

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 Ahmed BELHADJ

PROCEDES DE FABRICATION, MICROSTRUCTURE ET
PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES Nb-Ti

Soutenue le 30 mars 1999

Commission d'examen:

J. DEBUIGNE
G. LE CAER

J. FOCT
H. GIA-KY
C. E. BRUZEK
R. TAILLARD
XXXX.

Professeur, INSA Rennes, Rapporteur,
Directeur de recherches au C.N.R.S., Rapporteur,
Ecole des Mines de Nancy,
Professeur, U.S.T.L.,
Docteur, Alstom Belfort,
Docteur, Alcatel Jeumont,
Professeur, U.S.T.L., Directeur de thèse,
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX.



SOMMAIRE

GLOSSAIRE.....	9
INTRODUCTION.....	11
CHAPITRE I : LA SUPRACONDUCTIVITÉ.....	13
I.1 INTRODUCTION :	13
I.2 PERTE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE :	13
I.3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CONDUCTEURS PARFAITS:	15
I.3.1 Diamagnétisme parfait:	15
I.3.2 Description macroscopique de la supraconductivité :	18
I.3.2.1 Théorie de London:	18
I.3.2.2 Théorie de Ginzburg et Landau:	19
I.4. CHAMP CRITIQUE THERMODYNAMIQUE ET ÉNERGIE DE SURFACE:	22
I.4.1 Champ critique H_c :	22
I.4.2 Energies de surface :	23
I.5 THÉORIE DE BARDEEN COOPER ET SCHRIEFFER:	24
I.6 DEUX CHAMPS CRITIQUE H_{c1} ET H_{c2} ET NOTION DE LIMITATION PARAMAGNÉTIQUE :	25
I.7 COURANT CRITIQUE:	26
I.8 ANCRAGE DES VORTEX:	27
I.8.1 Force d'ancrage f_p :	27
I.8.2 Théorie de l'additivité:	27
I.8.3 Effet de proximité :	28
I.8.4 Lois d'échelle:	29
I.8.5 Mécanisme de saturation :	30
I.8.5.1 cas des sites d'ancrage faibles:	31
I.8.5.2 cas des sites d'ancrage forts:	32
I.9 SYNTHÈSE :	33
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I:	34
CHAPITRE II : CONCEPTION D'UN BRIN SUPRACONDUCTEUR.....	35
II.1 INTRODUCTION:	35
II.2 LES ALLIAGES Nb-Ti :	35
II.2.1 Le diagramme d'équilibre Nb-Ti:	35
II.2.2 Les phases métastables:	36
II.3 CONCEPTION D'UN COMPOSITE SUPRACONDUCTEUR :	39
II.3.1. Stabilité thermique:	39
II.3.2. Pertes électromagnétiques:	40
II.3.3. Design de composite:	40
II.3.4. Procédé de fabrication des supraconducteurs Nb-Ti "classiques":	41
II.4. CHOIX DE LA COMPOSITION CHIMIQUE:	42
II.5. DÉVELOPPEMENT DES CENTRES D'ANCRAGE AU SEIN DES FILAMENTS:	44
II.5.1. Contrôle de la microstructure de la phase β :	44
II.5.2. Traitement thermomécaniques de précipitation de la phase α :	45
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	50
CHAPITRE III : MÉTHODES D'INVESTIGATION.....	53
III.1 MICROSCOPIE OPTIQUE :	53
III.2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET MICROSONDE DE CASTAING:	53
III.2.1. Microscopie électronique à balayage :	53
III.2.2. Microsonde de Castaing :	54

III.3. DIFFRACTOMÉTRIE X :	54
III.4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION :	54
III.4.1 Préparation des lames minces:	54
III.4.1.1. Lames minces en sens travers:	54
III.4.1.2. Lames minces en sens longitudinal :	56
III.4.2. Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (E.D.X.):	56
III.5. L'ESSAI DE MICRODURETÉ :	56
III.6. TRAITEMENTS THERMIQUES :	57
III.8. ANALYSES D'IMAGES:	57
III.9. MESURES DES PROPRIÉTÉS SUPRACONDUCTRICES:	57
III.10. ESSAIS MÉCANIQUES :	57
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III :	58
CHAPITRE IV : OPTIMISATION DU PROCÉDÉ THERMOMÉCANIQUE DE FABRICATION DE BRINS À BASE DE Nb-66at. %Ti-10at. %Ta	59
IV.1. GÉNÉRALITÉS :	59
IV.1.1. Rôle du tantale sur les propriétés supraconductrices:	59
IV.1.2. Rôle du tantale sur la microstructure:	60
IV.2. ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE :	60
IV.3. MATÉRIAUX ET ÉCHANTILLONNAGE:	61
IV.4. INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES SUR LA MICROSTRUCTURE DES FILAMENTS DE Nb-44Ti-25Ta:	63
IV.4.1 Résultats :	63
IV.4.1.1 Suivi de la sous-structure de la phase β :	63
IV.4.1.2. Morphologie des cellules de β :	65
IV.4.1.3. Influence des schémas thermomécaniques sur la précipitation de la phase α :	66
IV.4.1.3.1. Evolution de la fraction volumique de phase α :	67
IV.4.1.3.2. Taille et distribution des particules de phase α :	70
IV.4.1.3.2-a Précipitation intercellulaire de la phase α :	71
IV.4.1.3.2.-b) Précipitation intracellulaire de la phase α :	75
IV.4.1.4. Durcissement structural de la phase β :	78
IV.4.1.5. Influence de l'écroutissage sur la dimension des particules de phase α :	80
IV.4.2. Synthèse:	85
IV.4.3. Discussion :	87
IV.4.3.1. Corrélation microstructure propriétés supraconductrices :	87
IV.4.3.1.1. Densité de courants critique et force d'ancrage :	87
IV.4.3.1.2. Champ critique supérieur H_{c2} :	91
IV.4.3.2 Rôle du tantale sur la précipitation de la phase α :	93
IV.4.3.3. Paramètres de fabrications :	94
IV.4.3.3.1 Influence de la prédéformation :	94
IV.4.3.3.2 Multiplicité des traitements thermomécaniques :	94
IV.4.3.3.3 Précipitation intracellulaire:	94
IV.4.3.4. Composition chimique et traitements thermomécaniques optimisés:	97
IV.4.3.4.1 Composition chimique optimisée :	97
IV.4.3.4.2. Optimisation des traitements thermomécanique:	98
IV.4.3.4.2-a) Schéma thermomécanique n°1 :	98
IV.4.3.4.2-b) Procédé thermomécanique n°2:	99
IV.4.3.4.2-c) Procédé thermomécanique n°3:	100
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV:	101

CHAPITRE V: SUPRACONDUCTEUR À CENTRES ARTIFICIELS D'ANCRAGE.....	103
V.1. INTRODUCTION:	103
V.2. BRINS À CENTRES ARTIFICIELS D'ANCRAGE:	103
V.2.1. La méthode des "îlots":	103
V.2.2. La méthode du "Jelly Roll":	104
V.3. OBJECTIFS:	105
V.4. MATÉRIAUX ET PROCÉDÉ DE FABRICATION:	107
V.4.1. Composite développé:	107
V.4.2. Couples de diffusion:	107
V.5. RÉSULTATS:	109
V.5.1. Evolution de la microstructure du composite au cours des étapes de fabrication du monofilament:	109
V.5.1.1. Brin en sortie de filage:	109
V.5.1.1-a) Microstructure:	109
V.5.1.1-b) Etat des interfaces:	111
V.5.1.2. Evolution du brin au cours du tréfilage:	111
V.5.1.2-a) Epaisseurs des feuilles de niobium et de titane:	111
V.5.1.2-b) Déformations aux interfaces Nb/Ti:	113
V.5.1.2-c) Microstructure des feuilles:	115
V.5.1.2-d) Textures du composite:	116
V.5.2. Microstructure après les traitements thermiques de diffusion:	117
V.5.3. Durcissement de l'alliage β :	121
V.5.4. Cinétique de dissolution du titane:	122
V.5.5. Détermination des coefficients d'interdiffusion dans le système Nb-Ti en relations avec la microstructure:	125
V.5.5.1 Profilométrie de concentrations aux interfaces Nb/Ti:	125
V.5.5.1-a Précisions expérimentales :	125
V.5.5.1-b Profils de diffusion à 1150 et à 900°C :	126
V.5.5.1-c Profils de diffusion à 700 et à 800°C:	128
V.5.5.1-d Profils de diffusion à 600°C:	128
V.5.5.2. Interdiffusion dans le système niobium-titane:	129
V.5.5.2.1 Coefficient d'interdiffusion:	130
V.5.5.2.2. Coefficient de diffusion aux limites de concentration:	135
V.5.5.2.3. Loi d'Arrhénius:	136
V.5.5.3. Loi d'Arrhénius:	136
V.5.6. Développement d'un brin à centres artificiels d'ancrage:	139
V.5.6.1. Choix du traitement thermique:	139
V.5.6.2. Conception d'un composite multifilamentaire:	141
V.5.6.2-a) Evolution de la microstructure au cours de l'étape de filage d'étage 1 prétraité:	142
V.5.6.2-b) Evolution de la microstructure au cours du tréfilage:	143
V.5.6.2-c) Interpénétration mécanique au niveau des interfaces:	143
V.5.6.2-d) Microstructure du composite aux fortes déformations:	146
V.5.6.2-e) Composition chimique au centre des ex-feuilles de titane et de niobium :	147
V.5.6.3. Propriétés supraconductrices du composite :	147
V.5.7. Propriétés mécaniques des monofilaments:	148
V.5.8. Synthèse :	151
V.6. DISCUSSION:	153
V.6.1. Analyse du comportement supraconducteur du composite traité thermiquement 120h à 700°C:	153
V.6.2. Rôle des étapes de fabrication sur la microstructure du brin à centres artificiels d'ancrage:	157
V.6.2.1. Comportement du niobium et du titane en cofilage et cotréfilage :	157
V.6.2.2. Microstructure de l'alliage Nb-Ti(β) formé aux interfaces et durcissement structural: ..	158
V.6.2.3. Relation du coefficient d'interdiffusion avec la microstructure du brin :	159

V.6.2.4. Influence de la déformation finale sur la microstructure du composite:.....	161
V.6.2.5 Optimisation du procédé de fabrication et perspectives :.....	162
V.6.2.5-a) Effet de la fraction de phase supraconductrice :	162
V.6.2.5-b) Effet de la composition chimique des centres d'ancrages :	162
V.6.2.5-c) Changement de design :	162
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V	165
CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES.....	167
ANNEXE A.....	171
ANNEXE B.....	177
ANNEXE C.....	179

a_f : espacement des vortex
 b : induction du champ magnétique réduit
 B : induction du champ magnétique
 B_{in} : induction magnétique à l'intérieur du matériau supraconducteur de type II
 c : célérité de la lumière
 C : capacité calorifique
 c_A : concentration atomique de l'élément A
 C_{66} : constante de cisaillement du réseau de vortex
 \tilde{D} : coefficient d'interdiffusion
 D_0 : facteur de fréquence
 e : charge électrique
 e^* : charge électronique des superélectrons
 E_g : niveau d'énergie des électrons à zéro kelvin.
 E_F : niveau de Fermi
 f_p : force d'épinglage élémentaire
 F_L : force de Lorentz
 F_p : force d'épinglage macroscopique
 g_s : densité d'énergie libre de la phase supraconductrice
 g_n : densité d'énergie libre de la phase normale
 \hbar : constante de Planck
 $h(r)$: champ magnétique local
 h : champ magnétique réduit
 H : champ magnétique
 H_{ext} : champ magnétique extérieur
 H_{app} : champ magnétique appliqué
 H_c : champ magnétique critique théorique ou des supraconducteurs de type I
 H_{c1} : champ magnétique critique 1 des supraconducteur de type II
 H_{c2} : champ magnétique critique 2 des supraconducteur de type II
 H_{in} : champ magnétique à l'intérieur du matériau supraconducteur de type II
 I : intensité du courant
 I_c : intensité courant critique
 I_A : intensité nette correspondant à une radiation X de l'élément A
 J : densité de courant
 J_c : densité de courant critique
 J_e : densité de courant d'écrantage
 J_T : densité de courant de transport
 k_B : constante de Boltzman
 $K_{A/B}$: constante de Cliff-Lorimer poue les éléments A et B
 M : aimantation
 N_A : fraction atomique de l'élément A
 m : masse des porteurs à l'état normal
 n_s : densité d'électrons
 n_s^* : densité des superélectrons
 N_p : concentration des centres d'ancrage par unité de volume
 P_H : pertes par hystérésis

P_c : pertes par courant de couplage
 p, q, m : exposants caractéristiques des centres d'épinglages
 P_t : pas de torsadage
 Q : énergie d'activation
 R : constante des gaz parfaits
 T : température
 $T.T.M.$: traitement thermomécanique
 $T.T.H.$: traitement thermique
 T_c : température critique
 V : tension
 V_m : volume molaire
 v_f : vitesse des électrons normaux au niveau de Fermi
 V_α : fraction volumique de la phase α
 Z : numéro atomique
 α -W : particules de phase α Widmanstätten
 α^m : phases martensitiques α' et α'' .
 ζ : constante représentant le coefficient d'efficacité d'épinglage
 $\Delta\epsilon$: déformation intermédiaire
 ϵ_1 : énergie libre d'une ligne de flux
 ϵ_f : déformation finale
 ϵ_p : prédéformation
 κ : constante de Ginsburg - Landau
 λ : longueur de pénétration
 μ_0 : perméabilité du vide
 ξ : longueur de cohérence
 Ψ : fonction d'onde des superélectrons
 ρ : résistivité effective du matériau
 ρ_n : résistivité dans l'état normal
 ρ_f : résistivité dans l'état mixte de vortex
 ρ_0 : résistivité résiduelle
 ρ_m : résistivité de la matrice
 σ : facteur de forme
 Φ : diamètre du brin
 Φ_0 : quantum de flux magnétique

INTRODUCTION

Depuis la découverte de la supraconductivité par K. Onnes en 1911, de nombreux matériaux supraconducteurs aux températures critiques croissantes ont été découverts comme les oxydes d'argent ou de "mercure" ($\text{Hg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ en 1994 dont la température critique est de 133 K). La potentialité d'application des oxydes supraconducteurs avec le développement de la microélectronique est aujourd'hui très vaste (squids, microprocesseurs etc...). Cependant, l'utilisation de ces matériaux sous forme de fils (transport de courant, électromagnétisme...) se heurte à des problèmes de mise en forme (fragilité) et de coût de fabrication (substrat d'argent...).

Aussi, aujourd'hui les supraconducteurs industriellement développés, demeurent encore les matériaux à base de niobium (en l'occurrence les alliages de Nb-Ti(β)) dont les très basses températures critiques imposent leur emploi à la température de l'hélium liquide (4,2 K). Du fait des progrès de la cryogénie, depuis plus d'une trentaine d'années, ces alliages sont câblés dans la fabrication de bobines électromagnétiques. Les fils sont des composites à matrice cuivreuse et à filaments à base d'alliages Nb-Ti. Ces filaments ont un diamètre inférieur à 30 μm .

La forte ductilité de ces alliages a conduit au développement préférentiel des composites à base de Nb-Ti aux dépens de nombreux composés intermétalliques (Nb_3Sn , Nb_3Ge , $\text{Nb}_3\text{Al}_x\text{Ge}_y$, ...) à meilleur comportement supraconducteur.

Les propriétés supraconductrices des alliages Nb-Ti(β) sont contrôlées par la microstructure interne des filaments, notamment par la seconde phase α -Ti du diagramme Nb-Ti. Cette phase qui précipite lors des traitements thermomécaniques de fabrication, conditionne par sa taille, sa densité et sa morphologie le comportement supraconducteur des alliages. Son rôle est d'ancrer les vortex dans le domaine supraconducteur.

Cependant l'hégémonie de ces matériaux est menacée aujourd'hui par les programmes de développement industriel de câbles supraconducteurs à haute température critique (câbles constitués d'oxydes, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ à température critique proche de 110 K).

Toutefois, les brins à base de Nb-Ti continueront dans le futur à être développés dans le cadre d'applications spécifiques. Le présent travail se focalise sur l'étude de deux produits à domaines d'applications particuliers et à l'origine de programmes de développement de la société Alstom.

Le premier matériau est un alliage de Nb-Ti dans lequel une addition de tantale permet d'accroître les performances supraconductrices et donc le champ magnétique engendré par les bobines électromagnétiques à la température de l'hélium superfluide (2 K). Ces aimants sont destinés à la physique des hautes énergies (accélérateurs de particule). Incontestablement, pour ce domaine d'application, l'utilisation des brins ternaires, par leur ductilité et leur cryostabilité est très encourageante.

Une quasi-absence de données microstructurales dans la littérature, nous a amené à étudier l'évolution de la microstructure de l'alliage ternaire le plus prometteur au cours des procédés thermomécaniques de fabrication. Cette étude a pour finalité d'une part la compréhension du comportement supraconducteur de l'alliage, et d'autre part l'optimisation des traitements thermomécaniques et (ou) de la composition chimique de l'alliage ternaire.

Le second produit étudié s'inscrit dans le cadre du développement d'un nouveau procédé de fabrication de brins composites à base de Nb-Ti. Les propriétés supraconductrices de ces alliages sont limitées par la fraction volumique de phase α -Ti, centre d'ancrage des vortex.

Le procédé considéré se propose de lever ce handicap par l'introduction de centres artificiels d'ancrage des vortex. Il consiste en cofilage et cotréfilage d'une structure "sandwich" constituée de feuille de niobium et de titane pur. L'alliage supraconducteur Nb-Ti(β) est formé à partir de l'interdiffusion du niobium et du titane aux interfaces Nb/Ti. Du fait des caractères à la fois novateur et breveté de cette méthode particulière de fabrication, les informations de nature métallurgique propres au procédé font défaut. Il s'est donc avéré nécessaire d'acquérir ces connaissances métallurgiques.

Enfin, l'étude de la microstructure des brins permettra une compréhension du comportement supraconducteur et une amélioration du procédé de fabrication.

Ainsi, ce mémoire expose la supraconductivité au chapitre premier.

A partir de ces bases, le second chapitre présente les étapes de fabrication et les exigences de conception d'un brin multifilamentaire d'alliages Nb-Ti.

Le troisième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ces travaux.

Le quatrième chapitre est dévolu à l'optimisation du procédé thermomécanique de fabrication de l'alliage ternaire Nb-66at.%Ti-10at.%Ta par l'étude du rôle métallurgique des paramètres thermiques et mécaniques de la fabrication et par la corrélation entre la microstructure et les propriétés supraconductrices des brins. Ces considérations conduisent à la proposition de nouveaux schémas thermomécaniques et (ou) de compositions chimiques d'alliages ternaires.

Le cinquième chapitre traite du développement de nouveaux brins à base de Nb-Ti et à centres artificiels d'ancrage des vortex. Le procédé de fabrication est démonté afin de permettre la compréhension de l'influence de chaque étape du procédé sur la microstructure des brins. Les performances supraconductrices des brins produits ont été mesurées et corrélées à la microstructure, ce qui n'a jamais été publié dans la littérature.

CHAPITRE I :
LA SUPRACONDUCTIVITE

Chapitre I La supraconductivité

I.1 Introduction :

H. Kamerlingh Onnes initie la physique des champs dans le domaine des basses températures, en liquéfiant l'hélium en 1908.

En 1911 Onnes¹ découvre la chute de la résistivité électrique du mercure sous hélium liquide à une valeur non mesurable cf. figure I-1.

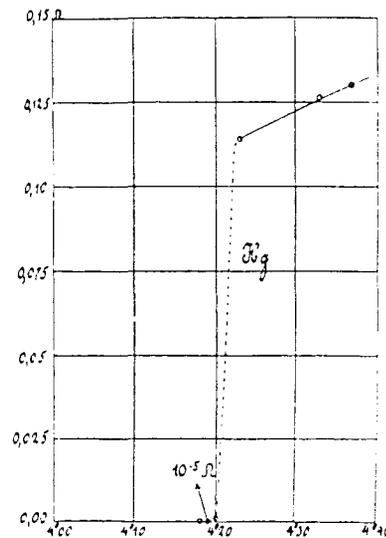


figure I-1 : Résistivité électrique du mercure mesurée par Onnes en 1911¹.

L'année suivante, il trouve que l'application d'un champ magnétique restaure la résistance électrique à une valeur normale. Une autre propriété remarquable de l'état supraconducteur n'a été découverte que très longtemps après les premiers travaux d'Onnes, le diamagnétisme parfait par Meissner et Ochsenfeld en 1933.

La supraconductivité apparaît donc pour certains matériaux en dessous d'un couple de valeurs critiques de température et de champ magnétique.

I.2 Perte de la résistivité électrique :

La résistance de tous les métaux ou alliages décroît lorsqu'ils sont refroidis.

La résistivité est due à la diffusion des électrons de conduction par des obstacles, tels que les atomes du réseau en vibrations, les impuretés et les défauts.

L'abaissement de la température diminue l'amplitude des vibrations du réseau. A zéro kelvin, la résistivité électrique des métaux atteint une valeur résiduelle ρ_0 , due à la présence d'impuretés et de défauts (cf. figure I-2-a).

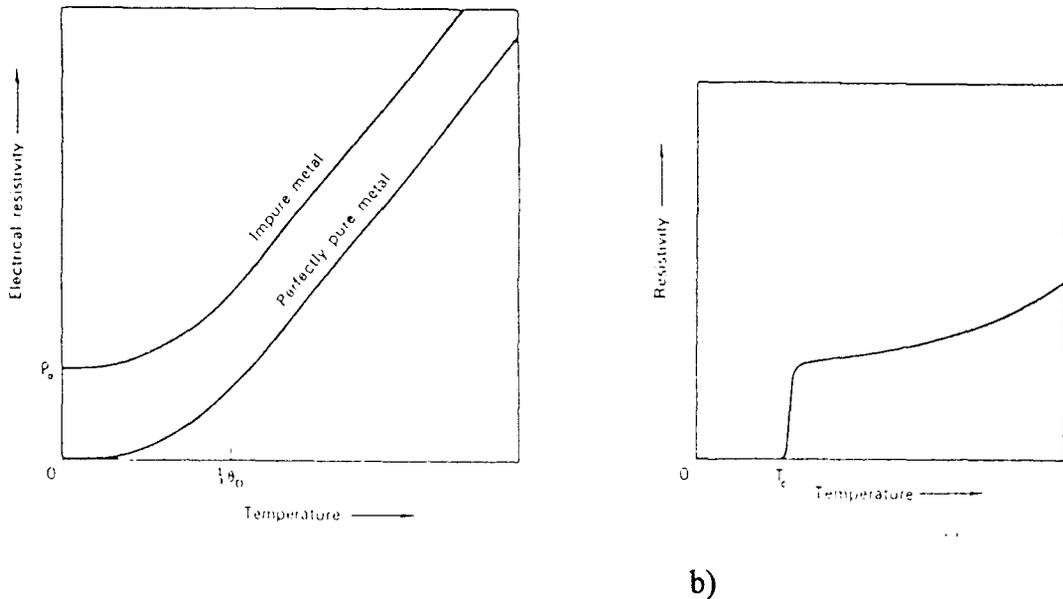


figure I-2: Variation de la résistivité avec la température : en a) cas des conducteurs normaux et en b) cas des supraconducteurs².

Lorsque la température diminue en dessous d'une température critique T_c et ceci même en présence d'impureté, certains matériaux présentent la propriété remarquable d'absence de toutes traces de résistivité électrique (figure I-2-b).

Ils transitent alors dans un domaine appelé état supraconducteur.

Depuis la découverte de la supraconductivité par Onnes, des matériaux aux températures critiques croissantes ont été découverts ou synthétisés. Ainsi, de nombreux alliages, des composés intermétalliques ou organiques et des oxydes, présentent des propriétés de supraconduction.

Le tableau I-1 reporte les valeurs records des températures critiques depuis la découverte de la supraconductivité.

Matériaux	$T_c(K)$	Année	Matériaux	$T_c(K)$	Année
Hg	4,1	1911	$(La_{0,9}Ba_{0,1})_2Cu_{4-5}$ sous 1 GPa	52	1986
Pb	7,2	1913	$YBa_2Cu_3O_{7-8}$	95	1987
Nb	9,2	1930	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	1988
$NbN_{0,96}$	15,2	1950	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	1988
Nb_3Sn	18,1	1954	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ sous 7 GPa	131	1993
$Nb_3(Al_{3/4}Ge_{1/4})$	20-21	1966	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+8}$	133	1993
Nb_3Ga	20,3	1971	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+8}$ sous 25 GPa	155	1993
Nb_3Ge	23,2	1973	$Hg_{0,8}Pb_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	133	1994
$Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_y$	30-35	1986	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+8}$ sous 30 GPa	164	1994

tableau I-1: Historique de températures critiques, $T_c(K)$, records de matériaux supraconducteurs³

I.3. Propriétés magnétiques des conducteurs parfaits:

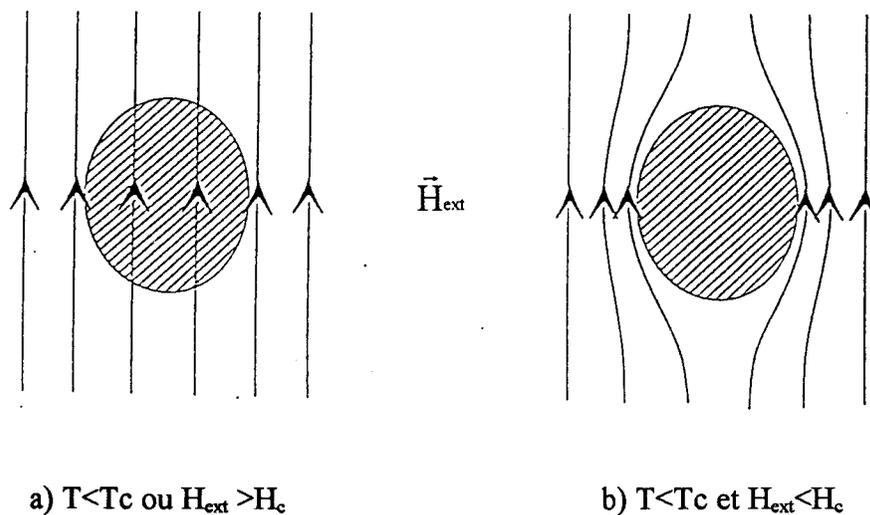
I.3.1 Diamagnétisme parfait:

L'état supraconducteur se définit en particulier comme un conducteur parfait au-dessous de la température critique T_c du matériau. Une conséquence de cet état est l'absence de toute induction magnétique à l'intérieur du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur² H_{ext} .

Il se comporte alors comme un diamagnétique parfait. Cependant au-delà d'un champ magnétique critique H_c , le flux pénètre soit totalement, soit partiellement, dans le matériau. Cette réponse magnétique permet de classer les supraconducteurs en deux familles: les matériaux supraconducteurs de type I ou de type II.

Dans l'état supraconducteur ($T < T_c$), les matériaux de type I sont des diamagnétiques parfaits.

En présence d'un champ magnétique extérieur H_{ext} , des courants persistants se développent à la surface, écrantant l'induction magnétique qui est alors nulle dans le matériau. Cette propriété, illustrée par la figure I-3, fut découverte en 1933 par Meissner et Ochsenfeld, en refroidissant une sphère en dessous de sa température critique et sous un champ magnétique extérieur.



a) $T < T_c$ ou $H_{ext} > H_c$

b) $T < T_c$ et $H_{ext} < H_c$

figure I-3: Illustration de l'exclusion de l'induction magnétique sous l'application d'un champ magnétique extérieur H_{ext} .

On peut alors décrire ces propriétés magnétiques en définissant une aimantation de volume M donnée par la relation générale suivante: $B = \mu_0 (H + M)$, μ_0 est la perméabilité du vide et B l'induction du champ magnétique appliqué.

Cette aimantation résulte uniquement du développement des courants de surface. Son origine n'est pas issue d'un alignement de moments magnétiques. Lorsqu'on applique un champ magnétique H_{app} à un supraconducteur de type I, (figure I-4-a et 4-b), l'induction magnétique à l'intérieur du matériau B_{in} est nulle tant que $H_{app} < H_c$, et l'aimantation M est égale à $-B_{app}/\mu_0$.

Au-delà du champ critique H_c , l'induction magnétique devient égale à $\mu_0 H_{app}$, et l'aimantation est alors nulle. Il y a perte du diamagnétisme.

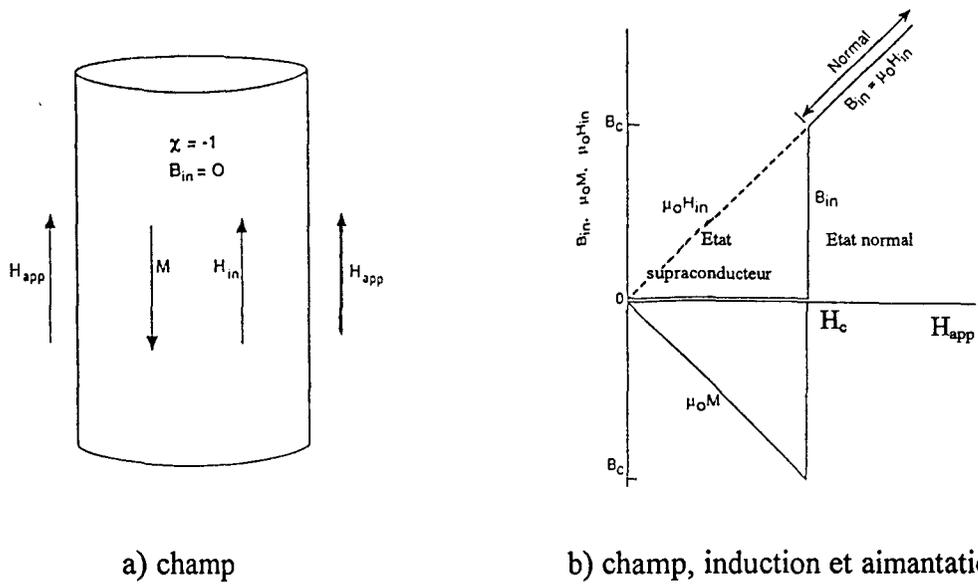


figure I-4: Distribution du champ magnétique, de l'aimantation et de l'induction magnétique au sein d'un supraconducteur de type I sous l'application d'un champ magnétique H_{app} .

Le champ critique H_c décroît avec l'augmentation de la température suivant la loi:

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

La figure I-5 montre la décroissance parabolique du champ critique H_c pour des matériaux de type I.

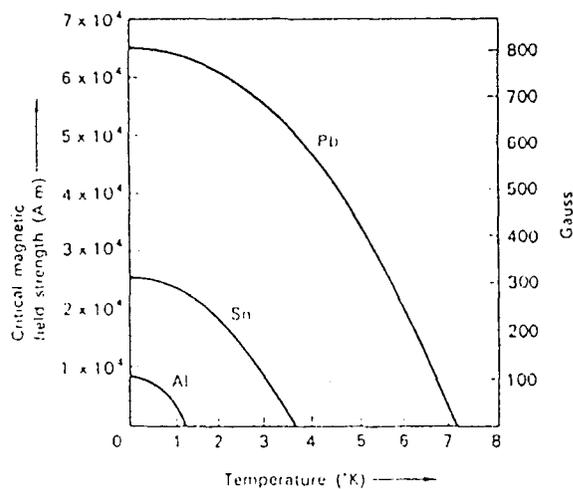


figure I-5: Variation du champ critique H_c avec la température T .

La valeur du champ critique $H_c(0)$ à zéro Kelvin est caractéristique de chaque matériau (cf. tableau I-2).

Matériau	$\mu_0 H_c(0)$ (T)	Réf.
Hg (phase α)	0,041	4
In	0,028	3
Pb	0,08	3
Ta	0,083	3

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

Les supraconducteurs de type II, sont caractérisés par une réponse différente à un champ magnétique appliqué H_{app} (cf. figure I-6).

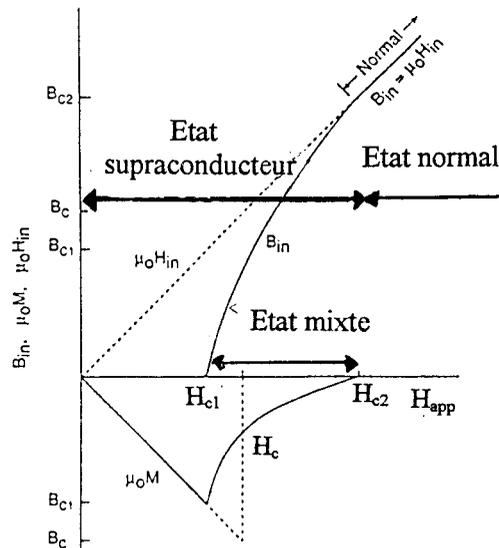


figure I-6: Comportement magnétique d'un supraconducteur de type II.

Lorsque $H_{app} < H_{c1}(T)$ (champ critique inférieur), le matériau est parfaitement diamagnétique (de type I). Au-delà de H_{c1} , le matériau transite dans un état mixte où des zones normales (non supraconductrices), appelées vortex, coexistent avec des zones supraconductrices. Ces zones sont d'autant plus nombreuses que l'intensité du champ appliqué est élevée. Le champ magnétique macroscopique à l'intérieur du matériau B_{in} croît graduellement. Au-delà de $H_{c2}(T)$ (champ critique supérieur), le matériau redevient normal. Le champ critique H_{c2} (cf. tableau I-3) est de plusieurs ordres de grandeur supérieur au champ H_{c1} et au champ critique H_c des matériaux de type I (cf. tableau I-2). Cette différence explique le développement industriel des supraconducteurs de type II.

Matériau	$\mu_0 H_{c1}$ (mT)	$\mu_0 H_{c2}$ (T)	Réf.
Filament de Nb	181	2	2
Nb25at%Ti	35	9,05	5
Nb ₃ Sn	35	23	2
NbSe	7,2	17,4	2

tableau I-3: Valeurs de champs critiques de quelques supraconducteurs de type II à 4,2K.

I.3.2 Description macroscopique de la supraconductivité :

I.3.2.1 Théorie de London⁶:

L'application des lois de l'électrodynamique classique aux conducteurs parfaits à résistance électrique nulle ne parvient pas à expliquer toutes les propriétés de l'état supraconducteur, notamment l'effet Meissner et le développement de supercourants persistants en surface en présence d'un champ externe.

Les équations des frères London, développées en 1935, régissent ces courants de surface ainsi, que la pénétration du champ magnétique sur une longueur caractéristique λ_L , appelée longueur

de pénétration, définie par la relation: $\lambda_L(T) = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}}$, où m est la masse des porteurs à

l'état normal, n_s la densité d'électron, e la charge électronique, μ_0 la perméabilité du vide.

Cette grandeur dépend de la température (cf. figure I-7). Aux très basses températures, cette longueur est constante et vaut λ_0 et est une caractéristique du matériau. Aux températures

voisines de la transition (T_c), λ_L varie selon la loi : $\lambda_L(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2}} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{\frac{1}{2}}$.

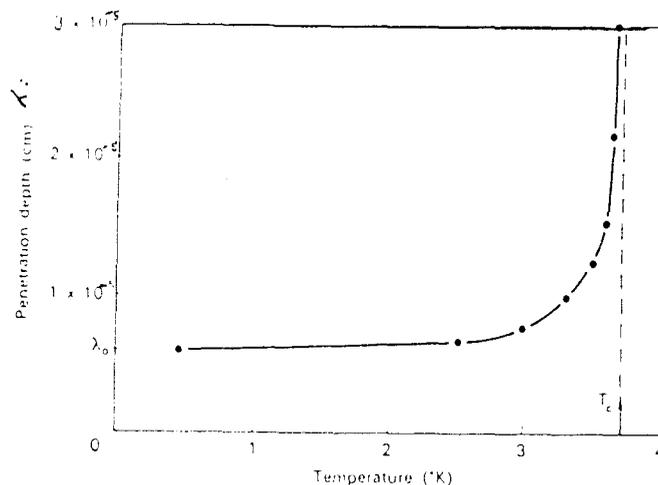


figure I-7: Variation de la longueur de pénétration dans l'indium avec la température.

La décroissance du champ magnétique depuis la surface de l'échantillon est du type exponentiel (cf. figure I-8) selon la loi : $H(x) = H_{app} \exp\left(\frac{-x}{\lambda_L}\right)$, où H_{app} est le champ magnétique appliqué et x , la distance à la surface.

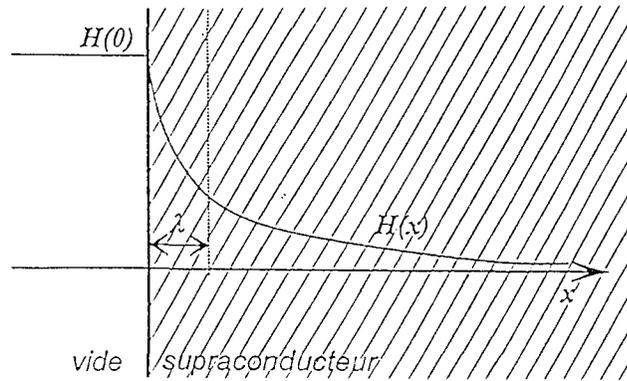


figure I-8: Pénétration du champ magnétique à l'intérieur d'un matériau supraconducteur.

I.3.2.2 Théorie de Ginzburg et Landau¹⁶:

La théorie de Ginzburg Landau (G.L.) date de 1950. Elle assimile les électrons d'un matériau supraconducteur (dénommés superélectrons) à un état superfluide. Il s'agit d'un traitement quantique mais l'approche reste phénoménologique.

Dans l'état de conduction normal, le courant est transporté par le gaz d'électrons de conduction. La théorie de G.L. explique que dans l'état supraconducteur, le courant est transporté par des superélectrons de masse m^* , de charge e^* et de densité n_s^* , définis par: $m^* = 2m$, avec m masse de l'électron, $e^* = -2e$ (e charge électronique), $n_s^* = \frac{1}{2} n_s$, avec n_s densité totale des électrons.

Les superélectrons se forment en dessous de la température critique T_c . Leur nombre augmente avec l'abaissement de la température. Ils sont représentés par une fonction d'onde spatiale $\Psi(\vec{r})$, dont le module au carré est égal à la densité de superélectrons n_s^* .

La périodicité spatiale de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ est décrite par une longueur de cohérence $\xi(T)$ définie par: $\xi(T) = 0,74 \xi_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{\frac{1}{2}}$, avec: $\xi_0 = \frac{0,18 \hbar v_F}{k_B T_c}$, v_F vitesse des électrons au niveau de Fermi, k_B -constante de Boltzmann et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ avec h constante de Planck.

La résolution des équations de Ginzburg-Landau, donne une solution numérique du paramètre Ψ ainsi que le calcul du champ local $\vec{h}(\vec{r})$.

Cette théorie distingue deux groupes de supraconducteurs dépendant de la valeur du paramètre de Ginzburg Landau κ défini par $\kappa = \frac{\lambda_L(T)}{\xi(T)}$.

Ainsi, pour des valeurs de $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$, le supraconducteur est de type I (le comportement magnétique est décrit par la figure I-4).

Le champ local vaut alors $\vec{h} \equiv \vec{0}$, lorsque le supraconducteur est soumis à un champ magnétique extérieur H_{ext} inférieur à H_c .

Pour $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$, un champ local $\vec{h}(\vec{r})$ périodique existe lorsque le supraconducteur est soumis à un champ magnétique H_{ext} compris entre H_{c1} et H_{c2} . A ce champ local sont associées les perturbations périodiques de la fonction d'onde Ψ . Le matériau est alors dans un état mixte ou des zones normales, (où Ψ est nulle et le champ local h non nul), de géométrie cylindrique parallèles à l'induction magnétique, sont générés dans le matériau à partir de H_{c1} .

Ces zones, appelées vortex, autour desquelles circule un courant supraconducteur d'écrantage (sans perte), forment un réseau triangulaire, appelé réseau d'Abrikosov (cf. figure I-9).

L'effet d'écrantage induit par ces courants de surface permet de préserver le diamagnétisme dans la matrice supraconductrice.

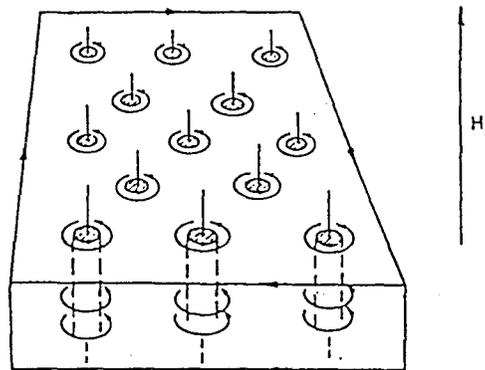


figure I-9 : Distribution des zones normales dans un supraconducteur de type II.

Ce réseau a été mis en évidence expérimentalement par Essmann et Trauble⁷⁻⁸ grâce aux techniques de décoration par des particules ferromagnétiques.

Le flux magnétique à l'intérieur des vortex est quantifié par le quantum: $\phi_0 = \frac{h}{2e}$, avec h constante de Planck et e charge électronique.

Le paramètre du réseau de vortex diminue lorsque l'induction magnétique B augmente conformément à la relation:

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

Le tableau I-4 reporte des exemples de valeurs de ξ , λ et κ pour quelques supraconducteurs.

Matériau	ξ (nm)	λ (nm)	$\kappa = \lambda/\xi$	Source
Al	550	40	0,03	Ref. 9
Ta	93	35	0,38	Ref. 10
Nb	39	50	1,28	Ref. 11
Nb46,5Ti	4	300	75	Ref. 12
Nb ₃ Sn	3	65	22	Ref. 13
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	1,8	170	95	Ref. 14

tableau I-4: Exemples de longueurs caractéristiques ξ , λ et κ

Pour un champ extérieur appliqué légèrement supérieur à H_{c1} , chaque vortex est séparé les uns des autres par une distance supérieure à λ et est considéré d'une manière isolée. La figure I-10-a montre la distribution de l'induction magnétique B et de la densité de superélectron n_s^* ($n_s^* = |\psi|^2$) dans le cas des vortex isolés. L'augmentation du champ appliqué entraîne un accroissement de la concentration des vortex (cf. relation 1). L'induction magnétique B dans le matériau est alors non nulle et varie spatialement (de δB) autour d'une valeur moyenne (cf. figure I-10-a).

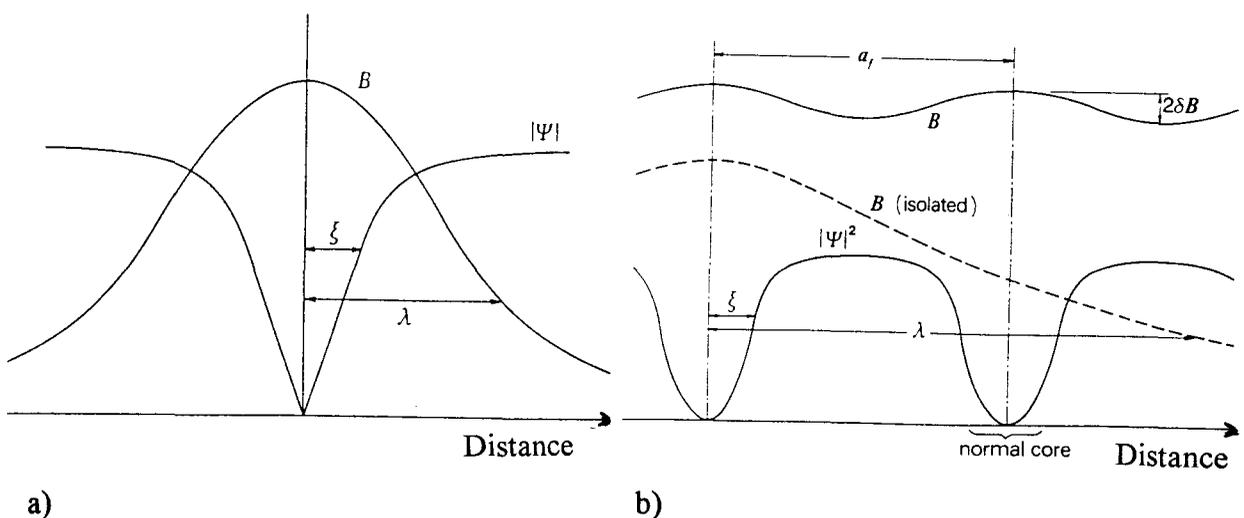


figure I-10 : Distribution de l'induction magnétique autour: a) d'un vortex isolé b) cas où $a_f < \lambda$.

L'énergie libre ϵ_1 , par unité de longueur d'une ligne de flux, est donnée par:
$$\epsilon_1 = \left(\frac{\phi_0}{4\pi\lambda} \right)^2 \left(\ln \frac{\lambda}{\xi} + \epsilon \right)$$
, où $\epsilon \approx 0,1$ provient de la contribution du cœur. Ainsi, si le flux magnétique total vaut $\phi = 2\phi_0$, il est énergiquement plus favorable de développer deux lignes de flux transportant chacune un quantum de flux ϕ_0 (ce qui correspond à une augmentation de l'énergie libre de $2 \epsilon_1$) plutôt que de générer une seule ligne transportant la totalité du flux (ce qui correspondrait à une augmentation de l'énergie libre de $4 \epsilon_1$).

I.4. Champ critique thermodynamique et énergie de surface:

I.4.1 Champ critique H_c :

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 plus stable (cf. figure I-11).

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 une barre cylindrique de type I parallèle au champ magnétique H_{ext} .

Lorsque ce champ est nul, 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 appliqué vaut $H_{ext} < H_c$, l'échantillon est dans l'état diamagnétique parfait. Son aimantation M est égale à $-H_{ext}$, alors que dans l'état normal, elle peut être négligée. On peut donc déduire le champ magnétique critique thermodynamique de la différence entre ces deux énergies libres.

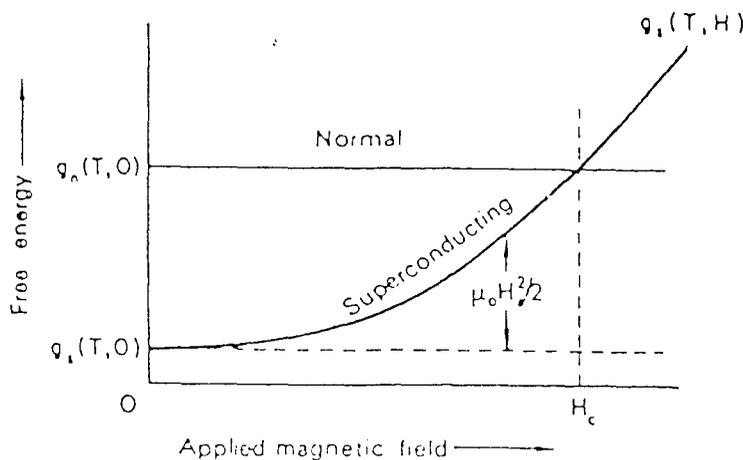


figure I-11: Variation de l'énergie libre du matériau à l'état normal ou supraconducteur en fonction du champ magnétique².

Les énergies libres des deux états s'écrivent²:

• à l'état supraconducteur:
$$g_s(T, H_{ext}) = g_s(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_{ext}} |M| dH_{ext} \quad (relation\ 2)$$

soit par intégration :
$$g_s(T, H_{ext}) = g_s(T, 0) + \mu_0 \frac{H_{ext}^2}{2}, \quad (relation\ 3)$$

• à l'état normal : $g_n(T, H_{ext}) = g_n(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_{ext}} |M| dH_{ext}$, (relation 4)

puisque l'aimantation du matériau normal peut être négligée : $g_n(T, H_{ext}) = g_n(T, 0)$. (relation 5)

Le matériau reste supraconducteur tant que $g_s(T, 0) - g_n(T, 0) < 0$,

soit tant que : $\mu_0 \frac{H_{ext}^2}{2} < g_n(T, 0) - g_s(T, 0)$. (relation 6)

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

$$H_c(T) = \left\{ \frac{2}{\mu_0} [g_n(T, 0) - g_s(T, 0)] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{relation 7})$$

La théorie de Ginzburg-Landau permet d'exprimer la valeur de H_c en fonction de λ et ξ par la relation suivante: $H_c = \frac{\phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda\xi}$.

I.4.2 Energies de surface :

Deux comportements magnétiques (cf. figure I-6) se distinguent dans les matériaux supraconducteur avec l'existence ou non d'un état mixte (présence de vortex) en fonction de la valeur du paramètre de Ginzburg-Landau ($\kappa = \lambda/\xi$). Pour expliquer cette différence examinons la contribution à l'énergie libre totale d'un système composé d'une interface entre une zone normale et une zone supraconductrice dans le cas des matériaux de type I ou de type II.

A l'interface, l'induction magnétique pénètre sur une longueur λ . La contribution magnétique à l'énergie libre totale est représentée respectivement par les figures I-12a-1 et I-12b-1 pour des matériaux de type I ou de type II. Elle est due à l'aimantation de la zone normale et correspond à une augmentation de l'énergie libre par unité de volume, de $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$. La densité de super

électrons n_s^* , varie à l'interface zone normale/ zone supraconductrice sur une distance ξ , selon la relation¹⁵ : $n_s^*(x) = n_s^* \left\{ \tanh\left(\frac{x}{\xi\sqrt{2}}\right) \right\}^2$, n_s^* est alors nulle dans la région normale et est constante dans la région supraconductrice.

Cette mise en ordre de l'état électronique, dans la zone supraconductrice, entraîne une diminution d'énergie libre égale à $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$. Cette diminution d'énergie libre à l'interface est représentée respectivement par les figures I-12a-2 et I-12b-2 pour les matériaux de type I ou de type II.

L'énergie libre totale, à l'interface, résultante de ces deux contributions est soit positive dans le cas des matériaux de type I où $\xi > \lambda$ (cf. figure I-12a-2) ou soit négative dans le cas des matériaux de type II où $\xi < \lambda$ (cf. figure I-12b-2).

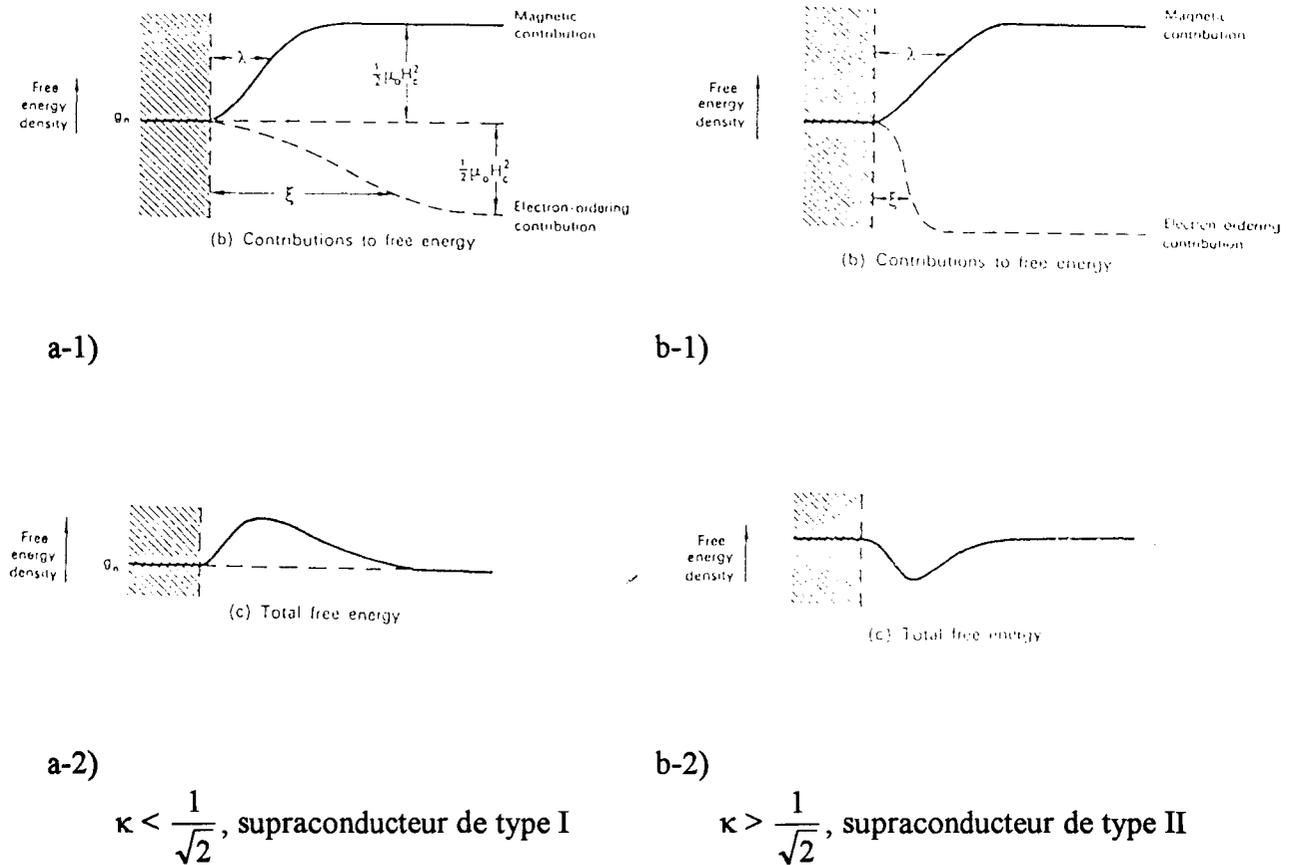


figure I-12 : Variation de l'énergie de surface en fonction de $\kappa = \lambda/\xi$.

Dans ce dernier cas lorsque le champ H_{ext} dépasse H_{c1} , il est énergiquement favorable de développer des interfaces supraconducteur/normale, c'est à dire de générer des vortex (état mixte). Par contre dans le cas des matériaux type I, le développement de zones normales induit une augmentation de l'énergie libre. Pour cette raison, l'apparition de vortex est énergiquement défavorisée dans ce type de supraconducteur soumis à un champ extérieur inférieur à H_c .

