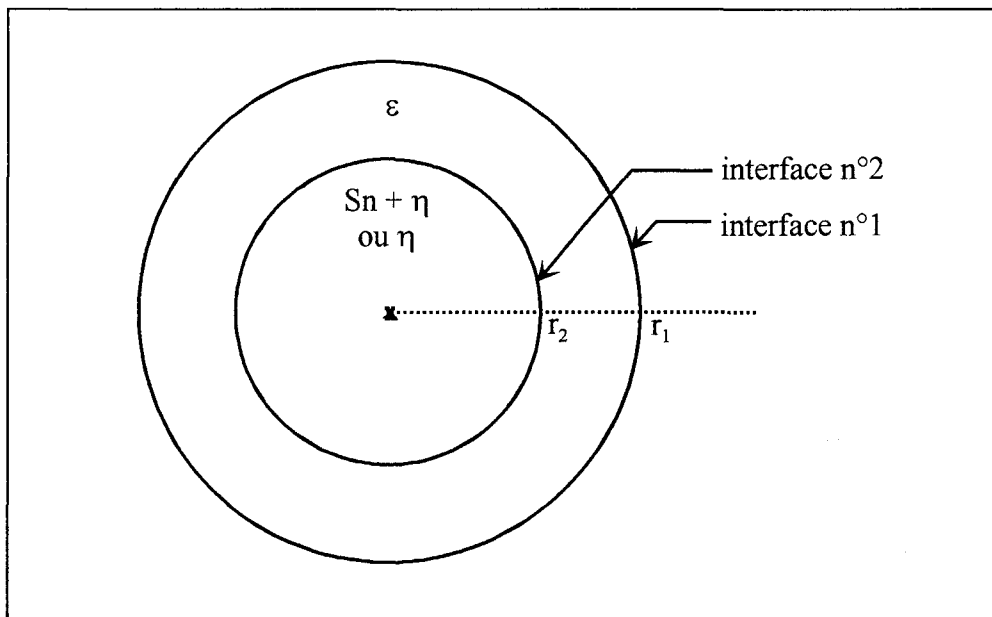
Cette dernière fonction est adaptée aussi bien aux grains de poudre sous forme de plaquettes ($G_1 < 1$) que sous forme d'aiguilles ($G_1 > 1$).

En conclusion, on constate que si l'échantillon se présente sous forme de poudre, les différents paramètres fins de la microstructure peuvent être déterminés. Cependant, dans le cas d'échantillons polycristallins massifs, la présence d'une texture rend illusoire l'utilisation complète de la méthode.

Annexe IV

Cinétique de formation en symétrie cylindrique

Cette annexe a pour objectif de comparer la cinétique de formation d'une couche tubulaire de composé intermétallique calculée à partir de son épaisseur (E_p), à celle calculée à partir de la surface de sa section droite (S). Le but de ces calculs, appliqués au cas de la formation du bronze ϵ , est de considérer l'influence de la géométrie sur l'exposant de formation.



La figure précédente représente la symétrie du problème. On considérera en première approximation que l'interface n°1 (ϵ/Cu) est immobile. Le cylindre intérieur est soit constitué de la phase η , soit d'un noyau d'étain résiduel entouré d'une couronne de phase η .

La surface de la couronne entre les interfaces 1 et 2 s'écrit

$$S = \pi \cdot (r_1^2 - r_2^2) = \pi \cdot (r_1 + r_2) \cdot (r_1 - r_2) = \pi \cdot E_p \cdot (r_1 + r_2)$$

Puisque, $r_2 = r_1 - E_p$

Ou, encore :

$$S = \pi.E_p.(2.r_1 - E_p)$$

L'épaisseur de la couche (E_p) évolue lors du maintien isotherme suivant la relation :

$$E_p = k.t^n$$

Ainsi, tant que $2.r_1 \gg E_p$, la surface suit une évolution du type

$$S = 2.r_1.\pi.k.t^n$$

Par conséquent, avec la restriction d'une épaisseur faible devant r_1 , l'épaisseur et la surface de la section droite d'une couche tubulaire croissent proportionnellement à la durée de vieillissement élevée à la même puissance " n ".