I.5 Théorie de Bardeen Cooper et Schrieffer¹⁶:

Cette théorie développée par J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Shrieffer en 1957 (théorie dite de B.C.S.) explique les origines de la supraconductivité de manière microscopique.

Elle est basée sur l'interaction électron-réseau cristallin. Les vibrations du réseau entraînent une diffusion des électrons. Lors de cette interaction les électrons conservent leur quantité de mouvement avec l'émission d'un phonon correspondant à un mode vibratoire du réseau.

Ce phonon émis par un électron est absorbé par un second électron. Cette interaction attractive couple deux électrons et doit être supérieure à la répulsion Coulombienne. Les électrons appariés avec des quantités de mouvement et des spins opposés forment une paire dite de Coopers¹⁷. Cette configuration correspond à une minimisation maximale de l'énergie potentielle des deux électrons.

La densité de paire de Coopers est alors de $\frac{n_s}{2}$ (où n_s représente ici la densité d'électron dans l'état supraconducteur). Il s'agit d'un état électronique dit "condensé" (état liquide ou superfluide) par l'association des électrons en paires contrairement à la configuration électronique (du modèle du gaz d'électron libre) d'un conducteur à l'état normal.

Ainsi, pour un matériau à zéro kelvin, tous les niveaux d'énergie des électrons sont condensés dans un état d'énergie E_g sous le niveau de Fermi E_F séparé par un gap d'énergie $\Delta(T)$ ($E_g = E_F - \Delta(T)$).

La température critique est reliée au gap d'énergie à zéro kelvin $\Delta(0)$ par la relation:

$$2\Delta(0) = 3,528 k_B T_c, \text{ avec } k_B \text{ constante de Boltzmann.}$$

La longueur de cohérence définie par la théorie de B.C.S. correspond à la probabilité spatiale de trouver des paires de Coopers dans la configuration d'énergie potentiel minimale (quantité de mouvement et spin de chaque électron opposés). Cette probabilité est reliée au gap $\Delta(T)$. L'augmentation de la température au-delà de zéro Kelvin provoque la dissociation des paires de Coopers par agitation thermique.

En conclusion, l'existence de la supraconductivité dans un métal est liée d'après la théorie B.C.S. au pouvoir de couplage entre électrons (via l'émission d'un phonon) qui doit être supérieur à la répulsion coulombienne. De bons conducteurs comme le cuivre et l'argent ne présentent pas de propriétés supraconductrices dû à la faible interaction électron-phonon.

Dans l'état supraconducteur, l'absence de résistivité électrique s'explique par la conservation de la quantité de mouvement des paires de Coopers lors de la diffusion des électrons par les atomes du réseau est donc une conservation du courant de transport.

I.6 Deux champs critique H_{c1} et H_{c2} et notion de limitation paramagnétique :

Au-delà d'un champ critique H_{c1} , les supraconducteurs de type II, sont dans l'état mixte de vortex. Ils développent des cylindres normaux, en première approximation de rayon ξ . La région normale au cœur du vortex induit une augmentation de l'énergie libre de $\pi \xi^2 \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$ (cf. relation 2) par unité de longueur du fait de la diminution de l'ordre électronique. Sur une distance de l'ordre de λ , le matériau n'est plus diamagnétique et il y a une décroissance locale de l'énergie magnétique de $\pi \lambda^2 \frac{1}{2} \mu_0 H_{ext}^2$ (cf. relation 2), (H_{ext} champ appliqué). Si la présence de zones normale réduit l'énergie libre alors : $\pi \xi^2 \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 < \pi \lambda^2 \frac{1}{2} \mu_0 H_{ext}^2$. L'état mixte est alors développé pour le champ H_{ext} à partir duquel les énergies précédentes seront égales, soit à partir de: $H_{c1} = H_c \frac{\xi}{\lambda} = \frac{H_c}{\kappa} \approx H_{ext}$.

La résolution des équations de Ginzburg Landau⁴ relie H_{c2} à H_c par la relation: $H_{c2} = \kappa \sqrt{2} H_c$.

Ainsi, des matériaux à valeurs de κ élevées devraient posséder des champs H_{c2} importants.

Cependant la valeur de ce champ est limitée par le paramagnétisme de Pauli.

Soumis à un champ H_{ext} au voisinage de H_{c2} , les paires de Cooper (association de deux électrons de spin opposés) sont détruites par l'alignement des spins électroniques parallèlement au champ appliqué (effet Zeeman). Les électrons transitent alors à l'état normal.

Cet effet est d'une grande importance pour le développement de supraconducteurs utilisés pour la réalisation de bobines électromagnétiques à forts champs magnétique alors qu'il est négligeable à bas champs.

Des éléments d'additions, à numéro atomique élevé, sont utilisés dans les alliages de niobium-titane afin de réduire la limitation paramagnétique¹⁸. L'augmentation du numéro atomique a pour conséquence de réduire le temps de relaxation du couplage spin-orbite avec le champ magnétique appliqué permettant d'accroître la valeur du champ critique supérieur H_{c2} .

I.7 Courant critique:

Dans le cas des supraconducteurs respectivement de type I et de type II soumis à un champ magnétique extérieur inférieur à H_c ou H_{c1} , des courants de surface J_e distribués sur une largeur λ , écrantent l'induction magnétique.

Sous l'influence d'une différence de potentiel, un courant de transport J_t , circule dans le matériau. La densité de courant totale J est donc la somme du courant de transport et du courant d'écrantage: $J=J_e+J_t$. Cette densité de courant J génère un champ magnétique H . On définit une densité de courant critique J_c pour laquelle le champ magnétique créé par le courant J est égal à H_c . Au-delà de cette valeur critique, les matériaux de type I, perdent leurs propriétés supraconductrices et redeviennent résistifs. J_c est la densité de courant maximale que peut transporter le matériau à l'état supraconducteur ainsi: $J=J_t+J_e \leq J_c$.

Le problème est plus complexe pour les supraconducteurs de type II, où H_c est compris entre H_{c1} et H_{c2} et le matériau se trouve dans l'état mixte.

Le courant de transport n'est plus confiné à la surface du matériau. Il circule dans tout le volume de l'échantillon. Les électrons du courant de transport interagissent avec le flux magnétique B présent au cœur de chaque vortex (à l'état normal) par l'intermédiaire d'une force de Lorentz F_L définie par: $\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B}$.

Le mouvement des vortex induit une dissipation d'énergie avec apparition d'une résistivité électrique ρ_f .

Dans les conditions de température $T < 0,3T_c$ et de champ magnétique $H < 0,6 H_{c2}$, cette résistivité¹⁹ peut être approximé à $\rho_f = \rho_n \frac{V_n}{V}$, avec ρ_n résistivité à l'état normal et $\frac{V_n}{V}$ fraction

volumique de zones normales, proportionnelle à $\frac{B}{B_{c2}}$. Ce régime est appelé régime d'écoulement de flux. Le matériau devient partiellement résistif entre H_{c1} et H_{c2} .

Afin d'augmenter la densité de courant critique, il est nécessaire de piéger les vortex par des défauts du réseau cristallin: des dislocations, des lacunes, des joints de grains ou des secondes phases.

Chaque défaut exerce une force de piégeage \vec{f}_p , qui limite le déplacement des vortex. La somme globale de ces forces élémentaire résulte en une force macroscopique F_p . La densité de courant critique est atteinte lorsque la force de Lorentz $F_L = J_c \times B$ est égale en valeur absolue à la force d'ancrage macroscopique F_p . Il en découle que $J_c = \frac{F_p}{B}$. J_c correspond conventionnellement à la densité de courant critique à partir de laquelle la résistivité effective ρ_f du matériau dépasse la valeur seuil de $10^{-14} \Omega \text{cm}$. Elle est mesurée au moyen d'un solénoïde

constitué du matériau à caractériser. La différence de potentiel V aux bornes de cette bobine dépend de l'intensité I du courant de transport (voir figure I-13). L'intersection de la droite de pente ρ_f avec la courbe définit I_c et donc J_c .

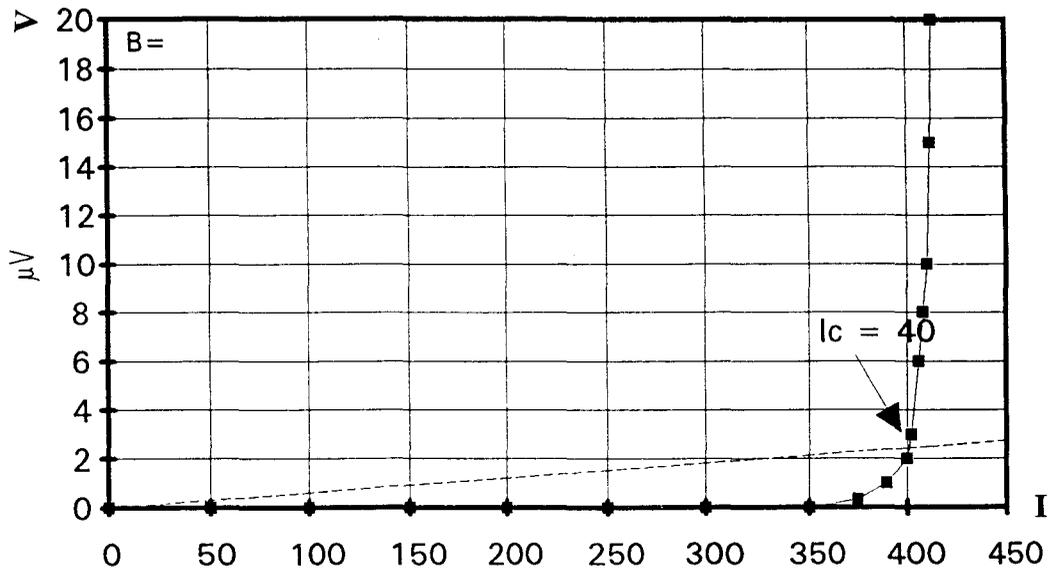


figure I-13: Courbe intensité-potentiel²⁰ à 4,2K pour un supraconducteur à base de Nb46,5Ti.

I.8 Ancrage des vortex:

I.8.1 Force d'ancrage f_p :

Les défauts cristallins ont la propriété d'ancrer les vortex. Chaque défaut exerce une force élémentaire attractive de piégeage f_p . Celle-ci dépend de nombreux paramètres qui sont la nature du centre de piégeage, sa morphologie, ses dimensions, sa composition chimique, la température et de l'intensité du champ appliqué.

Dans le cas des alliages de niobium-titane classiquement développés, les centres d'ancrage sont des précipités de phase α (cf. diagramme Nb-Ti). L'énergie libre du vortex est diminuée de ∂U_p lorsqu'un vortex s'approche de ∂u d'une zone normale. La force d'ancrage élémentaire f_p s'exprime alors par la relation: $f_p = -\max \left(\frac{\partial U_p}{\partial u} \right)$.

Cette force vaut : $f_p = \frac{7\pi\mu_0\xi H_c^2}{12}$, par unité de longueur de vortex.

L'efficacité du centre d'ancrage augmente donc avec ξ . ξ est proportionnel au libre parcourt moyen des électrons. L'efficacité du site d'ancrage dépend fortement de la composition chimique du site épingleur.

I.8.2 Théorie de l'additivité:

Ces théories ont pour objectif de calculer la force d'ancrage macroscopique F_p en

fonction des contributions collective des forces élémentaires f_p .

Le premier à s'intéresser au problème fut Labusch²¹ qui développa en 1969 un modèle de sommation des forces élémentaires f_p . Selon l'auteur, la force macroscopique F_p s'écrit:

$F_p = N_p f_p^2$, où N_p représente la densité volumique de site d'ancrage.

Dans ce modèle et dans l'hypothèse de centres d'épinglage d'efficacité voisine, la force élémentaire d'épinglage f_p doit excéder une valeur seuil f_p^t pour que la force d'ancrage macroscopique ne soit pas nulle. Les interactions entre vortex sont à l'origine de forces d'ancrage élémentaire orienté de façon aléatoire. Leur résultante F_p , issue d'une sommation directe est alors nulle. Une valeur non nulle est obtenue si la force individuelle d'un centre s'ancrage est assez forte ($> f_p^t$) pour perturber la distribution des vortex (la rigidité du réseau de vortex) et donc des forces d'ancrage élémentaire.

Cette théorie est approprié à un ensemble statistique de dimension infinie.

En 1979, Larkin et Ovchimikov²², montre que la sommation des forces f_p est limitée à un volume de corrélation V_c à l'intérieur duquel le réseau garde sa rigidité et sa périodicité spatiale. Ils montrent dans ce cas que s'il existe N_p défauts à l'intérieur de ce volume qui exerce chacun une force d'ancrage f_p , la force de piégeage macroscopique s'écrit:

$F_p = \zeta N_p f_p$, avec ζ , constante < 1 , représentant l'efficacité de l'action d'un site d'ancrage.

Cette théorie porte aussi le nom de l'ancrage collectif.

En 1985, Mullock et Evetts²³ prennent en compte des dislocations dans le réseau de vortex réduisant le volume de corrélation.

En 1981, Matsushita et Yamafuji²⁴ ont étudié le cas des centres d'épinglage de forte intensité. F_p est alors décrite par: $F_p \sim N_p^{1/2} f_p$ pour des densités importantes de centres d'épinglage ($N_p > a_f^{-3}$) ou par: $F_p \sim N_p f_p$ pour de plus faibles densités.

1.8.3 Effet de proximité :

La taille du centre d'ancrage (précipité de phase α dans le cas des alliages NbTi) joue un rôle prépondérant. Si celle-ci est inférieure à la longueur de cohérence 2ξ , l'état supraconducteur est partiellement induit dans le précipité à l'interface précipité (zone normale)/matrice supraconductrice²⁵, réduisant sa force d'ancrage f_p . La force d'ancrage élémentaire f_p exercée sur un vortex par une particule normale est exprimée par l'une ou l'autre des deux formules⁴ suivantes en fonction de la dimension des particules:

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

$$f_p = 1/2(\mu_0 H_c^2 \pi \xi)(1-h) \quad (\text{relation 8})$$

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

$$f_p = (\mu_0 H_c^2 d)(1-h) \quad (\text{relation 9})$$

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

Dans un champ magnétique appliqué, la force f_p est alors constante pour les particules

plus grandes que le diamètre du vortex (2ξ). Elle diminue par contre avec l'épaisseur des particules plus petites que 2ξ .

1.8.4 Lois d'échelle:

Des lois empiriques relient la force d'ancrage macroscopique F_P en fonction à la température T et à l'induction magnétique B .

Elles s'écrivent sous la forme : $F_P \sim H_{C2}^m(T) f(b)$, où H_{C2} est le champ critique supérieur du matériau, b le champ réduit défini par : $b = \frac{B}{B_{c2}}$ et f une fonction polynomiale du type :

$f(b) = b^p (1-b)^q$. Les exposants: p , q et m sont des constantes dont les valeurs qualifient la nature des centres d'ancrage. Le tableau I-5 reporte les valeurs de ces exposants en fonction de la nature des centres d'ancrage.

Matériau	m	p	q	Nature du piégeage
NbTi	-	1	1	Précipité normal de Ti (phase α)
Nb ₃ Sn	$[2, \frac{5}{2}]$	$\frac{1}{2}$	2	Joints de Grains
Pb-Bi	2	$\frac{1}{2}$	1	Précipité normal de Bi

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

Dans le cas du composé intermétallique Nb₃Sn, les centres d'ancrage sont les joints de grains de morphologie colonnaire. Lorsque ceux-ci sont orientés parallèlement à la force de Lorentz, (cf. figure I-14-b), la force d'ancrage exercé par ces joints de grains est peu efficace. La microstructure autorise un glissement du vortex le long du joint de grains. La force d'ancrage, résultante de la résistance au cisaillement du réseau de vortex, est alors proportionnelle à $H_{C2}^2(T) b^{1/2}(1-b)^2$.

Pour les supraconducteurs à base de Nb-Ti, l'ancrage est effectué par des précipités de phase α normale et de morphologie allongée dans la direction du brin. Ces précipités présentant des surfaces perpendiculaires à la force de Lorentz (cf. figure I-14-a), le glissement des vortex est alors difficile dans cette direction. La force d'ancrage est proportionnelle à $H_{c2}(T) b(1-b)$.

Comparé aux supraconducteurs à base de Nb-Ti, le déplacement des vortex est plus facile dans l'intermétallique Nb₃Sn. Cette constatation explique la décroissance de la force d'ancrage en fonction du champ magnétique est plus accentuée dans le cas du matériau Nb₃Sn que dans les alliages de Nb-Ti.

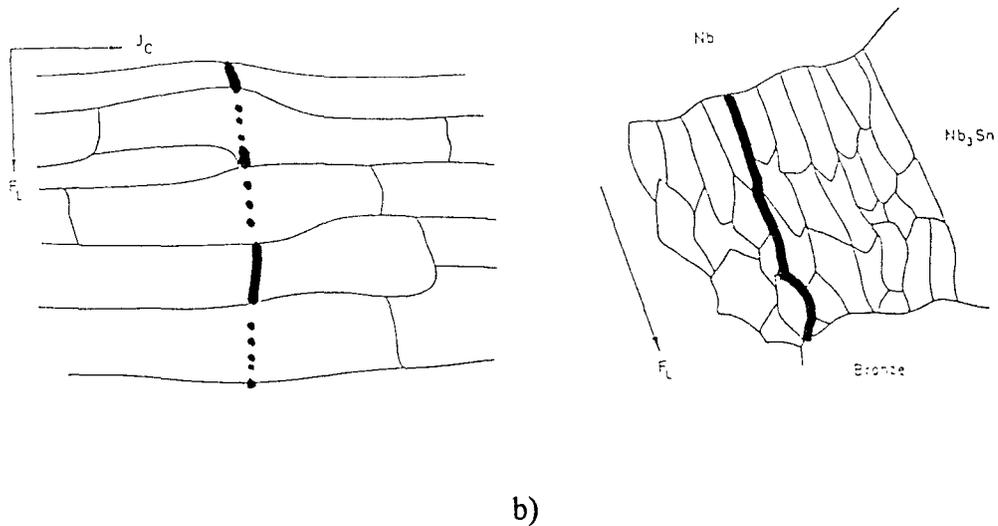


figure I-14 Mécanisme de dépiégeage des vortex en fonction de la morphologie des sites d'ancrage : a) Nb-Ti b) Nb_3Sn .²⁶

I.8.5 Mécanisme de saturation :

L'optimisation de l'état métallurgique des matériaux supraconducteurs a pour objectif d'augmenter F_p et donc la densité de courant critique J_c dans le domaine des forts champs magnétiques.

Il est nécessaire d'accroître la force d'ancrage élémentaire (f_p) et la densité des sites d'ancrage (N_p).

La variation de la force d'ancrage macroscopique F_p avec f_p ou N_p dans tout le domaine de champ magnétique réduit b est appelé: phénomène de non-saturation. L'invariance de F_p en fonction de f_p ou N_p sur un intervalle de champ magnétique correspond au contraire au phénomène de saturation.

Pour les alliages NbTi, la variation de la fraction volumique de phase α précipitée induit une variation de F_p dans tout le domaine de champ réduit b (cf. figure I-15-a) caractéristique du phénomène de non-saturation.

Dans le cas de l'intermétallique Nb_3Sn , la variation de la taille de grains (N_p) n'induit une variation de F_p qu'à bas champ ($b < 0,5$) et une saturation à haut champ ($b > 0,7$) (cf. figure I-15-b).

Kramer²⁷ en 1973, propose une théorie dynamique des mécanismes d'épingleage. Ce modèle présente le double intérêt d'expliquer la saturation et la non-saturation, et de rendre compte de la dépendance parabolique de la force d'épingleage macroscopique F_p en fonction du champ réduit b .

La théorie repose sur le fait que la mesure du courant critique, sous un champ appliqué, s'opère sous un voltage donné où la résistivité est non nulle (cf. figure I-13).

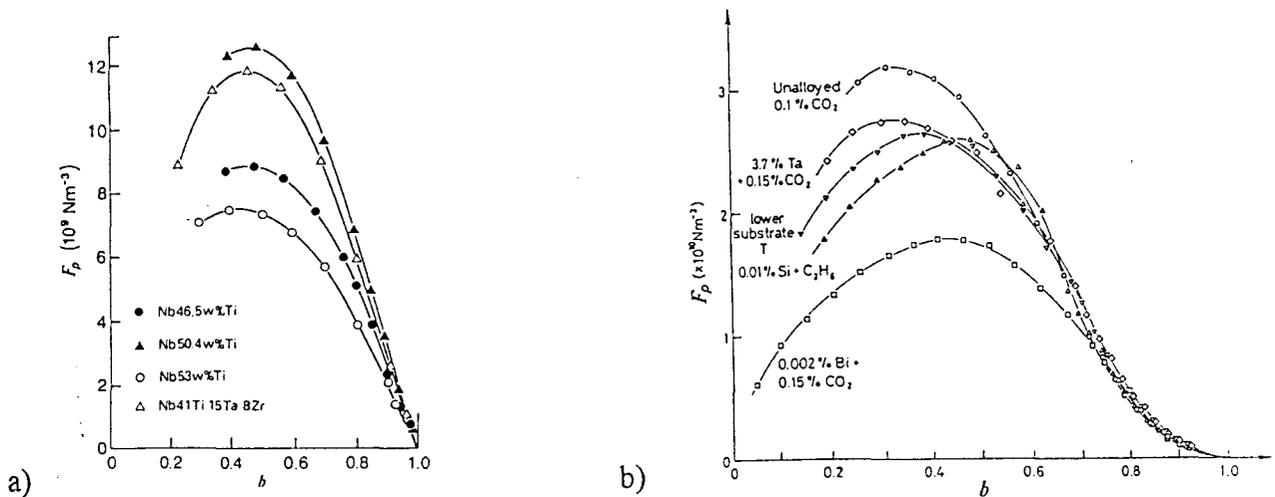


figure I-15 Variations⁴ de F_p dans: a) différents alliages de NbTi b) dans l'intermétallique Nb_3Sn .

Les vortex sont alors animés d'une vitesse, entraînant des contraintes élastiques dans le réseau de vortex dues aux interactions électromagnétiques entre vortex d'une part et entre vortex et centre d'épinglage d'autre part.

Dans son modèle, Kramer différencie deux mécanismes suivant l'intensité de la force élémentaire f_p des centres d'ancrage qui est soit "faible" soit "forte" par comparaison aux contraintes de cisaillement du réseau de vortex.

I.8.5.1 cas des sites d'ancrage faibles:

La force d'ancrage f_p est faible et est considérée comme constante pour des centres d'ancrage très espacés et donc en faible densité.

Lorsque la force de Lorentz F_L , excède la force f_p , le réseau se libère en bloc de ses pièges. La force macroscopique F_p est alors proportionnelle à $N_p f_p$ (cf figure I-16-a).

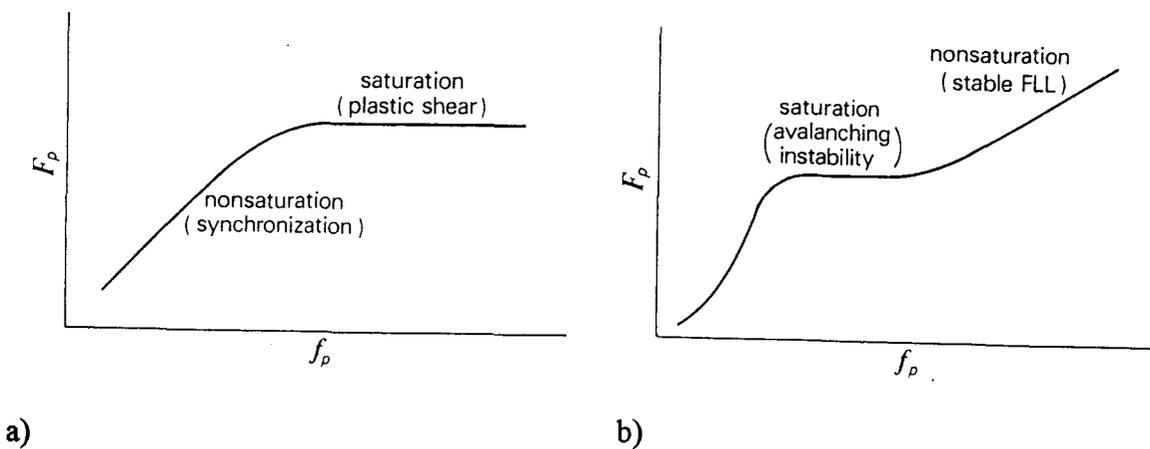


figure I-16 Variation de la force d'ancrage macroscopique F_p avec la force d'ancrage élémentaire: a) modèle de Kramer, b) modèle de Matsushita et Küpfer.

Cependant, lorsque le champ appliqué augmente, la constante de cisaillement du réseau de vortex²⁸ C_{66} (proportionnelle à $[1-b]^2$) chute fortement.

Il devient alors énergétiquement plus favorable au réseau de vortex de se déformer élastiquement afin que le plus grand nombre de vortex soit sur un piège.

Ce processus qui tend à identifier le réseau des vortex à celui des sites d'ancrage porte le nom imagé de synchronisation.

I.8.5.2 cas des sites d'ancrage forts:

Dans le cas d'une distribution de centres d'ancrage forts (qui stoppent le mouvement du réseau), séparée par des zones d'ancrage faible et donc inefficaces (autorisant le déplacement des vortex), le réseau de vortex se cisaille autour des centres d'ancrages puissants où le dépiégeage n'a pas lieu. Les vortex non piégés se déplacent alors vers les zones d'ancrage élevé afin d'y être ancrés. La synchronisation totale a alors lieu après le cisaillement du réseau.

Ainsi, les centres d'ancrage forts, attirent individuellement vers eux les lignes de flux. Le réseau relaxe les contraintes par déformation plastique. L'ancrage est essentiellement individuel et la force de dépiégeage est beaucoup plus élevée que dans le cas de l'ancrage faible.

Le modèle prévoit une variation importante de la courbe $F_p(b)$ avec la microstructure du matériau qui se résume à la puissance des centres d'épinglage. Ainsi, des traitements thermomécaniques produisant soit:

- des centres de piégeage faibles à la fois en intensité et en densité, induiront un maximum de $F_p(b)$ faible en intensité. Cet extremum est observé vers les hautes valeurs de champ réduit b (au voisinage de B_{c2}),

- des centres de piégeage efficace et dense, induiront un pic de $F_p(b)$ élevé. Cet extremum est observé vers les basses valeurs de champ réduit b (aux faibles champs).

Le phénomène de non-saturation (cf. figure I-16-a), proportionnalité de F_p avec N_p et f_p , est associé au cas de l'ancrage faible.

Aux centres d'ancrages puissants (cisaillement du réseau) est associé le phénomène de saturation. La saturation s'explique du fait que la déformation plastique du réseau ne dépend que des propriétés supraconductrices et non de la microstructure du matériau. Elle constitue une limite supérieure (cf. figure I-16-a) de la force d'ancrage F_p , rendant toute optimisation microstructurale vaine.

Le modèle de Kramer est basé sur l'ancrage des vortex par des sites d'ancrage linéaires et parallèles aux vortex. Cette situation ne correspond pas à la réalité si l'on considère des joints de grains équiaxes comme centres de piégeage.

Le modèle est effectivement en désaccord avec certains résultats expérimentaux²⁹⁻³⁰⁻³¹.

En effet, Matsushita et Küpfer³²⁻³³ constatent que l'écroutissage à température ambiante d'un alliage Nb-49%Ti fait transiter le mécanisme de piégeage des vortex de l'état de saturation à l'état de non-saturation.

Les auteurs proposent un modèle de variation de la force d'ancrage macroscopique basé sur un mécanisme d'avalanches de flux³² (cf. figure I-16-b).

Pour des centres d'ancrage faibles, le dépiégeage des vortex sous l'action de la force de Lorentz se produit par "paquets" en cascade sous la forme d'une avalanche de flux. La distance d'interaction²⁷ entre vortex est très faible (entre 2 et 10 nm)³² et confère une rigidité et donc une fragilité au réseau de vortex. Les défauts engendrés au sein du réseau ("dislocations coin") favorisent un dépiégeage par déformation plastique autour des centres d'ancrage puissant. Cette déformation se propage de proche en proche (cf. figure I-17).

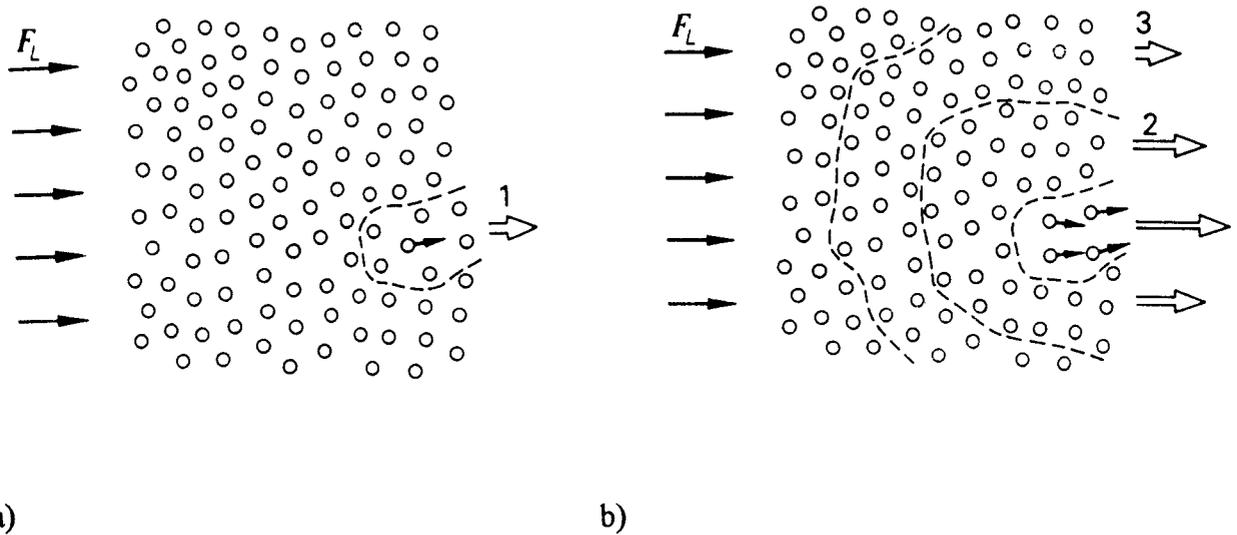


figure I-17: a) Déformation plastique locale du réseau de vortex, b) développement de l'avalanche de flux.

La répétition du phénomène conduit à la saturation. Le mouvement des vortex issu d'une avalanche de flux est stoppé lorsque ces derniers rencontrent des centres d'ancrage puissants. L'amplification de la force d'ancrage f_p a pour conséquence d'augmenter la distance d'interaction entre vortex qui réduit alors le caractère fragile du réseau. Celui-ci redevient stable et non saturé. Le réseau retrouve une géométrie d'équilibre et la non-saturation réapparaît (cf. figure I-16-b).

Dans le cas de l'alliage Nb-49%Ti écroui, la transition de l'état saturé à l'état non saturé est due à l'accroissement de la force d'ancrage f_p et donc à la distance d'interaction entre vortex consécutif au changement de morphologie des précipités suite à l'écrouissage du matériau.

Ainsi, les variations de la distance d'interaction avec f_p , ne permettent pas d'établir des lois de sommation linéaire des forces élémentaire afin de rendre compte de la force macroscopique F_p .

I.9 Synthèse :

En conclusion, l'étude de la force d'ancrage macroscopique F_p , issue des mesures de J_c dans un large domaine de champ magnétique ($h = \frac{H}{H_{c2}}$ ou $b = \frac{B}{B_{c2}}$), permet de caractériser le mécanisme d'épinglage.

La corrélation entre la microstructure (taille, morphologie, composition chimique, densité et distribution) des centres d'épinglage et la force d'ancrage macroscopique F_p , (b) permet d'aboutir à une compréhension des mécanismes d'épinglage afin d'optimiser la microstructure du matériau supraconducteur.

Références bibliographiques du chapitre I:

- ¹ H.K. Onnes, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam), 14, p. 113, (1911).
- ² A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, Introduction to superconductivity, Pergamon Press (1978).
- ³ C.P. Poole, Jr., H.A. Farach, R.J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, p. 22, (1995).
- ⁴ K. Osamura, Composite Superconductors, Marcel Dekker, Inc., New York (1994).
- ⁵ E.W. Collings, Applied Superconductivity, vol 1, Fundamentals, Plenum Press New York, (1986).
- ⁶ F. London and H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A 141, p. 71, (1935).
- ⁷ U. Essmann. and H. Träuble, Phys. Lett. A, 24, p. 526, (1967).
- ⁸ U. Essmann. and H. Träuble., Phys. Stat. Sol. 32, p. 337, (1969).
- ⁹ T. Van Duzer and C.W. Turner, "Principles of Superconductives Devices and Circuits", Elsevier, New York, (1981).
- ¹⁰ W. Buckel, "Superconductivity, Fundamentals and Applications", VCH, Weinheim, Germany, (1991).
- ¹¹ T. Van Duzer and C.W. Turner, "Principles of Superconductives Devices and Circuits", Elsevier, New York, (1981).
- ¹² Orlandon and K.A. Delin, "Fundation of Applied Superconductivity", Addison-Wesley, Reading, MA, (1911).
- ¹⁴ P. Jr. Poole, and H.A. Farach, "Copper Oxyde Superconductors", Wiley, New York, (1988).
- ¹⁵ de Gennes P.G., "Superconductivity of Metals and Alloys", W.A. Benjamin Ed., (1966).
- ¹⁶ J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Scribeffer, Phys. Rev., 106, p. 162 (1957).
- ¹⁷ L.N. Cooper, Phys. Rev., 104, p. 1189 (1956).
- ¹⁸ K. Maki, Phys. Rev., 148, p. 362, (1966).
- ¹⁹ I. Hlasnik, Séminaire sur la supraconductivité, Belfort, (1995).
- ²⁰ Bruzek C.E., Thèse U.S.T.L. Lille, décembre (1993).
- ²¹ R. Labusch, Cryst. Lattice Defects, 1, p. 1, (1969).
- ²² A.I. Larkin and Yu.N. Ovchimikov, J. Low Temp. Phys., 34, p. 409, (1979).
- ²³ S.J. Mullock, and J.E. Evetts, J. Appl. Phys., 57, p. 2588, (1985).
- ²⁴ Matsushita T. and Yamafuji K., J Phys. Soc. Jpn., 46, p. 1101, (1981).
- ²⁵ Kramer E.J. and Freyhardt H.C., J. Appl. Phys., 51, p. 4930, (1980).
- ²⁶ Dew-Hughes D. I.E.E.E. Trans. Magn., 23, p1172, (1987).
- ²⁷ E. J. Kramer, J. Appl. Phys., vol 44, n°3, p. 1360, March (1973).
- ²⁸ R. Labusch, Phys. Status Solidi 32, p. 439, (1969).
- ²⁹ R. Meier-Hirmer, H. Küpfer, and H. Scheurer, Phys. Rev. B, 31, p. 183 (1985).
- ³⁰ M. Panek, D. Pattanayak, R. Meier-Hirmer, and Küpfer, J. Appl. Phys., 54, p. 7083 (1983).
- ³¹ G. Antesberger and H. Ullmaier, Phil. Mag., 29, p. 1101 (1974).
- ³² T. Matsushita and K. Küpfer, J. Appl. Phys., 63, (10), p. 5048, (1988).
- ³³ T. Matsushita and K. Küpfer, J. Appl. Phys., 63, (10), p. 5060, (1988).

CHAPITRE II :
CONCEPTION D'UN BRIN SUPRACONDUCTEUR

Chapitre II Conception d'un brin supraconducteur

II.1 Introduction:

La conception d'un brin supraconducteur nécessite le développement d'une microstructure contenant des sites d'ancrage des vortex. Ce chapitre se focalise essentiellement sur le cas des alliages Nb-Ti(β) fabriqués par la méthode conventionnelle où les précipités de phase α du diagramme Nb-Ti jouent le rôle de centres d'ancrages des vortex (les brins à sites artificiels d'ancrages seront discutés ultérieurement au chapitre V). Ce chapitre présente successivement les différentes phases du diagramme Nb-Ti, puis les critères de stabilité électromagnétique d'un brin et du choix de la composition chimique des alliages Nb-Ti(β) développés commercialement. La philosophie d'optimisation des traitements thermomécaniques de fabrication de ce type de brins est finalement présentées.

II.2 les alliages Nb-Ti :

II.2.1 Le diagramme d'équilibre Nb-Ti:

Le niobium est de structure cubique centrée β . Le titane présente une transformation allotropique de structure hexagonale compacte ($c/a = 1,587$) en structure cubique centrée au dessus de 882°C.

Aux températures intermédiaires, le niobium et le titane forment une solution solide continue β (cf. figure II-1).

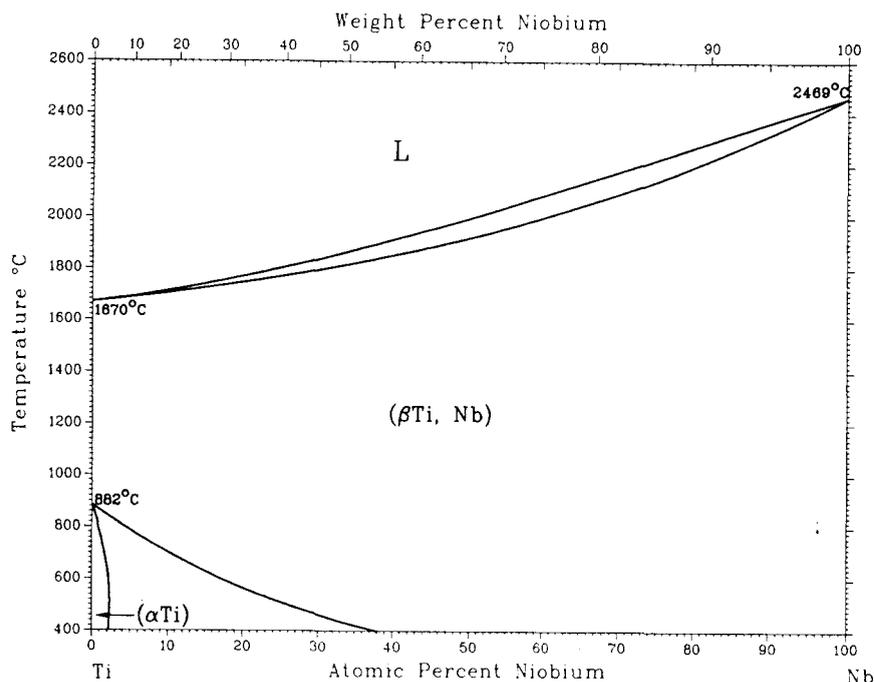


figure II-1: Diagramme de phases Nb-Ti ¹

En dessous de 882 °C , la solubilité maximale du niobium dans la phase α est de l'ordre de 4,5 at% entre 450 et 550°C. La détermination du transus $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ est très mal connue en dessous de 600°C (cf.figure II-2). Cette transformation de phase intervient en effet à des températures homologues très basses ($T_h^\dagger \leq 0,6$).

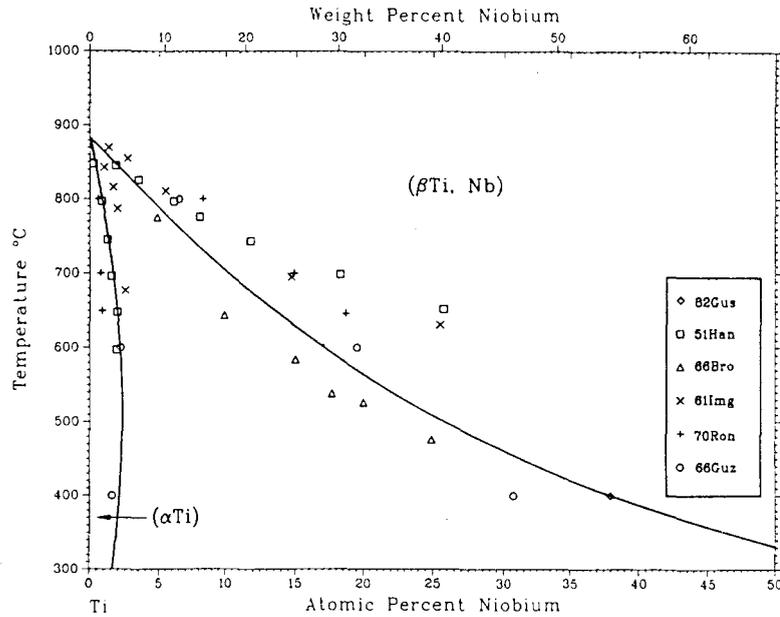


figure II-2: Détermination expérimentale du transus $\beta/\alpha + \beta^\dagger$.

Dans ces conditions, la diffusion très lente², rend difficile les équilibres entre les phases β et α ainsi que la détermination précise du transus $\beta/\beta + \alpha$.

II.2.2 Les phases métastables:

Les alliages NbTi- β trempés présentent des phases métastables: la phase ω et les phases

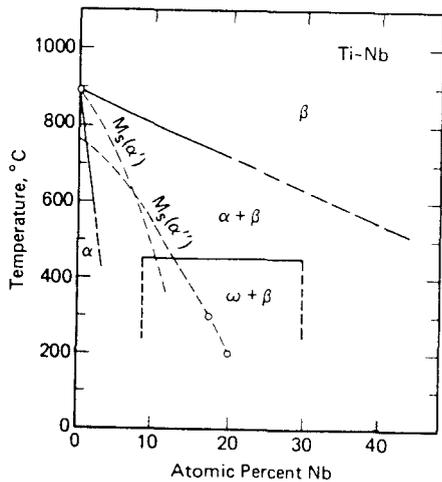


figure II-3: Variation de M_s avec la concentration en Nb des alliages Nb-Ti³.

martensitiques α' et α'' . La nature des phases formées au cours du refroidissement dépend³de la composition chimique de l'alliage β . Le tableau II-1 et la figure II-3 reportent le domaine d'existence des phases métastables du système Nb-Ti.

La phase martensitique α' de structure hexagonale compacte se forme par déplacement simultané des atomes dans les plans $(110)_\beta$. Ce déplacement "militaire" engendre une modification des angles entre les directions⁴ $[111]_\beta$ comme le montre la figure II-4.

[†] $T_h = T(K)/T_f(K)$ avec T_f température absolue de fusion de l'alliage.

Phase	domaine d'existence (%at. Nb)	structure
α -Ti	0 à 3	hexagonale compacte ¹
α'	0 à ~5	hexagonale compacte ¹
α''	~8 à 28	Orthorhombique ¹
β	0 à 100	cubique centrée ¹
ω	9 à 30	hexagonale compacte ¹

tableau II-1 : Domaine d'existence à température ambiante des phases stables et métastables du diagramme Nb-Ti.

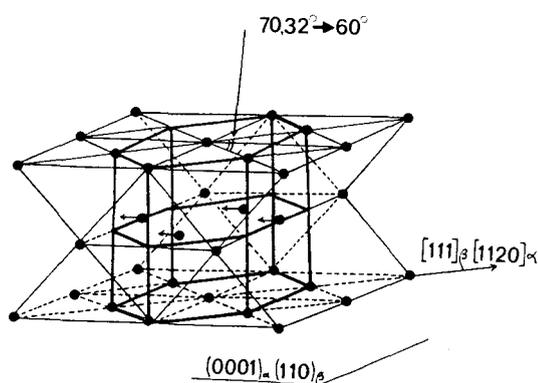
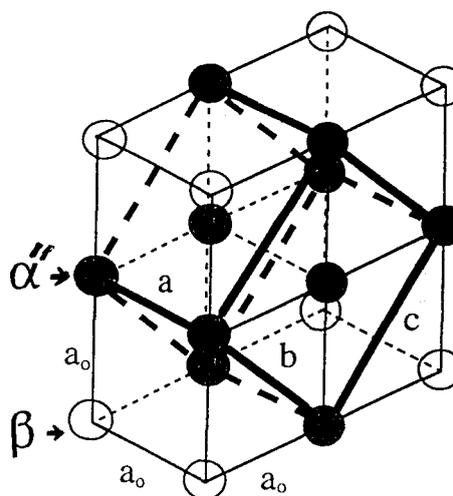


figure II-4 Transformation martensitique du réseau cubique centré $\beta \rightarrow$ réseau hexagonal compact α ⁽⁴⁾.



(body-centering atoms not shown for clarity)

figure II-5 Relations d'orientations entre la phase β et la phase orthorhombique α'' ⁽⁵⁾.

La figure II-5 montre les relations d'orientations entre la phase mère β et la martensite α'' ⁵.

La phase ω se forme soit de manière athermique⁶ suite à la trempe rapide d'alliages β ou soit par vieillissement de plusieurs jours à des températures inférieures à 450°C⁷. Dans ce dernier cas, elle porte le nom de phase ω de revenu. Elle se présente souvent sous forme de particules de morphologie ellipsoïdale et de taille de l'ordre de 10 à 15 Å. Elle contient 6 à 11 at.% en Nb. Au cours de maintien isotherme, sa formation entre en compétition avec la précipitation de la phase α ⁸.

Cependant, l'écroutissage favorise la précipitation de la phase α au lieu de la phase ω ⁹. Selon le modèle de Bagariatskii¹⁰, représenté en figure II-6, la phase ω athermique se forme par cisaillement de la phase β avec laquelle elle se trouve en cohérence.

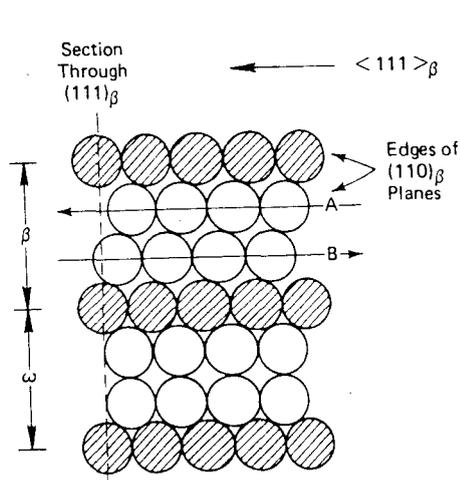


figure II-6: Cisaillement des plans $(110)_\beta$ dans la direction $\langle 111 \rangle_\beta$ induisant la formation de la phase $\omega^{(3)}$.

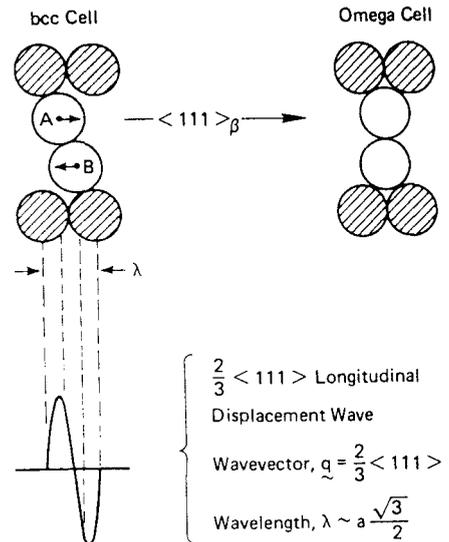


figure II-7: Instabilité dynamique de la structure β expliquant la formation de la phase ω diffuse $^{(1)}$.

La phase ω dite phase ω "diffuse" se forme dans les alliages β de composition comprise entre 18 et 57, voire même 100 % at. en niobium. Cette phase tire son nom des lignes de diffraction diffuses auxquelles elle donne naissance en diffraction électronique. Selon le modèle de Sass¹¹, elle est issue de l'instabilité de la structure β . Les atomes (A et B représentés en figure II-7) vibrent autour de leurs positions d'équilibre avec un vecteur d'onde $2/3 \langle 111 \rangle_\beta$ développant alors une structure hexagonale ω .

La formation de la phase ω dans les alliages β trempés est devancée¹² par les phases martensitiques α' et α'' . La formation de ces structures dépend à la fois de la vitesse de refroidissement et de la température à laquelle la phase β a été traitée. Des trempes sévères (à l'eau ou à l'hélium) favorisent l'existence des phases martensitiques alors que des refroidissements lents (des trempes au four) développent des structures $\omega + \beta$.

Balcerzak et Sass⁶ ont montré que l'alliage Nb-77,4at.%Ti trempé depuis le domaine β à 800 °C, produit une structure $\alpha'' + \beta$ contre une structure $\omega + \beta$ dans le cas d'une trempé depuis le domaine β à 900 ou 1000 °C.

Les phases métastables traitées thermiquement (entre 450 et 500°C) se transforment en phases α ou β selon la température et la durée du recuit.

Les alliages β présentent des propriétés identiques aux alliages à mémoire de forme¹³. Déformés en dessous de M_s , ils retrouvent leurs caractéristiques structurales et géométriques lorsqu'ils subissent un revenu au delà de A_s^* .

La phase ω durcit considérablement³ les alliages β et réduit leur aptitude à la mise en forme par tréfilage (leur tréfilabilité). Les phases martensitiques α' et α'' durcissent également

* A_s Température de début de transformation inverse des phases martensitiques.

les alliages β . Cependant, leurs rôles néfastes sur la tréfilabilité des brins est encore aujourd'hui controversés^{14,15&16}.

Dans les supraconducteurs à base de Nb-Ti, développés depuis plus d'une vingtaine d'années, les centres d'ancrage des vortex sont des précipités non-supraconducteurs de phase α . Aussi, la connaissance de la position précise du transus $\beta/\alpha+\beta$ est-elle nécessaire afin de bien connaître la fraction volumique de phase α maximale.

II.3 Conception d'un composite supraconducteur :

L'utilisation des brins supraconducteurs pour la réalisation de bobines électromagnétiques impose aux brins :

- 1) une très bonne cryostabilité (à la température de l'hélium liquide: 4,2 K),
- 2) une stabilité de nature électromagnétique dans les conditions de service du brin (sous un champ ou un courant pulsé ou alternatif),
- 3) une microstructure capable d'ancrer les vortex (avoir de nombreux précipités de phase α).

II.3.1. Stabilité thermique:

Les filaments sont contenus dans une matrice de cuivre utilisée à la fois pour ses bonnes propriétés de conductivité thermique (nécessaire à la stabilité du brin) et de compatibilité de déformation en cotréfilage avec les alliages de Nb-Ti.

L'emploi de brins multifilamentaires permet d'accroître les surfaces d'échanges thermiques entre la matrice et les filaments et prévient par la même occasion du risque du saut de flux. Ce risque peut être défini comme suit. Considérons une augmentation locale de la température δT_1 du filament supraconducteur (hausse issue d'une perturbation extérieure, frottement du matériau supraconducteur sur une pièce quelconque de l'aimant dans les conditions de service du brin). L'élévation locale de la température provoque une augmentation de la pénétration du champ magnétique (due à l'accroissement avec la température de la longueur de pénétration λ , voir la relation 6 du chapitre I) et donc une perte d'énergie d'origine électromagnétique du système. Cette perte se traduit par une seconde augmentation de température δT_2 et par une pénétration encore plus importante du champ magnétique. Dans des conditions adiabatiques, ce processus se développerait en cascade et conduirait à la restauration de l'état normal (perte de l'état supraconducteur) au sein du filament. Afin d'éviter cette instabilité, il faut que la seconde augmentation en température δT_2 soit dissipée dans la matrice par conduction thermique. Cette condition est réalisée pour des

filaments de diamètre inférieur à une valeur seuil définie par $d_{\text{seuil}} = 2 \sqrt{\frac{3C}{\mu_0 J_c \left| \frac{\partial J_c}{\partial T} \right|}}$ où C est la

capacité calorifique de la phase supraconductrice. Pour les alliages de Nb-Ti, d_{seuil} varie entre 60 et 70 μm , alors qu'il est égal à 100 μm pour le composé Nb₃Sn. Cette exigence géométrique explique le développement de brins multifilamentaires noyés dans une matrice de cuivre appelées "stabilizer".

II.3.2. Pertes électromagnétiques:

En courant alternatif, le brin supraconducteur doit générer des pertes électromagnétiques faibles. Ces pertes ont deux origines: les pertes par hystérésis de magnétisation P_H et les pertes par courant de couplage P_C .

Les pertes par hystérésis de magnétisation sont issues de la variation de la force de Lorentz au cours du temps. Les vortex non-ancrés se déplacent et génèrent un champ électrique \vec{E} et des pertes par unité de volume de composite définies par:

$$P_H = \frac{2}{3} J_C d \left[1 + \left(\frac{J}{J_C} \right)^2 \right] \left(\frac{dB}{dt} \right)$$

où d est le diamètre du filament, J_C la densité de courant critique et $\frac{dB}{dt}$ la variation de l'induction magnétique transverse au brin. Ces pertes sont diminuées en utilisant des filaments de faibles diamètres (100 nm pour des applications à 50 Hz).

Par ailleurs, la variation du champ magnétique génère des courants de Foucault. Ces courants traversent la matrice et couplent les filaments en leurs extrémités. Ils induisent des pertes par couplage, proportionnelles à la valeur maximale du champ appliqué H_m , selon la

$$\text{relation}^3: P_C = \frac{P_t}{2\rho_m} H_m^2 f^2 \text{ où } P_t \text{ est le pas de torsadage du filament, } \rho_m \text{ la résistivité électrique}$$

de la matrice et f la fréquence de variation du champ magnétique appliqué. Ces pertes sont diminuées en utilisant un pas de torsadage faible et une matrice plus résistive. Des alliages Cu-Ni ($\rho_{\text{Cu30-Ni}} = 3,3 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$) sont alors préférés au cuivre pur ($\rho_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$).

III.3.3. Design de composite:

De manière générale, la composition chimique des alliages Nb-Ti et la technologie qui définit la conception (le design) des brins composites constitués de plusieurs filaments de Nb-Ti (entre la dizaine et le million) permettent de limiter les pertes et d'assurer la bonne stabilité du comportement supraconducteur du brin pour une application donnée.

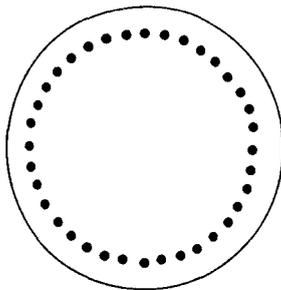


figure II-8: Disposition des filaments dans un brin pour l'I.R.M.

Les aimants pour la résonance magnétique nucléaire, en particulier l'Imagerie par Résonance Magnétique (I.R.M.), doivent générer un champ magnétique homogène dans l'espace et stable dans le temps. Ceci est réalisé grâce au design de brin schématisé en figure II-8. Les filaments sont disposés en couronne, à une distance fixe du bord du brin afin d'éviter des différences de comportements magnétiques

entre les filaments (en régimes variables).

Le diamètre des filaments doit être constant sur toute la longueur du brin afin d'obtenir une densité de courant critique homogène. Les hétérogénéités de section des filaments ("saucissonnage") sont évitées en choisissant un espacement adéquat entre filaments. Cet

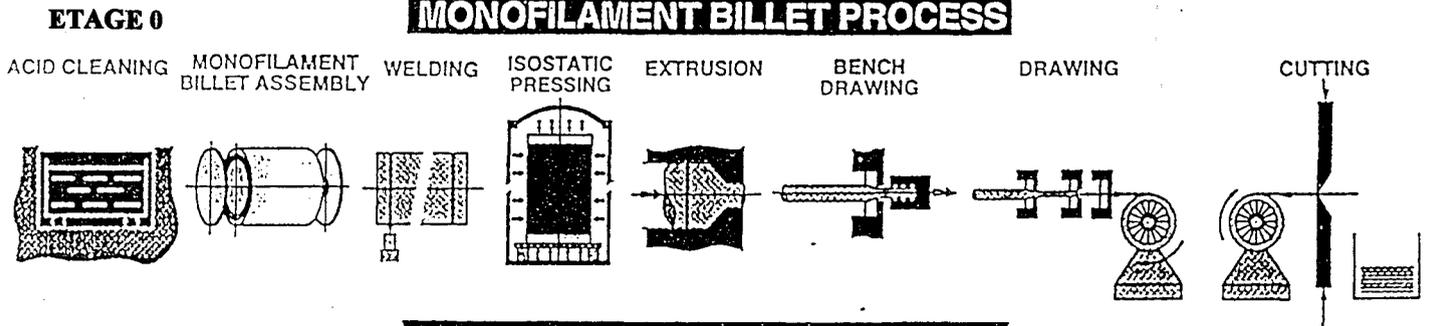
espacement permet par ailleurs de réduire les phénomènes de magnétisation et les pertes par couplage à travers la matrice³. Le rapport des aires matrice/ filaments en section transverse varie selon l'affectation du brin. Les filaments de Nb-Ti sont entourés d'une feuille de niobium afin de prévenir la formation de composés intermétalliques Cu_x-Ti_y aux interfaces filaments/matrice. Ces intermétalliques, non ductiles, provoquent par effet d'entaille le "saucissonnage", et voire la rupture des filaments, lors des étapes de fabrication par tréfilage des brins¹⁷. La feuille de niobium doit être suffisamment épaisse pour ne pas pouvoir être traversée par diffusion mécanique et thermique du cuivre au travers¹⁷. Elle est appelée barrière de diffusion. Enfin, le choix des compositions chimiques de la matrice (cuivre pur ou allié au nickel) et des filaments de Nb-Ti (ajout d'éléments d'addition pour reculer la limitation paramagnétique) sont spécifiques aux valeurs de température et de champ magnétique de service du brin.

II.3.4. Procédé de fabrication des supraconducteurs Nb-Ti "classiques":

Les alliages de Nb-Ti, dans lesquels l'ancrage est réalisé par la phase α , présentent une grande ductilité et sont aisément mis en forme par cofilage (~650°C), coétrage et cotréfilage à température ambiante. Durant ces opérations le diamètre des billettes passe de quelques dizaines de centimètres à quelques millimètres. La figure II-9 représente le schéma de fabrication d'un brin multifilamentaire. La fabrication procède par plusieurs étapes de mise en forme.

SINGLE STACKING
SUPERCONDUCTING WIRE PROCESS MANUFACTURING

MONOFILAMENT BILLET PROCESS



MULTIFILAMENT BILLET PROCESS

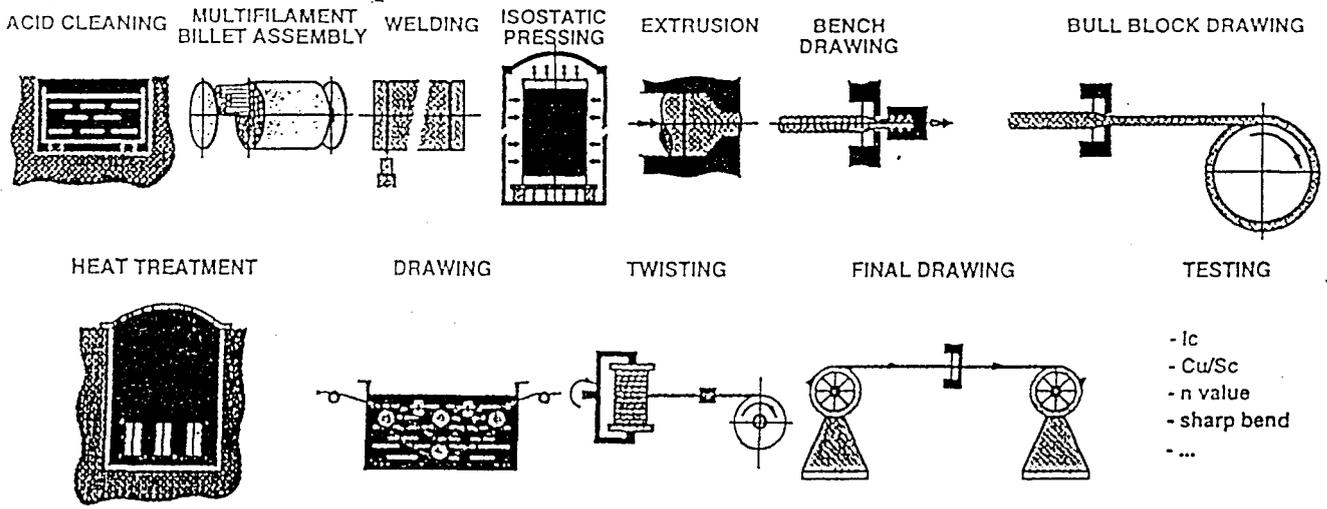
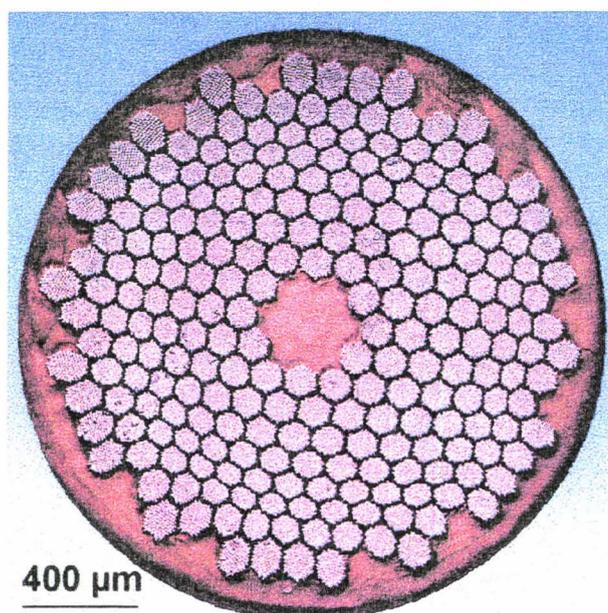


figure II-9: Etapes de fabrication d'un brin multifilamentaire de Nb-Ti par la méthode classique.

La billette d'étage zéro est constituée d'un lopin de Nb-Ti de 8 à 25 cm de diamètre. Ce lopin préalablement décapé (par attaque chimique afin d'éliminer toute trace d'impuretés ou d'oxydes) est inséré dans un tube de cuivre constituant le "stabilizer". Ce tube est fermé par un fond et une tête qui lui sont soudés. L'adhésion entre les éléments constituant la billette est assurée par un compactage sous contraintes hydrostatiques à chaud.

La billette est ensuite filée à une température voisine de 600°C, puis étirée de manière à réduire le diamètre à quelques centimètres. A la fin de cette étape, le produit est sous forme de tiges monofilamentaires hexagonales.

Ces tiges sont à nouveau rempilées dans un autre tube de matrice pour constituer la billette d'étage 1. Un chemin de mise en forme identique à l'étage 0 est alors suivi. Le nombre d'étages est adapté au nombre de filaments voulus dans le composite.



Brin à 28314 filaments de 5µm de diamètre fabriqué par la société Alstom.

(vue partielle)

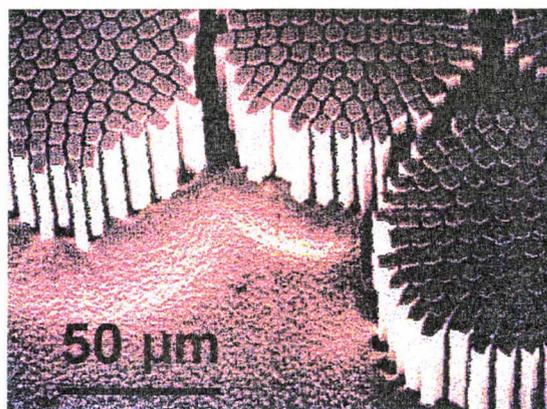


figure II-10: Coupes en sens travers d'un brin de Nb-Ti.

Les brins multifilamentaires subissent des étapes de tréfilage séparées par des traitements thermiques de précipitation de la phase α . Les brins sont ensuite tréfilés jusqu'à leurs dimensions finales de l'ordre de 2 à 0,7 mm de diamètre. Leurs longueurs atteignent plusieurs kilomètres. Ces traitements thermomécaniques doivent être adaptés à la composition chimique du lopin de Nb-Ti.

II.4. Choix de la composition chimique:

La composition chimique des alliages de Nb-Ti utilisés pour la conception de brin supraconducteurs est un compromis entre plusieurs critères.

Le champ critique des alliages doit être le meilleur possible. Par ailleurs, la teneur en titane doit être suffisamment élevée pour donner lieu à des fractions volumiques de phase α conséquente nécessaire à l'obtention d'une densité de courant importante à l'issue des traitements thermomécaniques de fabrication. La figure II-11 montre les variations du champ critique H_{C2} (à 4,2 K) et de la température critique T_c en fonction de la teneur en titane des alliages Nb-Ti. H_{C2} atteint un maximum entre 40 et at. 50 % en titane alors que T_c présente un optimum peu prononcé à 25 % at.

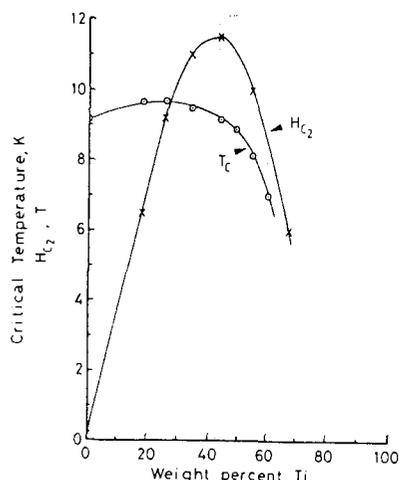


figure II-11: Influence de la composition chimique des alliages Nb-Ti sur H_{C2} et T_c .¹⁸

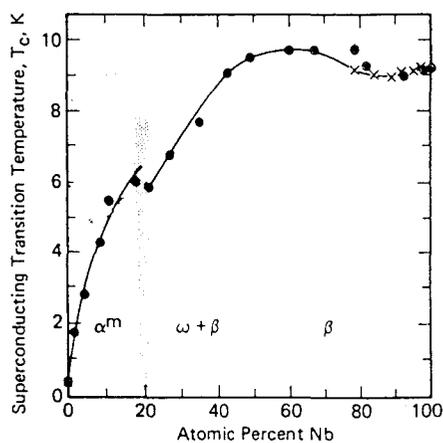


figure II-12 Relation entre T_c , la composition chimique, et les différentes phases des alliages Nb-Ti.³

Hulm et al.¹⁹, ont étudié l'influence des phases métastables sur la température critique d'alliages Nb-Ti homogénéisés puis trempés à l'eau (cf. figure II-12). La température critique présente une discontinuité peu prononcée à la frontière séparant les domaines des phases martensitiques $\alpha' + \alpha''$ (noté α^m) de celui des phases $\beta + \omega$. La température critique du niobium par champ nul, est l'ordre de 9,2 K alors que celle du titane vaut 0,36 K. A la température de l'hélium liquide (4,2 K) la phase α est donc non-supraconductrice.

Aujourd'hui¹⁸, les alliages commerciaux les plus utilisés ont pour composition chimique Nb-46,5Ti ($H_{C2} \sim 10,7$ T à 4,2 K) ou Nb-50Ti ($H_{C2} \sim 9,7$ T à 4,2 K). Ces compositions se trouvent à droite de la zone "optimale" hachurée représentée sur la figure II-11. La précipitation de la phase α , nécessaire à l'ancrage des vortex, enrichit la matrice β en niobium ce qui diminue la valeur de H_{C2} (déplacement du côté gauche²⁰ du domaine hachuré).

A ce jour, aucune étude n'a quantifié ce décalage du champ critique. Ceci s'explique par la difficulté à réaliser des analyses chimiques de la phase β seule dans filaments dont la dimension en fin de fabrication atteint une dizaine de micromètres et surtout dont la microstructure biphasé ($\beta + \alpha$) se présente à une échelle de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

L'augmentation de la teneur en titane des alliages β entraîne un accroissement du coefficient de diffusion du titane et de la force motrice de précipitation de la phase α ²¹.

Cependant, ces alliages ont l'inconvénient de développer²² des structures comportant des phases ω et de la phase α intragranulaire du type Widmånstatten. Ces phases durcissent les filaments et réduisent leurs tréfilabilité.

Des fluctuations de 4 % en poids de la composition chimique de l'alliage de départ, conduisent à une précipitation hétérogène et à une chute du courant critique. Des impuretés (- (Fe, C, N, O)³ en faibles teneurs (de l'ordre du ppm) influent fortement sur la cinétique de précipitation de la phase α . Ainsi, le fer²³ à un rôle β -gène alors que le carbone, l'oxygène et l'azote sont des éléments α -gènes.

Des éléments à numéros atomiques élevés (Hf, Ta, V ou Zr) peuvent être additionnés aux alliages afin de reculer la limitation paramagnétique (cf. chapitre I, I.6) et d'accroître la valeur du champ critique H_{C2} .

II.5. Développement des centres d'ancrage au sein des filaments:

Le schéma de fabrication des brins à base de Nb-Ti (cf. figure II-9) passe par des étapes de précipitation de la phase α . Comme nous l'avons souligné au chapitre I, la correspondance entre la distribution spatiale et la taille des sites d'ancrage et des vortex est primordiale afin d'optimiser les mécanismes d'ancrages et donc la densité de courant critique J_c .

La répartition spatiale de la phase α est déterminée par la taille des grains de β . Il est donc important de contrôler cette microstructure au cours du procédé de fabrication.

II.5.1. Contrôle de la microstructure de la phase β :

Les alliages Nb-Ti(β), au cours des étapes de filage et de tréfilage, développent suivant l'axe du brin une microstructure fibreuse avec des grains allongés de plusieurs micromètres. Les grains, perpendiculairement à la direction de tréfilage, sont au contraire équiaxes ou de morphologie lenticulaire aux fortes déformations.

Le taux d'érouissage est défini par la déformation vraie ε : $\varepsilon = 2 \ln \left(\frac{d_i}{d_f} \right)$ (relation 1) où d_i et d_f

représente le diamètre initial et final des brins respectivement. L'étape de filage²⁴ conduit à une diminution du niveau d'érouissage en raison du préchauffage de la billette. Les déformations calculées par la relation 1, à partir des diamètres initiaux, sont alors surestimées²⁴. L'écart peut atteindre 1,4 à 5 en déformation vraie selon le niveau d'érouissage qui a été appliqué à la billette avant l'étape de filage. Dans la suite du manuscrit le niveau de déformation en sortie de filage est considéré comme nul.

Les alliages Nb-Ti(β), comme tous matériaux de structure cubique centrée, développent une texture de tréfilage selon la direction $\langle 110 \rangle$. Les dislocations se réorganisent en sous joints qui délimitent des grains appelés cellules.

Au cours des traitements thermiques de précipitation de la phase α , il est nécessaire d'éviter la recristallisation et le grossissement exagéré des cellules de β afin que la germination intercellulaire de la phase α soit la plus fréquente et donc la mieux répartie que possible.

La figure II-13 montre l'évolution du diamètre des cellules d'un alliage Nb-Ti ayant subi un érouissage de $\varepsilon = 10,8$ en fonction de la durée et de la température de maintien. Des températures de maintien supérieures ou égales à 500°C conduisent à la restauration et voire à la recristallisation avec un grossissement important des cellules. Aux températures inférieures à 400 °C, les cellules croissent de manière peu sensible et atteignent rapidement une taille stable.

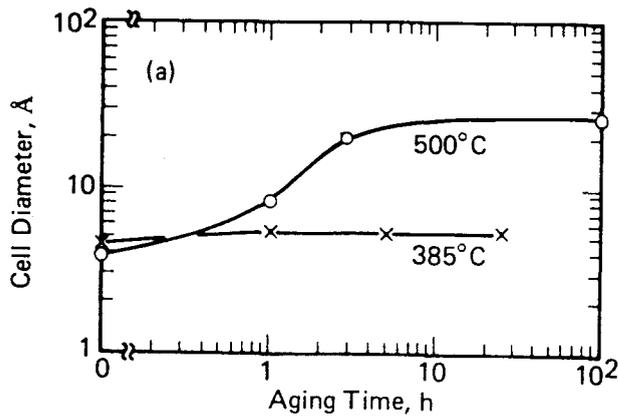


figure II-13: Evolution du diamètre des cellules en fonction de la durée et de la température de maintien isotherme³.

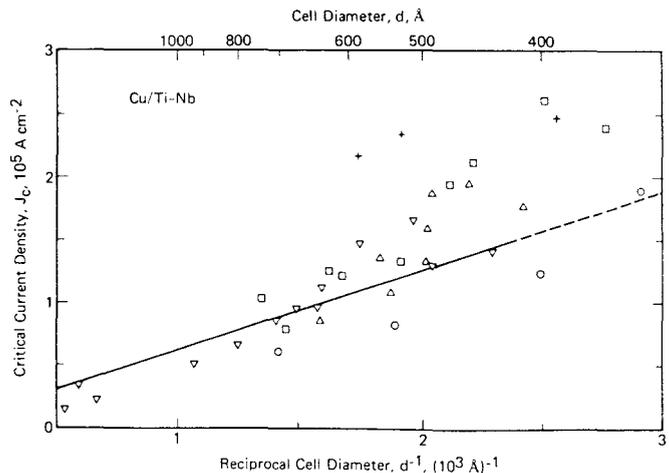


figure II-14: Corrélation entre la taille des cellules d'alliages Nb-Ti(β) et leurs densités de courant critiques ($T=4,2K$ et $B=5 T$)³.

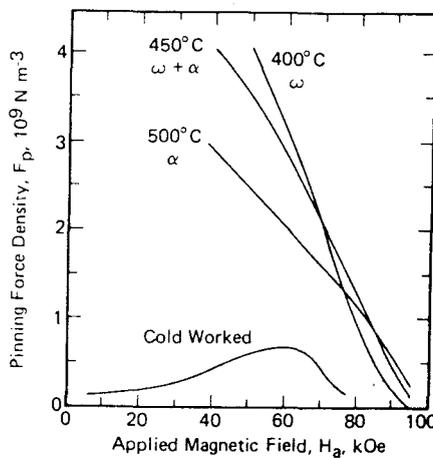


figure II-15: Influence de la nature des centres de piégeage sur l'intensité de la force d'ancrage macroscopique³.

Comme tout défaut cristallin, les cellules constituent des centres d'ancrage³. La figure II-14 montre que la densité de courant critique augmente avec la réduction de la taille des cellules. Cependant la force d'ancrage élémentaire exercée par les cellules est bien inférieure à celle exercée par les particules de phase α ou ω . A titre d'exemple, la figure II-15 compare l'intensité des forces d'ancrage macroscopiques F_p d'un alliage Nb-60Ti en fonction de la nature des centres d'ancrage (cellule de β , précipités de phase α ou $\alpha+\omega$). Pour un ancrage efficace des

vortex, il est donc nécessaire d'utiliser des alliages biphasés : $\alpha+\beta$.

II.5.2. Traitement thermomécaniques de précipitation de la phase α :

Une force d'ancrage macroscopique maximale est obtenue pour une microstructure contenant de fortes fractions volumiques (~20-25 %) de précipités de phase α , d'épaisseur proche de 1 nm, de 200 nm de longueur, et séparés de 4 nm²¹. Pour cela, des alliages Nb-Ti ayant subi une prédéformation de tréfilage ϵ_p de l'ordre 5 sont traités thermiquement entre 375 et 420°C pour des durées allant de 10 à 80 h.

Cette prédéformation a pour rôle d'éviter la précipitation intragranulaire des phases ω et α -Widmānstatten au profit de la phase α intergranulaire. La microstructure contient alors une

densité significative de défauts de plusieurs natures (dislocations isolées ou non, cellules, joints de grain désorientés) qui favorise la germination intergranulaire de la phase α .

Une distribution adéquate des précipités est obtenue grâce à la multiplication des traitements thermique (de 3 à 5) séparés par des niveaux d'écroutissage $\Delta\epsilon$ qui augmentent le nombre des sites de germination.

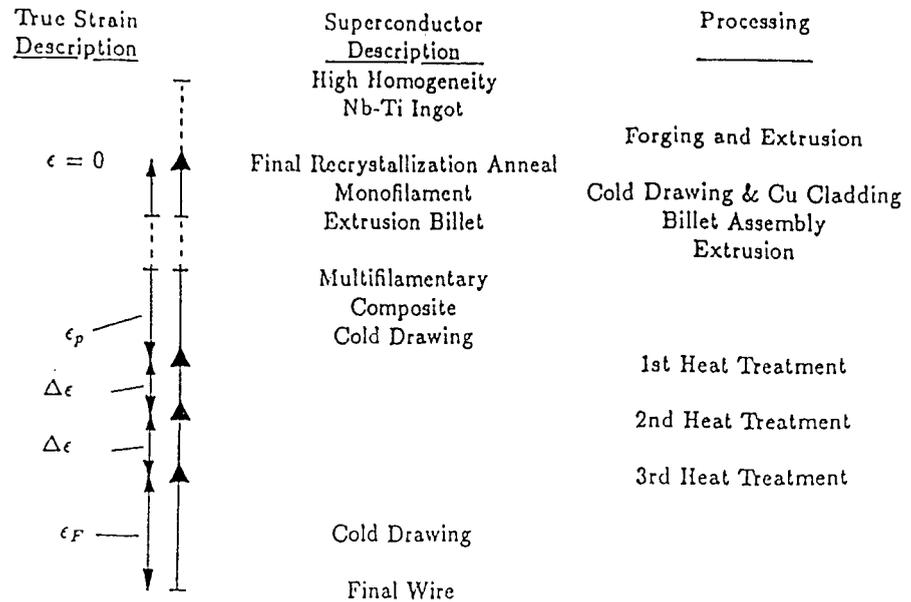


figure II-16 Principe des traitements thermomécaniques de précipitation de la phase α

La figure II-16 illustre la succession des traitements thermomécaniques de précipitation de la phase α . La figure²⁵ II-17 schématise l'évolution microstructurale des phases α et β .

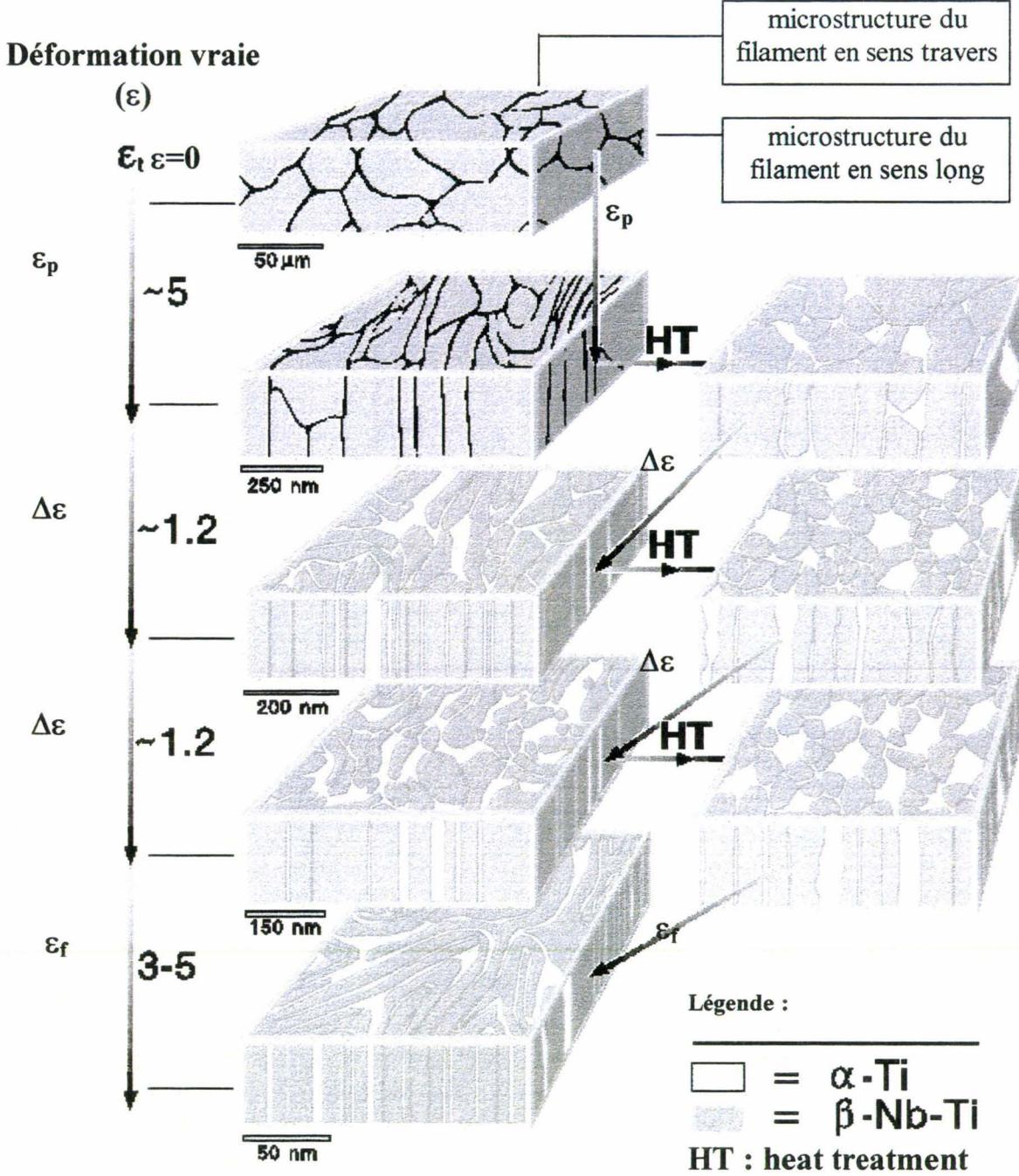


figure II-17: Evolution de la microstructure des filaments de NbTi au cours des traitements thermomécaniques de fabrication.

A l'issue du dernier traitement thermique de précipitation, le brin subit une déformation finale ϵ_f qui transforme la morphologie équiaxe des particules de phase α aux points triples en fins rubans.

Ce changement de morphologie est la conséquence de la déformation planaire des matériaux de structure cubique centrée en tréfilage²⁶. La dimension des particules de phase α est alors de l'ordre de la longueur de cohérence ξ (5 nm à 4, 2 K et 5 Teslas). On définit une déformation totale ϵ_T qui est la somme des déformations appliquées au brin dans un procédé de fabrication comportant "n" traitements thermiques par: $\epsilon_T = \epsilon_p + (n-1) \Delta\epsilon + \epsilon_f$. ϵ_T est évidemment imposée par les diamètres de la billette de départ et du produit final.

Une dépendance linéaire^{27&28} est observée entre la fraction volumique de phase α et la densité de courant critique (cf. figure II-18). Afin d'accroître la densité de courant critique, il est donc nécessaire d'atteindre d'importantes fractions volumiques de phase α ^{27&28}. Cette phase doit avoir une dimension de l'ordre de la longueur de cohérence ξ pour un ancrage optimal²⁹.

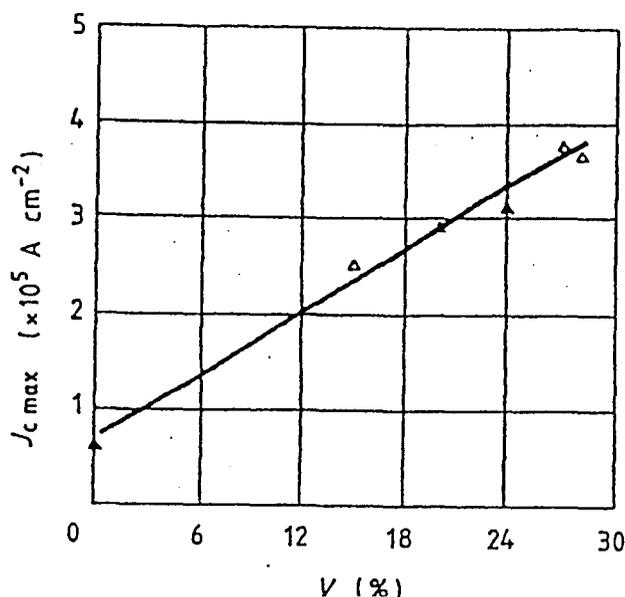


figure II-18: Relation²⁷ entre la densité de courant critique et la fraction volumique de phase α .

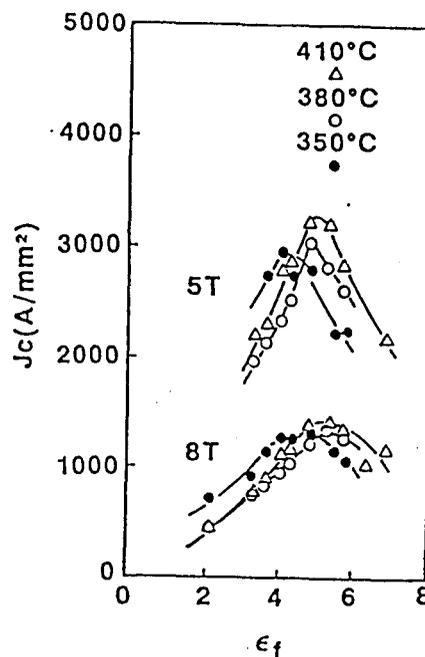


figure Chapitre II-19: Influence de la déformation finale des brins sur la densité de courant critique.

La déformation finale exerce à alors un rôle prédominant sur la densité de courant critique et les forces d'ancrage élémentaire et macroscopique des précipités de phase α puisqu'elle conditionne leurs tailles^{30&31} et leurs espacements. La figure II-19 montre qu'il existe un maximum³² de courant critique à une déformation correspondant à une distribution adéquate des centres d'ancrage du réseau de vortex et (ou) à des forces d'ancrages élémentaires optimales.

II.6. Synthèse :

Le design de brin (nombre, diamètre et composition chimique des filaments, pas de torsadage...) est déterminés pour obtenir la meilleure stabilité électromagnétique du composite pour un domaine d'application spécifique.

La prédéformation ϵ_p appliquée aux alliages Nb-Ti évite la formation de phases durcissantes qui peuvent nuire à la tréfilabilité du brin.

Le nombre des traitements thermiques et leurs espacements ($\Delta\varepsilon$) conditionnent à la fois la fraction volumique de phase α , la distribution et la taille des précipités. Le niveau optimal de déformation finale (ε_f) doit conduire à des précipités d'épaisseurs proche de la taille des vortex.

Le schéma d'optimisation des brins supraconducteurs à base de Nb-Ti consiste donc en une répartition judicieuse des déformations ε_p , $\Delta\varepsilon$, et ε_f et un choix des températures et des durées des traitements thermiques de précipitation adapté à la composition chimique de l'alliage de départ.

Références bibliographiques du chapitre II

- ¹ **J.L. Murray**, Phase diagrams of binary titanium alloys, Joanne L. Murray Ed., A.S.M. International, p 188, (1987).
- ² **D. L. Moffat and U.R. Kattner**, Met. Trans. A, **19A**, p. 2389, (1988).
- ³ **E.W Collings**, Applied Superconductivity, vol 1, Fundamentals, Plenum Press, New York, (1986).
- ⁴ **J.P. Morniroli et M. Gantois**, Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg., **LXX**, **11**, p. 394, (1973).
- ⁵ **R.W. Margevius and J.D. Cotton**, Met. and Mat. Trans. A, **29A**, p. 139, (1998).
- ⁶ **A.T. Balcerzak and S.L. SASS**, Met. Trans A, **3**, p. 1601, (1972).
- ⁷ **B.S. Hickman**, Trans. AIME, **245**, p. 1329, (1969).
- ⁸ **D.L. Moffat and D.C. Larbalestier**, Met. Trans. A, **19A**, p. 1687, (1988).
- ⁹ **B.A. Hatt and V.G. Rivlin**, J. Phys. D, **1**, p 1145, (1968).
- ¹⁰ **Y.A. Bagariatskii, G.I. Nosava and T.V. Tagunova**, Sov. Phys. Dokl., **3**, p. 1014, (1959).
- ¹¹ **S.L. Sass**, J. less. Comm Metals, **28**, p. 157 (1972).
- ¹² **D.L. Moffat and D.C. Larbalestier**, Met. Trans. A, **19A**, p. 1677, (1988).
- ¹³ **C. Baker**, Met.Sc., **5**, p 92 (1971).
- ¹⁴ **T. Wong, D. Frost, V. Renaud, M.K. Rudziak and J.Wong**, Supercon Inc., M.A. U.S.A. (communication privée).
- ¹⁵ **A.R.G. Brown, K.S. Jepson**, Mém.Sci. Rev. Métallurg., **LXIII**, **6**, p. 575, (1966).
- ¹⁶ **C.C. Koch and D.S. Easton**, Cryogenics, p. 391, (1977).
- ¹⁷ **C.E. Bruzek**, Thèse U.S.T.L., décembre 1993.
- ¹⁸ **K. Osamura**, Composite Superconductors, Marcel Dekker, Inc., New York (1994).
- ¹⁹ **Hulm and Blaugher**, Phys. Rev, **123**, p. 1569, (1961).
- ²⁰ **J.B. Vetrano and R.W. Boom**, J. Appl. Phys, **36**, p. 1179, (1965).
- ²¹ **P.J.Lee, J.C. Mc Kinnel, and D.C. Larbalestier**, Progress in High Temp. Superc., **15**, New Developments in Applied Superconductivity, Ed. Y. Murakami, World Scientific, Suita, Osaka, Japan, 17-19 Oct. 1988.
- ²² **J. Mc Kinnel, P.J. Lee, R. Remsbottom, D.C. Larbalestier, P.M. O'Larey and W. K. Mc Donald**, Adv. Cryo. Eng. Mat., **34**, p. 1001, (1988).
- ²³ **A.Belhadj, R.Taillard**, rapport d'avancement: novembre 1996, proposé à la société Gec-Alsthom, (Influence de la teneur en fer des alliages de Nb-Ti sur la précipitation de la phase α).
- ²⁴ **J. A. Parell, P.J. Lee and D.C. Larbalestier**, I.E.E.E. Trans. On Appl. Super., **3**, n°1, p. 734, (1993).
- ²⁵ **P.J. Lee**, Applied Superconductivity Center, University of Wisconsin-Madison : <http://www.engr.wisc.edu/centers/asc/imagegallery.html>
- ²⁶ **W. F. Hosford**, Met. Trans., A.I.M.E., **230**, p12, (1964).
- ²⁷ **H. Godota, K. Osamura, M. Furusaka, M.Arai, J.Suzuki, P.J.Lee, D.C.Larbalestier and Monju Y.**, Phil. Mag. B, **60**, n°6, p. 819, (1989).
- ²⁸ **K. Matsumoto, N. Nakajima, Y. Tanaka and K. Osamura**, I.E.E.E. Trans. Magn., **27**, p. 2, (1991).
- ²⁹ **E.J. Kramer and H.C. Freyhardt**, J. Appl. Phys., **51**, p. 4930,(1980).
- ³⁰ **C. Meingast and D.C. Larbalestier**, J. Appl. Phys., **66**, (12), p. 5971, (1989).

³¹ **E. Florianova**, thèse U.S.T.L., Lille, (1996).

³² **P.J. Lee and D.C. Larbalestier**, *Acta. Met.*, **35**, p. 2523, (1987).

CHAPITRE III :
METHODES D'INVESTIGATION

Chapitre III Méthodes d'investigation

III.1 Microscopie optique :

La métallographie optique permet de caractériser les microstructures des alliages de Nb-Ti. Pour cela les brins sont préalablement enrobés dans une résine et polis mécaniquement jusqu'au diamant de 1 μm de granulométrie. Le tableau III-1 reporte les réactifs d'attaques utilisés.

Réactifs	Composition (%vol.)	Durée de l'attaque
Solution 1	4,3% HF + 8,7 % HNO ₃ + 87 % C ₃ H ₆ O ₃ (acide lactique)	5 secondes
Solution 2	15% HF + 15 % HNO ₃ + 70 % H ₂ O	1 à 2 minutes
Solution 3	33 % HF + 33 % H ₂ O + 33 % H ₂ SO ₄	10 à 30 secondes

tableau III-1: Solutions d'attaque pour révéler la microstructure des alliages de NbTi.

La solution 1 révèle la microstructure des alliages de Nb-Ti alliés ou non au tantale alors que les solutions d'attaques 2 et 3 révèlent respectivement les microstructures du niobium et du titane. A une échelle plus mésoscopique, les microstructures sont observées au microscope électronique à balayage (M.E.B.).

III.2. Microscopie électronique à Balayage et Microsonde de Castaing:

III.2.1. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage a été employée afin de caractériser la microstructure et la morphologie des brins. L'état de surface des filaments est examiné après dissolution chimique de la matrice de cuivre dans une solution d'acide nitrique.

Les analyses de composition chimique sont réalisées au moyen d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (E.D.X) couplé au microscope. Les échantillons sont des coupes planes de brin enrobées dans une résine conductrice. Une attaque chimique (cf. solution 1 du tableau III-1) est réalisée au préalable pour se prémunir du dépôt d'une phase sur une autre au cours du polissage mécanique.

La tension accélératrice est limitée à 15 kV afin de réduire la taille de la poire d'émission des rayons X à une valeur voisine de 0,5 μm^1 . Les raies caractéristiques utilisées, afin d'éviter toute superposition de pics, correspondent aux émissions: L_{Nb}, M_{Ta}, K_{Ti} et L_{cu}.

Les analyses sont ensuite corrigées par la correction Z.A.F.

III.2.2. Microsonde de Castaing :

Une microsonde électronique CAMECA (Camebax), à dispersion de longueurs d'ondes des rayons X, est employée pour la réalisation de profils de concentrations aux interfaces. Ces concentrations sont estimées par la comparaison aux éléments purs qui sont systématiquement analysés sous un courant de sonde de 10 nA avant toute quantification. Les raies utilisées sont identiques à celles employées pour l'analyse E.D.X.

III.3. Diffraction X :

Cette technique permet^{1&2} le dosage de la fraction volumique de phase α formées au cours des traitements thermomécaniques de précipitation. Les diffractogrammes X, sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens Kristalloflex 810 équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha 1}=0.178901$ nm). Les échantillons sont des sections droites de brins de forts diamètres. Dans le cas des composites de diamètre inférieur à 4 mm, des tapis de brins de 1 cm² de surface sont réalisés par juxtaposition de leurs sections droites. La méthode de dosage de la phase α est développée en annexe A.

III.4. Microscopie électronique en transmission :

L'état de précipitation de la phase α dans les alliages Nb-Ti-Ta est étudié par microscopie électronique en transmission au moyen d'un microscope JEOL 200CX fonctionnant sous une tension accélératrice de 200 kV, alors que l'analyse chimique est réalisée à l'aide d'un microscope analytique Philips CM30 opérant sous une tension de 300 kV. Ce dernier microscope présente les avantages de travailler avec des faisceaux de quelques nanomètres de diamètre et d'être équipé d'un détecteur S.T.E.M.* "champ clair" et "champ diffracté" couplé à un détecteur E.D.X. L'identification des phases du système Nb-Ti est réalisée par l'imagerie en faisceaux transmis, diffractés et la diffraction en faisceaux parallèles et en aire sélectionnée.

III.4.1 Préparation des lames minces:

La préparation des lames minces consiste à obtenir des zones d'épaisseur inférieure à 100 nm afin qu'elles soient "transparentes" aux électrons. La préparation diffère suivant le sens d'observation du brin, parallèle (sens longitudinal du brin) ou perpendiculaire (sens travers du brin) à la direction de filage et de tréfilage. Dans ce dernier sens, le diamètre du brin conditionne la méthode de préparation. Cette préparation s'effectue en plusieurs étapes :

III.4.1.1. Lames minces en sens travers:

1) Des tranches de 1 mm d'épaisseur sont découpées à la scie rotative lente (cf. figure III-1). Elles sont alors polies mécaniquement sur des draps de carbure de silicium de granulométrie 1200 afin d'atteindre une épaisseur de 100 μ m.

* S.T.E.M., Scanning Transmission Electron Microscope.

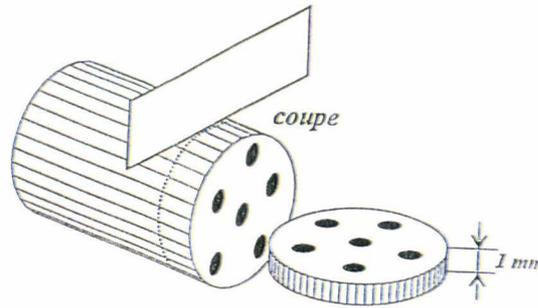


figure III-1 : Découpe d'une lame mince en sens travers.

2) Des rondelles de 3 mm de diamètre sont estampées pour les forts diamètres de brins (supérieurs à 3 mm). Ces rondelles sont ensuite polies mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 30 μm grâce à des disques de granulométries 2400 à 4000 afin de limiter l'écaillage superficiel.

3) Aux diamètres de brins compris entre 1 et 0,2 mm, une longueur de fil de 1 cm est découpée puis insérée dans un cylindre de cuivre de 1 mm de diamètre intérieur. Ce tube³ est rempli de résine époxy résistant à l'abrasion ionique à l'argon. Après polymérisation de la colle, des tranches de 1 mm sont découpées et polies mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 30 μm .

4) Les échantillons sont ensuite attaqués chimiquement à l'aide de la solution 1. (cf. tableau III-1). Cette étape a pour rôle de réduire l'épaisseur des filaments de NbTiTa par rapport à la matrice de cuivre jusqu'à la dissolution totale des filaments à la périphérie du brin. Seuls sont conservés les filaments au centre du brin. L'attaque chimique est neutralisée lorsque les filaments amincis forment des "croissants de lune", cf. figure III-2. Suite au préamincissement chimique, les filaments de NbTi restent maintenus par la matrice de cuivre.

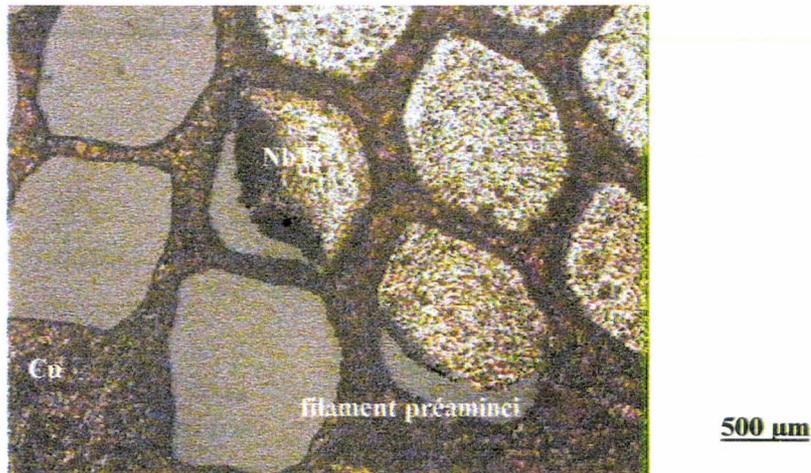


figure III-2: Aspect d'une lame mince en sens travers

5) Deux pastilles de nickel de 1 mm de diamètre intérieur sont collées avec du formvar de part et d'autre de l'échantillon afin de le maintenir. L'amincissement final est réalisé par bombardement ionique à deux canons sous une tension de 5,5 kV, un courant de 0,5 mA et un

angle d'attaque de $12,5^\circ$. Le préamincissement chimique permet de limiter la différence importante entre les vitesses d'amincissement du cuivre et des filaments. La vitesse d'amincissement ionique du cuivre est en effet très supérieur à celle des filaments de Nb-Ti.

Par ailleurs, un amincisseur ionique de précision (Precision Ion Argon Polishing System PIPS-691, GATAN), a été utilisé, afin de limiter les défauts d'irradiation engendrés par le bombardement ionique. Pour ce faire, l'angle d'inclinaison des canons, la tension accélératrice des ions et le courant ionique sont simultanément diminués à 4° ; 4,5 kV et 0,4 mA respectivement.

III.4.1.2. Lames minces en sens longitudinal :

- 1) La procédure consiste à prélever 1 cm de longueur de brin.
- 2) Ce brin est aminci et poli mécaniquement sur des draps de carbures de silicium de granulométrie 1200 jusqu'à une épaisseur de 100 μm .
- 3) L'échantillon est estampé sous la forme d'un disque de 3 mm de diamètre.
- 4) L'épaisseur finale de la lame est réduite à 30 μm par polissage sur des draps de granulométrie 2400 puis 4000.
- 5) L'échantillon est collé entre deux pastilles de nickel et aminci par bombardement ionique dans les conditions précitées.

III.4.2. Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (E.D.X.):

L'analyse de la composition chimique est effectuée au moyen d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X: E.D.X. TRACOR, utilisant un détecteur au germanium sans fenêtre. La taille de la zone analysée dans les conditions optimales est de 5 nm. L'analyse semi-quantitative est déterminée au moyen d'une relation⁴ du type :

$$\frac{C_A}{C_B} = \left(K_{A/B} \right) \frac{I_A}{I_B} \text{ où } C_A \text{ et } C_B \text{ sont les concentrations atomiques respectives des éléments A et B, } I_A \text{ et } I_B \text{ les intensités des raies relatives à l'émission X des éléments A et B et } K_{A/B} \text{ est un coefficient de proportionnalité appelé constante de Cliff et Lorimer}^4. \text{ Les valeurs de } K_{A/B} \text{ dépendent des conditions d'analyse.}$$

Le tableau III-2 reporte les mesures des constantes de Cliff et Lorimer. Les pics retenus pour les analyses chimiques correspondent aux excitations : L_{Nb} , K_{Ti} , L_{Ta} .

Le tableau III-2 reporte les mesures des constantes de Cliff et Lorimer. Les pics retenus pour les analyses chimiques correspondent aux excitations : L_{Nb} , K_{Ti} , L_{Ta} .

Eléments	$K_{A/B}$	Remarques
$K_{\text{Ti}/\text{Nb}}$	$0,811 \pm 0,05$	Mesurée
$K_{\text{Ta}/\text{Nb}}$	0,571	Calculée [†]

tableau III-2: Valeurs des constantes de Cliff et Lorimer.

III.5. L'essai de microdureté :

Ces essais utilisent un microduromètre Leitz opérant sous des charges de 5 ou de 25 grammes. Les empreintes sont systématiquement réalisées sur les filaments au centre des composites afin de limiter la dispersion des mesures due à l'hétérogénéité de déformation des brins.

[†] Issue de la base de données du constructeur du microscope.

III.6. Traitements thermiques :

Les échantillons sont systématiquement traités thermiquement dans une ampoule de silice scellée sous un vide primaire après plusieurs rinçages à l'argon de haute pureté. A la fin du traitement thermique, les ampoules sont trempées et immédiatement cassées dans l'eau.

III.8. Analyses d'images:

Les microstructures observées sous plusieurs orientations en microscopie électronique en transmission, ont été numérisées afin de quantifier les morphologies des phases à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image³ Visilog 5.1.

III.9. Mesures des propriétés supraconductrices:

Les mesures de densités de courant critique ont été réalisées à Alstom Belfort, sur des diamètres finaux des brins pour des champs allant de 2 à 8 Teslas à 4,2 K.

III.10. Essais mécaniques :

La figure III-3 précise la géométrie des éprouvettes de traction. Les éprouvettes sont constituées d'un filament de 3,5 mm de diamètre entouré de cuivre. Le brin a une section hexagonale de 3,75 mm de côté sur plats. La rupture prématurée dans les mors est évitée par la réalisation d'une zone utile de 20 mm. Celle-ci est effectuée par dissolution chimique du cuivre (attaque chimique à l'acide nitrique).

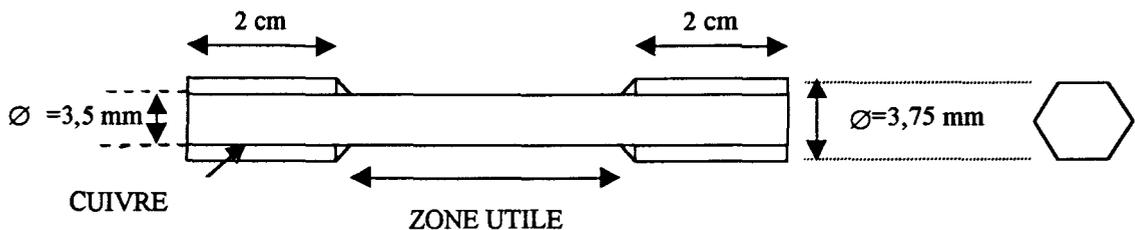


figure III-3 : Dimensions d'une éprouvette de traction.

Les essais sont réalisés à température ambiante et pour une vitesse nominale de déformation de $\dot{\epsilon} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Références bibliographiques du chapitre III :

- ¹ **C.E. Bruzek**, Thèse U.S.T.L, Lille décembre (1994).
- ² **E.Florianova**, Thèse U.S.T.L, Lille, mars (1996).
- ³ **C.Verwaerde**, Thèse U.S.T.L., Lille, novembre (1996).
- ⁴ **Williams D.B.**, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Sciences, par Philips, (1984).

CHAPITRE IV :

**OPTIMISATION DU PROCEDE THERMOMECHANIQUE DE
FABRICATION DE BRINS A BASE DE Nb-66at.%Ti-10at.%Ta.**

Chapitre IV Optimisation du procédé thermomécanique de fabrication de brins à base de Nb-66at.%Ti-10at.%Ta:

IV.1. Généralités :

Des éléments ternaires sont ajoutés aux alliages Nb-Ti(β) afin d'accroître leurs champs critique supérieur H_{c2} . Pour reculer la paramagnétisation des paires de Cooper, ces éléments doivent posséder un numéro atomique Z élevé¹. Le tantale de numéro atomique $Z=73$ représente un choix judicieux du fait de sa bonne compatibilité chimique avec le niobium et le titane. Par ailleurs, cet élément augmente la tréfilabilité² des alliages Nb-Ti(β).

IV.1.1. Rôle du tantale sur les propriétés supraconductrices:

La figure IV-1 montre quelques valeurs de champ critique à 2 et 4,2 K pour différents alliages à teneurs variables en tantale. L'augmentation du champ critique est faible^{3,4&5}. Elle est limitée à 0,25 tesla à la température de l'hélium liquide (4,2K). Elle est beaucoup plus importante à la température de l'hélium superfluide (1,8 à 2K) où elle atteint 1,5 T.

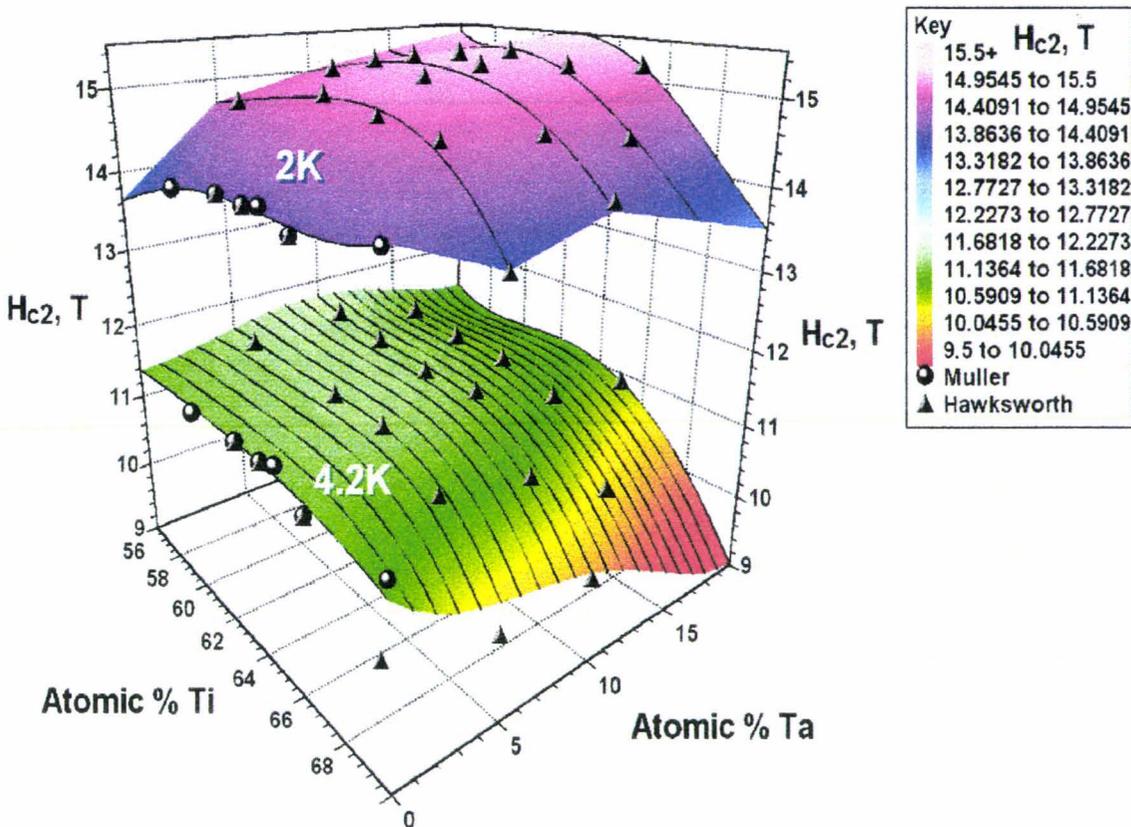


figure IV-1: Relation entre le champ critique et la composition chimique des alliages ternaires Nb-Ti-Ta⁶.

La hausse du champ critique H_{c2} est accompagnée d'une baisse de la température critique^{7&8} (~0,2 K pour un alliage Nb-41,5Ti-20Ta). La densité de courant critique augmente⁹ avec la hausse du champ critique comme $(1 - \frac{H}{H_{c2}})$.

IV.1.2. Rôle du tantale sur la microstructure:

Le tantale a un effet β -gène moins important que le niobium. Dans les alliages ternaires l'introduction du tantale se fait généralement au détriment de la teneur en niobium. Le tableau IV-1 présente quelques exemples de compositions chimiques d'alliages ternaires rencontrés dans la littérature.

Composition chimique			Références
%at. Nb	%at. Ti	%at. Ta	
34	63	3	10
31	64	5	7
30	62	8	6,11,12,13&14
30	61	9	11
25	65	10	10
25	64	11	12

tableau IV-1 : Compositions chimiques des alliages ternaires rencontrés dans la littérature.

Comparés à leurs alliages binaire homologues[†], les alliages ternaires, sont très sensibles aux traitements thermomécaniques de fabrication^{7&13}. Ils produisent des fractions volumiques de phase α plus importantes. Cependant, l'influence favorable de la quantité de phase α sur l'augmentation de courant critique à 4,2 K (cf. fig. II-18 Chap. II) est moins marquée dans les alliages ternaires que dans les alliages binaires. A fraction volumique identique, les densités de courant critique sont en effet plus faible de 10 à 20%⁶. A ce jour, l'origine de cette dégradation de courant n'a seulement été supputée¹⁵.

En comparant deux alliages, un binaire et un ternaire de composition respective: Nb-63at.%Ti et Nb-64at.%Ti-5at.%Ta, Floriano¹⁵ et *al.* ont étudiés l'effet du tantale sur la précipitation de la phase α . L'interprétation des propriétés supraconductrices (J_c et H_{c2}) repose seulement sur des lois d'extrapolation de la taille des précipités au cours de l'écroissance du brin suite au dernier traitement thermique de précipitation. L'observation des états finaux n'a toutefois pas été effectuée à cause de la difficulté à réaliser des lames minces dans le sens travers de filaments de quelques micromètres de diamètre.

IV.2. Originalité de l'étude :

L'alliage ternaire choisi à pour composition chimique Nb-66at.%Ti-10at.%Ta (Nb-44Ti-25Ta). Du fait de son champ critique élevé ($H_{c2}=15,5$ T à 1,8 K contre 14,2 T pour le

[†] à teneur en titane identique.

Nb-Ti), l'alliage est supposé⁶ très prometteur pour le développement de bobine à fort champ magnétique à 2K. Le développement industriel de cet alliage sous forme de brins supraconducteurs nécessite des études microstructurales du fait de la grande sensibilité aux traitements thermomécaniques des alliages Nb-Ti enrichis en tantale. Le programme d'optimisation associé à ce type d'alliage, comprend ainsi l'examen métallurgique systématique des brins, au cours des étapes de fabrication. Il s'agit de quantifier le rôle exact des traitements thermomécaniques de précipitation, notamment les effets de la valeur de la prédéformation (ϵ_p), du nombre, de l'importance et de l'espacement des traitements thermiques. Une attention particulière a été apportée à la quantification des microstructures des brins commerciaux en fin de fabrication afin de comprendre les mécanismes d'ancrage et les densités de courant critique mesurées. Ceci n'a jamais été réalisé jusqu'à présent dans les alliages ternaires. L'origine des dégradations des densités de courant critique obtenues dans ces alliages devrait ainsi être établie.

Par ailleurs, la détermination de la composition chimique de la matrice β , dans ces mêmes filaments en fin de fabrication sera corrélée aux mesures de champ critique afin de quantifier le décalage de H_{c2} dû à l'appauvrissement en titane de la matrice consécutif à la précipitation de la phase α . Ces considérations auront pour souci d'optimiser les schémas thermomécaniques de fabrication et la composition chimique de l'alliage ternaire.

IV.3. Matériaux et échantillonnage:

Le brin étudié est fabriqué par la société ALSTOM sur le site de BELFORT. Il consiste en un composite à 3060 filaments. Ces filaments sont noyés dans une matrice de cuivre dont ils sont protégés par une barrière de niobium. Le brin a subi onze traitements thermomécaniques représentés sur la figure IV-2. Le premier chiffre, référant les schémas de fabrication, indique le nombre de traitements thermiques effectués sur le brin (de 1 à 4). Les traitements thermiques réalisés à 380°C ont une durée totale de 45h hormis pour les fabrications référencées 411 et 412 dont la durée cumulée est du double (soit de 90h). Ces deux derniers traitements se singularisent aussi par une prédéformation de la billette plus faible ($\epsilon_p=1,3$). Le traitement 412 a également été appliqué à un alliage binaire Nb-63at.%Ti (traitement 412C). Pour les schémas de fabrications des séries 11 à 33, la valeur du précrouissage de la billette varie de 2 à 4,4. Les fabrications des séries 31 à 33 se distinguent par la valeur croissante de l'écrouissage intermédiaire entre les deux derniers traitements thermiques. Les schémas 21 à 23, possèdent un dernier traitement thermique de durée deux fois plus longue que celle du premier traitement.

Les échantillons sont prélevés au milieu de la barre tréfilée avant et après chaque traitement thermique, exceptés pour les fabrications 411 et 412 pour lesquelles nous ne disposons que des diamètres finaux des brins. Des traitements prolongés à 380°C ont par ailleurs été réalisés. Par défaut d'un échantillonnage adéquat sur l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta, le rôle de la déformation final (ϵ_f) sur le dimensionnement de la phase α , a été quantifié au moyen de deux billettes de composition respective Nb-63at.%Ti (Nb-47Ti) et Nb-64at.%Ti-5at.%Ta (Nb-44Ti-15Ta). Ces échantillons ont été tréfilés à la suite d'un même schéma thermomécanique.

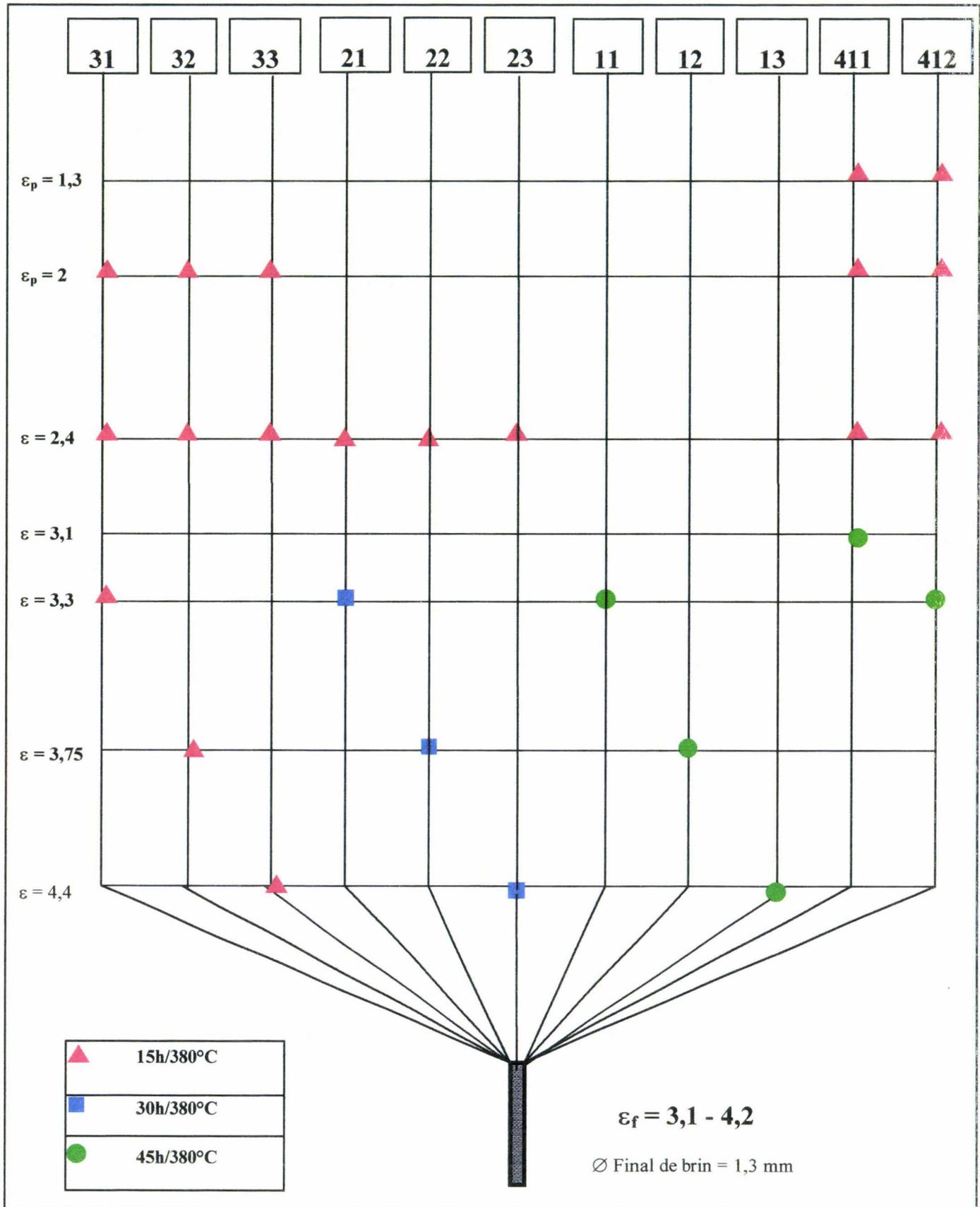


figure IV-2: Schémas thermomécaniques et références des fabrications étudiées.

IV.4. Influence des traitements thermomécaniques sur la microstructure des filaments de Nb-44Ti-25Ta:

IV.4.1 Résultats :

Le but de ce paragraphe est de caractériser la microstructure du composite au cours d'un programme d'optimisation afin de préciser l'influence de chaque paramètre du procédé de fabrication. Dans un premier temps, l'évolution de la microstructure de la matrice β sera étudiée. Ensuite, l'influence des traitements thermomécaniques sur la précipitation de la phase α sera considérée.

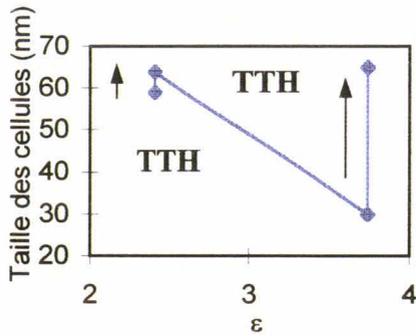
IV.4.1.1 Suivi de la sous-structure de la phase β :

La microstructure de la phase β a été essentiellement caractérisée dans le sens travers des brins par microscopie électronique en transmission. La figure IV-3 illustre la sous-structure de la phase β suite à une prédéformation de $\epsilon_p = 2,4$ en sortie d'étage 1. Les cellules de β sont chargées en dislocations et présentent une morphologie en rubans caractéristique de la déformation planaire des métaux de structure cubique centrée tréfilés ou filés¹⁶.

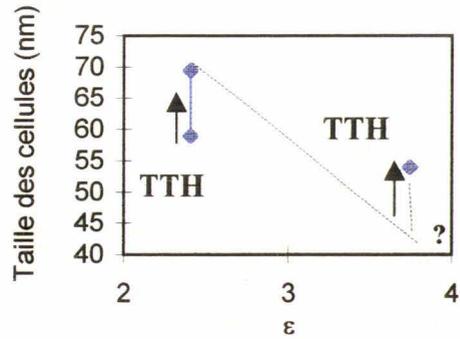


figure IV-3: Microstructure en section droite d'un filament avant le premier traitement thermique du schéma 22.

Les évolutions de la taille des cellules au cours des schémas thermomécaniques 22-23 et 32-33 sont représentées sur la figure IV-4. Les tailles de cellules sont mesurées par la méthode des intercepts linéaires.

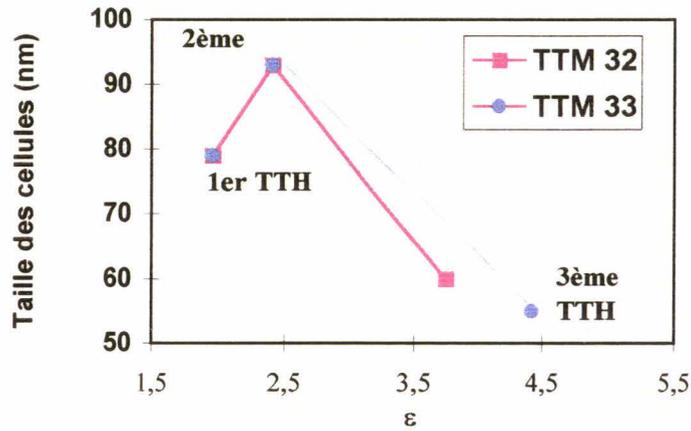


a) avant et après TTH



b) avant et après TTH

"?" : Valeur non mesurée (échantillon non prélevé)



c) uniquement après TTH

figure IV-4: Evolution de la taille des cellules au cours des traitements thermomécaniques (T.T.M.): 22 (a), 23 (b), 32 et 33 en (c). Les flèches indiquent la croissance des cellules au cours des traitements thermiques isothermes (T.T.H.).

Les cellules croissent au cours des traitements thermiques du fait de leur restauration. La restauration s'accompagne par un changement de morphologie des cellules (qui tendent à devenir équiaxe) et par la diminution de la densité de dislocations intracellulaires (cf. figure IV-4 et figure IV-5).

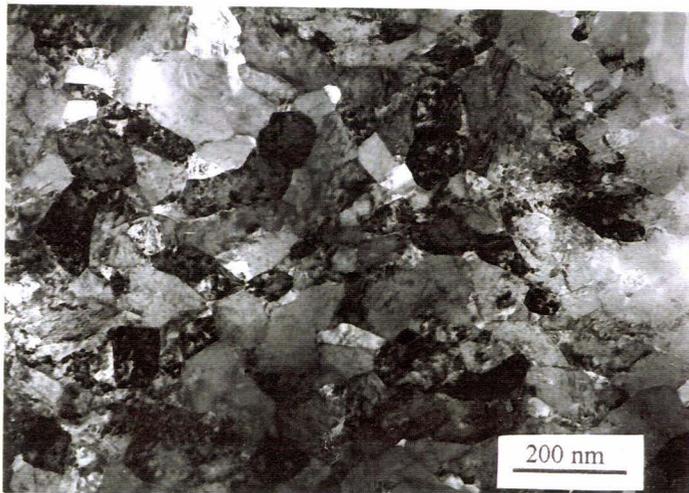


figure IV-5: Microstructure en section droite d'un filament suite au premier traitement thermique du schéma 22.

Suite à l'écrouissage intermédiaire ($\Delta\varepsilon = 1,35$) du schéma 22, la taille des cellules diminue de près de 50%. Le dernier traitement de 30h à 380°C provoque une croissance plus prononcée (cf. figure IV-4-a) des cellules qui compense leur réduction en taille au cours de la déformation intermédiaire. Cependant, cette restauration n'est pas achevée puisqu'il subsiste une densité importante de dislocations intracellulaires. Le schéma thermomécanique 23, caractérisé par les mêmes durées de recuit, mais une déformation intermédiaire plus prononcée ($\Delta\varepsilon = 2$), provoque une diminution de la taille globale des cellules (cf. figure IV-4-b).

L'évolution des cellules dans le cas des schémas 32 et 33, caractérisés par trois traitements thermiques isothermes identiques (de 15h à 380°C), est similaire au deux cas précédemment évoqués. En accord avec une déformation peu élevée entre les deux premiers maintiens ($\Delta\varepsilon = 0,4$), la taille des cellules, mesurées en fin de traitement thermique augmente. Une déformation intermédiaire supérieure et égale à 1,35 est suffisante pour que la taille des cellules à l'issue du dernier traitement thermique soit réduite. Il est intéressant de remarquer que la taille des cellules la plus faible en sortie de traitement thermique correspond aux schémas (23 et 33). Ces schémas ont en commun un niveau de dernier écrouissage plus marqué.

IV.4.1.2. Morphologie des cellules de β :

La caractérisation de la morphologie des cellules permet de quantifier l'évolution d'une structure en rubans (issue de la déformation de filage et de tréfilage) vers une structure plus équiaxe suite aux traitements thermiques de précipitation de la phase α .

La morphologie des cellules est quantifiée par un facteur de forme σ défini par : $\sigma = \frac{(P)^2}{(4\pi S)}$,

où P et S sont respectivement le périmètre et la surface du grain (ou d'un précipité). Un grain de morphologie équiaxe sera caractérisé par une facteur de forme voisin de l'unité. Au contraire, un facteur de forme élevé sera associé à une morphologie en rubans. L'évolution de ce paramètre pour les schémas thermomécaniques étudiés est représentée sur la figure IV-6.

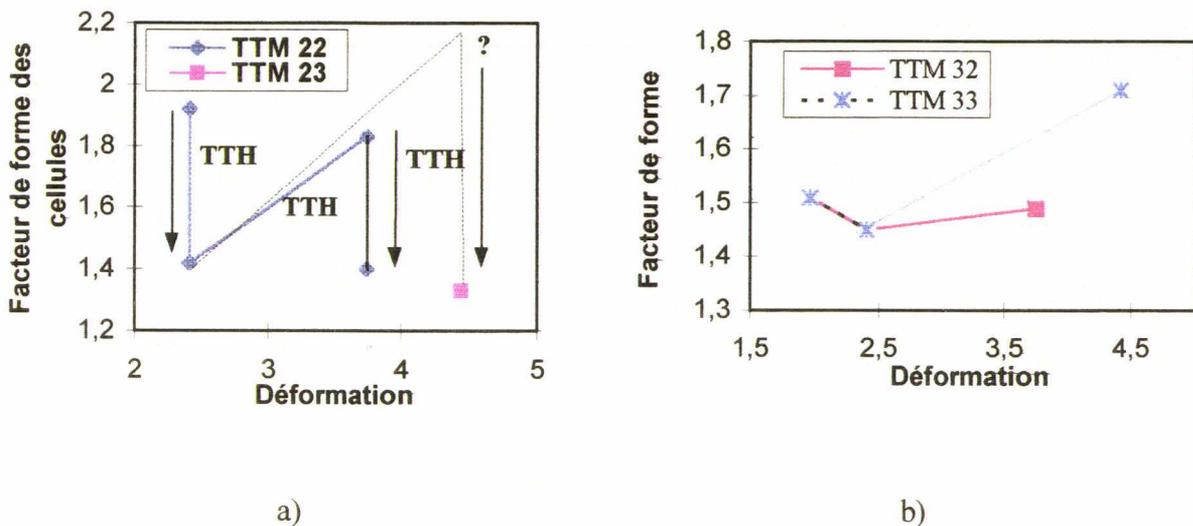


figure IV-6: Evolution du facteur de forme a) avant et après les traitements thermiques des fabrications 22 et 23, b) après les traitements thermiques des fabrications 32 et 33.

Les traitements thermiques favorisent la formation de grains équiaxes aux dépens de la morphologie en rubans. A cause de la sévérité du dernier maintien des schémas thermomécaniques 22 et 23, les grains adoptent une morphologie plus équiaxe qu'à l'issue des schémas 32 et 33.

IV.4.1.3. Influence des schémas thermomécaniques sur la précipitation de la phase α :

La phase α , centre d'ancrage des vortex, conditionne de manière importante les performances supraconductrices du brin (cf. chap I § I.8.). Aussi, la caractérisation de l'évolution cette phase au cours des schémas thermomécaniques définis en figure IV-2 a été entreprise.

Cette caractérisation s'est opérée à différentes échelles: de manière macroscopique, avec le dosage, par diffractométrie X, de la fraction volumique de phase α présente au sein des filaments et de manière microscopique avec l'utilisation de la microscopie électronique en transmission (M.E.T.). Cette technique, assez lourde, n'a pu être utilisée de manière systématique afin de caractériser la microstructure des brins, seuls les échantillons pertinents ont été étudiés.

Cette technique est la seule qui permette de quantifier de façon précise la distribution des particules de phase α afin de la comparer à la distribution théorique des vortex (échelle de l'ordre de la dizaine de nanomètres).

La phase α a été identifiée par diffraction électronique. La différence importante de numéro atomique entre le niobium et le titane, qui se traduit par la faible absorption des électrons par la phase α , facilite son identification sous la forme de grains plus clairs que la matrice β .

Conformément aux résultats de Florianova¹⁵, ces observations, en sens travers de brin, ont mis en évidence quatre types de morphologie de phase α illustrés sur la micrographie de la figure IV-7.

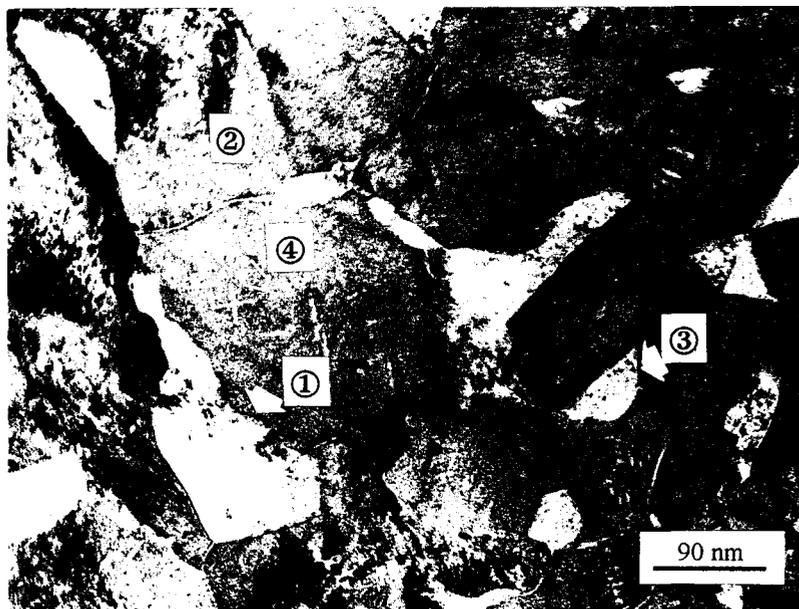


figure IV-7: Différentes morphologies de la phase α suite au premier TTH des fabrications 31-32 et 33.

On distingue en :

- ① des précipités équiaxes, de taille comparable aux cellules de β ,
- ② de fins rubans de phase α , de quelques nanomètres d'épaisseur, décorant les joints des cellules,
- ③ des précipités aux points triples des cellules,
- ④ des précipités intracellulaires de type α -Widmanstätten appelés dans la suite du manuscrit particules de phase α -W.

Suite aux étapes d'écrouissage, les particules des types ① et ③, peuvent atteindre plusieurs micromètres de longueur dans la direction de tréfilage.

La suite de ce chapitre considère successivement l'aspect macroscopique (fraction volumique) et l'aspect microscopique (taille et distribution) de la précipitation de la phase α . Les conséquences de cette précipitation sur le comportement mécanique seront ensuite considérées.

IV.4.1.3.1. Evolution de la fraction volumique de phase α :

La fraction volumique de phase α a été mesurée au cours des schémas thermomécaniques et à la suite de 1 à 3 traitements thermiques (voir figure IV-8 et figure IV-9).

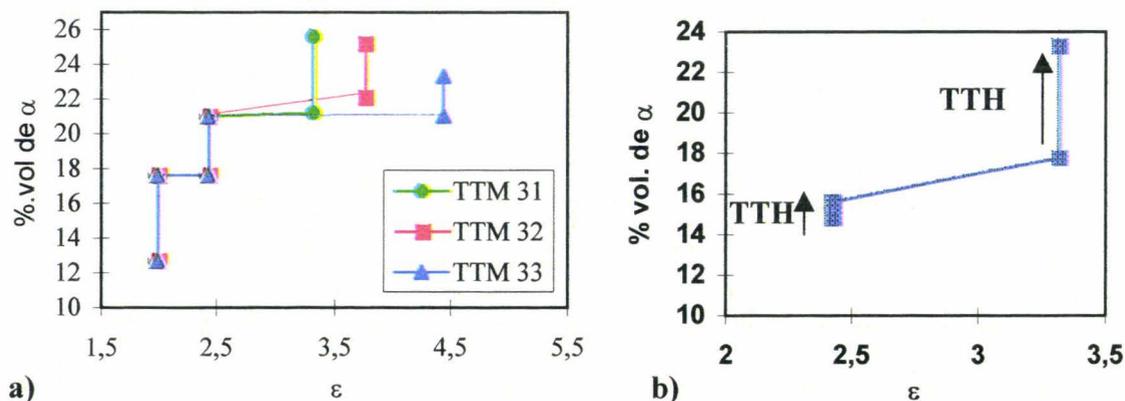


figure IV-8: Evolution de la fraction volumique de phase α au cours des schémas thermomécaniques: a) 31-32-33 et en b) 21.

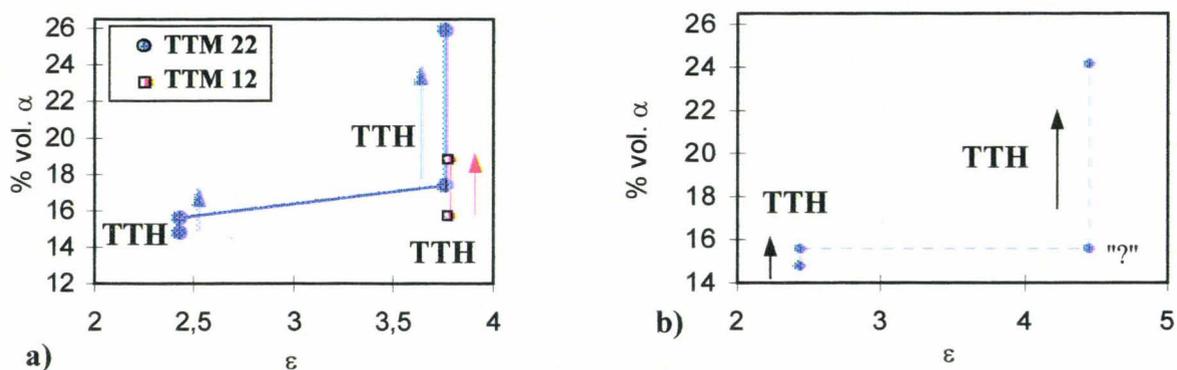


figure IV-9: Evolution de la fraction volumique de phase α au cours des fabrications:

a) 12 et 22 et en b) 23.

La quantité de phase α augmente durant chaque traitement thermique. Elle reste constante au cours des stades d'écroutissage.

Il est intéressant de remarquer que la fraction volumique de phase α à l'état de réception, en sortie d'étage 1, est élevée et représente en moyenne 14 %. A ce stade de fabrication, le brin a subi deux étapes de filage à une température voisine de 600°C. Cette phase doit être issue d'une précipitation pendant la mise en température de la billette au cours des opérations de filage.

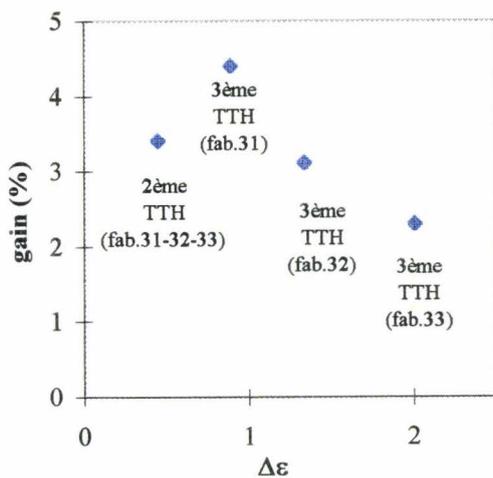
Selon, C.E. Bruzek¹⁷, cette précipitation serait stabilisée par la pénétration d'éléments gazeux α -gènes (O,C,N, H...) au cours de l'élaboration des lopins de Nb-Ti (refroidissement initial, opérations de forgeage à haute température, recuits de recristallisation). L'absence d'un échantillonnage réalisé de part et d'autre des étapes de filage ne nous a pas permis de tester la stabilité de la phase α au cours d'un traitement thermomécanique à haute température.

Les schémas thermomécaniques 12 et 13 comportant un seul traitement thermique produisent une fraction volumique peu élevée (voir tableau IV-2).

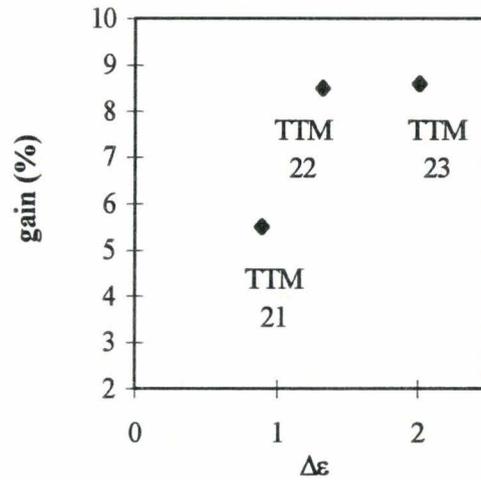
Fabrication:	12	13	21	22	23	31	32	33	411	412
A l'issue du dernier traitement thermique	19	17	23	26	24	26	25	23	----	----
Au diamètre final de brin ($\varnothing=1,33\text{mm}$)	----	10	----	17	10	----	----	16	----	14

tableau IV-2: Fraction volumique de phase α à divers stades de fabrication.

Par contre, les fabrications de 21 à 33, grâce à la multiplication des traitements thermomécaniques de courte durée favorisent la germination hétérogène de la phase α (cf. figure IV-7). A l'issue schémas comportant deux ou trois traitements thermiques, les fractions volumiques de phase α sont voisines. La figure IV-10 présente l'influence de la déformation intermédiaire sur le gain en fraction volumique produit au cours du recuit suivant.



a)



b)

figure IV-10: Influence de la déformation intermédiaire sur le gain en fraction volumique produit au cours du recuit suivant: a) pour les schémas 31-32 et 33 et pour les schémas b) 21-22 et 23.

La déformation intermédiaire entre les recuits est favorable au gain de phase α . Cette effet est relativement net pour les fabrications 21-22 et 23 (cf. figure IV-10-b), pour lesquelles d'une part, la force motrice de précipitation reste importante suite au premier traitement thermique et d'autre part parce que la durée du second maintien est prolongée. Ce prolongement du dernier traitement thermique est propice à la germination et à la croissance des précipités sur des sites de germinations d'autant plus nombreux que la déformation intermédiaire est élevée. L'influence de la déformation intermédiaire reste très marquée dans le cas de la fabrication 31 pour laquelle le gain augmente avec le niveau de la déformation intermédiaire.

Les évolutions observées dans le cas du dernier traitement thermique des fabrications 32 et 33 sont moins logique. A l'issue du deuxième traitement thermique, ces deux fabrications

se caractérisent par une force motrice de précipitation identique à la fabrication 31. La diminution de gains avec l'accroissement de la déformation intermédiaire à l'issue du troisième traitement thermique est uniquement due à un artéfact de mesure des fractions volumiques par la technique de diffraction des rayons X.

Cette artéfact s'explique par la dimension des particules de phase α qui est d'autant plus faible que le niveau de déformation intermédiaire est plus important. L'augmentation de la déformation intermédiaire réduit l'épaisseur des particules préexistantes et accroît par ailleurs le nombre de site de germination. La croissance de ces nouvelles particules est limitée par la faible durée du dernier traitement thermique (de 15h). La diffractométrie des rayons X est insensible aux particules de seconde phases de trop faible dimension¹⁸.

Le même effet est responsable de la diminution de la fraction volumique au cours de l'écrouissage finale (cf. tableau IV-2). Par ailleurs, les effets de textures ne joue pas sur les dosages effectués par diffractométrie des rayons X. Le résultat est déduit de la correspondance entre les mesures effectuées par RX et des mesures déterminées par analyse d'images des microstructures observées au M.E.T. Ces mesures ont été effectuées aux stades intermédiaires des fabrications.

Le tableau IV-3 reporte à titre comparatif, les fractions volumiques obtenues dans un alliage binaire Nb-63at.%Ti classiquement développé, et dans deux alliages ternaires à teneurs en tantale croissantes suite à un maintien de 15 h à 380°C.

Alliage :	% vol. en phase α	Référence :
Nb-63at.%Ti	9	15
Nb-64at.%Ti-5at.%Ta	9	15
Nb-66at.%Ti-10at.%Ta	14	nos résultats

tableau IV-3: fractions volumique de phase α obtenues suite à un traitement thermique de 15h à 380°C et à un précrouissage de 2.

La fraction de phase α formées est plus importantes dans l'alliage ternaire le plus chargé en tantale.

En conclusion, la multiplication des traitements thermomécaniques favorise la formation d'une fraction volumique importante de phase α à condition d'une déformation intermédiaire suffisante (en l'occurrence les schémas 31-32 et 33).

Comparé aux alliages Nb-63at.%Ti et Nb-64at.%Ti-5at.%Ta, l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta produit des teneurs importantes en phase α en réponse à des maintiens de faible durée. Des durées moins importantes sont alors nécessaires afin d'aboutir à des fractions volumiques conséquentes.

IV.4.1.3.2. Taille et distribution des particules de phase α :

Compte tenu de l'importance du dimensionnement des centres d'ancrage sur le comportement supraconducteur du brin, nous nous sommes intéressés à l'étude de la distribution de la taille et de la morphologie des particules de phase α , produites au cours des schémas thermomécaniques d'optimisation.

Nous différencions le cas des particules inter et intracellulaire.

Dans un premier temps, l'évolution des particules intracellulaires équiaxes et aux points triples de la sous-structure de β (particules des types ① et ③ représentées en figure IV-7) est considérée.

Ensuite, nous nous intéresserons aux particules issues de la précipitation intracellulaire de la phase α du type Widmanstätten (particules de type ④ représentées en figure IV-7). Le cas des fins rubans (particules de type ② représentées en figure IV-7) n'a pas été quantifié du fait du caractère délicat de l'étude des joints de grains décorés. Enfin, le dimensionnement des particules de phase α suite à l'écroissage final ε_f a été modélisé en vue d'estimer l'épaisseur finale des particules d' α -W.

IV.4.1.3.2-a Précipitation intercellulaire de la phase α :

Une fraction volumique importante de phase α est nécessaire pour l'obtention de bon J_c . Cependant, cette condition n'est pas suffisante, il est indispensable d'optimiser la morphologie et la taille des centres d'ancrage.

La figure IV-11 présente les variations de taille des particules intercellulaires au cours des schémas thermomécaniques 32-33 et 22 et 23.

On constate que la dimension moyenne des particules augmente au cours des traitements thermiques. Celle-ci est réduite par les stades d'écroissage. La comparaison des schémas 32 et 33 montre que la dimension des particules diminue lorsque le niveau d'écroissage intermédiaire augmente (cf. figure IV-11-a).

La même comparaison révèle que la croissance des particules, au cours du second traitement thermique des fabrications, augmente avec la sévérité de ce maintien. Les fabrications 22 et 23 sont en effet caractérisées par un niveau de précroissage et de déformation intermédiaire plus important qui tendraient à favoriser la germination.

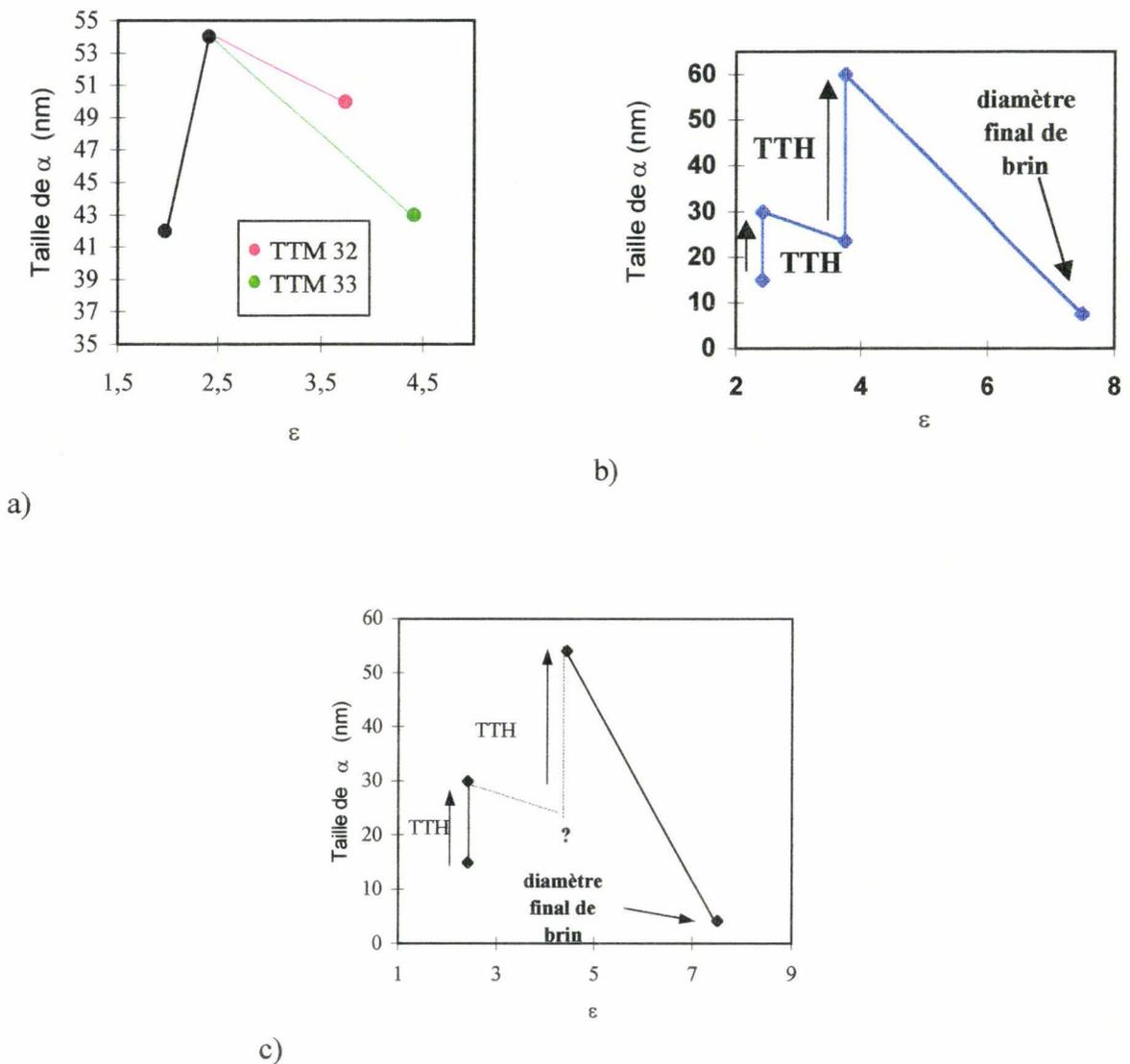


figure IV-11: Variation de la taille moyenne des particules intercellulaire au cours des fabrications: a) 32-33 (après T.T.H.), b) 22 et c) 23 (avant et après T.T.H.).

Le tableau IV-4 compare la taille des particules de phase α à l'issue du dernier TTH des fabrications.

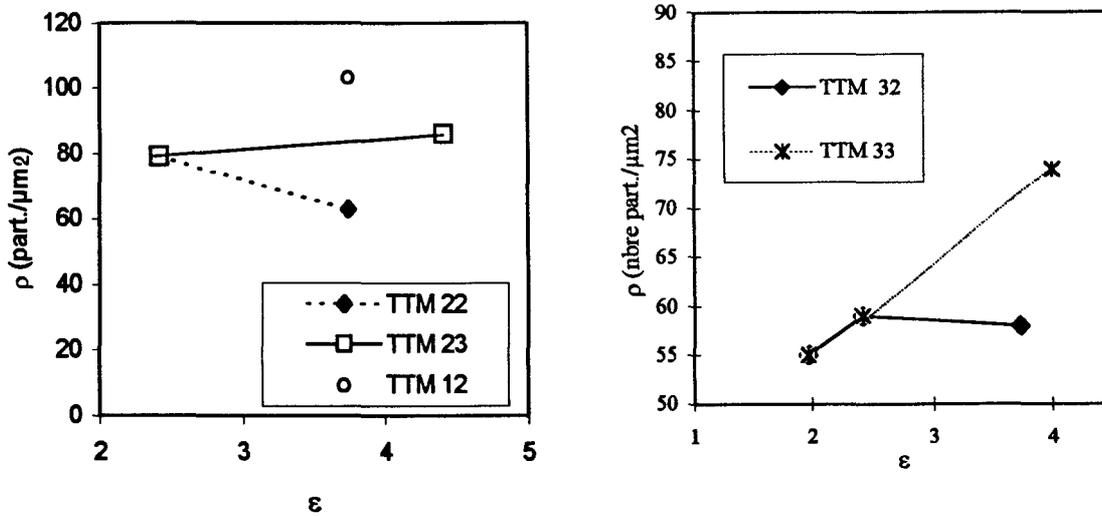
Fabrication :	12	22	23	32	33
Taille de α (nm)	39	60	54	50	43

tableau IV-4: Epaisseurs des particules de phase α suite au dernier maintien des schémas de fabrication.

Les fabrications comportant trois traitements thermomécaniques (32 et 33) induisent une précipitation plus fine de la phase α avec une taille de l'ordre de 20% plus faible qu'à la suite des schémas comportant deux traitements thermomécaniques (22 et 23). Le tableau IV-5 relie la densité, l'épaisseur et la surface des particules de phase α suite au premier traitement thermique des fabrications 12, des séries 20 et 30 à la valeur de la prédéformation ϵ_p .

Fabrication (prédéformation)	12 ($\epsilon_p=3,75$)	21-22-23 ($\epsilon_p=2,4$)	31-32-33 ($\epsilon_p=2$)
Taille de alpha (nm)	39	30	42
Densité (particules/ μm^2)	103	142	82
Surface (nm^2)	-----	795	1187

tableau IV-5: Taille, densité et surface des particules de phase α à l'issue du premier traitement thermique.



a)

b)

figure IV-12 : Densités des particules de phase α intercellulaires à l'issue des traitements thermiques des fabrications a) 12, 22 et 23, b) 32 et 33.

La figure IV-12 reporte la densité des particules intercellulaires à l'issue des traitements thermiques des séquences de fabrication comportant de 1 à 3 maintiens.

L'augmentation de la prédéformation de 2 (fabrications de la série 30) à 2,4 (fabrications de la série 20) provoque un gain de près de 43% de la densité de phase α à l'issue du premier traitement thermique. En accord avec l'effet favorable de la prédéformation sur la germination des particules, ce gain s'accompagne d'une diminution de leur taille et de leur surface moyenne (cf. tableau IV-5).

Billette	Nb-63at.%Ti	Nb-64at.%Ti-5at.%Ta	Nb-66at.%Ti-10at.%Ta
Densité (particules/ μm^2)	3	8	142

tableau IV-6 : Densités de particules de phase α intercellulaires dans des billettes prédéformées de 2 et traitées à 380°C pendant 15h.

Le tableau IV-6 montre que les densités de phase α sont décuplées avec l'addition de tantale dans les alliages Nb-Ti. Comparé aux résultats de Florianova¹⁵, l'alliage Nb-66at.%Ti-

10at.%Ta provoque des densités de phase α dix fois plus élevées par rapport à l'alliage Nb-64at.%Ti-5at.%Ta.

La forte densité observée à l'issue du schéma 12 s'explique par une prédéformation et une durée de recuit plus sévères ($\epsilon_p=3,75/45h380^\circ C$). Pour ce schéma, l'augmentation de la densité avec la prédéformation est contrebalancée par la croissance importante des cellules. Leurs tailles atteignent 120 nm. La faible taille des particules observées à l'issue de l'unique traitement thermique de la fabrication 12 s'explique par une germination plus importante de la phase α .

L'accroissement de la déformation intermédiaire (cf. figure IV-12) s'accompagne généralement d'une augmentation de la densité de particule intercellulaire (cas des fabrications 23 et 33). Au contraire les fabrications 22 et 32 ne vérifient pas cette corrélation. Ces observations sont inexplicable par le seul phénomène de germination. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe IV.4.3.3.2.

En conclusion, l'augmentation du précrouissage accroît le nombre de site de germination. La multiplication des traitements thermomécaniques de courte durée génèrent une précipitation plus fine.

Morphologie de la phase α intercellulaire:

Le suivi de la morphologie de la phase α permet de différencier les particules nouvellement formées, issue d'un stade de germination croissance (particules équiaxes), des particules de phase α formées avant une étape d'écrouissage (morphologie en rubans et aux facteurs de forme élevés). A ce titre, la figure IV-13 montre l'évolution du paramètre de forme des précipités pour les fabrications étudiées. Le facteur de forme diminue au cours des traitements thermomécaniques

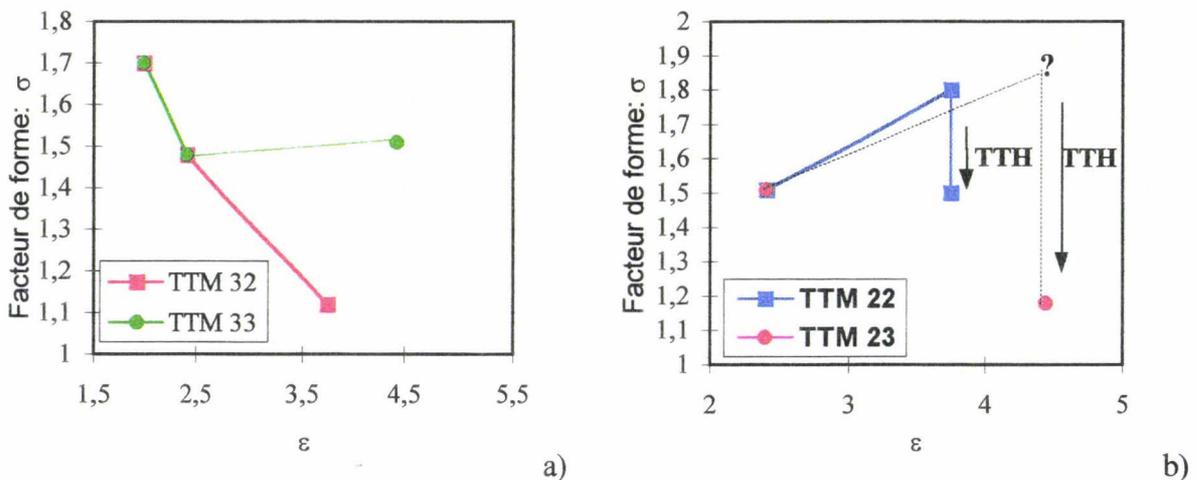


figure IV-13: Evolution du facteur de forme: a) après chaque TTH des fabrications 32-33 b) avant et après chaque TTH des fabrications 22 et 23.

Globalement, un schéma thermomécanique provoque l'apparition d'une microstructure aux particules intercellulaire équiaxes (en sens travers). Les fabrications 22 et 23 caractérisées par une prédéformation plus prononcée et donc par l'augmentation de la densité des sites de germination favorisent l'apparition de particules de morphologies plus régulières.

IV 4.1.3.2.-b) Précipitation intracellulaire de la phase α :

Au chapitre II, nous avons souligné l'importance d'une prédéformation ϵ_p suffisante des brins de Nb-63at.%Ti afin de se prémunir d'une précipitation intracellulaire de la phase α .

Cette phase est néfaste pour deux raisons¹⁵:

- elle induit un durcissement des filaments et est susceptible de réduire la tréfilabilité des filaments,
- ses dimensions bien inférieures¹⁵ à celle des particules massives intercellulaires engendrent une hétérogénéité en tailles des centres d'ancrages et donc en efficacité.

Pour une déformation finale (ϵ_f), il est donc impossible d'obtenir la même taille des centres d'ancrage inter et intracellulaires.

Nous nous sommes attachés à quantifier l'évolution de la phase α Widmanstätten au cours du procédé de fabrication. L'alliage étudié présente systématiquement une précipitation de ce type (voir figure IV-7, particules de type ④).

Peu d'auteurs^{6,14&20} ont étudié la précipitation intracellulaire de la phase α au cours de la fabrication des brins à base de Nb-Ti-Ta. L'influence de cette phase sur les propriétés supraconductrices des brins de Nb-Ti allié au tantale est méconnu. Florianova¹⁵, a mis en évidence cette phase dans des brins de composition chimique Nb-64at.%Ti-5at.%Ta mais son rôle sur l'ancrage des vortex n'a pu qu'être soupçonné.

Dans le cas présent, le dosage de la phase α -W a été réalisé par analyse d'images des microstructures observées au M.E.T. sous différentes orientations. Les particules de cette phase se présente sous la forme de très fine plaquettes. La morphologie exacte de ces plaquettes (parallélépipédique ou elliptique) est difficile à préciser à partir des observations. En première approximation, les particules sont assimilées à des plaquettes en forme d'ellipse.

Le tableau IV-7 reporte la taille des plaquettes de α -Widmanstätten à la sortie des traitements thermiques de précipitation.

Fabrication	32	33	22	23	12
Epaisseur (nm)	7	10	8	12	6
Longueur (nm)	11	15	23	16	32

tableau IV-7 : Dimensions des particules de phase α -W à l'issue du dernier T.T.H. de précipitation.

Les microstructures observées au M.E.T., nous ont permis de quantifier les fractions de particules intercellulaires et intracellulaires[§]. Le rapport de ces deux quantités est reporté en figure IV-14. Cette figure établit l'importance de la précipitation intracellulaire par rapport à la précipitation intercellulaire au cours des schémas de fabrication comportant deux et trois traitements thermiques.

[§] La comparaison des fractions volumiques de phase α obtenues par diffractométrie des rayons X et par analyses d'images des microstructures obtenues au M.E.T., montre que du fait de sa faible taille⁵, que la fraction de α -W n'est pas décelable par la technique de diffraction des rayons X.

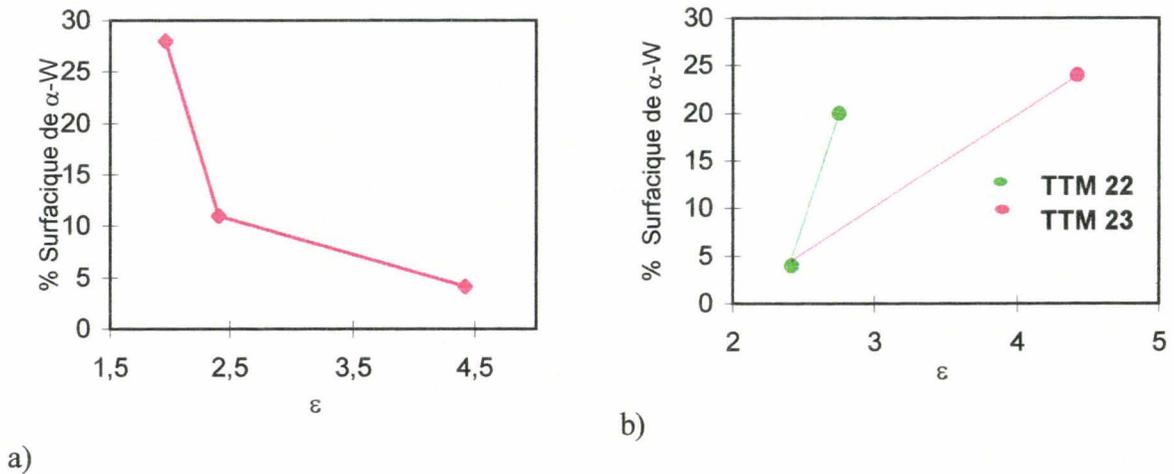


figure IV-14: Fraction de phase α -W par rapport à la phase α intercellulaire suite aux traitements thermiques des fabrications a) 33, b) 22 et 23.

A l'issue du premier traitement thermique du schéma 33, la quantité de phase α -W représente près de 28% de la fraction de phase α intercellulaire (5% de phase α -W au sein des filaments). Cette teneur est beaucoup plus basse à l'issue du premier traitement des schémas 22 et 23 où elle ne représente que 4%. La comparaison des présents résultats à ceux d'une étude antérieure¹⁵ montre que la prédéformation plus importante ($\epsilon_p=2,4$ contre 2 pour le schéma 33) engendre une réduction significative de la taille des cellules et donc un nombre plus élevé de sites de germination dans les sous-joints qui favorise la précipitation intercellulaire (cf. tableau IV-5).

La figure IV-15 montre les évolutions de la densité et de la surface des particules de α -W suite à chaque traitement thermique de la fabrication 33.

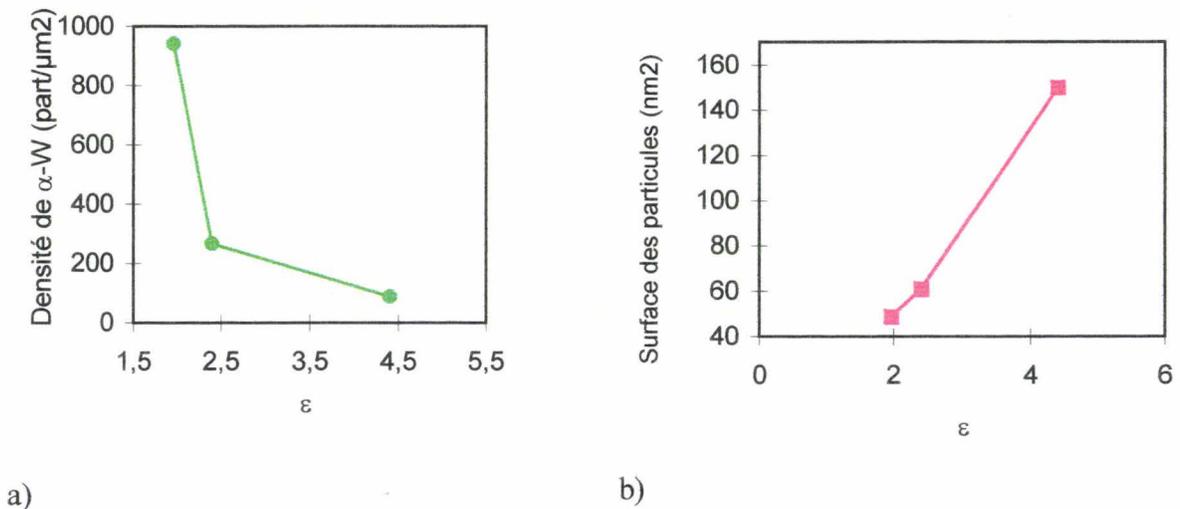


figure IV-15: Evolution de la densité: a) et de la surface b) des particules de phase d' α -W suite aux T.T.H. du schéma 33.

Suite au second puis au dernier traitement de la fabrication 33, la fraction volumique de phase α -W diminue (cf. figure IV-14-a). Le second traitement de 15h à 380°C, ne provoque plus de germination significative de particules de α -W, puisque leur densité chute de près de 72 % et que parallèlement leur aire en section droite augmente (voir figure IV-15). Cette chute de densité, qui s'effectue à fraction volumique de phase α -W constante, s'explique par la maturation des particules. Une légère diminution de la force motrice de précipitation

consécutive à l'appauvrissement en titane de la matrice peut être évoquée pour les fabrications de la série 30.

Les fabrications 22 et 23 conduisent à une toute autre évolution de la fraction volumique de phase α -W. La figure IV-14 montre que cette fraction augmente suite au second TTH pour atteindre près de 20 % de la phase α précipitée.

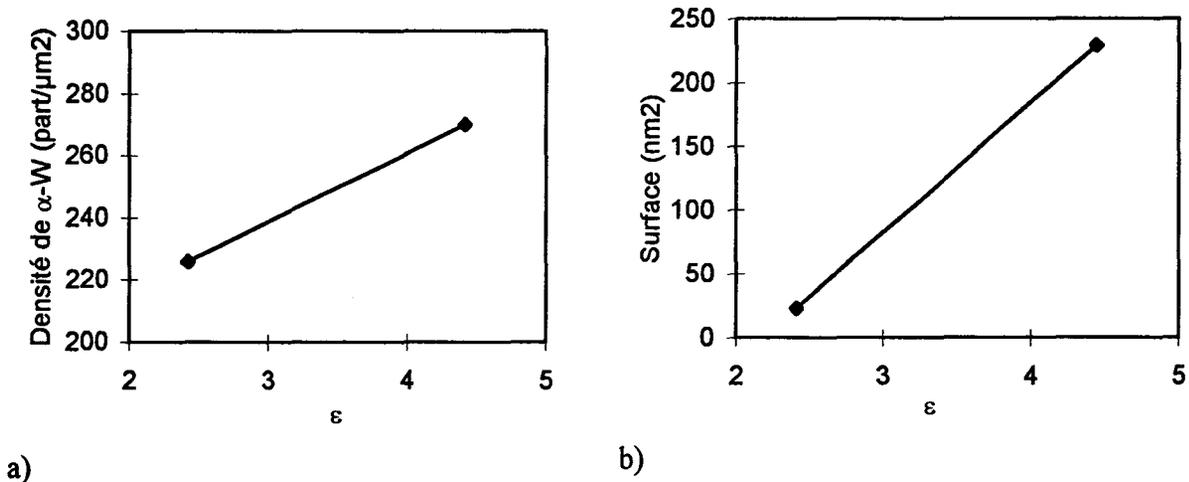


figure IV-16: Evolution de: a) la densité et b) de la surface des particules de phase α -W suite aux TTH du schéma 23.

La figure IV-16 regroupe les évolutions de la surface et de la densité des particules de α -W suite aux TTH de la fabrication 23.

Contrairement au schéma 33, la densité et la surface des particules de α -W augmentent. Ce phénomène s'explique par la saturation des sites de germination intercellulaire due au prolongement de la durée du dernier maintien (30 h contre 15 h pour le schéma 33). Il se manifeste bien que la densité des sites de germination intercellulaire est accrue par l'importance de la déformation intermédiaire de la fabrication 23.

La morphologie des particules initialement en plaquettes se "globularise" lors des traitements thermiques ultérieurs^{15&19}. Les micrographies de la figure IV-17 illustrent ce changement de morphologie. Leur facteur de forme passe alors de 1,4; traduisant une morphologie en plaquettes, à 0,9 qui est conforme avec une morphologie équiaxe.

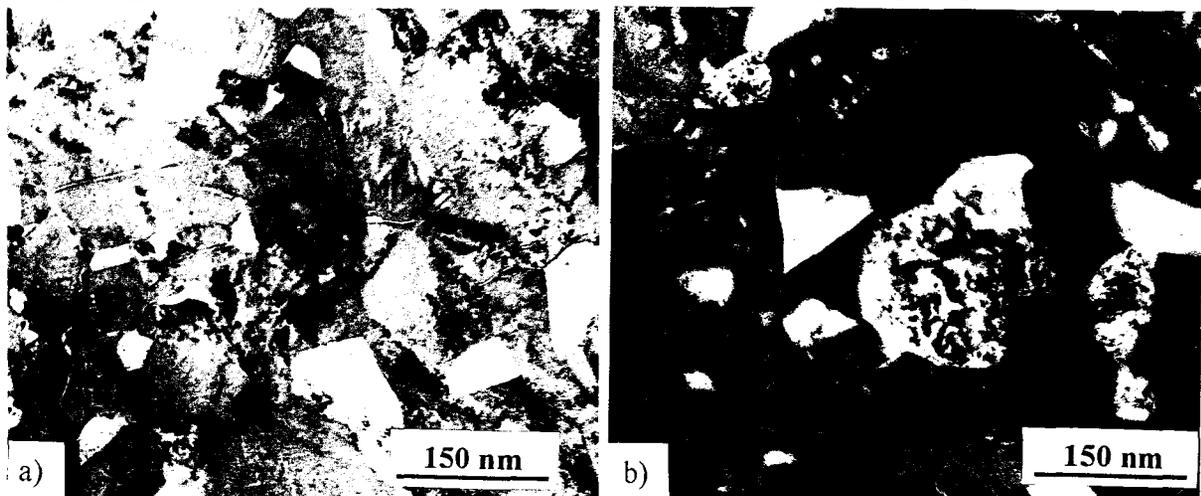


figure IV-17: Morphologie de la phase α -W suite au premier en a) et au second en b) traitement thermique de la fabrication 31.

Ce changement de morphologie serait dû à la perte de cohérence des plaquettes engendré par la déformation intermédiaire¹⁵.

IV.4.1.4. Durcissement structural de la phase β :

L'évolution de la dureté des filaments au cours des schémas thermomécaniques 12 à 33 est représentée sur la figure IV-18. Suite au premier maintien à 380°C, les filaments durcissent. Ce durcissement, dû à la précipitation de la phase α -W¹⁵, l'emporte sur l'adoucissement (cf. figure IV-4) résultant de la restauration et du grossissement des cellules.

La figure IV-18 montre par ailleurs qu'au cours des stades intermédiaires d'écroutissage, les filaments durcissent pour s'adoucir lors des traitements thermiques ultérieurs.

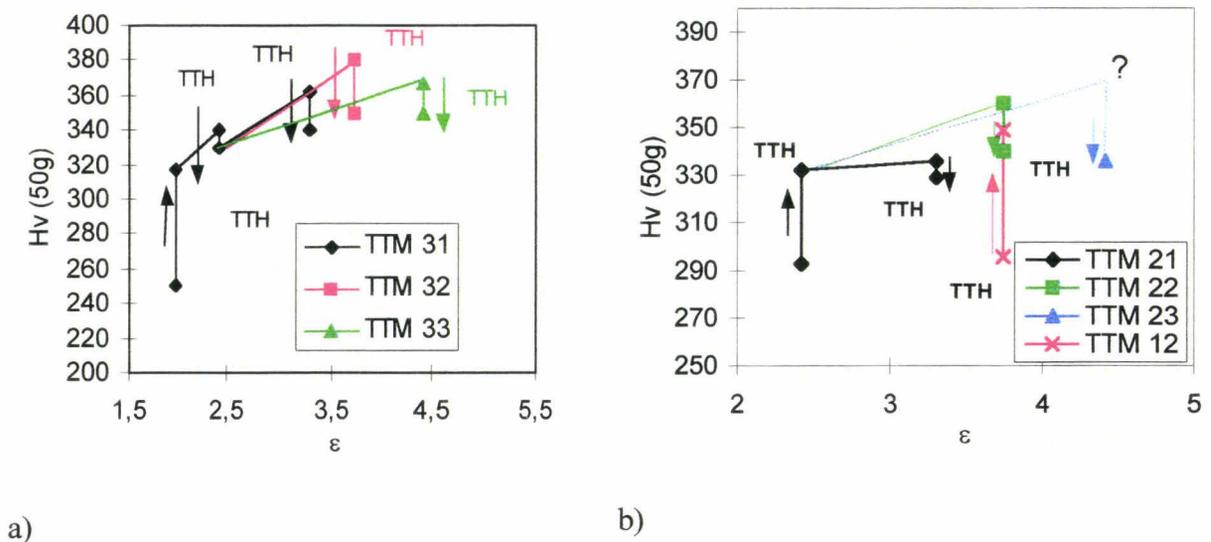


figure IV-18: Evolution de la dureté au cours des schémas 12 à 33.

Le tableau IV-8 et la figure IV-19 relie l'intensité apparente du durcissement occasionnée par un maintien de 15 h à 380 °C à la valeur de la prédéformation ϵ_p pour deux alliages ternaires à teneur en tantale croissante.

Alliage (ϵ_p)	ΔH_v (50g)	Fraction vol. (en %) de phase α -W. dans la matrice β	Référence
Nb-66at.%Ti-10at.%Ta (2)	+ 66	5	nos résultats
Nb-66at.%Ti-10at.%Ta (2,45)	+ 39	0,4	nos résultats
Nb-64at.%Ti-5at.%Ta (2)	+ 17	----	15

tableau IV-8: Fraction volumique de phase α -W, prédéformation, et variation de dureté Vickers.

L'intensité du durcissement diminue avec la fraction de particules de phase α intracellulaires. La multiplication des sites de germination intercellulaires est en effet défavorable à la précipitation de la phase α -W.

La figure IV-19 suggère la nécessité d'accroître la prédéformation afin de limiter le durcissement de l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta.

Une prédéformation de $\epsilon_p = 4,4$ est insuffisante pour s'affranchir de la précipitation intracellulaire de la phase α . Ce résultat n'est pas surprenant puisque P.J. Lee²⁰ a récemment établi qu'une prédéformation de 7 était insuffisante pour se prémunir de la formation de particules de α -W dans un alliage ternaire de composition Nb-64at.%Ti-6,5at.%Ta et donc moins riche en titane et en tantale que le présent alliage.

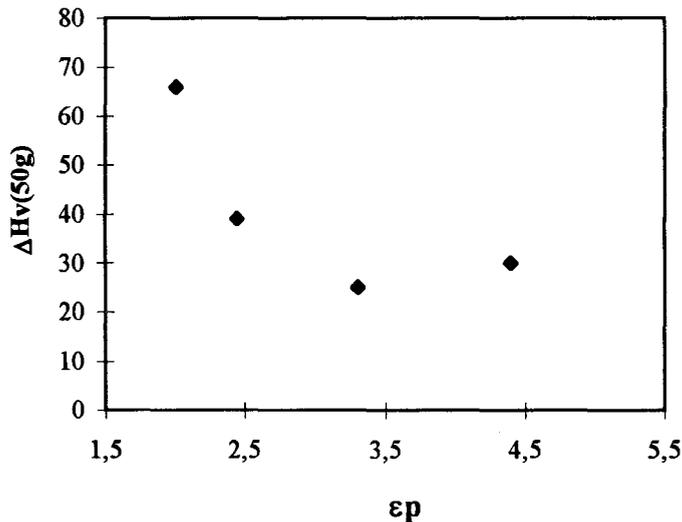


figure IV-19: Influence de la prédéformation sur le durcissement apparent de l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta suite à un traitement de 15h à 380°C.

Par ailleurs, l'alliage ternaire le plus chargé à la fois en titane et en tantale (Nb-66at.%Ti-10at.%Ta) présente un durcissement 4 fois plus intense (voir tableau IV-8) que l'alliage Nb-64at.%Ti-5at.%Ta.

A ce titre la figure IV-20 compare l'évolution de la dureté de différents alliages β prédéformés de $\epsilon_p=2$, et à teneur en tantale croissante au cours d'un maintien isotherme à 380°C.

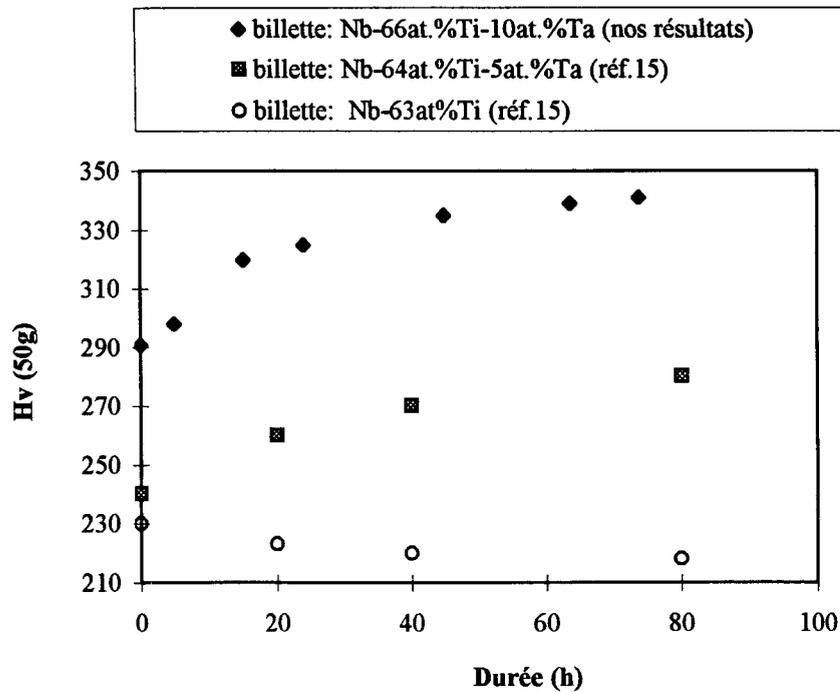


figure IV-20: Evolution de la dureté au cours d'un maintien isotherme à 380°C.

L'alliage binaire ne présentant aucune précipitation intracellulaire¹⁵ s'adoucit contrairement aux deux alliages ternaires qui durcissent tout au long du traitement thermique.

En conclusion, l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta durcit considérablement à l'issue du premier traitement thermique de précipitation. Une prédéformation supérieure à 7 serait alors requise afin de s'affranchir d'une précipitation intracellulaire.

IV.4.1.5. Influence de l'écroutissage sur la dimension des particules de phase α :

Nous avons vu au chapitre I, (cf. § I.8.3) que la taille des centres d'ancrage conditionne l'intensité de la force d'ancrage élémentaire f_p . Il est donc primordial de connaître la dimension des particules de phase α au stade final de fabrication.

Une modélisation a été entreprise, afin de pouvoir prédire leurs tailles au cours de l'étape finale de tréfilage qui fait suite au dernier traitement thermique de précipitation.

La figure IV-21 illustre la microstructure en sens travers des filaments au stade final de fabrication. La morphologie en rubans de la phase α est très marquée. A ces stades de déformation avancée, la texture de tréfilage est très prononcée. Les grains de β ont une orientation très voisine. Il devient alors délicat au M.E.T. de discerner les particules intercellulaires des particules intracellulaires.

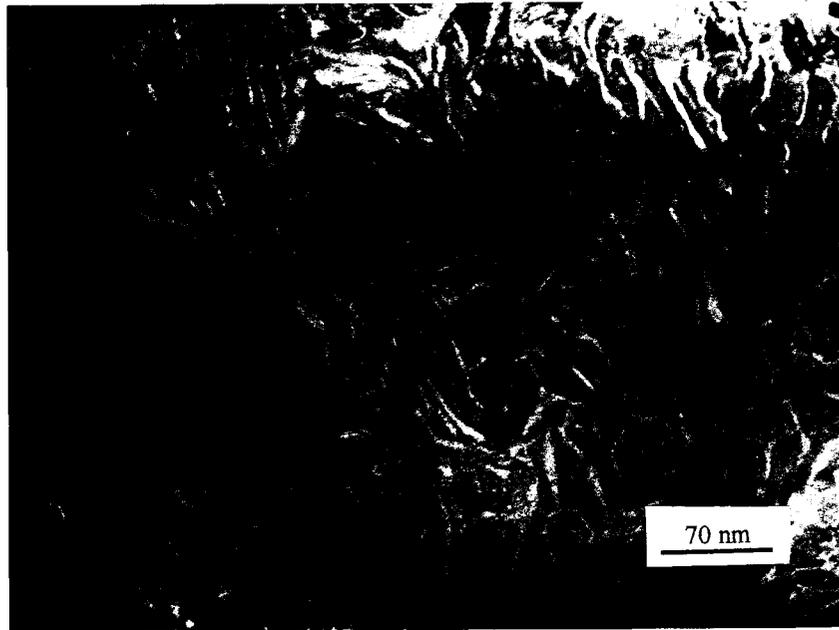


figure IV-21: Microstructure des filaments suite à l'écroutissage final ($\varepsilon_f=4,2$) de la fabrication 412.

L'épaisseur moyenne des particules de phase α (inter et intracellulaires) au diamètre final des fabrications 13 à 412 est reportée au tableau IV-9.

Fabrication	13	22	23	33	411	412
épaisseur (nm)	7 ± 1	$7,5 \pm 1$	4 ± 1	6 ± 1	3 ± 1	$2,8 \pm 1$

tableau IV-9: Epaisseur finale de la phase α au diamètre finale des brins.

A l'issue des schémas thermomécaniques 13, 22 et 33, la taille des particules de phase α est très voisine.

Les fabrications 411 et 412 qui se distinguent par 4 traitements thermiques de durée totale double (90h), produisent en fin de fabrication des particules d'épaisseurs plus faibles (~ 3 nm).

La faible taille des particules de phase α est la conséquence d'une déformation finale plus élevée.

A titre d'exemple, l'histogramme de la figure IV-22 montre les distributions des facteurs de forme des particules de phase α en sens travers. Ce résultat concorde avec la morphologie très hétérogène des particules de phase α au diamètre final de brin (voir figure IV-21).

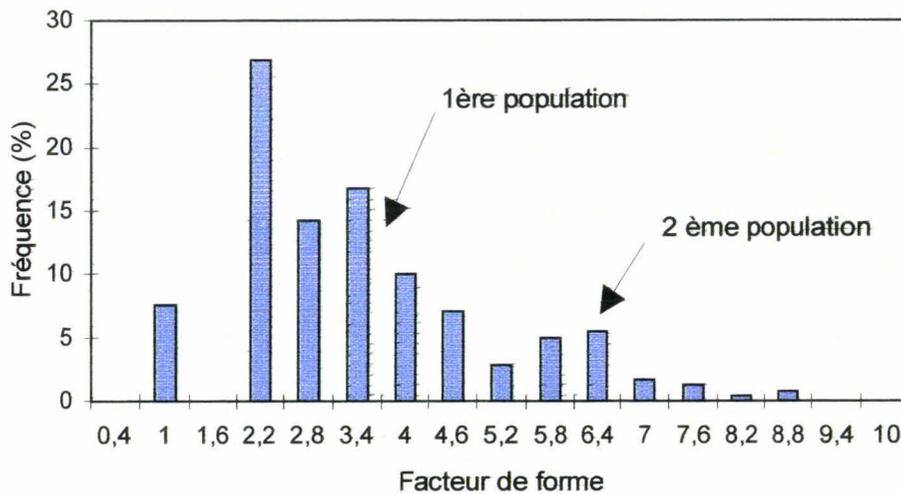


figure IV-22: Distribution du facteur de forme de la phase α en fin de fabrication 33.

Quelque soit le schéma de fabrication, la distribution du facteur de forme présente systématiquement deux populations. Dans le cas considéré, une première est centrée sur 2,2 et la seconde sur 6,4. La première population correspond aux particules de section droite plus petite (178 nm^2). Cette population peut être reliée soit aux joints de grains décorés ou soit aux particules de phase α -W.

Modélisation :

Suite aux derniers traitements thermiques des fabrications étudiées, la dispersion en taille de la phase α issues de la précipitation intra et intercellulaire est importante puisque les particules appartenant à ce dernier type de précipité sont quatre fois plus massives (cf. tableau IV-4 et tableau IV-7).

Du fait de sa faible taille, la phase α -W dont l'observation directe au M.E.T n'a pu être résolue, pourrait être remise en solution dans la matrice β au cours de la déformation finale des brins. Sa taille très négligeable réduirait fortement ses capacités à ancrer les vortex. Dans le cas des alliages ternaires, la modélisation de l'effet de l'écroutissage finale (ε_f) sur la taille des particules de phase α trouve un important intérêt afin de comprendre le rôle de la phase α -W sur les mécanismes d'ancrage.

Meingast et Larbalestier²¹ ont proposé un modèle empirique qui relie l'épaisseur t des particules de phase α (dans le sens travers des filaments) au diamètre du brin \varnothing selon une loi du type: $t = k \varnothing^n$, où k et n des constantes.

Cette étude a été basée sur le tréfilage d'un monofilament de Nb-64at.%Ti à l'issue d'un traitement thermique de 80h à 420°C . Cette loi est souvent utilisée dans la littérature afin d'extrapoler l'épaisseur moyenne des particules de phase α (à des diamètres où l'observation de la microstructure des filaments est délicate par exemple sur des brins multifilamentaires commerciaux) dans le but d'interpréter les densités de courants critiques obtenues.

L'utilisation d'une loi unique est sans doute abusive dans le cas des brins de design, de compositions chimiques et d'histoire thermomécanique assez diverses.

Par manque d'échantillonnage réalisé au cours de l'étape finale de tréfilage de la billette de composition Nb-66at.%Ti-10at.%Ta, nous nous sommes investis dans la détermination de

lois d'évolution propres à deux alliages, un binaire et un ternaire de composition respective Nb-63at.%Ti et Nb-64at.%Ti-5at.%Ta. L'histoire thermomécanique de ces deux billettes est identique et est représentée en figure IV-23.

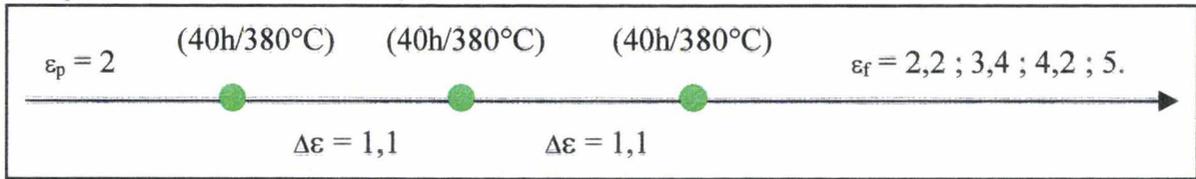


figure IV-23: Histoire thermomécanique des alliages étudiés pour la modélisation.

La figure IV-24 montre l'évolution de la taille des particules de phase α au sein des filaments au cours de la déformation finale, pour les deux billettes concernées.

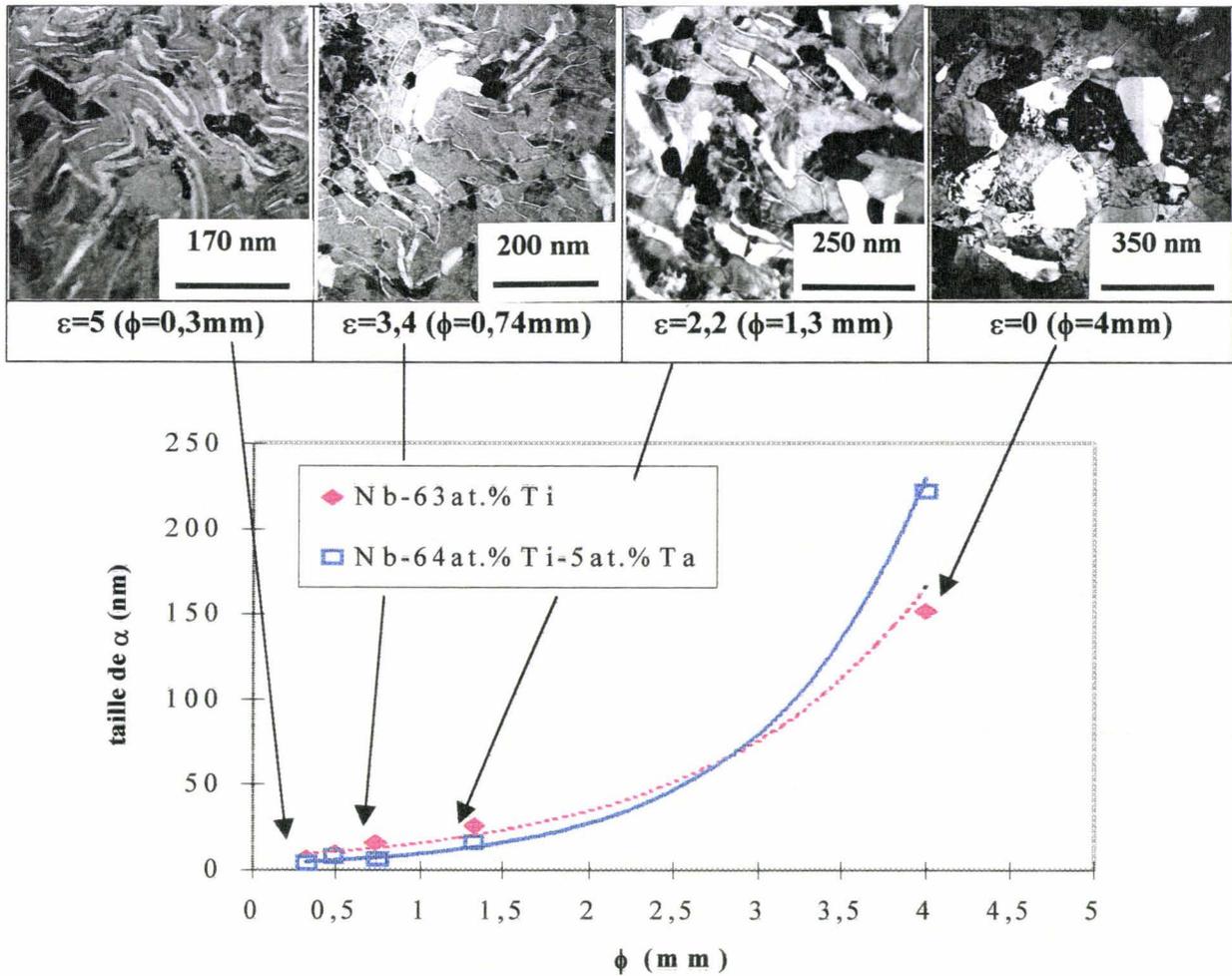


figure IV-24: Influence de l'écroutissage final sur l'épaisseur des particules de phase α et sur la microstructure en sens travers des filaments de Nb-63at.%Ti.

Les valeurs des constantes k et n obtenues sont reportées au tableau IV-10.

Billette:	k	n	Référence:
Nb-64at.%Ti	122,7 nm/mm ^{1,6}	1,60	21
Nb-63at.%Ti	23,7 nm/mm ^{1,22}	1,22	nos résultats
Nb-64at.%Ti-5at.%Ta.	16,3 nm/mm ^{1,63}	1,63	nos résultats

tableau IV-10: Valeurs des constantes du modèle établi.

La valeur de l'indice n est très différente pour les deux alliages ayant subi le même traitement thermomécanique. La taille des particules de phase α diminue plus rapidement dans l'alliage ternaire que dans l'alliage Nb-63at.%Ti. La déformation plus importante dans l'alliage ternaire s'explique par une dureté supérieure de la matrice¹⁵ consécutive à la précipitation intracellulaire.

Par ailleurs, la différence des constantes (k et n) obtenues pour les deux alliages binaires de composition chimique voisine prouve que ces valeurs dépendent fortement de l'histoire thermomécanique, (et/ou) du design du composite. A l'aide de cette modélisation, et dans l'hypothèse d'une déformation des particules de phase α -W "équivalente" à celle des particules intercellulaires, on peut extrapoler la dimension des particules intracellulaires aux fortes déformations puisque l'observation directe (au M.E.T.) n'est pas concluante. Le tableau IV-11 reporte ces estimations de l'épaisseur des particules intracellulaires.

Diamètre du brin (mm)	4*	1,33	0,74	0,5	0,33
ϵ_f	0	2,2	3,4	4,2	5
épaisseur des particules intracellulaires (nm)	10	1,66	0,64	0,33	0,17

tableau IV-11: Épaisseur des particules de phase α -W extrapolées pour les brins de Nb-64at.%Ti-5at.%Ta (*diamètre à l'issue du dernier TTH).

L'épaisseur des particules intracellulaires devient très négligeable aux fortes déformations. Ces précipités semblent donc devoir être remis en solution solide au sein des cellules de β avec la conséquence d'enrichissements locaux en titane au sein des cellules de β . Il n'a pas été possible d'établir les mêmes lois d'évolution sur l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta du programme d'optimisation étudié. Cependant la même gamme de déformations finales est appliquée aux filaments. Les particules de phase α -W ont une épaisseur proche de celle mesurée dans l'alliage ternaire utilisé pour la modélisation (cf. tableau IV-7). Il est vraisemblable que dans le cadre du programme d'optimisation étudié, les particules de α -W atteignent des dimensions comparable à celles reportés dans le tableau IV-11.

IV.4.2.Synthèse:

L'évolution de la sous-structure de β montre que la réduction de la taille des cellules au cours des schémas thermomécaniques est d'autant plus prononcée que la déformation intermédiaire ($\Delta\varepsilon$) est importante et que la durée du dernier traitement thermique est réduite.

L'alliage ternaire Nb-66at.%Ti-10at.%Ta présente systématiquement de la phase α sous la forme d'une précipitation intercellulaire et des particules intracellulaire de type Widmanstätten. A l'issue des deux étapes de filage (des étages 0 et 1), les brins présentent une précipitation avancée avec une teneur volumique proche de 14 %.

En accord avec la forte sensibilité aux traitements thermomécaniques des alliages ternaires, l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta génère des fractions volumiques importante de phase α qui contraste avec la faible sévérité des traitements thermiques appliqués des séries 30.

Comparé à l'alliage Nb-64at.%Ti-5at.%Ta¹⁵, l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta produit (pour les mêmes niveaux de prédéformation et durées de maintiens) des teneurs en phase α deux fois plus conséquentes.

L'augmentation du précrouissage (de 1,9 à 3,75) augmente la densité des particules intercellulaires. Les densités obtenues sont 10 fois plus élevées par rapport aux états de précipitation observés sur des brins de Nb-64at.%Ti-5at.%Ta¹⁵.

Les traitements thermiques forment des particules de phase α intercellulaire équiaxes (en sens travers) dans les parois des cellules. La précipitation intracellulaire représente une fraction importante de la phase α totale (près de 28% à l'issue du premier traitement thermique des fabrications 31-32 et 33). Cette fraction est d'autant plus importante que la prédéformation est faible et que la durée des traitements thermiques est prolongée.

La densité de particules de phase α -W diminue avec la multiplication des traitements thermiques de courte durée par un mécanisme de maturation. La déformation intermédiaire occasionne la perte de cohérence des particules d' α -W qui se "globularises".

Du fait de leurs trop faibles dimensions, ces particules d' α -W ne sont pas décelable par diffractométrie des rayons X. Ces mêmes particules sont difficilement observable par M.E.T. dans les états finaux des brins.

La précipitation intracellulaire durcit considérablement les brins suite au premier traitement thermique de précipitation. L'intensité du durcissement est d'autant plus marquée que les teneurs en titane et en tantale des alliages ternaires sont élevées. L'accroissement de la prédéformation réduit ce durcissement.

La déformation finale conditionne la taille des particules de phase α . A ces stades de déformation avancée, ces particules adoptent une morphologie en rubans très prononcée.

La modélisation de l'épaisseur de ces particules (en sens travers) au cours de l'érouissage final a été entreprise sur deux billettes de compositions respectives Nb-63at.%Ti et Nb-64at.%Ti-5at.%Ta. Les résultats montrent que la dimension des particules dépend à la fois de l'histoire thermomécanique des brins et de la composition chimique des billettes de départ.

Dans ce dernier alliage ternaire, les particules issue de la précipitation intracellulaire, sont soit remises en solution solide dans la matrice ou soit elles forment des amas.

L'application du modèle obtenu conduit à des tailles de particules de précipité intracellulaire très faible de quelques dizaines d'Angströms en fin de fabrication.

IV.4.3. Discussion :

Ce paragraphe traite des corrélations entre les paramètres des traitements thermomécanique, la microstructure et le comportement supraconducteur de l'alliage ternaire Nb-66at.%Ti-10at.%Ta. Dans un premier temps nous nous focaliserons sur l'influence de la microstructure (morphologie, taille et distribution de la phase α) sur les propriétés supraconductrices. Ensuite nous nous intéresserons aux effets des paramètres thermomécaniques (prédéformation, nombre, espacement et durée des traitements thermiques) sur la germination et la croissance de la phase α . Enfin ces considérations, nous conduiront à améliorer le procédé thermomécanique de précipitation de l'alliage ternaire considéré.

IV.4.3.1. Corrélation microstructure propriétés supraconductrices :

Les propriétés supraconductrices des filaments issus du programme d'optimisation ont été mesurés à 2 ou à 4,2 K sous des champs magnétiques compris entre 6 et 11 teslas.

IV.4.3.1.1. Densité de courants critique et force d'ancrage :

Au chapitre I, nous avons souligné la nécessité d'avoir des centres d'ancrage des vortex afin d'atteindre de bonnes valeurs de densité de courant critique. Dans le cas idéal, ces centres d'ancrage auraient une taille égale au diamètre du vortex (10 nm à 4,2 K) et seraient espacés de manière à correspondre au réseau de vortex (~ 25 nm à 4,2 K sous un champ de 5 T).

La figure IV-25 schématise la distribution des vortex (dans le cas d'un champ magnétique appliqué perpendiculaire à l'axe du brin) par rapport aux particules de phase α .

Les rubans de phase α atteignent plusieurs micromètres de longueur dans la direction de tréfilage. Dans cette configuration l'épaisseur (en sens travers) des particules de phase α conditionne la force d'ancrage élémentaire f_p exercée par un centre d'ancrage (cf. Chapitre I § I.8.3.).

Il existe un optimum de taille de phase α et donc de déformation finale (ϵ_f) auquel correspond une densité de courant critique maximale (cf. Chapitre II figure II-19).

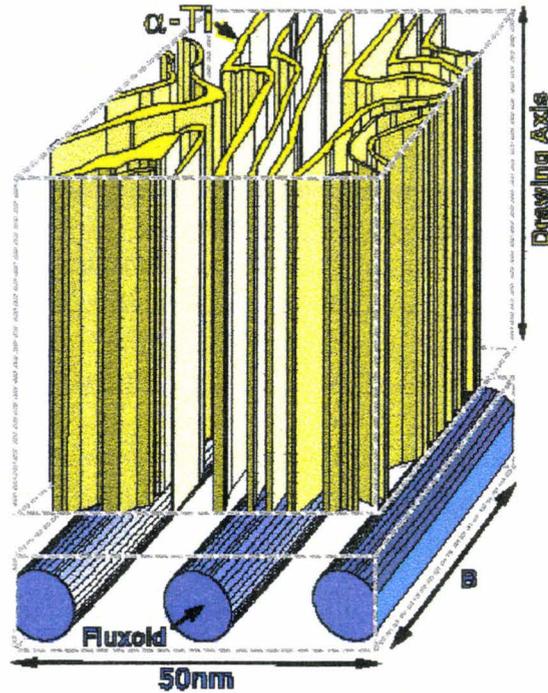


figure IV-25: Illustration schématique de la morphologie et de l'équilibre des vortex dans un filament sous un champ de 5T et à 4,2K²².

La figure IV-26 relie la densité de courant critique des brins, issu du programme d'optimisation étudié, à l'épaisseur moyenne des particules de phase α (cf. tableau IV-9).

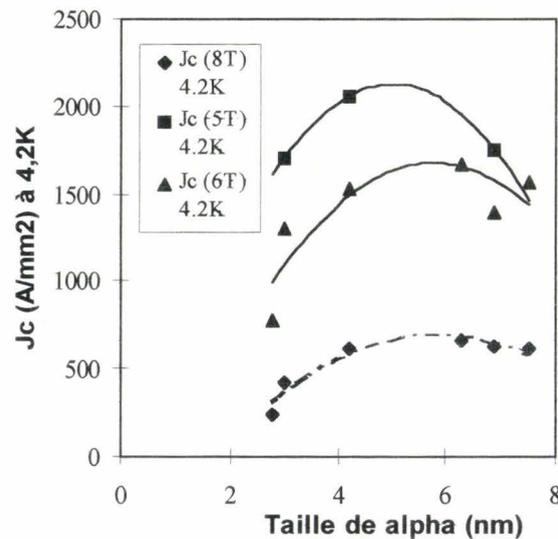


figure IV-26: Relation entre l'épaisseur moyenne des particules de phase α et la densité de courant critique à 4,2 K.

Quelle que soit, l'intensité du champ magnétique appliqué, la densité de courant critique passe par des maxima pour une épaisseur des particules de phase α proche de 5 nm.

L'influence de l'épaisseur moyenne des particules de phase α sur la force d'épinglage macroscopique F_p , définie par la relation $F_p = J_c \times B$ (cf. Chap. I § I.8.1), est illustrée par la figure IV-27.

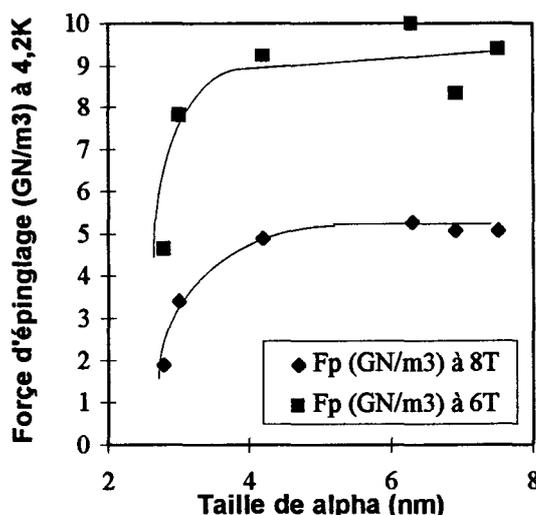


figure IV-27: Evolution de la force d'ancrage macroscopique en fonction de l'épaisseur des particules de phase α .

F_p est constante pour des particules de tailles supérieures à 5 nm. Lorsque l'épaisseur "t" des centres d'ancrage devient inférieure au diamètre du vortex ($2\xi \sim 10$ nm à 4,2 K), l'état supraconducteur, est partiellement induit dans le centre d'ancrage par effet de proximité²³, ce qui a pour conséquence de réduire f_p conformément à la relation: $f_p = \mu_0 H_c^2 t (1-h)$ (cf. chap I § I.8.3.). La force d'ancrage macroscopique décroît proportionnellement avec l'épaisseur "t" des particules. La taille très faible des particules explique leurs faibles efficacité à ancrer les vortex. Le tableau IV-12 compare la fraction volumique de phase α en de fin de fabrication** à la densité de courant critique, aux valeurs moyennes de champ.

Fabrication	33	22	23	412
% vol. de phase α	17	10,8	9,6	15
J_c (A/mm ²) sous 6 T à 4,2K.	1666	1566	1535	773

tableau IV-12: Fraction volumique de phase α et densité de courant critique.

Exception faite du cas du traitement thermomécanique 412, la densité de courant critique augmente avec la fraction volumique de phase α . Le traitement 412 ne vérifie pas cette corrélation. La densité de courant critique y est plus faible (voir tableau IV-12) en dépit d'une fraction volumique de phase α importante au diamètre finale de brin.

La très faible densité de courant propre à la fabrication 412 s'explique par la finesse de la précipitation de la phase α (~ 3 nm) (cf. tableau IV-9). Cette finesse provoque une réduction des forces d'ancrage et des densités de courant critique. Le résultat montre clairement la nécessité d'un dimensionnement adapté des particules de phase α ($\sim 2 \xi$) associé à

** déterminée par analyse d'image au M.E.T.

une fraction volumique importante. En accord avec cette influence de la taille des particules, la densité de courant critique augmente avec la fraction volumique de phase α (cf. figure IV-28) pour des tailles de particules assez voisines (comprise entre 5 et 7 nm) où la réduction de la force d'ancrage par effet de proximité est à peu près constante. Il est par ailleurs intéressant de relier non seulement l'épaisseur mais aussi la morphologie (par l'intermédiaire du facteur de forme) des rubans de phase α à la densité de courant critique. L'augmentation du facteur de forme traduit une morphologie en rubans plus prononcée.

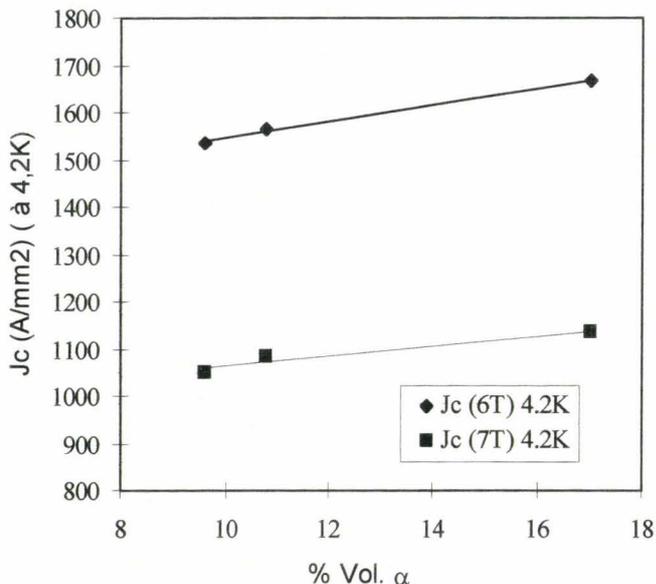


figure IV-28: Relation entre la fraction volumique de phase α et la densité de courant critique à 4,2K.

Les particules de phase α décorent et "épousent" la sous structure de β .

Cette morphologie qui augmente le nombre d'interfaces entre la matrice et les précipités devrait, selon Matshusita et Küpfer²⁴, être un obstacle plus efficace au mouvement des vortex. Cependant, nous n'observons pas d'augmentation de densité de courant critique avec le changement de morphologie des centres d'ancrage (voir figure IV-29). La morphologie en rubans très accentuée des centres d'ancrage, correspond à une épaisseur moyenne plus faible des particules (voir figure IV-30).

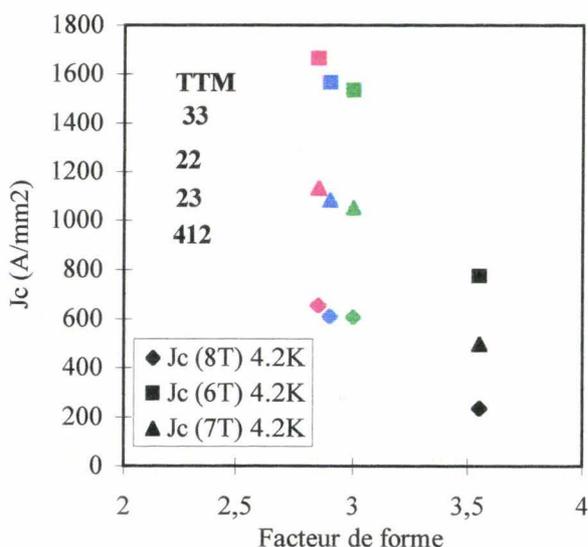


figure IV-29 : Influence du facteur de forme des particules de phase α sur les densités de courant critique obtenues sous différents champs.

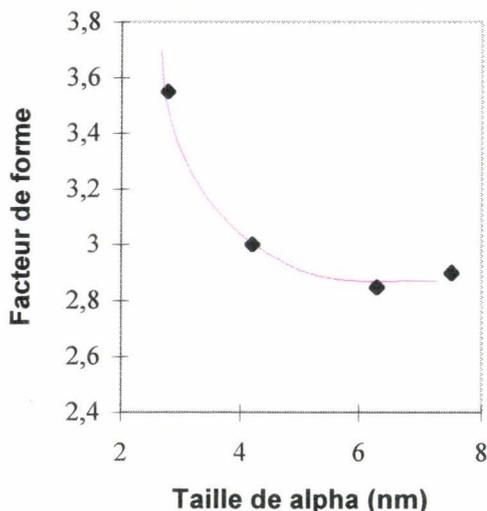


figure IV-30: Relation entre l'épaisseur et le facteur de forme des particules de phase α .

Ainsi, en dépit de l'accroissement de la densité des obstacles, l'intensité de leurs forces d'ancrage est réduite et ne permet pas d'aboutir à un piégeage efficace des vortex et donc à des densités de courant critique élevées.

Par comparaison à l'alliage binaire commercialement développé (Nb-63at.%Ti), le durcissement de la matrice de l'alliage ternaire par la précipitation intracellulaire est favorable à une déformation plus importante de la phase α et favoriserait une morphologie en ruban plus prononcée.

IV.4.3.1.2. Champ critique supérieur H_{c2} :

Le champ critique H_{c2} est calculé à partir de l'extrapolation à ordonnée nulle de la courbe donnant la force d'ancrage macroscopique en fonction du champ magnétique appliqué.

Le tableau IV-13 reporte les valeurs de champ critique déterminées à 2 et 4,2 K pour l'alliage ternaire Nb-66at.%Ti-10at.%Ta et à titre de comparaison pour un alliage binaire de composition Nb-63at.%Ti (issu du schéma thermomécanique 412 C).

Schéma	31	32	21	22	411	412	412C (Nb-63at.%Ti)
H_{c2} (T) à 2 K	14,9	14,3	14,6	15	13,9	13,6	14,1
H_{c2} (T) à 4,2 K	10,3	10	10,5	10,4	9,6	9,5	12,2

tableau IV-13: Valeurs de champ critique à 2 et 4,2 K.

Conformément aux observations de Larbalestier²⁵, la hausse du champ critique (H_{c2}) lorsque la température passe de 4,2 à 2 K, est en moyenne de 4,3 T pour l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta. Elle n'est que de 1,9 T pour l'alliage binaire de composition Nb-63at.%Ti.

Afin d'étudier l'influence de la composition chimique de la phase β sur le champ critique, des analyses chimiques ont été réalisées sur les filaments en fin de fabrication au moyen d'une microanalyse E.D.X. couplée au M.E.T (S.T.E.M.-E.D.X).

Ces analyses permettent par ailleurs de caractériser d'éventuels enrichissements locaux en titane dus soit à la formation d'amas de particules de phase α -Widmanstätten, ou soit à leurs remises en solution dans les cellules au cours de l'écroutissage final.

La figure IV-31 montre un exemple de profils de microanalyse réalisé sur des filaments à l'issue du traitement thermomécanique 22.

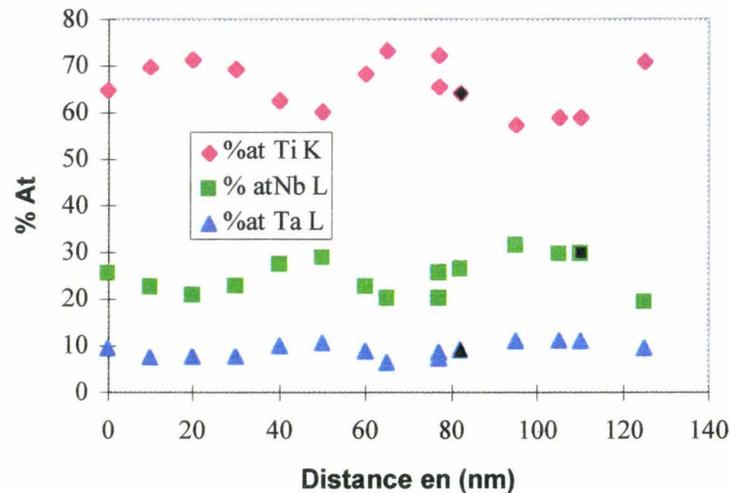


figure IV-31: Profils de microanalyse réalisés sur des filaments en fin de fabrication 22.

Dans les conditions optimales d'analyse, la taille de sonde est de l'ordre de 5 nm. On détecte effectivement des enrichissements locaux en titane qui seraient compatibles soit avec une remise en solution des particules de phase α -W ou soit avec l'existence d'agrégats de fines particules. Ces agrégats sont en particulier visible sur la figure IV-32.

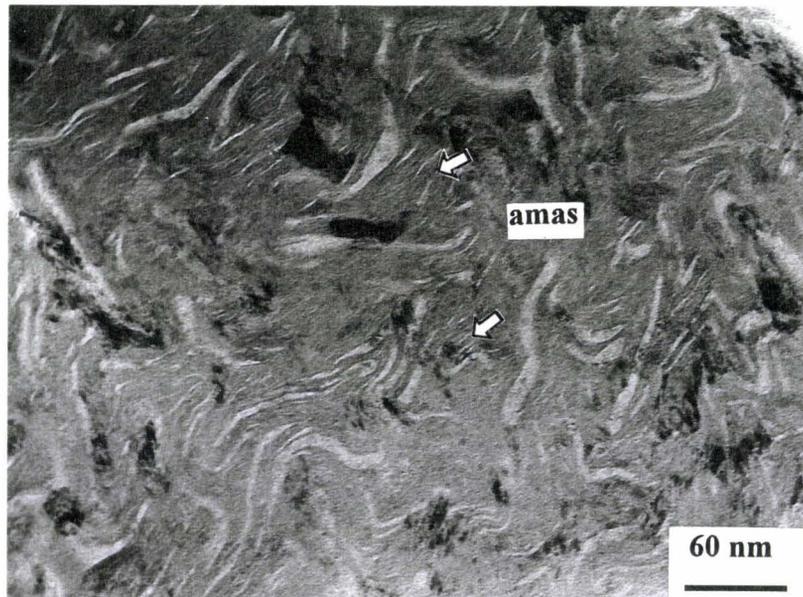


figure IV-32 : Agrégats de particules de phase α dans les brins de la fabrication 22.

La composition chimique des particules de phase massives α de taille supérieure à 5 nm est voisine de : 90 at.% Ti; 4 at.%Ta et 6 at.%Nb. A l'aide de ces profils, il est possible de déterminer une composition chimique moyenne de la matrice.

La figure IV-33 illustre une évolution parabolique du champ critique H_{c2} à 4,2 K en fonction de la teneur moyenne en titane de la matrice dans les filaments issus des schémas thermomécaniques 13, 22 et 412.

Il semble que la même dépendance parabolique soit présente entre la composition chimique des alliages Nb-Ti et le champ critique supérieur H_{C2} (cf. Chap II, fig. II-11) avec un optimum extrapolé à une teneur de 61 at.%Ti.

Ces résultats montrent que le champ critique est fixé par la composition chimique de la matrice à l'issue des traitements thermiques de précipitation et non par la composition chimique de la billette de départ. La dépendance observée entre le champ critique et la teneur en titane de la matrice nécessite une vérification expérimentale plus poussée. Des données relatives à des alliages ternaires en phase β et de même composition permettraient de quantifier le décalage de

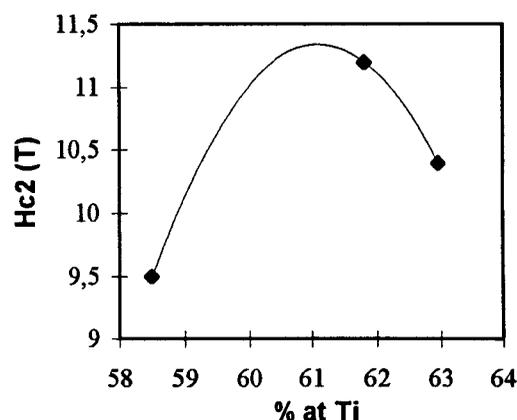


figure IV-33: Relation entre H_{C2} et la teneur en titane de la matrice à 4,2 K.

champ critique dû à l'appauvrissement en titane occasionné par les schémas thermomécaniques de précipitation.

IV.4.3.2 Rôle du tantale sur la précipitation de la phase α :

L'alliage ternaire Nb-66at.%Ti-10at.%Ta présente systématiquement une précipitation intracellulaire. Cette précipitation adopte la forme de plaquettes de type Widmanstätten. En comparaison à l'alliage binaire commercialement développé (de composition Nb-63at.%Ti), l'alliage ternaire possède une force motrice de précipitation de la phase α supérieure qui s'explique par le remplacement du niobium (-13 at.%) par le tantale et par l'augmentation de la teneur en titane (+3at.%). Le tantale a une action β -gène moins soutenue que le niobium.

L'augmentation de la force motrice est responsable de la précipitation intracellulaire de la phase α .

Ainsi, l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta est extrêmement sensible vis-à-vis des traitements thermomécaniques.

A l'issue du programme d'optimisation, caractérisé pour l'essentiel des fabrications par des traitements thermiques de 45 h de durée totale à 380°C et compte tenu de la faible sévérité des ces traitements, les fractions volumiques de phase α produites sont importantes puisque proches de 26 % (cf. tableau IV-2). A titre de comparaison, dans les meilleures conditions, des fractions de l'ordre de 25% sont obtenues dans l'alliage binaire (Nb-63at.%Ti). La force motrice de précipitation et donc la fraction volumique de phase α formée sont amplifiées par l'augmentation des teneurs à la fois en titane et en tantale des alliages ternaires.

La fraction volumique de phase α augmente en effet en passant d'un alliage Nb-63at.%Ti, à un alliage Nb-64at.%Ti-5at.%Ta finalement à Nb-66at.%Ti-10at.%Ta (cf. tableau IV-3). Les densités de particules de phase α sont dix fois plus importante dans l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta que dans l'alliage Nb-64at.%Ti-5at.%Ta. Cette remarque témoigne d'une force motrice de germination décuplées par la présence de tantale.

IV.4.3.3. Paramètres de fabrications :

Ce paragraphe met en évidence l'influence de chaque paramètre thermomécanique sur la précipitation de la phase α . Il s'agit en l'occurrence des rôles de la déformation intermédiaire, du nombre et de la sévérité des traitements thermiques.

Etant donné l'augmentation de la force motrice de précipitation de la phase α , tous ces paramètres ont des effets beaucoup plus marqués sur la microstructure des alliages ternaires chargés en tantale que sur celle des alliages binaires.

IV.4.3.3.1 Influence de la prédéformation :

L'augmentation de la prédéformation ε_p , réduit la taille des cellules, accroît le nombre de site de germination et diminue la taille de particule de phase α (cf. tableau IV-5).

Cette observation vérifie le caractère hétérogène de la germination de la phase α . La prédéformation a un rôle bénéfique puisqu'elle favorise la précipitation intercellulaire (cf. tableau IV-5) aux dépens de la précipitation intracellulaire. Ainsi l'augmentation de la prédéformation de 2 à 2,4, qui différencie les schémas comportant deux ou trois traitements thermomécaniques, fait chuter drastiquement l'importance de la précipitation intracellulaire (cf. figure IV-14-a), figure IV-15-a) et le tableau IV-8). Elle ne représente que 5 % de la phase α intercellulaire dans le cas des brins précrocus de 2,4.

IV.4.3.3.2 Multiplicité des traitements thermomécaniques :

Les fractions volumiques de phase α obtenues à l'issue d'un seul traitement thermique sont faibles (cf. tableau IV-2, fabrications 12 et 13). La multiplication des traitements thermiques favorisent la germination à la condition d'un niveau de déformation intermédiaire suffisant (fabrication 22 et 23 d'une part et fabrication 32 et 33 d'autre part). Cette influence de la déformation intermédiaire explique la dimension des particules plus faible de phase α à l'issue respectivement des fabrications 23 et 33 d'une part et 22 et 32 d'autre part (cf. tableau IV-4).

La comparaison directe entre les schémas 22, 33 d'une part et 32 et 33 d'autre part est compliquée par le prolongement du dernier traitement thermique des fabrications de la série 20. Ce paramètre favorise la croissance des précipités. L'influence favorable de la multiplication des phases d'écrouissage sur la germination contribue néanmoins à la réduction de la dimension finale des particules de phase α (cf. tableau IV-4).

Les diminutions à priori surprenantes de la densité des précipités intercellulaires observées à l'issue du dernier traitement thermique des fabrication 22 et 32 (cf. figure IV-12) pourraient s'expliquer par la compétition entre les stades de germination, croissance et grossissement des particules. L'existence du phénomène de grossissement s'accorde avec la faible taille de cellules et le faible espacement des précipités. Pour les schémas 23 et 33, l'augmentation de la déformation intermédiaire favorise le stade de germination avec la conséquence d'une hausse de la densité des particules.

IV.4.3.3.3 Précipitation intracellulaire:

La précipitation intracellulaire de la phase α est néfaste puisqu'elle représente un potentiel de phase α (compris entre 5 et 25 %, cf. figure IV-14) non efficace pour l'ancrage des vortex. En effet, suite à l'écrouissage final (ε_f) des brins, cette phase serait remise en solution

solide dans la matrice ou nous observons des amas de particules de faible dimension (de l'ordre du dixième de nanomètre, cf. figure IV-32).

Il est donc particulièrement intéressant de minimiser, voir de s'affranchir de cette précipitation en favorisant la précipitation intercellulaire. Ceci peut être réalisé en augmentant la prédéformation (ϵ_p). Cependant, une prédéformation de 4,4 est insuffisante afin d'éliminer la précipitation de la phase α -W (cf. figure IV-19). D'après les récentes observations de Lee²¹, une billette de composition Nb-64at.%Ti-6,5at.%Ta prédéformée de 7 présente encore une précipitation intracellulaire du type Widmanstätten. La billette étudiée dans notre programme d'optimisation qui est plus chargée en titane et en tantale nécessiterait donc une prédéformation bien supérieure à 7 pour se prémunir de la précipitation intracellulaire.

Cependant, d'après le cahier des charges, la déformation vraie totale (ϵ_T) (cf. Chap II, fig II-16) applicable à la billette en sortie de filage d'étage 1, est de 7,5. Cette gamme comprend la prédéformation (ϵ_p), les déformations intermédiaires ($\Delta\epsilon$) et la déformation finale (ϵ_f). Le niveau de prédéformation sera donc toujours insuffisant afin d'éliminer la précipitation intracellulaire. Il permet uniquement de limiter cette précipitation.

Ainsi, l'augmentation de la prédéformation de 2 à 2,4 réduit d'un facteur quatre la densité des particules de phase α -W (cf. figure IV-15-a et figure IV-16-a)).

D'après les observations de B.G. Lazarev²⁶ et al. la vitesse de décomposition de β en $\alpha+\beta$ pour un alliage ternaire de composition Nb-58at.%Ti-9at.%Ta est maximale à 425°C alors qu'elle est estimée entre 375 et 400 °C pour les binaires Nb-Ti. La température de 380°C choisie dans le programme d'optimisation correspond donc à une température optimisée pour la précipitation de la phase α dans le binaire.

Appliquée à l'alliage ternaire étudié (Nb-66at.%Ti-10at.%Ta), cette température est favorable à la germination de la phase α puisque l'abaissement de la température accroît la force motrice de précipitation et la vitesse de germination. Inversement l'augmentation de la température diminue la vitesse de germination et accroît la vitesse de croissance (voir figure IV-34).

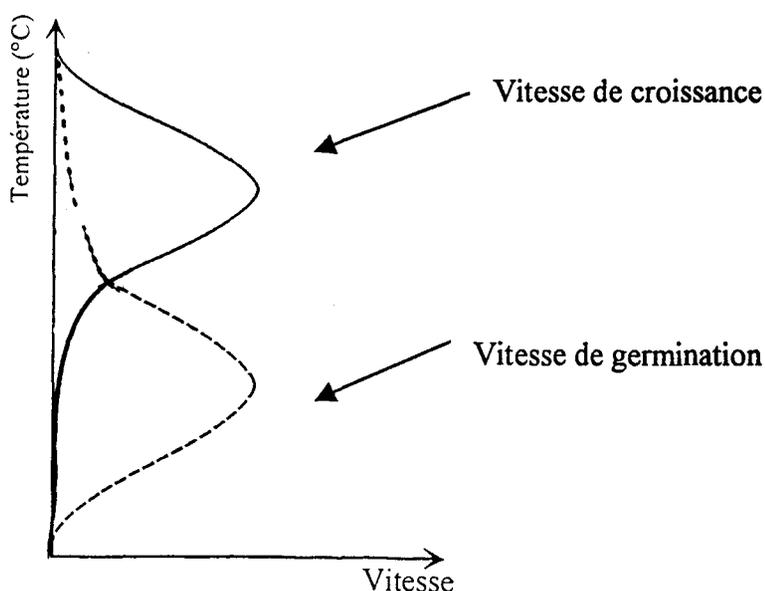


figure IV-34: Influence de la température sur les vitesses de germination et de croissance.

Ainsi, dans l'optique de limiter la précipitation intracellulaire, des traitements thermiques isothermes ont été réalisés à 300 ou à 520°C sur deux alliages à teneurs en titane et

en tantale croissantes de composition Nb-64at.%Ti-6at.%Ta et Nb-66at.%Ti-10at.%Ta. Les alliages Nb-64at.%Ti-6at.%Ta et Nb-66at.%Ti-10at.%Ta ont été respectivement prédéformés de 3 et de 3,75 afin d'accroître le nombre de sites de germination.

Par la diminution de la température, les traitements à 300°C, favorisent le pouvoir de germination. Il est nécessaire de limiter la durée de ces traitements pour que seuls les sites les plus favorables (points triples et joint de grains) soit activés.

Une durée de 5h a été choisie afin de vérifier nos hypothèses. Les micrographies de la figure IV-35 montrent les microstructures des deux alliages traitées 5h à 300°C. Elles vérifient la formation de germes de phase α exclusivement de nature intercellulaire sans présence de particule de phase α -W.

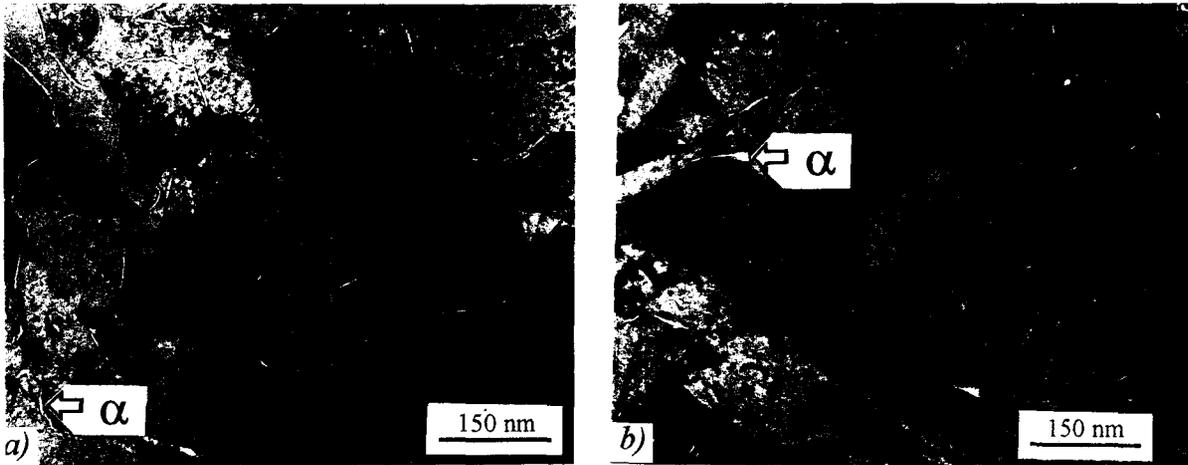


figure IV-35 : Microstructures des alliages : a) Nb-64at.%Ti-5at.%Ta et b) Nb-66at.%Ti-10at.%Ta suite au traitement de 5h à 300°C.

En revanche, un traitement de courte durée (4 heures) à plus haute température (520°C) au voisinage de la limite de solubilité de la phase α , diminue la force motrice de germination (cf. figure IV-34) et favorise la croissance. Les deux alliages précédents ont subi ce traitement thermique sans que les sites intracellulaires aient été activés (voir figure IV-35), même dans l'alliage à plus forte teneur en titane et en tantale.

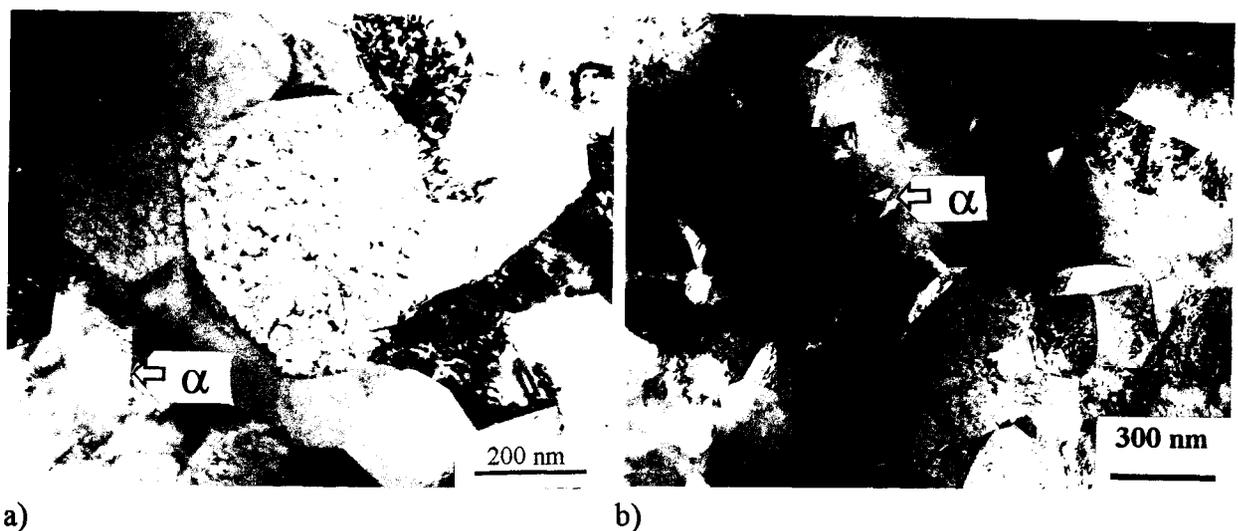


figure IV-36 : Microstructures des alliages : a) Nb-64at.%Ti-6at.%Ta et b) Nb-66at.%Ti-10at.%Ta suite au traitement de 4h à 520°C.

Le tableau IV-14 compare la microstructure en sens travers de l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta prédéformé de $\varepsilon_p=3,75$ à la suite d'un traitement thermique de 4h à 520°C ou de 45 h à 380°C (fabrication 12).

Traitement Thermique	épaisseur de la phase α intercellulaire (nm)	densité de phase α intracellulaire (nbre.part./ μm^2)	taille des cellules (nm)	densité de part.de phase α -W (nbre.part./ μm^2)
4 h à 520 °C	45	15	220	0
45 h à 380 °C	39	103	120	268

tableau IV-14 : Influence de la nature du traitement thermique sur la microstructure de brin de Nb-66at.%Ti-10at.%Ta prédéformé de $\varepsilon_p=3,75$.

A 520°C, la restauration et la croissance des cellules est importante (cf. figure IV-36). La réorganisation en parois ou (cellules) de polygonisation des dislocations est déjà bien avancée.

Comparé au brin traité à 380°C, le brin traité à 520°C présente à la fois une taille plus importante de particules intercellulaires et une densité beaucoup plus faible. Ce traitement favorise la croissance des particules intercellulaires.

IV.4.3.4. Composition chimique et traitements thermomécaniques optimisés:

IV.4.3.4.1 Composition chimique optimisée :

Il est intéressant de comparer le gain de champ magnétique obtenu avec la réduction de la température de 4,2 à 2 K (donnée intéressant les constructeurs d'aimants) à une densité de courant donnée, pour les alliages Nb-66at.%Ti-10at.%Ta, Nb-64at.%Ti-5at.%Ta et Nb-63at.%Ti (cf. tableau IV-15). L'amélioration est assez voisine pour les deux alliages ternaires.

Composition chimique	Nb-66at.%Ti-10at.%Ta	Nb-64at.%Ti-5at.%Ta	Nb-63at.%Ti
Gains de champ magnétique (T)	3,8	3,4	2,8

tableau IV-15 : Gain de champ magnétique avec la réduction de la température de 4,2 à 2 K²⁷.

Compte tenu d'une part de la grande sensibilité aux traitements thermomécaniques de l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta (fraction importante de la précipitation intracellulaire) et d'autre part du comportement supraconducteur de l'alliage (gain de champ magnétique cf. tableau IV-15), la teneur en tantale pourrait être réduite à 7 at.% et la teneur en titane à 63 at.%. La chute de la teneur en tantale ne devrait pas trop nuire au gain de champ magnétique à 2 K, et la diminution de la teneur en titane limiterait la formation de la phase α -Widmanstätten (conditions favorable à la densité de courant critique).

Il est plus important, pour un alliage ternaire de composition donnée et par un schéma thermomécanique optimisé, de résoudre en premier lieu le dimensionnement trop réduit des

centres d'ancrages propre aux alliages ternaires afin d'associer de bonnes performances de courant critique.

IV.4.3.4.2. Optimisation des traitements thermomécanique:

L'alliage ternaire étudié présente une force motrice de précipitation de la phase α élevée qui se traduit par une importante fraction volumique de phase α . Cependant, cet avantage est anéanti par une précipitation plus fine responsable de centres d'ancrage de dimension non optimisée vis-à-vis des vortex. Les traitements thermomécaniques doivent donc être optimisés dans l'optique de permettre un meilleur dimensionnement des particules de phase α intercellulaire tout en limitant la précipitation intracellulaire puisque cette dernière ne participe pas à l'ancrage des vortex.

Il est primordiale d'intégrer des traitements thermomécaniques qui limitent la formation de la précipitation intracellulaire dans les alliages ternaires. Les schémas thermomécaniques suivant indiquent beaucoup plus **une philosophie** de programme d'optimisation que des solutions prêtes à l'emploi. Des investigations microstructurales sont nécessaires à leurs validations.

IV.4.3.4.2-a) Schéma thermomécanique n°1 :

Le premier schéma thermomécanique, illustré par la figure IV-37, est inspiré des résultats obtenus avec les fabrications des séries 30.

Afin de limiter ou encore mieux d'anéantir la précipitation de la phase α -W, un traitement de courte durée à basse température est inséré en début de fabrication. Ce premier traitement thermique aurait une durée comprise entre 5 et 10 h à 300°C afin de former exclusivement des germes de phase α intercellulaires et de ce fait réduire la force motrice de précipitation. Ce traitement ferait suite à une prédéformation limitée à $\epsilon_p = 1$ compte tenu de la déformation totale de 7,5 disponible et de l'intérêt de la multiplication du nombre de traitements thermiques au sein d'un schéma de fabrication puisqu'ils favorisent une précipitation plus fine est plus dense de la phase α .

De manière analogue à la fabrication 33, les trois traitements thermiques ultérieurs de durée 15 h à 380°C seraient précédés d'un écrouissage intermédiaire égale à $\Delta\epsilon = 1$, $\Delta\epsilon = 0,4$ et $\Delta\epsilon = 2$ respectivement. A l'issue de ces trois traitements, la densité devrait être relativement élevée (voir figure IV-12) mais la dimension des particules trop faible à l'issue de l'écrouissage final (voir tableau IV-9) (dimension inférieure à 2ξ , 10 nm).

En conséquence, un cinquième traitement thermique plus sévère (entre 60 et 80 h à 380°C, ou entre 30 et 60 h à 420°C) serait appliqué après une prédéformation intermédiaire de 0,6. Ce maintien est sensé assurer la croissance des particules. Les fractions volumiques élevées à l'issue de la fabrication 33 suggère une forte diminution de la force motrice de précipitation. Ainsi, le risque d'une précipitation intercellulaire est limité. Le choix de la température et de la durée est dictées par la faible durée d'avancement de la cinétique de croissance.

La durée exacte de ce traitement nécessiterait des vérifications expérimentales complémentaires. La déformation final a été fixé à 2,3 dans le cas d'une déformation totale disponible de 7,5. Cependant, il serait souhaitable d'optimiser la déformation finale afin que la dimension des particules soit proche de 2ξ .

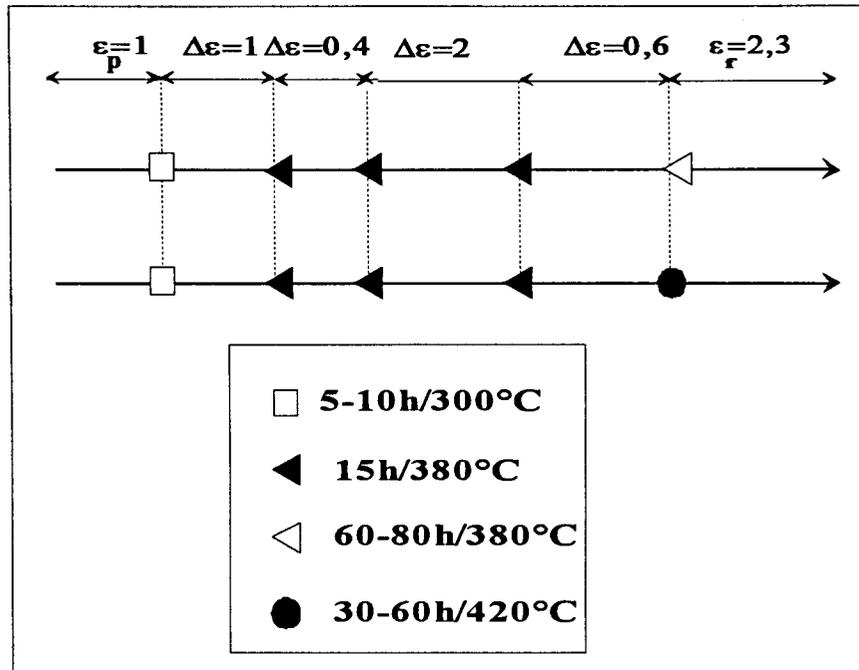


figure IV-37 : Schéma thermomécanique n°1

IV.4.3.4.2-b) Procédé thermomécanique n°2:

Le deuxième schéma de fabrication (cf.figure IV-38) incorpore cette fois-ci le traitement thermique à plus haute température proche de la limite de solubilité à 520°C.

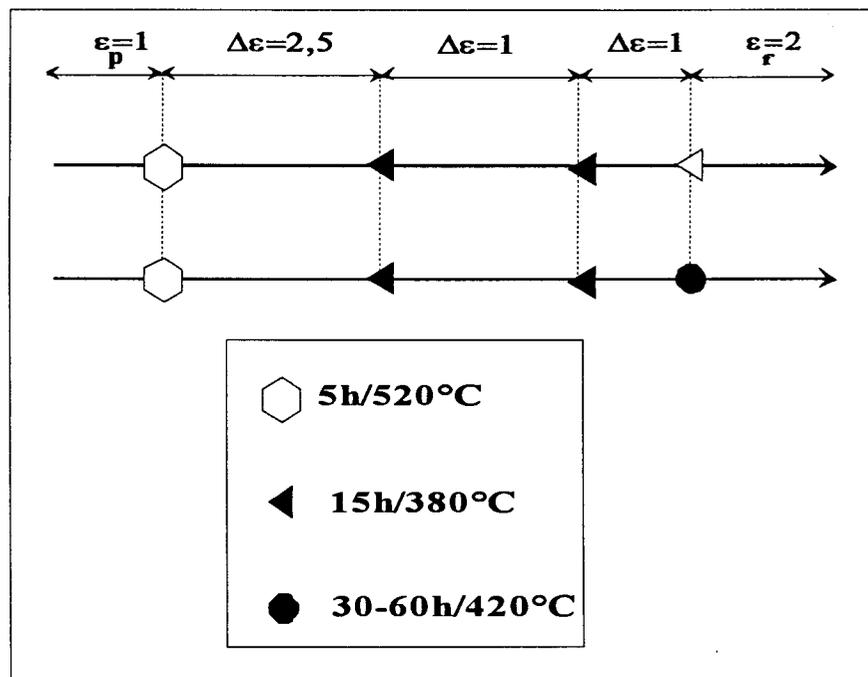


figure IV-38 : Procédé thermomécanique n°2.

La durée a été choisie à 5 heures, et la prédéformation réduite à $\varepsilon_p = 1$ compte tenu de la faible amplitude de déformation totale disponible.

Ce traitement thermique engendre un grossissement important des cellules et doit donc être suivie d'un écrouissage intermédiaire plus sévère afin de lutter contre la diminution de la densité de sites de germination. Une valeur de $\Delta\varepsilon = 2,5$ serait judicieuse compte tenu d'une part de la faible valeur de ε_T et d'autre part afin d'ajouter une succession de traitement thermique ultérieure. A ce stade, au vue des résultats obtenues avec les fabrications 20, un vieillissement de 15 à 380°C serait approprié étant donné les faibles fractions de phase α -W constatées. Le troisième traitement effectué dans les mêmes conditions (15 h à 380°C) serait précédé d'une déformation intermédiaire de 1. Cette étape de traitement thermomécanique est dictée par la réponse de la précipitation au second traitement thermique des fabrications des séries 30. A l'issue de ces trois traitements, la taille des particules serait trop faible d'où la nécessité d'appliquer la même philosophie de dernier traitement thermique et d'écrouissage final que dans le procédé d'optimisation n°1.

IV.3.4.2-c) Procédé thermomécanique n°3:

Une dernière philosophie de procédé utilise en même temps les traitements à haute et à basse température (respectivement 300 et 520°C, cf. figure IV-39).

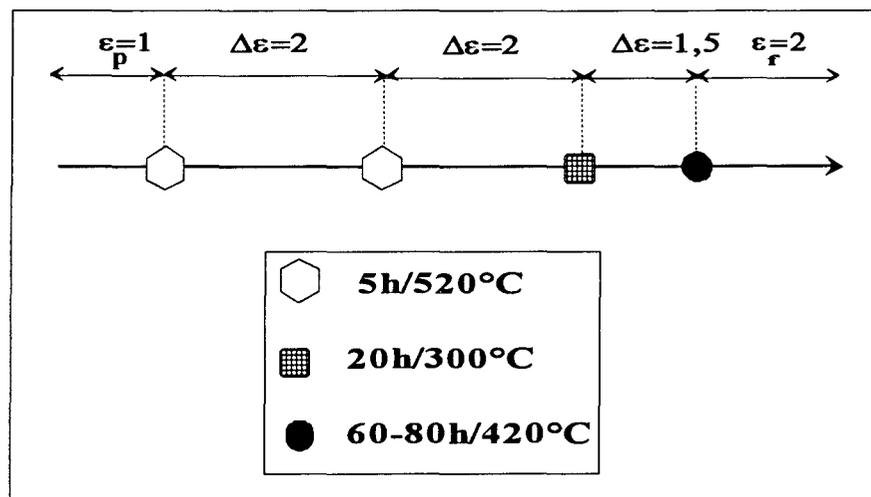


figure IV-39 : Procédé thermomécanique n°3.

Dans ce cas, deux traitements thermiques à haute température (5h à 520°C), séparés par un niveau de déformation intermédiaire significatif, seraient employés à partir d'une prédéformation de 1 afin de favoriser la croissance des particules intercellulaires. Ces traitements thermomécaniques seraient suivie d'un fort niveau d'écrouissage pour multiplier les sites de germination intracellulaire (et inhiber la formation de la phase α -W) avant un traitement d'assez courte durée à basse température (~20h à 300°C). Enfin un dernier traitement thermique à 420°C espacé d'un faible un niveau d'écrouissage serait appliqué pour permettre une croissance suffisante des particules préexistantes.

La figure IV-39 propose des conditions possible pour un tel schéma thermomécanique.

Références bibliographiques du chapitre IV:

- ¹ K. Maki, *Phys.Rev.*, **148**,p. 362, (1966).
- ² E.W Collings, *Applied Superconductivity*, vol 1, Fundamentals, Plenum Press New York, (1986).
- ³ M. Suenaga and K.M. Ralls, *J. Appl. Phys.*, **40**, p. 4457, (1969).
- ⁴ W. DeSorbo, P.E. Lawrence, and W.A. Healy, *J. Appl. Phys.*,**38**, p. 903, (1967).
- ⁵D.G. Hawksworth and D.C. Larbalestier, *I.E.E.E. Trans. Magn.*, **17**, p. 49, (1981).
- ⁶ P.J. Lee, D.C. Larbalestier, J.C. Mc Kinnell and D.C. Mc Inturff, *I.E.E.E. Trans. Appl. Super.*, **3**, n°1, p. 1354, (1993).
- ⁷ A.D. McInturff, J. Carson, D. Larbalestier, P. Lee, J. McKinnel, H. Kanithi, W. McDonald, P. O'Larey, *I.E.E.E. Trans. Magn.*, **26**, n°5, p. 1450, (1990).
- ⁸ T. Sasaki, K. Noto and Y. Muto, *Jap. Jour. of Appl. Phys.*, **24**, n°6, p. 679, (1985).
- ⁹ Zhou Nong, Wu Xiazou, Li Yapen, Yie Yongcai and Zhou Lian, *Adv. Cryo. Eng.*, **34**, p. 995, (1988).
- ¹⁰ H.R. Segal, T.A. de Winter, Z.j.j. Stekly and K. Hemachalan, *I.E.E.E. Trans. Magn.*, **17**, n°1,p. 53, (1981).
- ¹¹ H. Liu, E. Gregory, N.D. Rizzo, J.D. Mc Cambridge, X.S. Ling and D.E. Prober, *I.E.E.E. Trans Appl. Super.*, **3**, n°1, p. 1350, (1993).
- ¹² H. Liu, E. Gregory, K.J. Faase and W.H. Warnes, *I.C.M.C.*, *Adv. Cryo. Eng.*, **42B**, p. 1135, (1996).
- ¹³ E. Gregory, T.S. Kreilick, F.S. von Goeler and J. Wong, *I.C.E.C.-12 Proceedings.*, p. 874, (1988).
- ¹⁴ R. Taillard, E. Florianova, C.E. Bruzek and Hoang-Gia-Ky, *Adv. in Cryo. Eng.*, Ed. L.T. Summers, Plenum Press, N.Y., **42B**, p. 1151, (1996).
- ¹⁵ E. Florianova, thèse U.S.T.L. Lille 1, (1996).
- ¹⁶ W. F. Hosford, *Met. Trans.*, *A.I.M.E.*, **230**, p. 12, (1964).
- ¹⁷ C.E. Bruzek, thèse U.S.T.L. Lille 1, (1993).
- ¹⁸ B.D. Culity, *Element of X-ray Diffraction*, Adison-Wesley Publishing Compagny Inc., (1967).
- ¹⁹ P.J.Lee, D.C. Larbalestier and J. Mc Kinnell, *Adv. Cryo. Eng.* , **34**, p. 967, (1988).
- ²⁰ P.J. Lee, M. Fischer, D.C. Larbalestier, M.T. Naus, A.A. Squitieri, W.L. Starch, R.J. Werner, P.J. Limon, G. Sabbi, A. Zlobin and E. Gregory, Paper MCA-06 at ASC'98, Palm Desert, CA, Sept 15 th, (1998).
- ²¹ C. Meingast, P.J. Lee and D.C. Larbalestier, *J. Appl. Phys.*, **66**, (12), p. 5962, (1989).
- ²² P.J.Lee, J.C. Mc Kinnel, and D.C. Larbalestier, *Progress in High Temp. Superc.*, **15**, New Developments in applied superconductivity, Ed. Y. Murakami, World Scientific, Suita, Osaka, Japan, 17-19 Oct. (1988).
- ²³ E.J. Kramer, H.C. Freyhardt, *J. Appl. Phys.*, **51**, p. 4930, (1980).
- ²⁴ T. Matsushita and H. Küpfer, *J. Appl. Phys.*, **63**, (10), p. 5040, (1988).
- ²⁵ Osamura K., *Composite Superconductors*, Marcel Dekker, Inc., New York (1994).
- ²⁶ B.G. Lazarev, O.V. Chernij, G.E. Storozhilov, L.G. Udov, N.F. Andrievskaya, L.A. Kornieko, L.S. Lazareva, V. M. Gorbatenko, *Proc. 7th Int. Workshop on critical currents in superconductors*, Alpbach, Austria, Ed. H.W. Weber, World Scientific Press, Singapore, (1994).

²⁷ **C.E. Bruzek**, Communication privée, (1995).

CHAPITRE V :

SUPRACONDUCTEURS A CENTRES ARTIFICIELS D'ANCRAGE

Chapitre V Supraconducteur à centres artificiels d'ancrage.

V.1. Introduction:

Dans les supraconducteurs conventionnels à base de Nb-Ti les centres d'ancrage des vortex sont les particules de solution solide terminale α -Ti du diagramme Nb-Ti (cf § II.3.4. et II.5.2). La composition chimique optimale de l'alliage Nb-Ti(β) pour le comportement supraconducteur est de 63 at.%Ti (cf. figure II-11).

La fraction volumique maximale de phase α précipitée à l'issue des traitements thermomécaniques de fabrication, réalisés entre 350 et 420°C, est limitée par le diagramme d'équilibre (cf. Figure II-1). Elle est de l'ordre de 25 à 30 % en volume.

Pour, augmenter la densité de courant critique, il est nécessaire d'accroître la densité de phase α , c'est à dire de centre ancrage, puisqu'il existe une dépendance linéaire entre ces deux paramètres (cf. figure II-18). Cependant, il est difficile d'atteindre des teneurs en phase α supérieures à 30 % en volume.

En 1992, des nouveaux procédés^{1-2&3} brevetés de fabrication de brins supraconducteurs ont vu le jour. Il s'est agi de développer des brins à base de Nb-Ti à sites artificiels d'ancrage (Artificial Pinning Centers, A.P.C.). Dans ces conducteurs, les centres d'ancrage des vortex sont introduits de manière technologique au sein de la billette de départ, permettant ainsi, le contrôle de leur fraction volumique et en théorie leur distribution. Dorofejev⁴, en 1985, a été le pionner dans cette technologie.

Du fait des caractères à la fois novateur et breveté des procédés de fabrication, peu d'informations de nature métallurgique sont publiées dans la littérature, hormis des publications ventant les densités de courant critique obtenues.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement d'un procédé particulier de fabrication de brins à centres artificiels d'ancrage avec comme priorités :

- de tester la faisabilité du procédé de fabrication,
- d'acquérir les connaissances métallurgiques propres au procédé,
- de comprendre les propriétés supraconductrices ainsi obtenues afin de permettre une amélioration du procédé.

V.2. Brins à centres artificiels d'ancrage:

Cette partie présente les différentes méthodes brevetées de conception des brins à centres d'ancrage artificiels.

V.2.1. La méthode des "îlots":

La méthode la plus simple, consiste à prendre un barreau de Nb-63at.%Ti percé de plusieurs trous dans lesquels on insère des barreaux (constituant des "îlots") de niobium ou de titane pur ou peu alliés (cf. figure V-1). Le composite est alors tréfilé. Les monofilaments obtenus sont ensuite empilés dans une billette d'étag 1 et tréfilés à température ambiante sans traitement thermique de précipitation.

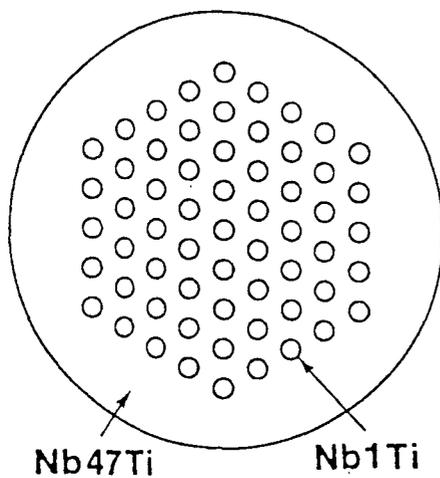


figure V-1: Monofilament de Nb-63at.%Ti avec des centres artificiels d'ancrage de composition Nb-1at.%Ti.

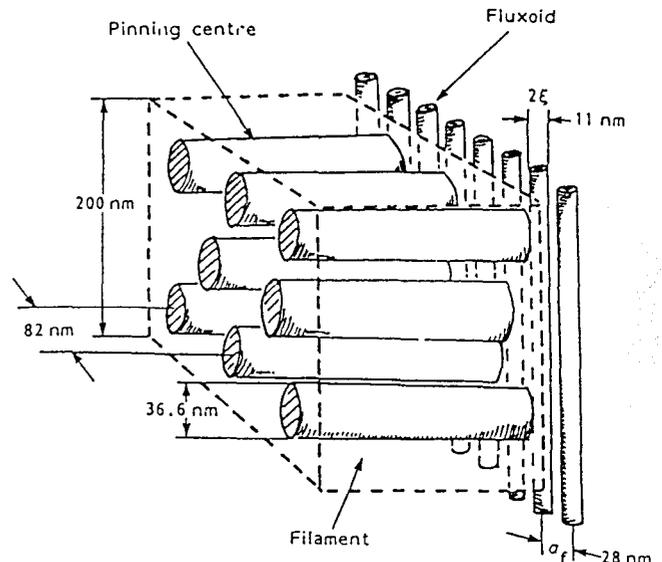


figure V-2: Vue schématique de la distribution des vortex autour des centres artificiels d'ancrage⁵.

A la température de l'hélium liquide (4,2 K), le niobium ou le titane (pur ou peu alliés) sont dans l'état normal. Ils constituent donc des centres d'ancrage des vortex (cf. figure V-2). Les centres d'ancrage en niobium semblent donner de meilleures densités de courant critique^{6&7} que ceux en titane. La fraction volumique de centre d'ancrage est donc directement contrôlée dès la conception du composite. L. R. Motowidlo et *al.*⁸ ont ainsi développé un brin comportant 50 % en volume de centres d'ancrage. Ces brins présentent des densités de courant optimales pour des champs compris entre 5 et 6 teslas.

L'inconvénient de ce procédé est qu'il requiert des niveaux d'écroutissage importants ($\epsilon_f > 10$) afin de réduire la taille des centres d'ancrage aux dimensions des vortex. Le procédé comporte par ailleurs des étapes de filage à chaud au nombre de deux à quatre, qui contaminent^{6&9} le niobium (ou le titane) par diffusion thermique. Outre cette diffusion thermique, l'interdiffusion mécanique^{13&10} peut aussi être responsable de cette pollution.

V.2.2. La méthode du "Jelly Roll":

Un deuxième procédé¹ appelé "Jelly Roll" consiste à enrouler autour d'un mandrin (figure V-3) généralement à base de Nb-63at.%Ti, des feuilles de niobium séparées par des feuilles de titane pur. Ce composite est filé et tréfilé afin de réaliser un monofilament. Un traitement thermique d'interdiffusion dans le but de former aux interfaces Nb/Ti, l'alliage supraconducteur Nb-Ti(β) (cf. figure V-4). Les conditions (température et durée) du recuit doivent être choisies afin de contrôler la composition chimique des feuilles de niobium et de titane. Du fait de leurs faibles performances de champ et de température critiques (voir figure II.11), ces éléments (purs ou faiblement alliés) ont pour rôle d'ancrer les vortex. Le monofilament est alors tréfilé, puis inséré dans une billette d'étage 1 qui présente un nombre de trou correspondant au nombre de filaments désirés. Cette nouvelle billette est finalement tréfilée jusqu'au diamètre désiré du produit.

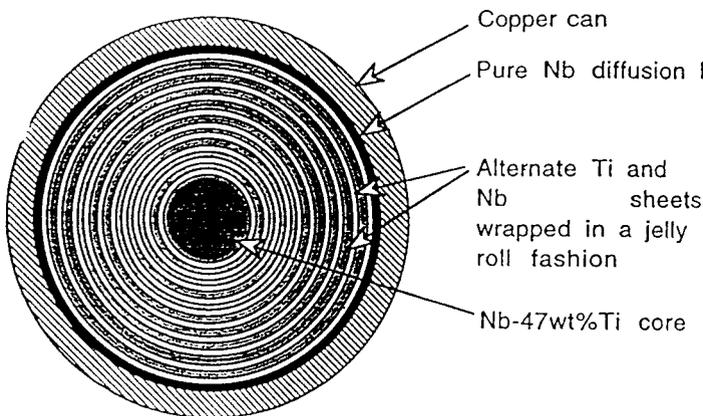


figure V-3: Design du brin étudié.

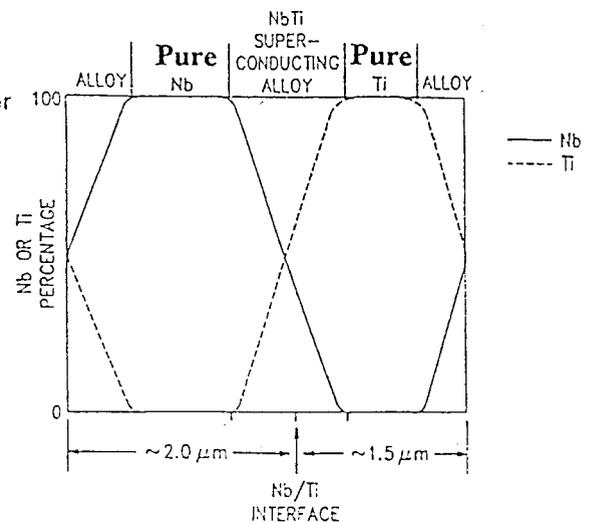


figure V-4: Profil de diffusion typique aux interfaces Nb/Ti.

D'un point de vue industriel, le procédé présente de nombreux avantages. Dans la méthode conventionnelle de fabrication des brins à base de Nb-Ti, l'alliage de haute pureté, doit posséder une composition chimique homogène sur tout le diamètre de la billette, pour permettre une précipitation uniforme de la phase α (cf. § II.4).

Ces exigences se traduisent par un surcoût en matière première par comparaison au nouveau procédé qui ne nécessite pourtant des métaux purs comme matériaux de départ. Le nombre des traitements thermiques de fabrication est par ailleurs réduit à un seul.

Le design de brin (en particulier le rapport entre les épaisseurs des feuilles) permet une meilleure flexibilité liée au contrôle de la composition chimique de l'alliage supraconducteur et à la densité des centres d'ancrage.

De nombreuses autres méthodes utilisant les centres artificiels d'ancrage existent (structures "sandwiches" de constitution et de géométrie différentes, particules ferromagnétiques, métallurgie des poudres¹¹...) mais les investigations de cette nouvelle technologie n'en sont qu'au stade de la recherche et les possibilités de réalisation industrielle sont encore incertaines.

V.3.Objectifs:

L'objectif de cette étude est de vérifier les potentialités de fabrication de fils à base de niobium-titane à partir du procédé "Jelly Roll" à base de métaux purs.

La bibliographie, très pauvre sur ce procédé, se résume aux points suivants.

Les traitements thermiques de diffusion déterminent les compositions chimiques des centres d'ancrages et de la phase supraconductrice formée aux interfaces. Ces compositions varient en tout point d'un échantillon. Une diffusion trop importante provoque un enrichissement des centres d'ancrage et donc une fraction de centres d'ancrage efficaces trop faible qui est responsable d'une dégradation de la densité de courant critique¹². Inversement, un recuit de diffusion peu sévère, ne forme pas assez de phase supraconductrice pour transporter le courant critique.

Les conditions de recuit doivent donc être optimisées pour un design donnée (fraction de titane par rapport au niobium) de composite.

Le traitement thermique d'interdiffusion doit former, aux interfaces Nb/Ti une couche de phase β homogène pour toutes les interfaces du composite en vue d'obtenir une réponse uniforme du brin en terme de courant et de champ critiques. Enfin, les fortes déformations requises pour réduire les épaisseurs des feuilles de départ à une dimension de l'échelle des vortex sont susceptibles d'induire une diffusion d'origine mécanique¹³ aux interfaces Nb/Ti.

La microstructure finale de ces composites n'a jamais été étudiée. La compréhension des propriétés supraconductrices est très délicate. La composition chimique de l'alliage supraconducteur varie dans l'espace.

Dans le cas où les centres des feuilles de titane et de niobium seraient transformés en des alliages β respectivement riches en titane ou en niobium, les centres d'ancrage seraient supraconducteurs avec un champ critique assez faible. Les alliages transitent à l'état normal dès que le champ appliqué dépasse la valeur de leur champ critique. De tels alliages deviennent alors des zones normales et donc d'ancrage. Les diverses valeurs de la composition chimiques des centres d'ancrage peuvent réduire les performances supraconductrices des brins.

Les brins à centres artificiels d'ancrages de type "Jelly Roll", présentent des densités de courant critiques maximales à bas champ magnétique de l'ordre de 3 à 5 teslas. Dans ce domaine des faibles champs magnétiques, les performances sont équivalentes voir supérieures à celle d'un brin de Nb-Ti produit par la méthode conventionnelle (cf. figure V-5). Les alliages de type β balayent une gamme de compositions chimiques étendue du diagramme de phases Nb-Ti. Des phases métastables (voir § II.2.2) α' , α'' et ω peuvent se former au cours du refroidissement de la phase β . Ces phases sont connues pour durcir et réduire la tréfilabilité les filaments et par suite leur rupture²⁵.

Ainsi, ce travail a pour objectifs:

- d'étudier d'une part l'évolution du composite et, en particulier, la compatibilité de déformation des interfaces,
- de caractériser l'influence de la déformation à froid et de la température sur les mécanismes de diffusion thermique dans le système Nb-Ti,
- d'atteindre à une homogénéité de réaction dans les filaments, (qui passe par une homogénéité de déformation des interfaces Nb/Ti au tréfilage),
- d'étudier le rôle des phases métastables formées sur la ductilité et l'aptitude à la mise en forme du composite,
- de conduire à la prévision des durées et des températures adéquates pour faire réagir le niobium et le titane afin de former une couche suffisamment épaisse d'alliage β ,
- de caractériser l'état microstructural du composite en fin de fabrication et de corrélérer la microstructure aux propriétés supraconductrices du brin.

Toutes ces considérations ont pour but de valider et d'optimiser le procédé de fabrication "Jelly Roll".

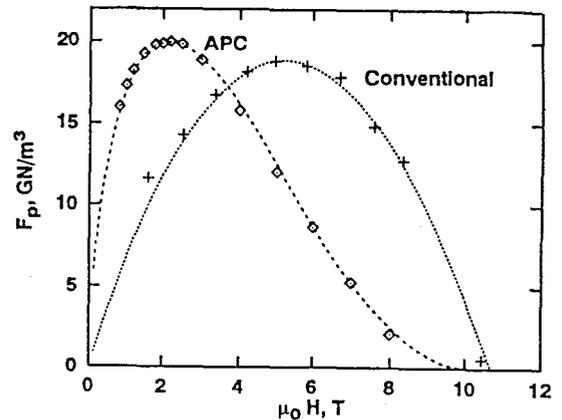


figure V-5: Forces d'ancrage macroscopique F_p obtenue dans un brin à sites artificiels d'ancrage comportant des îlots de niobium et un brin de Nb-63at.%Ti⁵².

V.4. Matériaux et procédé de fabrication:

V.4.1. Composite développé:

Le composite étudié a été réalisé à partir de feuilles de titane et de niobium d'épaisseur respective 0,12 mm et 0,3 mm. Ces matériaux sont de hautes puretés. Les feuilles, préalablement décapées, ont été enroulées autour d'un mandrin de Nb-63at.%Ti en alternant deux feuilles de titane pour une feuille de niobium. Cet enroulement est inséré dans un tube de cuivre. Le compactage est réalisé à 570°C sous 1000 bars. La billette de diamètre 68,5 mm subit une première étape de filage à 570°C pour constituer un monofilament de 19 mm de diamètre en sortie de filage. Les micrographies de la figure V-6 montrent une coupe en sens travers du monofilament en sortie d'étape 0.

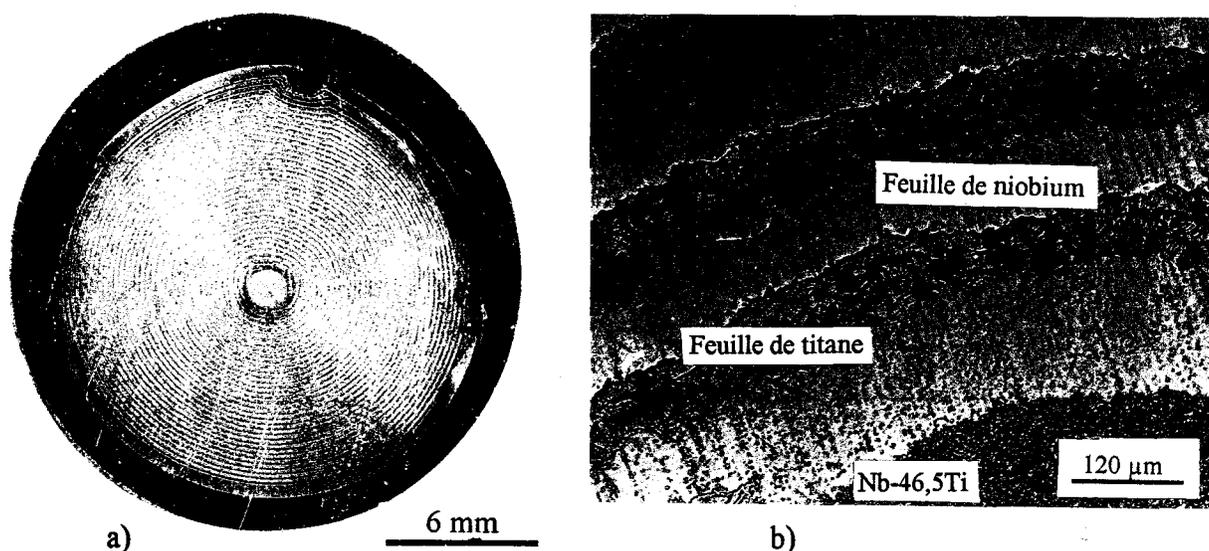


figure V-6: Vue en sens travers d'un monofilament en sortie d'étape 0 : a) vue générale et b) vue partielle.

A ce stade, le rayon du brin se décompose en une alternance de 33 couches de niobium et de titane. La fraction de titane est de 48% en volume. Le brin est protégé du cuivre par une barrière de niobium d'épaisseur 0,5 mm qui occupe une fraction volumique de 7%. Les feuilles de niobium ont une épaisseur de 96 μm contre 86 μm pour le titane. Le monofilament est ensuite tréfilé à température ambiante jusqu'au diamètre de 1 mm. Des échantillons sont prélevés au cours du tréfilage (voir tableau V-1) en vue de mesurer des cinétiques de diffusion aux températures de 600, 700, 800 et 900°C. La connaissance de ces cinétiques est précieuse en vue d'optimiser les conditions de formation de la phase supraconductrice Nb-Ti(β).

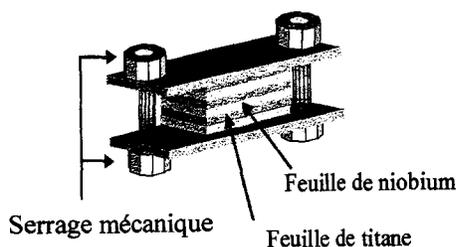
Diamètre (mm)	19	11	6	3,5	2	1
ϵ vraie	0	1	2,3	3,4	4,5	5,9

tableau V-1: Échantillonnage des différents prélèvements monofilamentaires.

V.4.2. Couples de diffusion:

Une étude préliminaire a été entreprise à partir de couples de diffusion. Il est intéressant d'étudier l'effet de la déformation, consécutive à l'étape de mise en forme des monofilaments, sur les mécanismes d'interdiffusion dans le système Nb-Ti pour localiser le

traitement thermique dans le procédé de fabrication. Ces couples de diffusions serviront d'états de références étant donnée la rareté des coefficients de diffusion publiés dans la littérature



pour la gamme de température choisie (600-900°C). Les couples de diffusion sont constitués d'un sandwich formé par la superposition alternée des feuilles de niobium et de titane utilisées pour la réalisation de la billette (figure V-7). Ce "sandwich" est maintenu par un serrage mécanique lors des traitements thermiques de diffusion. Les feuilles sont préalablement polies mécaniquement sur des disques de granulométrie décroissante jusqu'au micron. Un soin méticuleux est apporté à la qualité de la planéité des feuilles et à leur propreté pour permettre une bonne adhésion. Les recuits de diffusion ont été conduits à 600, 700, 800, 900 et 1150°C.

figure V-7 : Schéma du couple de diffusion.

Des techniques de repérage de l'interface ont été employées (filaments de tungstène, dépôt de particules d'alumine aux interfaces). Ces méthodes ont l'inconvénient majeur de nuire à la qualité de l'adhésion des feuilles.

V.5. Résultats:

Dans cette partie, nous allons, dans un premier temps, mettre en évidence l'évolution de la microstructure du composite au cours des étapes de filage et de tréfilage.

Ensuite, nous nous intéresserons à l'évolution de cette microstructure suite au traitement thermique de diffusion. Les phases formées seront identifiées et leurs conséquences sur le durcissement structural du composite développées.

Une étude diffusionnelle menée à la fois sur des couples de diffusion et sur des filaments prédéformés par un traitement thermomécanique permettra de dégager le rôle de la déformation de filage et de tréfilage sur les mécanismes de diffusions. Nous avons ensuite suivi tréfilabilité des brins traités et mesuré leurs performances supraconductrices.

Enfin, des essais mécaniques ont été réalisés sur des monofilaments afin d'étudier le rôle des phases métastables sur les propriétés mécaniques des brins.

V.5.1. Evolution de la microstructure du composite au cours des étapes de fabrication du monofilament:

V.5.1.1. Brin en sortie de filage:

V.5.1.1-a) Microstructure:

Les feuilles de niobium et de titane utilisées pour la conception du composite sont recristallisés. La taille de grains est identique pour ces deux matériaux est vaut 15 μm . Les grains sont équiaxes dans les directions de laminage et en sens travers (long et court).

La microstructure du brin en sortie d'étage 0 est représentées sur les micrographies de la figure V-8.

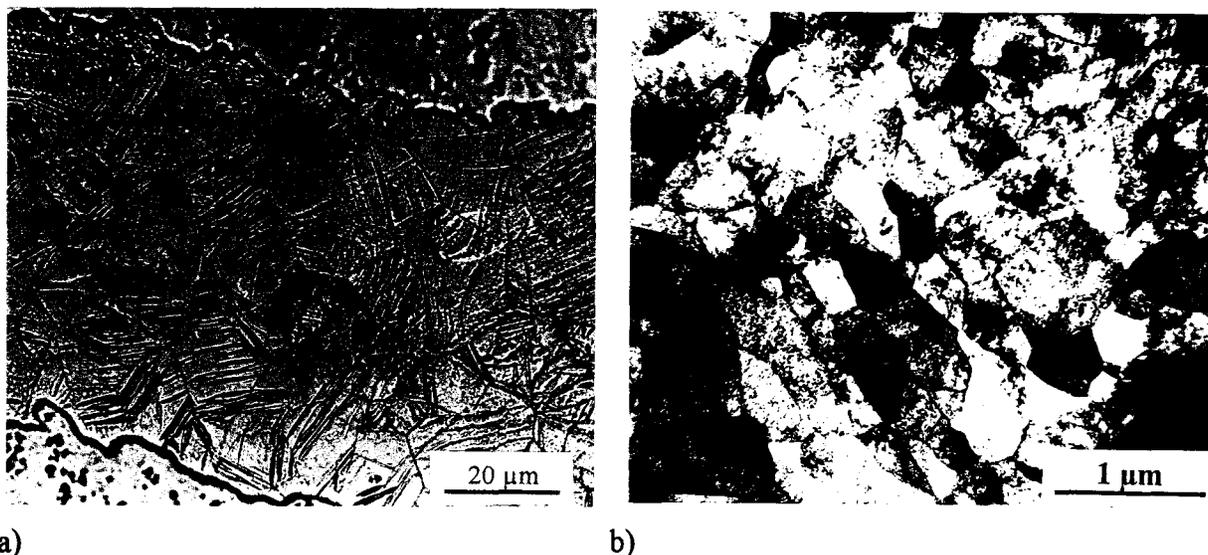


figure V-8: Microstructure en sortie d'étage 0 et en sens travers de brin des feuilles de: a) titane (micrographie optique), b) niobium (micrographie obtenue au M.E.T.).

La déformation de filage d'étage 0 ($\epsilon = 2,5$) n'induit pas de changement de taille et de morphologie des grains du titane. La taille de grains conserve sa valeur primitive de 15 μm . On

note la présence de nombreuses macles de déformation et/ou de recristallisation dans le titane. Dans le sens travers du brin, la taille de grains de niobium chute fortement à $0,4 \mu\text{m}$. Ces grains adoptent une morphologie fibreuse parallèlement à l'axe du brin suivant lequel ils atteignent plusieurs micromètres de longueur.

L'examen au M.E.T de la microstructure du titane révèle la présence de micromacles et l'absence de dislocation dans le titane (cf. figure V-9).



figure V-9 : Micromacle de déformation dans la feuille de titane en sortie d'étape 0.

Comparée à la valeur théorique de 1,633 des métaux hexagonaux compacts, la faible valeur du rapport c/a pour le titane ($c/a=1,587$) favorise le maclage selon plusieurs systèmes de glissement¹⁹.

Ainsi, les évolutions des microstructures des feuilles de titane et de niobium à l'issue de l'étape de filage sont très différentes avec une recristallisation dynamique du titane et un écrouissage du niobium. Dans la suite du manuscrit, nous négligerons la déformation de filage qui est faible dans le cas du titane et qui est difficile à chiffrer dans le cas du niobium.

V.5.1.1-b) Etat des interfaces:

De l'échelle macroscopique (cf. figure V-8-a) à l'échelle microscopique (cf. figure V-10), les interfaces entre les feuilles de titane et de niobium sont d'une grande régularité en sortie de filage.

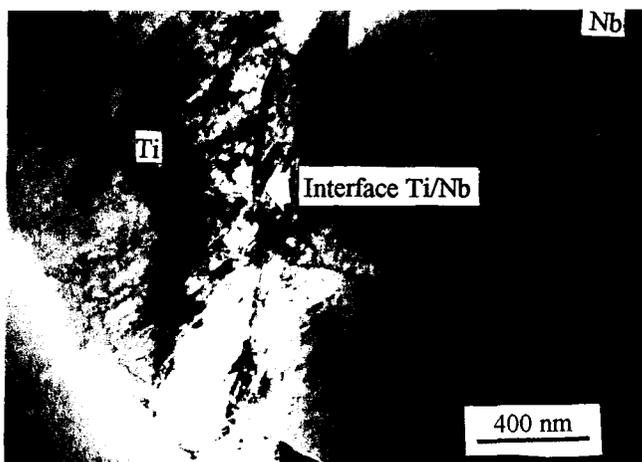


figure V-10: Vue en sens travers, en sortie de filage, d'une interface titane/niobium.

Des mesures de microanalyse de part et d'autre des interfaces ne révèlent pas d'interdiffusion d'origine mécanique ou thermique au cours de l'étape de filage d'étage 0.

V.5.1.2. Evolution du brin au cours du tréfilage:

Cette partie est consacrée à l'évolution de la microstructure du composite au cours du tréfilage avant les traitements thermiques de diffusion.

V.5.1.2-a) Epaisseurs des feuilles de niobium et de titane:

Le choix du design du composite de départ (fraction du titane par rapport au niobium) est un paramètre important du procédé de fabrication étudié. L'homogénéité du front de diffusion aux interfaces dépend de la qualité et de la régularité des interfaces. Il est donc important de connaître les évolutions des épaisseurs de niobium et de titane au cours leur cotréfilage. La figure V-11 montre qu'au cours du tréfilage à température ambiante du brin, que les épaisseurs moyennes des feuilles de titane décroît plus que celle des feuilles de niobium. Pour les fortes déformations ($\epsilon = 5,9$ correspondant à un brin de 1 mm de diamètre), l'épaisseur de la feuille de titane vaut en moyenne 4 μm contre 9 μm pour celle de niobium.

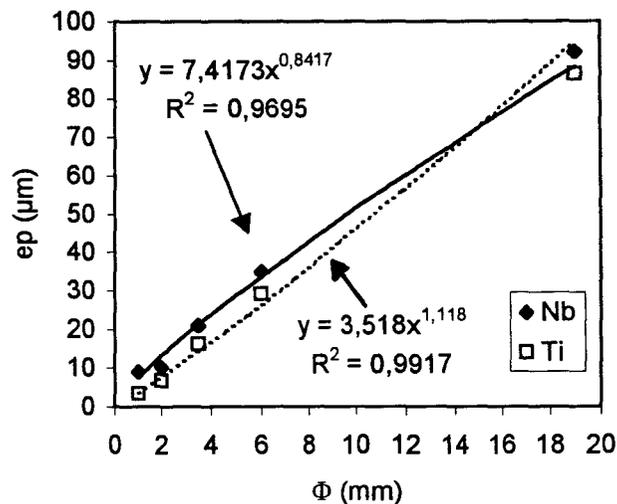


figure V-11: Evolution des épaisseurs moyennes des feuilles au cours du tréfilage.

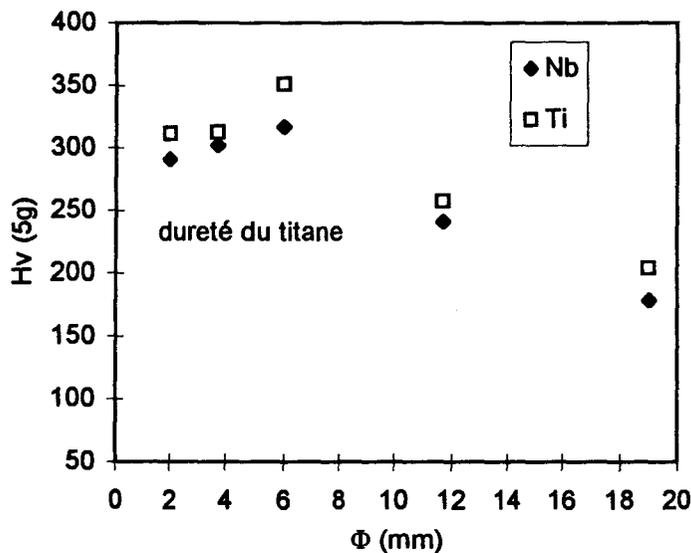


figure V-12: Evolution de la dureté des feuilles au cours du tréfilage.

La déformation des feuilles de titane et de niobium ne semble pas homogène. Cependant, au cours du tréfilage, l'examen macroscopique de coupe parallèles à l'axe du brin ne révèle pas d'hétérogénéités d'épaisseurs des feuilles (qui pourraient traduire un "saucissonnage" du brin) dues à un manque de ductilité de l'un des deux matériaux. A ce titre, les mesures de microdureté (figure V-12) réalisées sous faibles charges, montrent que la dureté des deux matériaux est voisine tout au long du tréfilage.

V.5.1.2-b) Déformations aux interfaces Nb/Ti:

Au cours tréfilage, la déformation du brin au niveau des interfaces a été caractérisée par M.E.B. et par M.E.T. Les micrographies de la figure V-13 montrent une perte de la régularité des interfaces au cours du tréfilage.

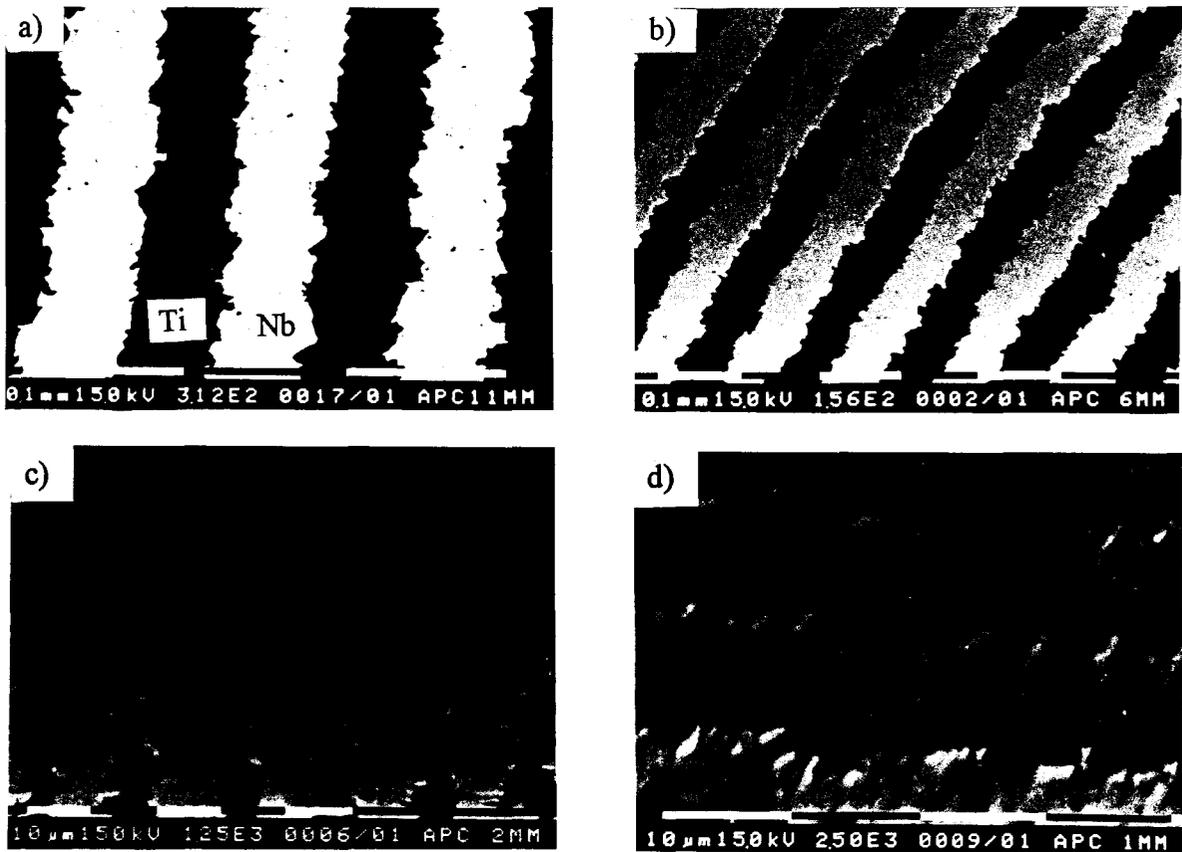


figure V-13: Evolution de la régularité des interfaces entre les feuilles de niobium et de titane aux niveaux d'écroutissage de : a) $\epsilon = 1$; b) $\epsilon = 2,3$; c) $\epsilon = 4,5$ et d) $\epsilon = 5,9$.

Cette apparition de relief traduit un phénomène d'interpénétration mécanique entre le niobium et le titane. Cette rugosité peut être quantifiée¹⁴ par un paramètre t qui est défini comme le rapport en % entre la valeur de l'écart-type de l'épaisseur des feuilles (mesuré en sens travers) sur sa valeur moyenne. La figure V-14 montre que l'interpénétration mécanique augmente avec la déformation de tréfilage.

L'observation au microscope électronique en transmission permet un examen à une échelle plus petite (de l'ordre du micron) des interfaces en sens travers. Du fait de son numéro atomique inférieur à celui du niobium, le titane absorbe moins les électrons. Il se caractérise donc par un contraste plus clair. Les interfaces demeurent régulières pour des déformations de filage allant jusqu'à $\epsilon = 2,3$ ($\varnothing = 6$ mm). Au contraire, pour des déformations supérieures à 4,5 ($\varnothing = 1$ mm); des "languettes" de titane pénètrent profondément le niobium plus ductile. (cf. figure V-12). La morphologie des interfaces (cf. figure V-15) est irrégulière et se rapproche de celle issue de stades peu avancés de mécanosynthèse (broyage par des billes¹⁵ ou par extrusion et forgeage¹⁶). Ce phénomène peut avoir plusieurs origines qui résident dans la déformation anisotrope des métaux de structures cubiques centrées au tréfilage ou des modifications des mécanismes de déformations de part et d'autre de l'interface, voir même d'une ductilité plus importante du niobium.

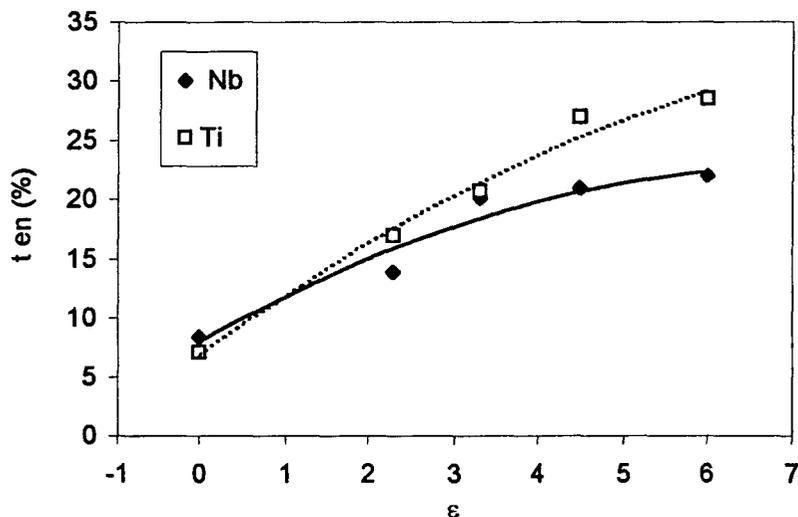


figure V-14 : Evolution de la rugosité des interfaces avec la déformation de tréfilage.

La taille des "languettes" formant les interfaces est alors de plusieurs micromètres de longueur et épaisse de 150 à 300 nm. Cette hétérogénéité de déformation au niveau des interfaces provient de la déformation planaire¹⁷ des grains des métaux de structure cubique centré présentant une texture de fibre de type [110]. Afin que le grain s'oriente dans cette direction, il est énergiquement favorable d'avoir recours à une déformation plane. Le grain adopte alors une section elliptique. Le relief des interfaces, est par ailleurs accentué par les systèmes de déformation différents du titane de structure hexagonale et du niobium de structure cubique centrée. L'écart des épaisseurs des feuilles de titane et de niobium déduit des mesures effectuées au M.E.B (cf. figure V-11) s'explique par la déformation hétérogène au niveau des interfaces. Cette pénétration préférentiel du niobium par le titane n'était pas résolu au M.E.B. Elle conduit à une sous-estimation de l'épaisseur de la feuille de titane.

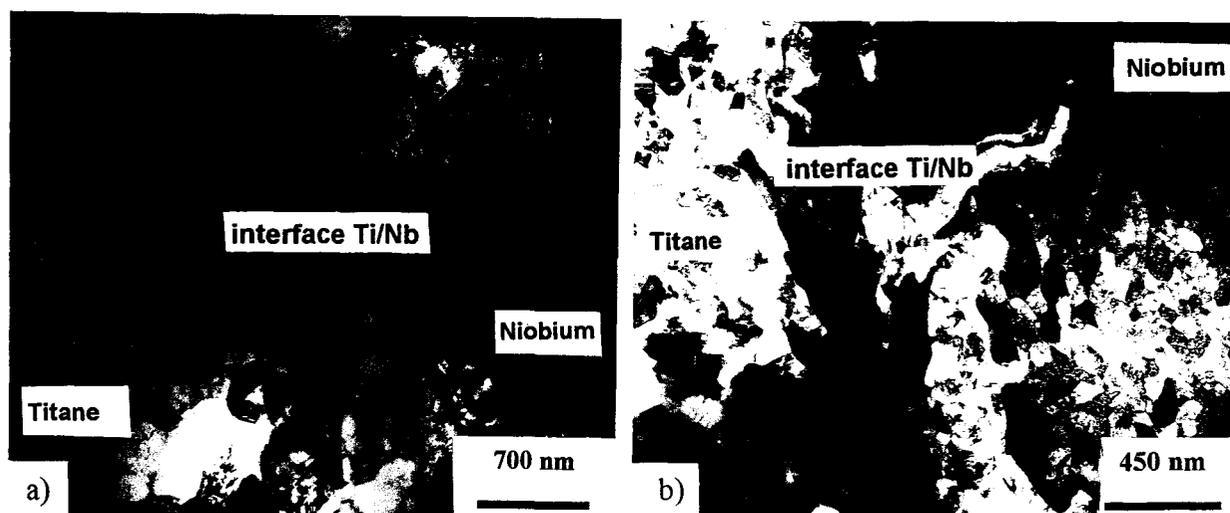


figure V-15: Interpénétration mécanique consécutive à une déformation de tréfilage de: a) $\epsilon = 4,5$ et b) $\epsilon = 5,9$.

Des profils ainsi que des pointés de microanalyse par S.T.E.M.-E.D.X. réalisés de part et d'autre des interfaces Ti/Nb, montrent que ces stades de déformation prononcée n'entraînent pas la formation d'un alliage Nb-Ti par interdiffusion mécanique aux interfaces. L'ensemble des observations correspond à un faible état d'avancement d'alliage mécanique¹⁵.

V.5.1.2-c) Microstructure des feuilles:

Les micrographies de M.E.T. de la figure V-16 illustrent la morphologie des grains du niobium et du titane parallèlement et perpendiculairement à la direction de tréfilage.

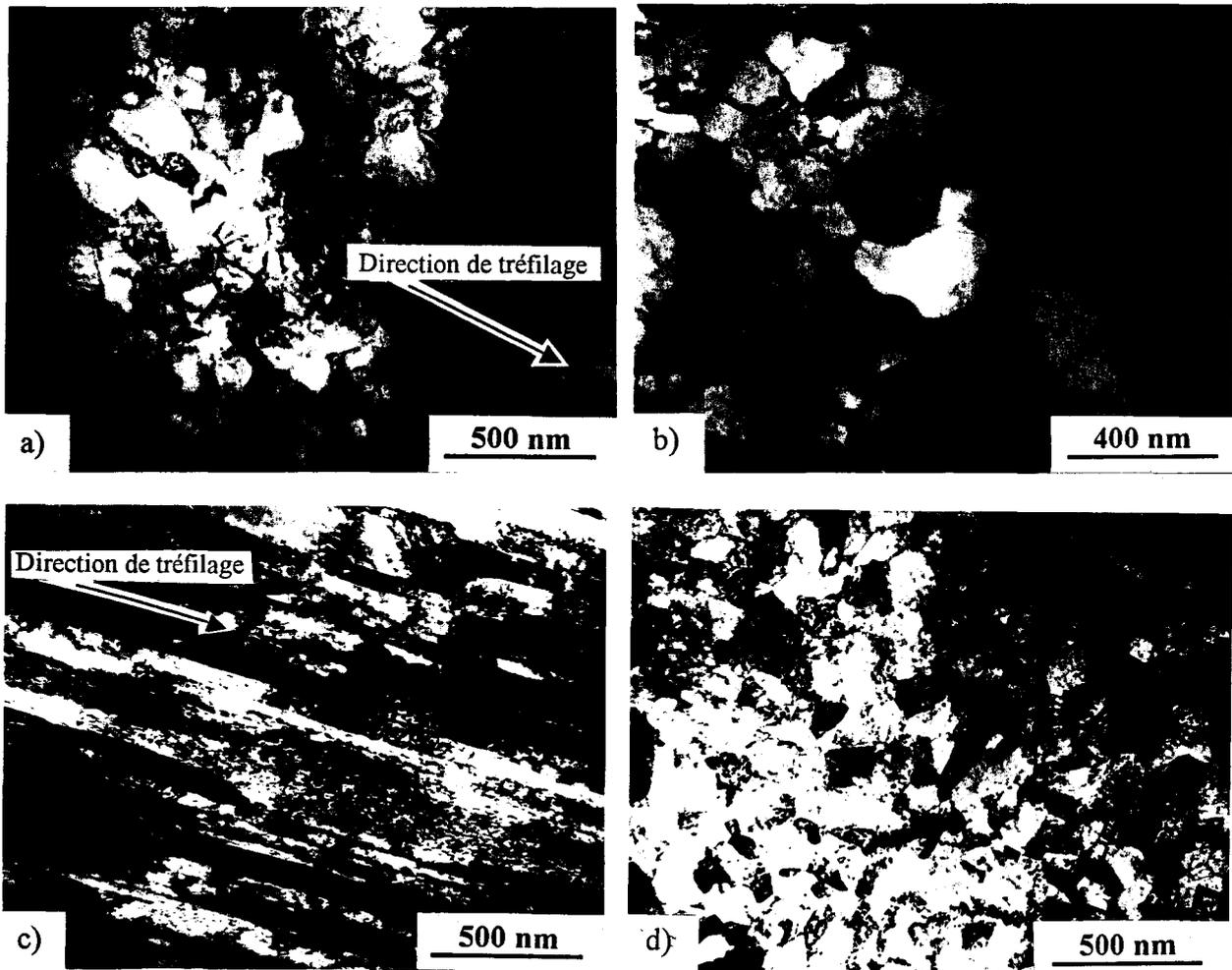


figure V-16: Microstructures des feuilles respectivement de: titane dans la directions: a) parallèle et b) perpendiculaire à la direction de tréfilage, et de niobium dans la direction: c) parallèle et d) perpendiculaire à la direction de tréfilage, suite à une écrouissage de $\varepsilon = 5,9$.

L'évolution de la taille des grains au cours du procédé de fabrication est reportée sur la figure V-17. Au cours de l'opération de tréfilage à température ambiante les tailles de grains du niobium et du titane sont voisines et diminuent de manière identique pour atteindre une valeur proche de 130 nm suite à une déformation de $\varepsilon = 5,9$ ($\varnothing=1\text{mm}$). Aux fortes déformations, bien leur taille de grains soit voisine, l'évolution des microstructures, dans la direction de tréfilage est différente pour le niobium et le titane. Suite à une déformation de $\varepsilon = 4,5$ la microstructure du titane se singularise par l'apparition de nombreux grains et germes très désorientés, de morphologie équiaxe qui traduisent le début d'une recristallisation dynamique à température ambiante.

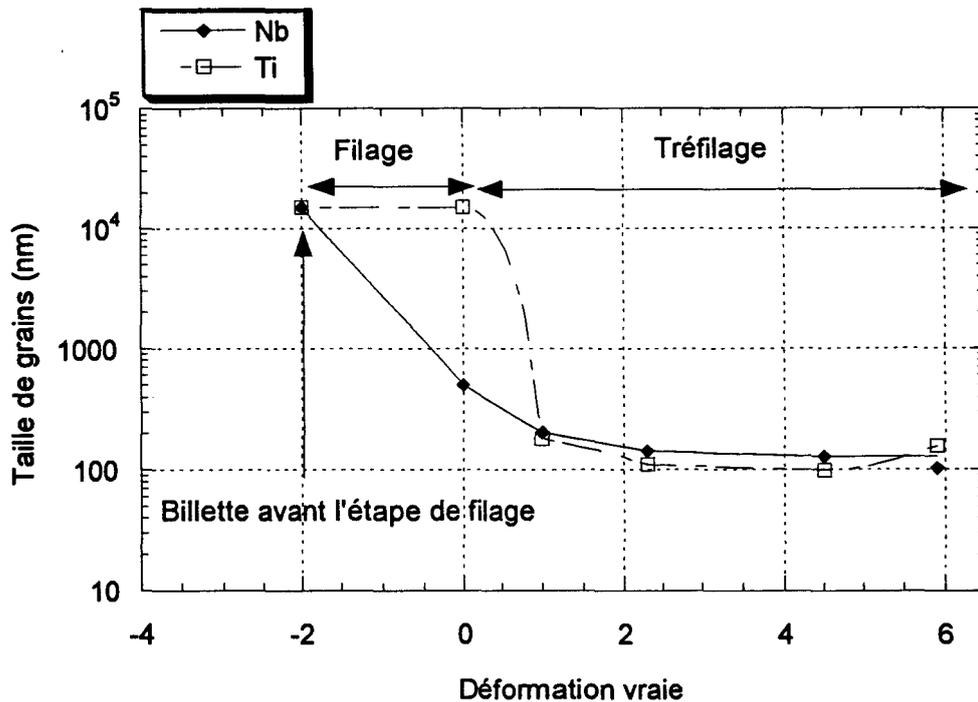


figure V-17: Evolution de la taille de grain du niobium et du titane en sens travers au cours du procédé de fabrication.

Ces grains jouxtent des bandes parallèles à la direction de tréfilage à la sous-structure colonnaire. La taille de grains du titane est alors très hétérogène dans la direction de tréfilage. Les germes de recrystallisation ont une taille de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$. Cette recrystallisation est généralisée dans les feuilles de titane suite à une déformation de $\epsilon = 5,9$. Il subsiste néanmoins quelque bandes de déformation (cf. figure V-16).

A la différence du titane, et en accord avec sa température de fusion plus élevée, le niobium ne présente aucun signe de recrystallisation dynamique. Les grains de plusieurs micromètres de longueur ($4 \mu\text{m}$ à $\epsilon = 4,5$), ont une structure fibreuse tout au long de l'écroutissage à température ambiante (cf. figure V-16c).

V.5.1.2-d Textures du composite:

L'évolution de la microstructure du composite a été confrontée aux analyses menées par diffractométrie des rayons X pour une géométrie de Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Ainsi, seuls les plans parallèles à la surface de polissage sont détectés. Cette étude a été conduite sur des échantillons prélevés en cours de fabrication (tôles de départ pour la construction du composite et sur des monofilaments en sortie de filage ou en cours de tréfilage) dans le plan perpendiculaire à l'axe du fil. La variation de la fraction de l'intensité relative diffractée par chaque famille nous fournit l'évolution du nombre de plans parallèles à la surface.

Le tableau V-2 reporte les résultats obtenus ainsi que les valeurs correspondant à une poudre de titane, et donc à une distribution aléatoire des orientations. En sortie de filage et en cours de tréfilage, le niobium montre la même texture de fibre du type $\langle 110 \rangle$.

Pic de diffraction	(101)	(100)	(002)	(102)	(110)	(112)	(201)
Valeurs théorique (poudre)	100	30	26	19	17	16	13
Feuille de titane (direction de laminage)	100	20	79	63	38	----	10
Feuille de titane (direction travers)	100	38	34	19	40	27	28
Brin en sortie de filage ($\epsilon = 0$)	100	10	***	----	70	46	61
Brin au cours du tréfilage ($\epsilon = 2,3$)	100	568	***	----	66	----	99
Brin au cours du tréfilage ($\epsilon = 4,5$)	100	712	***	----	43	----	43
Brin au cours du tréfilage ($\epsilon = 5,9$)	100	786	***	----	52	----	99

tableau V-2: Intensités normalisées [en % par rapport au pic (101)] des pics de diffraction X pour le titane sur des coupes dans le sens travers des brins (***) : à cette position correspond un superposition de pic avec le niobium, — : pic indécélable).

Comparé aux valeurs théoriques, la feuille de titane recristallisée présente, une densité élevée de plans (002) dans le plan de la tôle. Ceci s'explique par la texture de laminage de certains métaux hexagonaux pour lesquels le plan basal s'oriente de manière à être parallèle au plan de la tôle¹⁸. Dans l'épaisseur de la feuille, les intensités obtenues sont proches des valeurs théoriques correspondant à la poudre de titane.

La feuille de titane est enroulée autour d'un mandrin pour constituer le monofilament. Ainsi, dans le sens travers des brins, les épaisseurs des feuilles de titane correspondent au sens travers court de la tôle de titane. La comparaison des intensités obtenues pour les feuilles de titane d'origine à celles issues de l'étape de filage, montre une augmentation de l'intensité des pics de type (110), (112), (201) et la disparition du pic (102).

Cette évolution de l'intensité des pics s'explique par la recristallisation dynamique du titane au cours de l'étape de filage qui conduit au développement d'une texture de recristallisation. La faible intensité du pic (100) du titane en sortie de filage, indique que la déformation à chaud n'induit pas une texture significative de filage. Cette constatation s'accorde avec la recristallisation du titane en cours de tréfilage.

Au cours du tréfilage à température ambiante, les feuilles de titane développent une texture d'écroissage tout à fait différente (voir tableau V-2). Le plan basal tourne de manière à orienter la direction¹⁹ $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ parallèlement à l'axe du brin. Dans ce cas un nombre plus important de plans du type (100) se trouve orienté parallèlement à l'axe du brin ce qui explique l'augmentation de l'intensité de cette raie dans le sens travers au brin.

V.5.2. Microstructure après les traitements thermiques de diffusion:

Les traitements thermiques de diffusion ont été conduits à 600-700-800 et 900°C sur des brins en sortie de filage, en cours de tréfilage et sur des couples de diffusion. La microstructure de la zone de diffusion a été observée par microscopie optique et par M.E.T. Pour des raisons géométriques, la microstructure des brins a été caractérisée pour l'essentiel de ces travaux dans le sens travers des brins.

Les micrographies de la figure V-18 montrent la microstructure en sens travers de brin à l'issue de deux traitements thermiques de 259h à 700°C et de 13h à 900°C réalisés, sur des échantillons en sortie de filage d'étape 0.

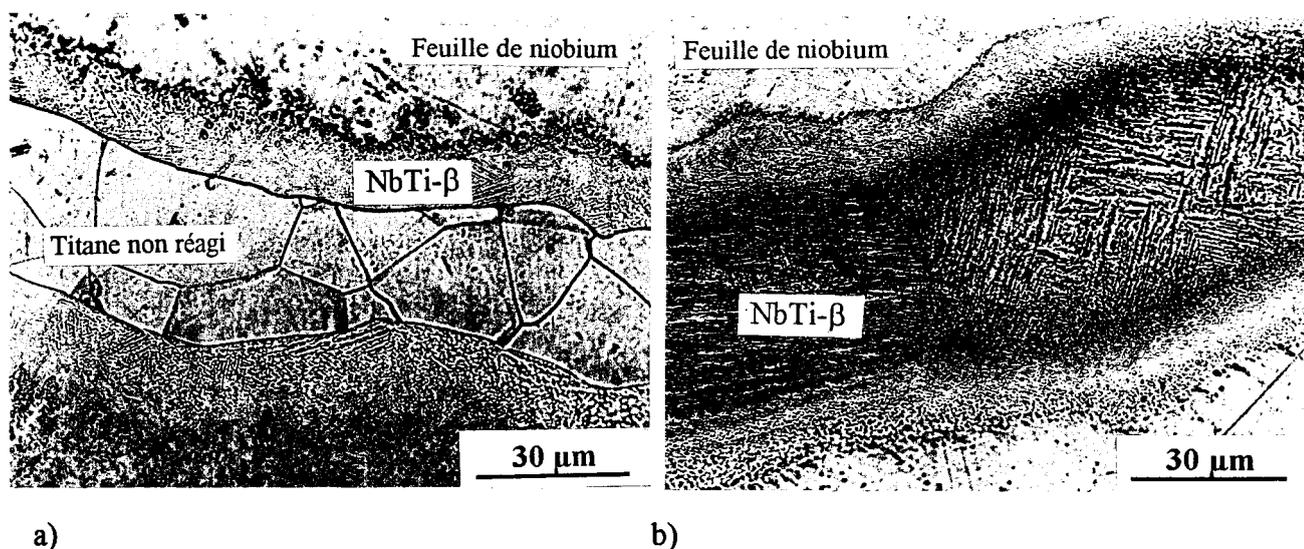


figure V-18 : Microstructure en sens travers du monofilament issu de l'étape de filage d'étape 0 puis soumis à des traitements thermiques de : a) 259h 700°C et b) 13h 900°C (révélée après attaque chimique).

Un alliage Nb-Ti(β) est formé à l'interface Nb/Ti. Les compositions riches en titane sont révélées par l'attaque chimique jusqu'à la position de l'interface initiale Nb/Ti. Les alliages riches en niobium ainsi que la microstructure du niobium formés de l'autre côté de l'interface initiale ne sont au contraire pas révélés par l'attaque. Suite au traitement de 13h à 900°C la feuille de titane est complètement transformée en alliages β dont la teneur minimale en Nb au centre des feuilles est de 5 at.%. On distingue des lattes de martensite (α' et/ou α''). Les mêmes microstructures sont observées sur les couples de diffusion.

La nature des phases formées a été caractérisée par microscopie électronique en transmission. La figure V-19 montre la microstructure d'un brin précroui de $\epsilon_p = 3,5$ ($\varnothing=3,5$ mm) traité 50h à 700°C. A titre d'exemple, suite à ce traitement thermique la fraction de titane non réagi représente le 1/3 de l'épaisseur initiale de la feuille. Les phases formées (identifiées par diffraction électronique) en partant du titane vers le niobium sont illustrées par la figure V-19. Elles se composent des martensites α' et α'' de la phase métastable ω athermique et de la phase β retenue.

Au voisinage du titane (voir figure V-19-A), la composition* chimique de l'alliage Nb-Ti(β) retenu est de l'ordre de 5at.% en Nb et de 95 at.% en Ti. En accord avec la littérature^{20&21} dans ce domaine de compositions, on note la présence des phases α' , α'' et quelques traces de phase ω athermique. En effet, les spots associés à la phase ω sont peu intenses. Il est très délicat de distinguer la phase α' de la phase α du fait de leurs structures cristallographiques (symétrie hexagonale et paramètres de mailles voisins). Les martensites α' et α'' présentent des morphologies assez voisines. Il est délicat de quantifier leurs fractions volumiques respectives à partir d'un simple examen métallographique.

* Cette composition chimique correspond à la valeur moyenne de la zone diffractante en aire sélectionné ($\sim 0,6 \mu\text{m}^2$).

Toujours en accord avec la bibliographie, l'alliage Nb-Ti(β) sensiblement plus riche en niobium (à 7at.%), (voir figure V-19-B) se décompose en phases α'' et ω . Cependant, les taches de diffraction électronique associées à la phase ω sont plus intenses. Ceci traduit une fraction volumique plus élevée des alliages β sur l'intervalle de composition 5-7 at.% en niobium.

L'alliage Nb-Ti(β) à 22 at.% en Nb (voir figure V-19-C), se distingue la disparition progressive de la martensite α'' . On note la présence des phases β et ω . Cette dernière phase adopte une morphologie ellipsoïdale de longueur décroissante avec la teneur en niobium (25 nm pour 22 at.% en Nb et 6 nm pour 25 at.% en Nb). La fraction volumique de phase ω diminue aussi avec l'enrichissement en niobium de l'alliage β .

Enfin, l'alliage β à 25 at.% en Nb, est exempt de phase martensitique α'' (voir figure V-19-D). La disparition de la phase α'' pour cet alliage β à température ambiante est conforme aux résultats de Murray²¹. Cet alliage présente une faible fraction volumique de phase ω comme semblent l'indiquer les intensités des taches de diffraction électronique associées à cette phase. Les spots sont très diffus dans la direction $\langle 112 \rangle$ du réseau réciproque. Les clichés de diffraction électronique vérifient les relations d'orientations :

$$(0001)_{\omega} // (111)_{\beta}$$

$$[2\bar{1}\bar{1}0]_{\omega} // [1\bar{1}0]_{\beta}$$

entre la phase ω et la phase β ²².

D'après les clichés de diffraction électronique, la phase ω disparaît totalement dans les alliages β contenant au moins 30 at.% en Nb (cf. figure V-19-E). Les observations conduites avec d'autres température de recuit (600, 800 et 900°C) vérifient d'une part le domaine (température-composition) de formation des phases martensitiques et d'autre part la limite de la position du transus $\beta/\beta+\alpha$ calculée par Murray²³.

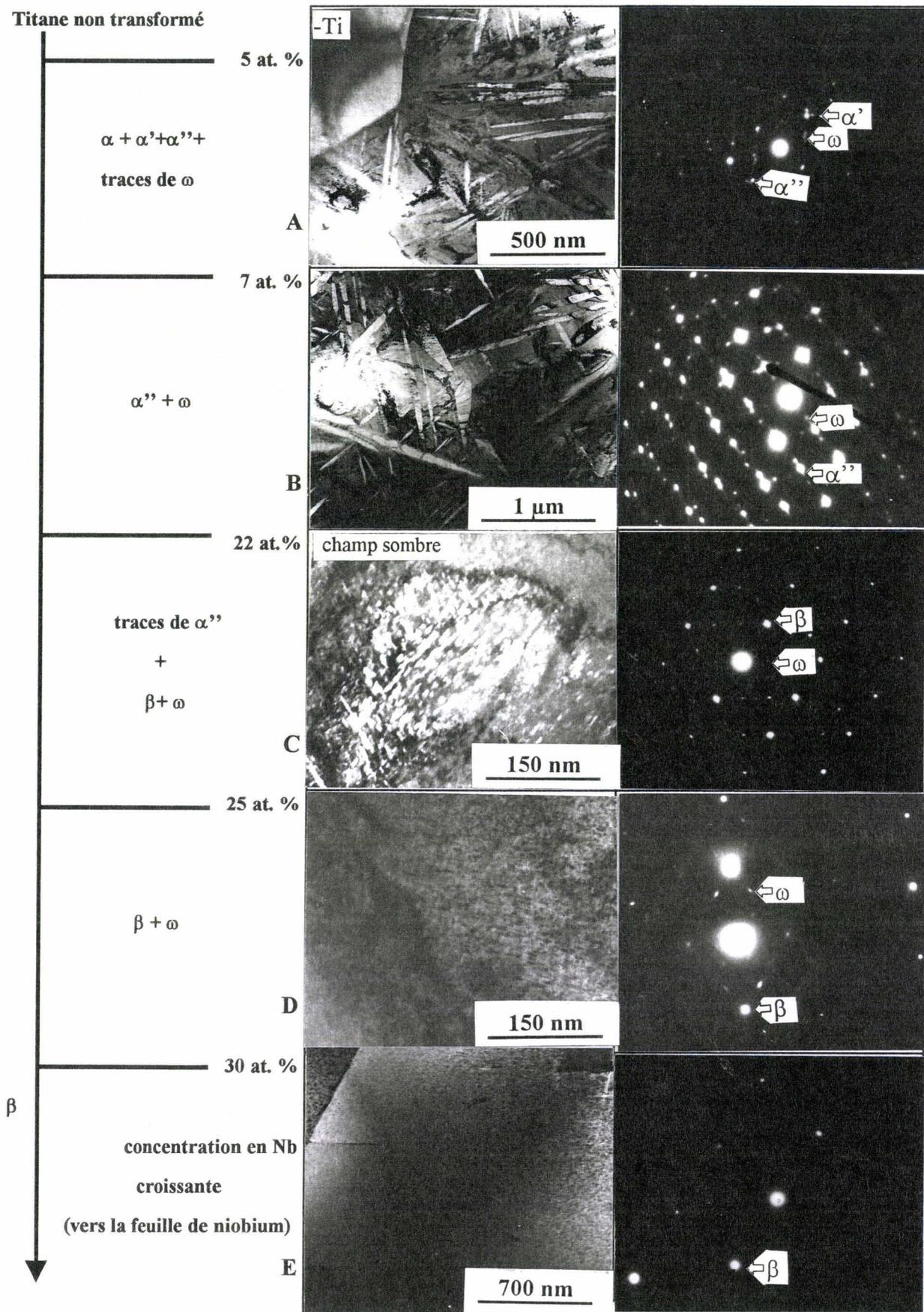


figure V-19 : Microstructure et nature des phases à température ambiante pour différentes compositions riches en titane des alliages β .

V.5.3. Durcissement de l'alliage β :

Des filiations de microduretés (sous 5 et 25 grammes) ont été réalisées perpendiculairement aux interfaces Nb/Ti des échantillons vieillis.

Les figures V-20-a et V-20-b établissent un parallélisme entre les profils de concentration et de microdureté aux interfaces suite à deux traitements thermiques d'interdiffusion.

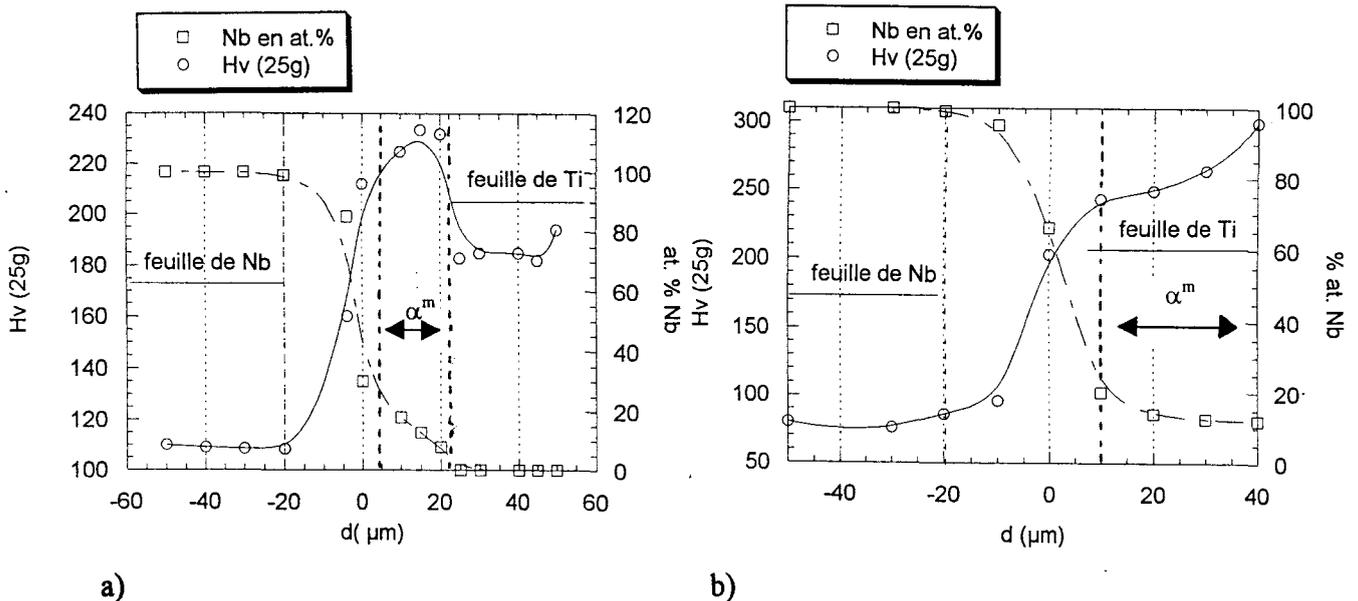


figure V-20: Filiation de dureté et de concentration réalisées sur brin monofilamentaire successivement filé puis traité: a) 48h à 700 ou b) 24h à 900°C (la dureté des feuilles initiales est repérée par des traits horizontaux).

A l'issue d'un recuit de 48h à 700°C, les duretés des plages de niobium et du titane non affectées par la diffusion diminuent pour atteindre respectivement 110 Hv_{25} et 190 Hv_{25} . L'alliage β formé à l'interface Nb/Ti a une dureté non homogène qui part de 120 Hv_{25} pour atteindre un maximum de 230 Hv_{25} . Le pic de dureté correspond aux compositions chimiques pour lesquelles la phase β se décompose en martensites α' et α'' (notées α^m sur la figure V-20) ainsi qu'aux précipités intracellulaires de phase α .

Un comportement similaire est observé dans le cas du traitement à 900°C (cf. figure V-20-b). Le titane est toutefois totalement transformé en phase β . La dureté de l'alliage croît continûment jusqu'au centre de l'ex-feuille de titane pour atteindre un maximum de 300 Hv_{25} . Comme précédemment, cette augmentation de dureté est à relier avec la présence de martensite (en l'occurrence la phase α''). La recristallisation des grains de niobium explique la chute de dureté à 80 Hv_{25} .

Le composite traité à 900°C peut être assimilé à des feuilles de titane transformées en un alliage Nb-Ti(β) de 230 Hv_{25} de dureté moyenne entourées de feuille de niobium de dureté moyenne voisine de 90 Hv_{25} . La différence de dureté entre les feuilles est donc importante. Une campagne d'essais de microdureté sous faible charge (5g) a été conduite afin de corréliser la dureté des alliages β à la nature de leurs phases constituantes. Cette approche n'a pas été concluante compte tenue de l'évolution continue des microstructures (cf. figure V-19). Collings²⁴ a étudié le durcissement des alliages Nb-Ti homogénéisés dans le domaine β puis

trepés (cf. figure V-21). Du fait de sa faible taille (quelques nanomètres) et de sa forte densité, la phase ω athermique, est la cause du durcissement le plus intense des alliages. Ce durcissement est nettement plus marqué que celui engendré par les martensites ou que le durcissement de solution solide dans les alliages β . Tout comme dans nos résultats on remarque un durcissement prononcé au voisinage d'une concentration de 13at.% Nb. Par contre l'examen des phases au M.E.T.

(cf. figure V-19) montre clairement la présence de martensite α'' et de phase ω dans les échantillons correspondant au pic de durcissement. Ces phases ne se forment pas dans les alliages Nb-Ti(β) comportant des teneurs en niobium suffisantes pour retenir la phase β métastable à température ambiante, en l'occurrence 25 at.% en niobium.

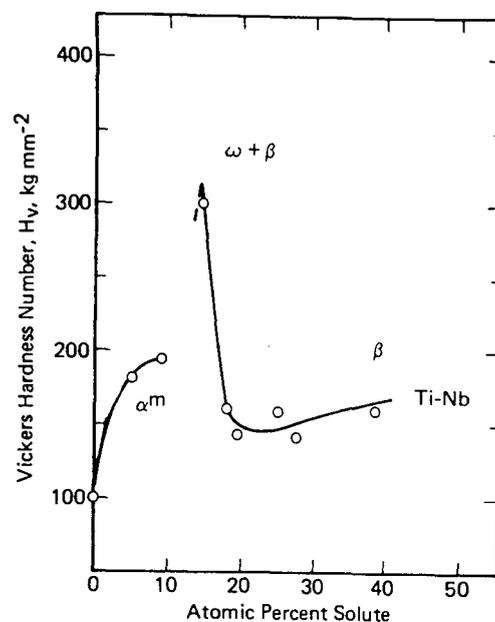


figure V-21 : Dureté des alliages NbTi- β retenu en fonction de leurs composition chimique.

V.5.4. Cinétique de dissolution du titane:

Les phases martensitiques durcissent notablement l'"ex-feuille de titane". Par ailleurs certains auteurs²⁵ ont remarqué une perte de ductilité liée à une déformation hétérogène des composites comportant d'importantes fractions volumiques de phases martensitiques. Cette perte de ductilité des alliages β provoquerait le "saucissonnage" voire la rupture des filaments. La formation des martensites (α' , et α'') peut être évitée lorsque l'alliage β retenu à température ambiante est stabilisé par le niobium à des teneurs supérieures à 25 at.%. Il est ainsi important d'estimer la cinétique de dissolution des feuilles de titane. La figure V-22 montre la fraction de titane transformée suite à des maintiens isothermes conduits à 600, 700, 800 et 900°C sur un brin monofilamentaire en sortie de filage ($\varnothing = 19\text{mm}$).

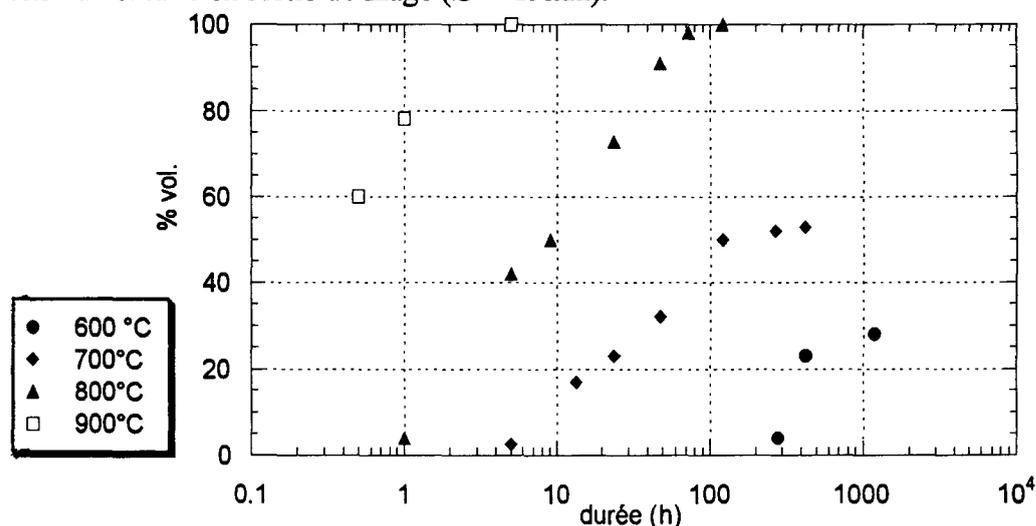


figure V-22: Cinétiques isothermes de transformation du titane réalisées sur monofilament en sortie de filage d'étage 0 ($\varnothing = 19\text{ mm}$).

La dissolution du titane est très rapide à 900°C puisque la durée estimée pour la transformation totale du titane est de l'ordre de 1h30. Cette durée est plus longue à 800°C où elle représente 80h. Les cinétiques réalisées à 700 et 600 °C montrent que la dissolution du titane est beaucoup plus lente à ces températures. Des durées respectives de 425 h et de 1168 h ne font réagir que 52% du titane à 700°C contre 28% à 600°C. Ces faibles vitesses de dissolution du titane s'expliquent par l'importance croissante de la diffusion intergranulaires aux basses températures considérées. Cette étude montre clairement la très forte dépendance des cinétiques de dissolution avec la température dans le système étudié. Les joints de grains du titane sont alors enrichis en niobium (cf. figure V-23).

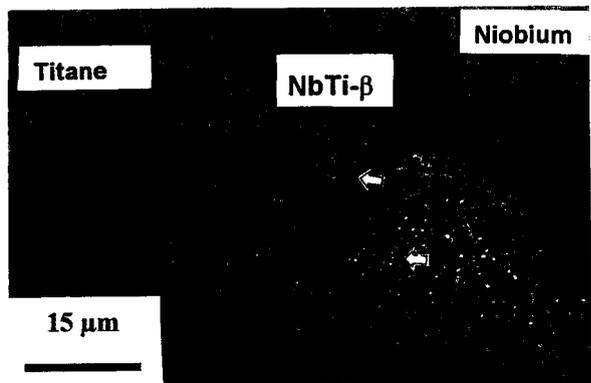


figure V-23: Réseau intergranulaire du niobium dans une feuille de titane recuite 1168 h à 600°C (les flèches indiquent les enrichissements locaux en niobium)

La figure V-24 montre l'évolution de la taille de grains du titane (dans le sens travers du brin) au cours des maintiens isothermes. Les grains grossissent. Le ralentissement marqué de la cinétique de dissolution du titane pour des durées supérieures respectivement de 100h et de 400h à 700 et 600°C, s'explique par la forte croissance des grains du titane non transformé (cf. figure V-24) et de la couche d'alliage Nb-Ti(β) formée à l'interface Ti/Nb.

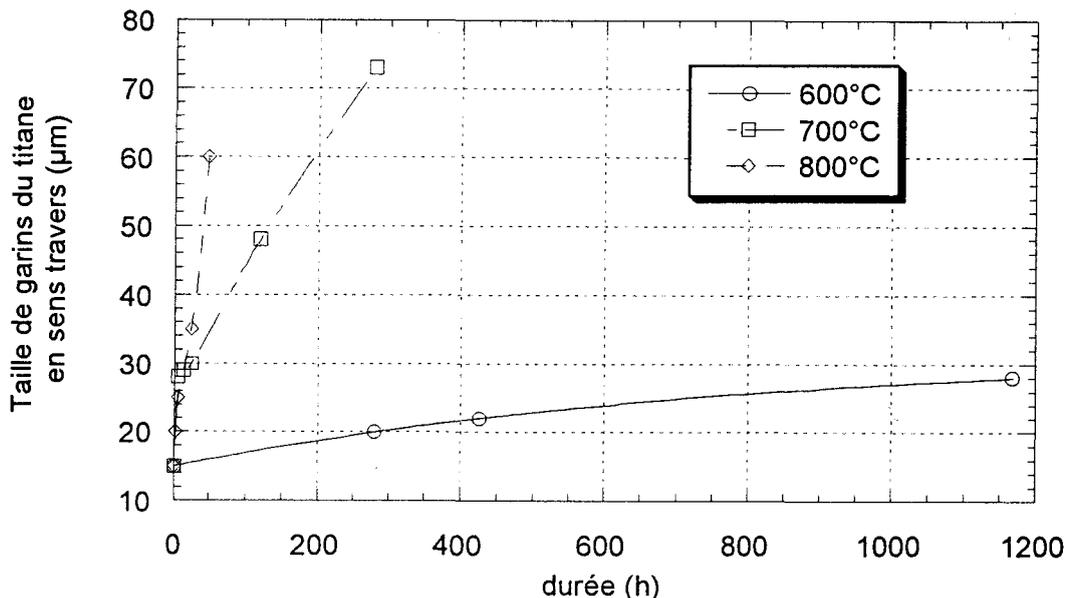


figure V-24: Evolution de la taille de grains du titane.

La dissolution du titane à 900°C est facilitée par un mécanisme de diffusion dans un système monophasé β de structure cristallographique cubique centrée et donc peu dense²⁶ (cf. figure II-

1). L'absence de joint de grains de titane décoré par le niobium à 900°C s'accorde avec la prédominance de la diffusion en volume à cette température.

Le tableau V-3 indique le temps nécessaire à la dissolution complète du titane dans les brins précroisés par tréfilage. La cinétique de dissolution du titane augmente fortement avec l'écroissage du monofilament et la réduction en épaisseur des feuilles de titane.

Etat, (ϵ)	600°C	700°C	800°C	900°C	Epaisseur initiale des feuilles de titane
$\varnothing=19\text{mm}$, (0)	Plus de 2000h	~ 1500h	80h	1h30	86
$\varnothing=11\text{mm}$, (1)	Plus de 2000h	250	24h	1h	55
$\varnothing=6\text{mm}$, (2,3)	245h	200h	10h	0,5h	29
$\varnothing=2\text{m}$, (4,5)	100h	<0,5h	1h	1/4h	7
$\varnothing=1\text{mm}$, (5,9)	<47h	1/3h	?(<1h)	?	4

tableau V-3: Temps nécessaire à la dissolution du titane (? : durée trop courte pour être estimée).

Le brevet préconise de former un composite contenant 50% en volume de centre d'ancrage à partir de la transformation partiel du titane et du niobium. Le tableau V-4 reporte la fraction de phase β formée lorsque la dissolution du titane atteint 50% à l'issue des traitements[†] réalisés à 700-800 ou 900°C sur des monofilaments en sortie de filage. Cette fraction de phase β est directement mesurée des profils de concentrations aux interfaces.

Température (°C)	700	800	900
Durée (h)	425	9	0,5
Fraction de phase β	23	23	28

tableau V-4: Fraction de phase β formée lorsque la dissolution du titane est de 50%.

Les fractions de phase β supraconductrice sont très faibles. Avec le présent design de composite, la formation d'un composite en sortie de filage contenant 50% en volume de phase β , nécessiterait la dissolution complète du titane. Cette configuration en sortie de filage ne satisfait donc pas les recommandations du brevet.

[†] Nous avons exclu le cas d'un traitement conduit à 600°C qui conduit à des durées industriellement non viables pour atteindre un taux de dissolution de 50%.

V.5.5. Détermination des coefficients d'interdiffusion dans le système Nb-Ti en relations avec la microstructure:

Dans ce paragraphe nous allons tout d'abord par comparaison des profils de diffusion obtenues sur couples de diffusion et sur les brins issus de différents stades de fabrication, souligner le rôle de la température et des étapes de fabrication sur l'avancée du front de diffusion.

Ces profils nous permettront dans un premier temps de calculer des coefficients d'interdiffusion dépendant de la concentration atomique.

Dans un second temps ces résultats seront corrélés à la microstructure des brins afin de comprendre le rôle des étapes de fabrication sur les cinétiques de diffusion.

V.5.5.1 Profilométrie de concentrations aux interfaces Nb/Ti:

Le but de ce paragraphe est de montrer l'évolution de la courbure du profil de diffusion dans les différents échantillons traités (monofilament et couples de diffusion) en fonction de la température des recuits. L'intérêt de cette étude est crucial puisque le comportement supraconducteur de l'alliage β (le champ critique H_{C2}) est fortement dépendant de la composition chimique (cf. figure II-11). Il est donc nécessaire de connaître la variation spatiale de la composition chimique de l'alliage β formé par recuit de diffusion.

V.5.5.1-a Précisions expérimentales :

La progression de la cinétique de formation de l'alliage β a été suivie en réalisant des profils de microanalyse perpendiculairement aux interfaces Nb/Nb-Ti(β)/Ti. Les températures et durées de diffusion pour les couples et les monofilaments traités sont reportées en annexe B.

Des cartographies d'analyses chimiques aux rayons X ainsi que l'observation des interfaces en électrons rétrodiffusés sont préalablement effectuées afin de vérifier l'homogénéité du front de diffusion. Cette étude a été limitée au brin monofilamentaire de diamètre supérieur ou égal à 6 mm ($\epsilon = 2,3$). Ce choix est justifié par la régularité des interfaces. Pour les brins de 2 et de 1 mm de diamètre, l'interpénétration des feuilles engendre la perte de régularité des interfaces (cf. figure V-14) et donc une diffusion hétérogène (multiplication des sources et des directions de diffusion).

Par ailleurs, à ces diamètres de brin, les faibles épaisseurs des feuilles de titane et de niobium ne permettent pas de réaliser des profils de concentration sur des distances importantes comparées à la taille de sonde ($\sim 1\mu\text{m}$). La largeur de diffusion dans nos brins et sur couple de diffusion est très limitée du à la faible épaisseur des feuilles employées. Celle-ci est comprise entre 30 et 80 μm . Pour des zones de diffusion peu étendues, nous avons alors préféré utiliser le déplacement du faisceau électronique de préférence au déplacement de l'échantillon au microscope électronique à balayage (M.E.B.).

V.5.5.1-b Profils de diffusion à 1150 et à 900°C :

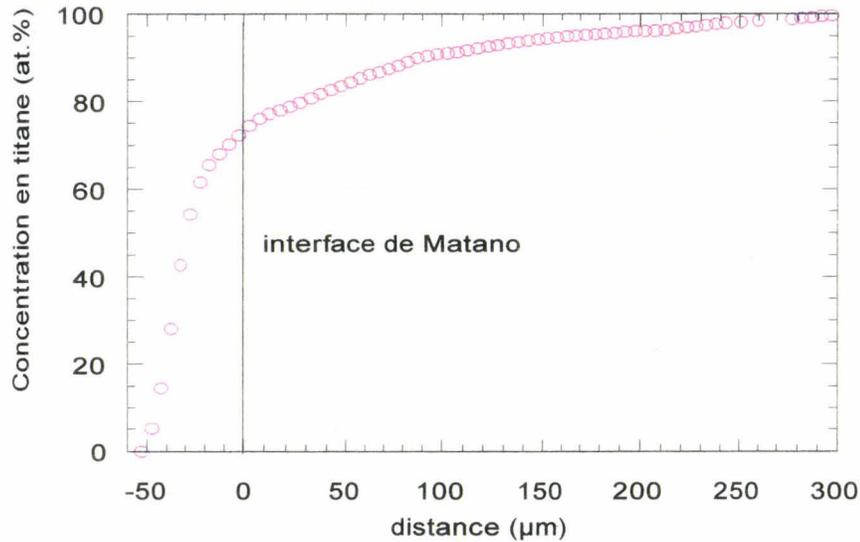


figure V-25 : Profil de diffusion sur couple traité 20h à 1150°C.

La figure V-25 montre un profil de diffusion obtenu sur couple de diffusion recuit à 1150°C. Le profil de diffusion est très dissymétrique. La concentration en titane croît de 20at.% sur une distance de 20 µm dans l'alliage β riche en niobium alors que cette hausse s'étale sur une distance de 270 µm dans l'alliage riche en titane. Ce comportement traduit une dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la composition chimique locale.

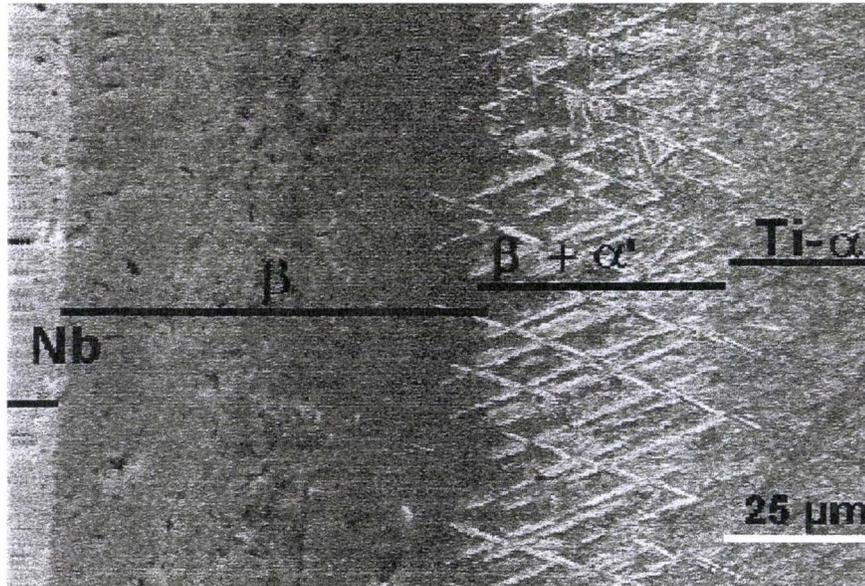


figure V-26 : Aspect de la zone de diffusion (couple de diffusion, 20h 1150°C).

La micrographie de la figure V-26 obtenue au M.E.B, montre la zone d'interdiffusion. A cette température la zone de diffusion est composée de quatre couches.

En progressant de la feuille de niobium vers la feuille de titane, on rencontre successivement :

1. le niobium non affecté par la diffusion qui présente un contraste clair,
2. l'alliage Nb-Ti(β) plus riche en titane qui est en phase β ,
3. une zone biphasé $\beta + \alpha'$ qui s'étend sur un domaine de composition compris entre 3at.% et 13at.% en niobium.
4. du titane α .

En dépit des températures de fusion très différentes des éléments, nous n'observons pas d'effet Kirkendall.

Les profils de diffusion réalisés à 900°C présentent la même dissymétrie aussi bien dans le couple de diffusion que dans les monofilaments. Cependant, la courbure du profil est moins prononcées dans l'alliage riche en niobium avec l'augmentation de la déformation de tréfilage (cf. figure V-27).

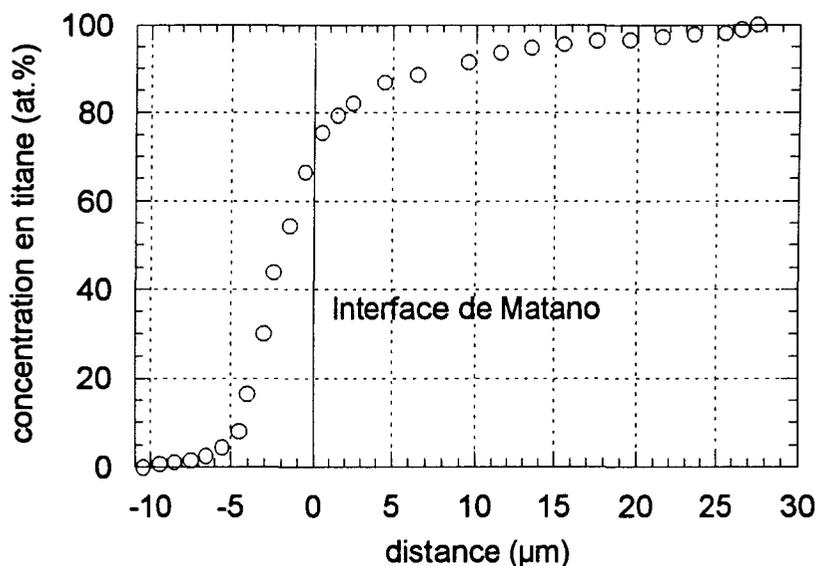


figure V-27 : profil de diffusion suite à un maintien de 1h à 900°C sur un brin de 11 mm de diamètre (précroui de $\varepsilon=1$)

La forte pénétration du niobium dans le titane illustrée par le profil de concentrations (cf. figure V-25), est confirmée par les cinétiques de dissolution du titane (cf. § V.5.4.). En sortie de filage (brin à 19 mm de diamètre), le titane est en effet totalement transformé en Nb-Ti(β) à 900°C bien avant que le niobium n'ait sensiblement réagi en un alliage Nb-Ti(β). Cette température de recuit favorise le développement de la zone de diffusion vers le titane et la formation d'un alliage β riche en titane.

V.5.5.1-c Profils de diffusion à 700 et à 800°C:

Dans ce domaine de températures, la diffusion s'effectue dans un système biphasé. Les profils de concentrations présentent une discontinuité correspondant au domaine $\alpha+\beta$.

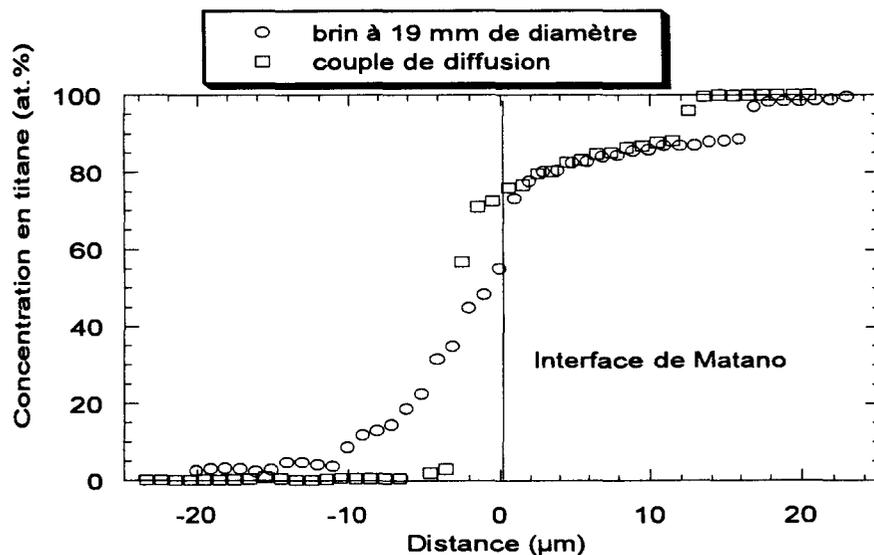


figure V-28 : Profils de concentrations réalisés sur couple de diffusion ou sur brin monofilamentaire en sortie de filage, (maintien de 120h à 700°C).

La figure V-28 montre des profils de concentrations réalisés à 700°C. Leur comparaison aux résultats des figures (V-25 et V-27) montre que la diminution de la température de recuit réduit la dissymétrie des profils du côté de l'alliage riche en niobium, surtout dans les brins monofilamentaires. Cette dissymétrie diminue encore avec le degré d'érouissage des brins.

La comparaison des courbures des profils pour un même recuit entre un couple de diffusion et un brin en sortie de filage (cf. figure V-28), montre que la zone de diffusion est plus étendue dans le monofilament (15µm dans le couple contre 28µm dans le brin à 19 mm de diamètre). La microstructure des matériaux influe fortement sur l'étendue de la zone de diffusion.

V.5.5.1-d Profils de diffusion à 600°C:

Cette fois-ci, la diminution de la température, accroît la dissymétrie des profils de diffusion (cf. figure V-29). Le profil est très étendu du côté du niobium par rapport à l'interface initiale (Nb/Ti). La pénétration vers le titane n'est que de 5 µm contre 25 µm dans le niobium.

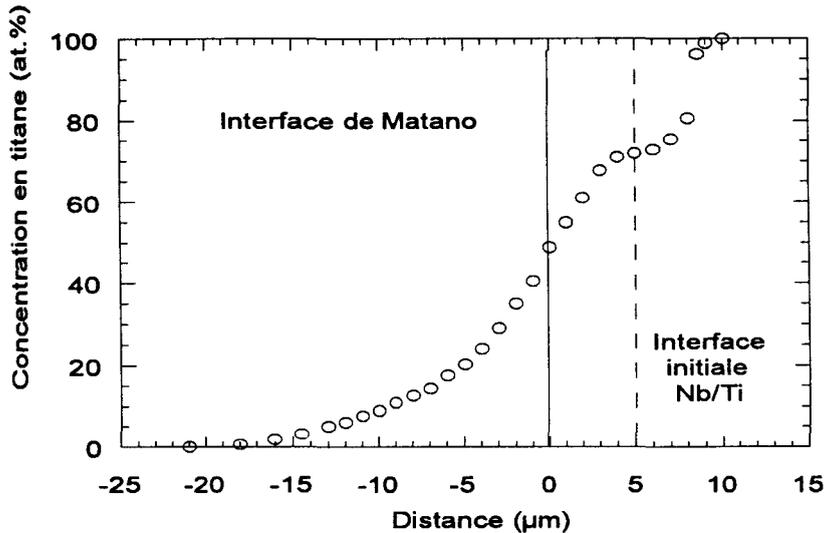


figure V-29 : Profil de diffusion dans un brin monofilamentaire en sortie de filage traité 425h à 600°C.

La diffusion dans le titane est très difficile. Ce comportement n'est pas en désaccord avec la cinétique de dissolution du titane qui est très lente. La dissymétrie du profil diminue avec le degré d'écroutissage du matériau. Cette température de recuit favorise le développement de la zone de diffusion vers le niobium avec la conséquence de la formation un alliage Nb-Ti(β) de composition moyenne plus riche en niobium.

En conclusion, la température de recuit joue fortement sur la dissymétrie des profils. Pour les maintiens dans le domaine β (1150, 900°C), la diffusion du niobium dans le titane β semble être plus rapide que la diffusion du titane dans le niobium. Au contraire, dans le cas d'un traitement à basse température (à 600°C), la diffusion du titane vers le niobium est beaucoup plus rapide que celle du niobium vers le titane. Ces observations confirment les cinétiques de dissolution du titane discutées au §V.5.4.

V.5.2. Interdiffusion dans le système niobium-titane:

L'interdiffusion dans le domaine β des alliages Nb-Ti a fait l'objet de nombreuses investigations. Ces études couvrent uniquement la diffusion pour les hautes températures. Les résultats concernent les coefficients de diffusion d'impuretés (mesurés par la technique des radiotraceurs). Zwicker²⁷ a étudié la diffusion du niobium (⁹⁵Nb) sur tout l'intervalle de compositions (0 à 100 at.%) des alliages NbTi pour des températures de 1000 à 2000°C. Peart²⁸ *et al.* ont contribué à l'étude de la diffusion du radiotraceur ⁹⁵Nb dans les alliages Nb-Ti(β) du côté des riches concentrations en titane (0; 5; 10 et 15 at.% de niobium). Ces données ont été étendues par Gibbs *et al.*²⁹ pour des températures et des concentrations allant respectivement de 900 à 2000°C, et de 0 à 100 at.% en niobium. Moffat³⁰ a déterminé des coefficients d'interdiffusion dépendant de la concentration pour des température comprises entre 1200 et 2000°C. Une seule étude¹³ s'est intéressée à la diffusion au voisinage de la température de transus.

Dans la présente étude nous avons déterminé les coefficients d'interdiffusion en fonction de la concentration en titane pour des températures comprises entre 600 et 1150°C. Ces coefficients sont évalués à partir de la méthode de Boltzman-Matano³¹ qui est appropriée à l'évaluation de coefficients de diffusion dépendant de la concentration. Celle-ci ne tient

cependant pas compte de la variation des volumes molaires des constituants. Une méthode, proposée par Den Broeder³², prend en compte ces variations^{33&34}. Pour les concentrations extrêmes nous préférons la méthode de Hall³⁵. Ces différentes méthodes de calcul sont regroupées et présentées de façon plus détaillée dans l'annexe C.

V.5.2.1 Coefficient d'interdiffusion:

Les coefficients de diffusion ont été déterminés à 600, 700, 800, 900 et 1150°C à partir de couples de diffusion. Ces mêmes coefficients ont été calculés sur des brins de différents diamètres issus de l'étape de filage ou au cours du tréfilage. Le tableau V-1 reporte la correspondance entre le diamètre du brin et le niveau de déformation vraie de filage ou de tréfilage. La figure V-30 montre la dépendance du coefficient d'interdiffusion \tilde{D} à 1150°C déterminé à partir de couples de diffusion en fonction de la concentration en titane.

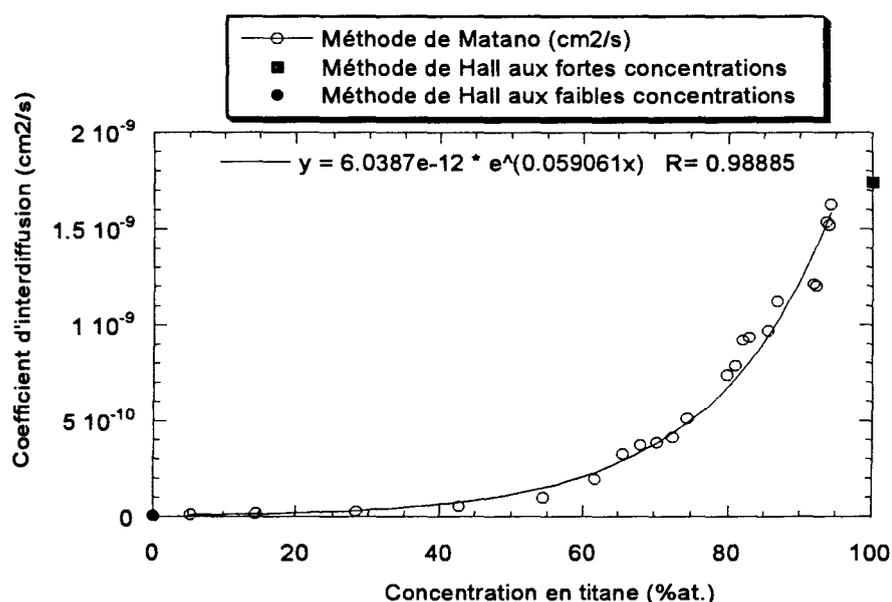


figure V-30 : Coefficients d'interdiffusion à 1150°C obtenus au moyen de couples de diffusion.

La concentration en titane influe fortement sur le coefficient d'interdiffusion. Ce coefficient augmente rapidement pour des concentrations comprises entre 70 et 100 at.% en titane. Le coefficient de diffusion croît quand la teneur en élément de point de fusion le plus bas augmente. Cette dépendance est identique à celle obtenue par Moffat³⁰ et Bruzek¹³. Les coefficients de diffusion mesurés par Moffat³⁰ à 1150°C sont cependant bien inférieurs à nos résultats (cf. tableau V-5).

Concentration en titane (at.%)	5	10	30	60	90
Nos résultats-1150°C	5,70*10 ⁻¹⁰	7,67*10 ⁻¹⁰	2,50*10 ⁻⁹	1,47*10 ⁻⁸	8,65*10 ⁻⁸
Moffat ³⁰	5,14*10 ⁻¹⁵	1,09*10 ⁻¹⁴	2,20*10 ⁻¹³	1,99*10 ⁻¹¹	1,81*10 ⁻⁹

tableau V-5 : Comparaison de nos coefficients d'interdiffusion (en cm²/s) aux valeurs données par Moffat³⁰.

La méthode de Den Broeder permet de tenir compte des variations de volume molaire V_m . Ce dernier est déterminé³⁶ à partir des valeurs des paramètres de maille des deux éléments qui augmentent linéairement avec la température³⁷ :

$$a_{\text{Ti}}(\text{\AA}) = 3.3065 + 8,4 \times 10^{-5} (\theta - 900) \text{ avec } \theta \text{ en } ^\circ\text{C},$$

$$a_{\text{Nb}}(\text{\AA}) = 3.3033 + 2,399 \times 10^{-5} (\theta - 20) \text{ avec } \theta \text{ en } ^\circ\text{C}.$$

Le paramètre de maille de la solution solide β est supposé varier linéairement avec la concentration atomique. Selon la loi de Végard, le volume molaire de la solution solide est calculé à partir des fractions atomiques du titane et du niobium, N_{Ti} et N_{Nb} . Le volume molaire s'exprime alors par: $V_m = 0,3011 \times (N_{\text{Ti}} a_{\text{Ti}}^3 + N_{\text{Nb}} a_{\text{Nb}}^3)$.

La figure V-31 compare les coefficients d'interdiffusion à 1150°C obtenus par les méthodes de Matano et de Den Broeder.

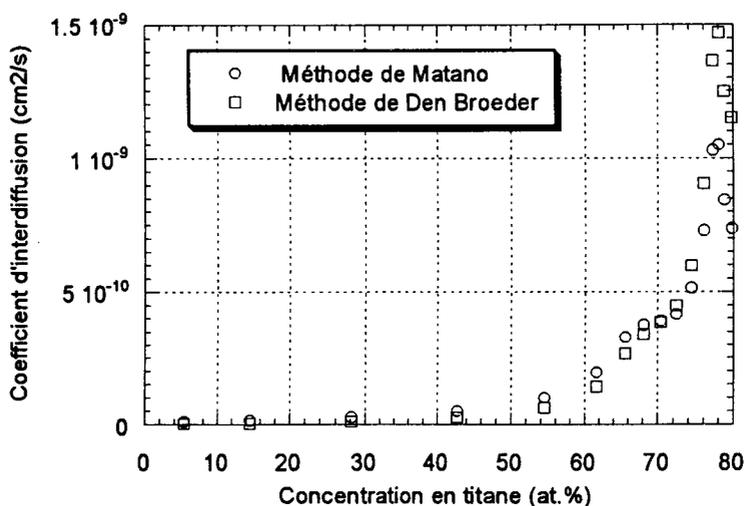


figure V-31 : Comparaison des coefficients de diffusion calculés par les méthodes de Matano et de Den Broeder.

Les deux méthodes conduisent à des coefficients très voisins aux incertitudes de mesure près. Les corrections apportées par la méthode de Den Broeder ne semblent pas justifiées dans notre étude. Ceci s'explique par les volumes molaires très proches du titane et du niobium[‡].

Les coefficients aux limites de concentrations sont calculés par la méthode de Hall (cf. figure V-30). Cette approche permet de s'affranchir des erreurs expérimentales dues à la détermination des dérivées et des aires sous-tendues par la courbe profil de concentration-distance. Le tableau V-6 reporte ces valeurs des coefficients d'interdiffusion aux limites de concentration.

[‡] Le volume molaire du titane à 1150°C est de 11,09 cm³/mol contre 11,19 cm³/mol pour le niobium.

Concentration (at.% en Ti)	0	100
nos résultats \tilde{D} (cm ² /s)	$4,28 \times 10^{-12}$	$1,74 \times 10^{-9}$
Zwicker ²⁷ (à 1150°C)	-----	6×10^{-8}
Peart ²⁸ (à 1150°C)	-----	$3,8 \times 10^{-9}$
Diffusion de ⁹⁵ Nb dans Ti-β	-----	$3,8 \times 10^{-9}$

tableau V-6 : Valeurs limites des coefficients de diffusion déterminées par la méthode de Hall et comparaison avec le coefficient d'hétérodifusion à dilution infinie du niobium dans le titane-(β).

Les valeurs de \tilde{D} aux limites de concentration peuvent être assimilées aux coefficients de diffusion des impuretés dans un métal pur (ou coefficients d'hétérodifusion³⁸ à dilution infinie) qui sont généralement déterminés par la technique des radiotraceurs^{27&28}. Du côté riche en titane, la valeur obtenue par la méthode de Hall peut ainsi être comparée aux valeurs du coefficient de diffusion du radiotracer ⁹⁵Nb dans le titane pur. Inversement, le coefficient obtenu du côté riche en niobium devrait être rapproché de celui du radiotracer ⁴⁴Ti dans le niobium pur. Mais à notre connaissance ces données n'existent pas dans la littérature. La valeur de diffusion de l'impureté niobium est très voisine de celle obtenue par Peart²⁸ mais inférieure au résultat de Zwicker²⁷.

La très forte différence observée entre les coefficients de diffusion à dilution infinie du titane et du niobium n'est pas surprenante compte tenu des valeurs très distinctes des températures homologues. Ce résultat est compatible avec une cinétique de dissolution plus rapide du titane que du niobium.

Cette étude diffusionnelle a été généralisée aux brins et aux températures de 600, 700, 800 et 900°C.

La figure V-32 montre les valeurs de \tilde{D} à 900°C. Aux faibles concentrations en titane (inférieures à 10 at.%), nous avons remplacé les valeurs calculées par la méthode de Matano, par celles obtenues par la méthode de Hall.

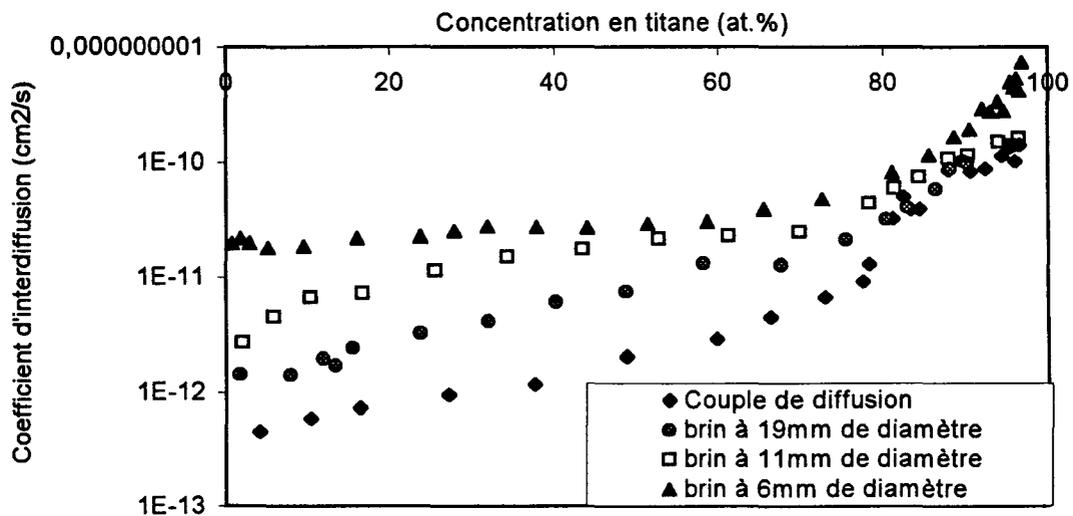


figure V-32 : Coefficients d'interdiffusion déterminé à 900°C.

Aux fortes concentrations en titane, la dispersion des concentrations, ne nous a pas permis d'employer la méthode de Hall. Les fluctuations des coefficients alors constatées témoignent de la difficulté de calculer par une méthode numérique et graphique les coefficients d'interdiffusion à ces concentrations.

Les coefficients d'interdiffusion augmentent avec l'écroutissage des monofilaments (et la diminution du diamètre de brin). La valeur la plus basse du coefficient de diffusion correspond aux couples de diffusion. Les feuilles de titane et de niobium constituant ces couples sont recristallisées à la différence de celles composant les brins monofilamentaires.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration en titane (comprise entre 10 et 60 at.%) devient de moins en moins prononcée avec la réduction du diamètre de brin.

Cette observation est à relier à la diminution de la dissymétrie des profils de concentration avec l'augmentation du degré d'écroutissage du brin. Les figures V-33 et V-34 montrent ces mêmes coefficients déterminés à 800°C et à 700°C.

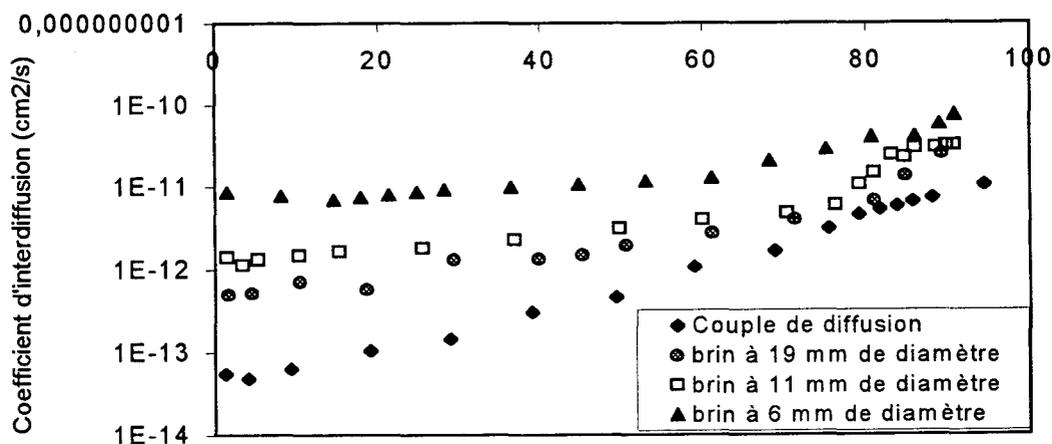


figure V-33 : Coefficients d'interdiffusion déterminés à 800°C.

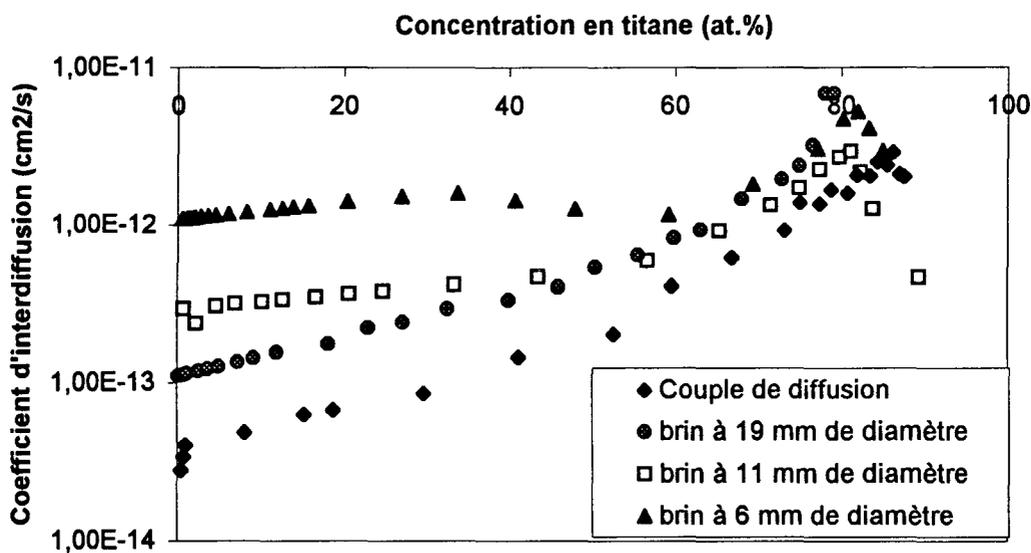


figure V-34 : Coefficients d'interdiffusion déterminés à 700°C.

A ces températures, il ne nous a pas été possible de déterminer des coefficients d'interdiffusion dans le titane- α étant donnée la faible étendue du domaine de solubilité du niobium dans le titane α . Seuls les coefficients dans le domaine β ont été calculés. Par ailleurs, la dispersion des mesures des concentrations à la limite du domaine $\beta/\alpha+\beta$ ne nous permet pas d'employer la méthode de Hall à cette limite. On observe toujours une augmentation du coefficient de diffusion et une atténuation des pentes avec la diminution du diamètre du brin.

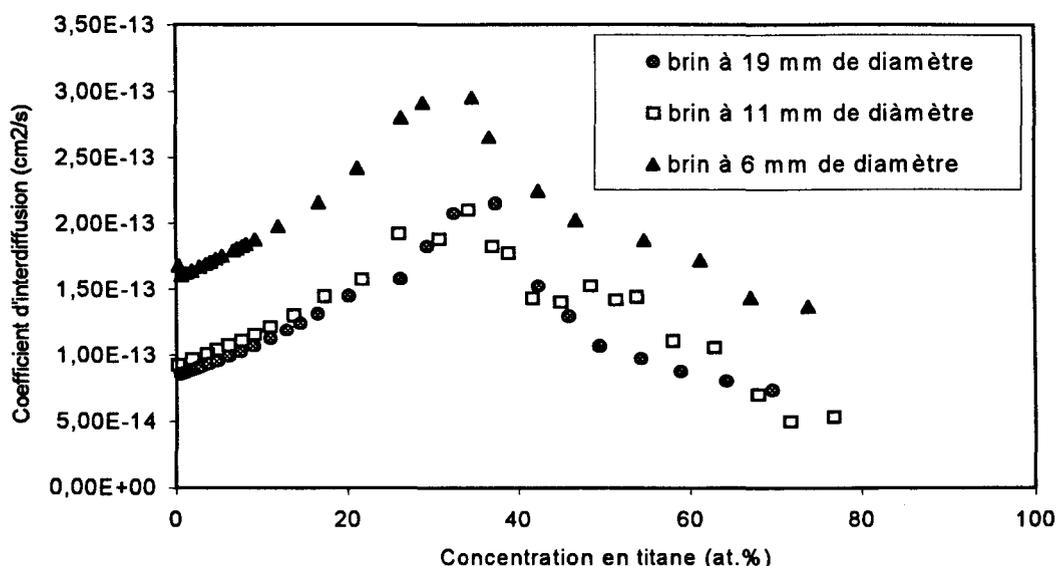


figure V-35 : Coefficient d'interdiffusion déterminés à 600°C.

La figure V-35 présente une évolution singulière du coefficient de diffusion à 600°C avec la concentration en titane.

A cette température[§], les coefficients d'interdiffusion passe par un maximum au voisinage de 30 at.% en titane. Cette évolution est à relier à la très forte dissymétrie des profils de diffusion à cette température (cf. figure V-29) qui se traduit par un changement de pente des profils de concentration à 30 at.% en titane. Ainsi, cet extremum de \tilde{D} est vraisemblablement un artéfact dû au calcul (et résultant de la très forte dissymétrie des profils). Le coefficient d'interdiffusion correspondant au brin de 6 mm de diamètre s'écarte beaucoup des autres courbes, mais l'allure des trois courbes et leurs pentes sont similaires entre elles. La figure V-35 montre aussi qu'à 600°C, l'interdiffusion est plus rapide dans les alliages β riche en niobium que dans les alliages riche en titane. Cette observation est compatible avec le développement préférentiel de la zone de diffusion vers le niobium à cette température.

V.5.5.2. Coefficient de diffusion aux limites de concentration:

A concentration nulle en titane, les coefficients de diffusion ont été déterminés par la méthode de Hall. Le tableau V-7 reporte la valeur de ces coefficients pour les températures de recuit considérées.

[§] Pour cette température nous n'avons pas effectué de maintien sur couple de diffusion.

Température(°C)	600	700	800	900	1150
Couple de diffusion	----	$2,8 \times 10^{-14}$	$3,84 \times 10^{-14}$	$3,14 \times 10^{-13}$	$4,28 \times 10^{-12}$
Brin de 19 mm de diamètre	$8,443 \times 10^{-14}$	$1,101 \times 10^{-13}$	5×10^{-13}	$1,20 \times 10^{-12}$	----
Brin de 11 mm de diamètre	1×10^{-13}	$2,91 \times 10^{-13}$	$9,16 \times 10^{-13}$	$2,68 \times 10^{-12}$	----
Brin de 6 mm de diamètre	$1,68 \times 10^{-13}$	$1,081 \times 10^{-12}$	$6,95 \times 10^{-12}$	2×10^{-11}	----

tableau V-7 : Coefficients de diffusion (en cm^2/s) calculés par la méthode de Hall dans le niobium (---- : valeurs non déterminées).

Les coefficients de diffusion augmentent avec la réduction du diamètre des brins monofilamentaires. Il est intéressant de corréliser ces coefficients à la microstructure du niobium (cf. figure V-36).

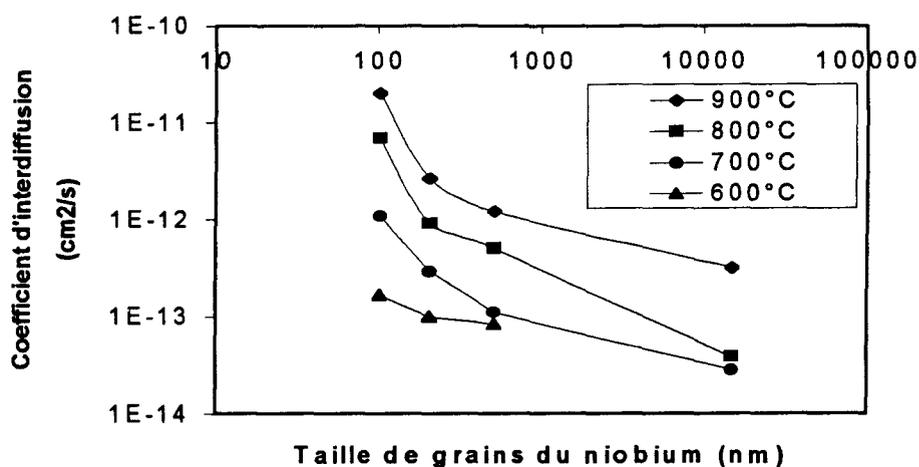


figure V-36 : Corrélation entre la taille de grains du niobium et les coefficients d'interdiffusion à dilutions infinies du titane.

Les coefficients de diffusion augmentent avec la diminution de la taille des grains du niobium. Cette effet est surtout marqué aux plus faible taille de grains.

V.5.5.3. Loi d'Arrhénius:

Nous avons modélisé la dépendance des coefficients d'interdiffusion calculés en fonction de la composition chimique dans le domaine des faibles concentrations comprises entre 0 et 60 at.% en titane et pour les différentes températures et diamètres de brin (modèle exponentiel aux températures élevées, cf. figure V-30, ou polynomiale aux basses températures, cf. figure V-35). Dans le cas d'une diffusion monolacunaire, le coefficient d'interdiffusion s'exprime par : $\bar{D} = D_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$. D_0 , E_a et R sont respectivement, le facteur de

fréquence, l'énergie d'activation associée au mécanisme de diffusion, et R la constante des gaz parfaits.

La figure V-37 montre le tracé des courbes d'Arrhénius pour le brin à 11 mm de diamètre et aux teneurs en titane comprises entre 10 et 60 at.%. Ces tracés peuvent présenter une légère courbure à la plus haute température. La courbure rencontrée serait à priori compatible avec un phénomène de diffusion anormale^{39&40} propre au métaux de structure cubique centrée. Cependant, ce phénomène se manifeste souvent aux températures plus élevées. De ce fait, afin de vérifier l'existence de ce phénomène, il serait judicieux d'élargir le domaine de température investigué en multipliant les températures des recuits. Devant cette incertitude, nous négligerons en première approximation la courbure et modélisons la diffusion à partir des meilleurs droites passant par les points expérimentaux. A partir de ces données, nous en déduisons l'énergie d'activation et le facteur de fréquence.

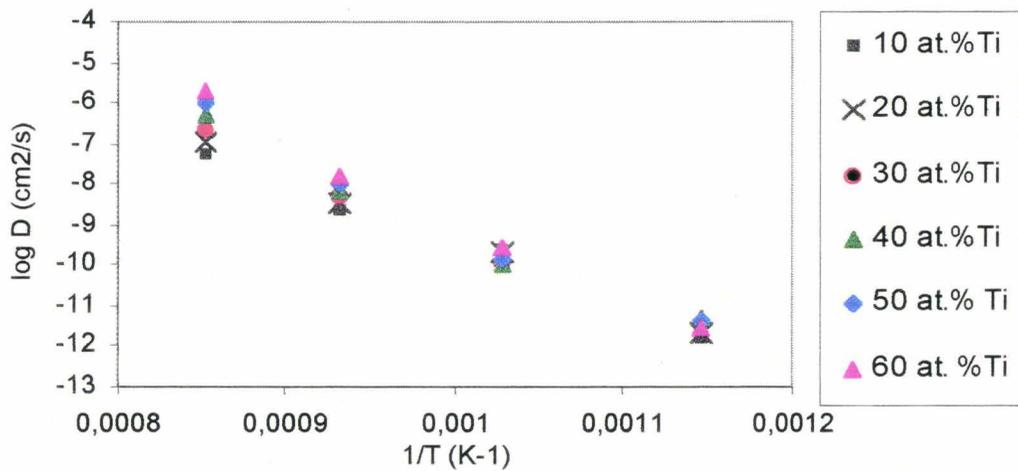


figure V-37 : Courbes d'Arrhénius obtenue pour le brin à 11 mm de diamètre.

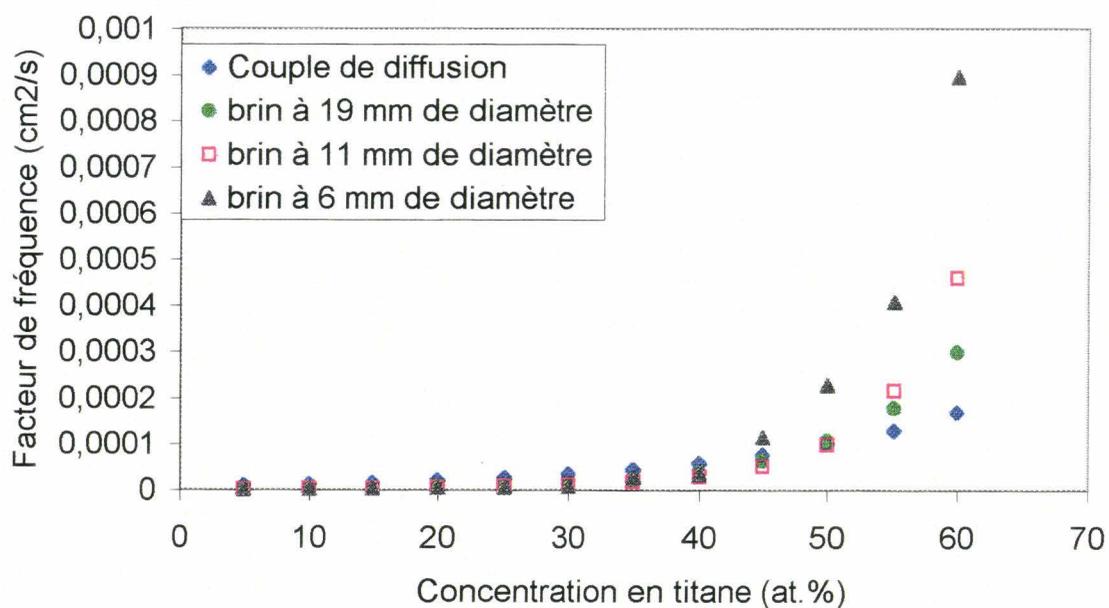


figure V-38 : Facteur de fréquence en fonction de la concentration en titane.

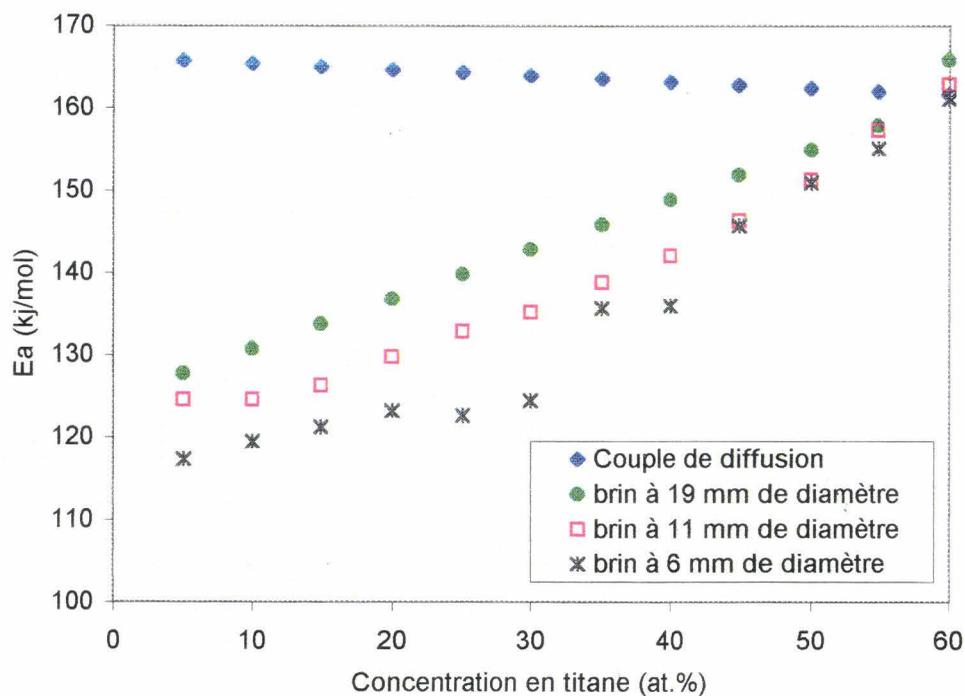


figure V-39 : Energie d'activation en fonction de la concentration en titane.

Les V-38 et V-39 relient le facteur de fréquence et l'énergie d'activation mis en jeu dans les mécanismes de diffusion observés dans les couples de diffusion et dans les différents brins à la concentration en titane.

Les valeurs de facteur de fréquence sont assez voisines pour les concentrations comprises entre 0 et 40 at.% en titane. Au delà, les courbes s'écartent les unes des autres avec la diminution du diamètre de brin (et donc avec l'augmentation du niveau d'écroutissage des monofilaments). Au contraire, l'influence de la composition sur l'énergie d'activation est surtout marquée aux faibles concentrations en titane. L'énergie d'activation est beaucoup plus basse pour les brins les plus écroutés (respectivement $\varnothing=19\text{mm}$ ($\varepsilon =0$), $\varnothing=11\text{mm}$ ($\varepsilon =1$) et $\varnothing=6\text{mm}$ ($\varepsilon =2,3$)) que dans les couples de diffusion à l'état recristallisé.

V.5.6. Développement d'un brin à centres artificiels d'ancrage:

Un essai de fabrication de brin à centres artificiels d'ancrage a été réalisé. Dans un premier temps nous exposerons le choix du traitement thermique. La caractérisation de la microstructure du brin au cours du procédé de fabrication sera ensuite détaillée. Les mesures des propriétés supraconductrices du brin seront finalement présentées

V.5.6.1. Choix du traitement thermique:

Le choix du traitement thermique pour la fabrication d'un brin à centres artificiels d'ancrage a été dicté par les résultats concernant le durcissement structural des alliages β métastables (cf. § V.5.3.).

Afin d'éviter la formation des phases durcissantes (α' et α'') et de limiter la formation de la phase ω , l'alliage β riche en titane doit posséder une teneur minimale en niobium de 25 at.%. Ces traitements de diffusion conduits à 900°C, favorisent la formation d'un alliage β riche en titane dont la taille de grains est égale à l'épaisseur de la feuille de titane (86 μm) (voir micrographie de la figure V-18-b). L'importance de cette taille de grain peut être néfaste à la mise en forme du brin au cours des étapes de tréfilage.

Le choix de la température a été fixé à 700°C. Cette température est par ailleurs dictée par la cinétique de dissolution du titane (cf. § V.5.4). Afin de diminuer la durée des maintiens de diffusion, le traitement thermique a été conduit sur un monofilament tréfilé jusqu'au diamètre de 3,5 mm (prédéformation de $\varepsilon = 3,5$). Les épaisseurs des feuilles de titane et de niobium sont alors respectivement de 15 contre 21 μm . A ce stade, un traitement de 120h à 700°C⁴¹ conduit à la transformation totale du titane en un alliage NbTi- β riche en titane dont la teneur minimale en niobium est de 25 at.%. La figure V-40 illustre ce résultat par un profil de concentrations réalisé à la traversé d'une feuille de titane et de niobium.

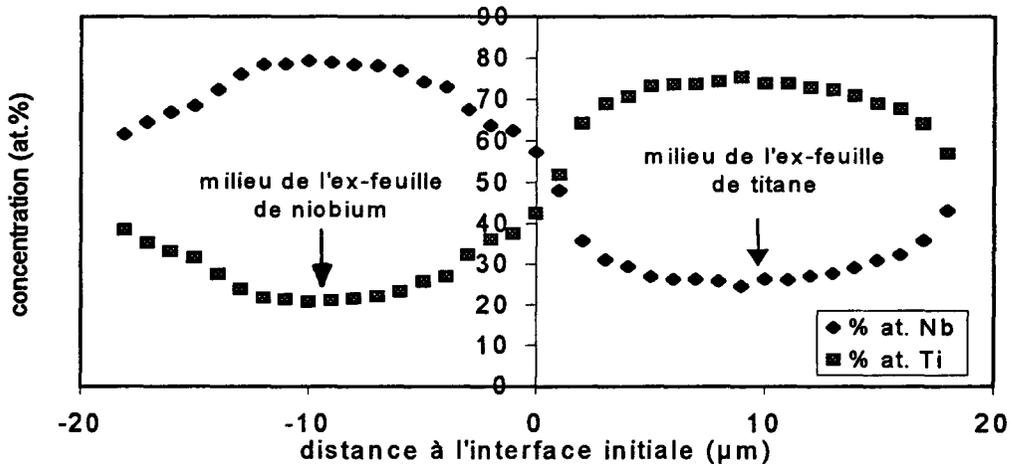


figure V-40 : Profil de concentrations réalisé à la traversée d'une feuille de titane et de niobium (échantillon traité 120 h à 700°C).

L'alliage riche en titane apparaît en sombre. L'uniformité des épaisseurs transformées montre que la diffusion s'est opérée de manière homogène aux interfaces (cf. figure V-41).

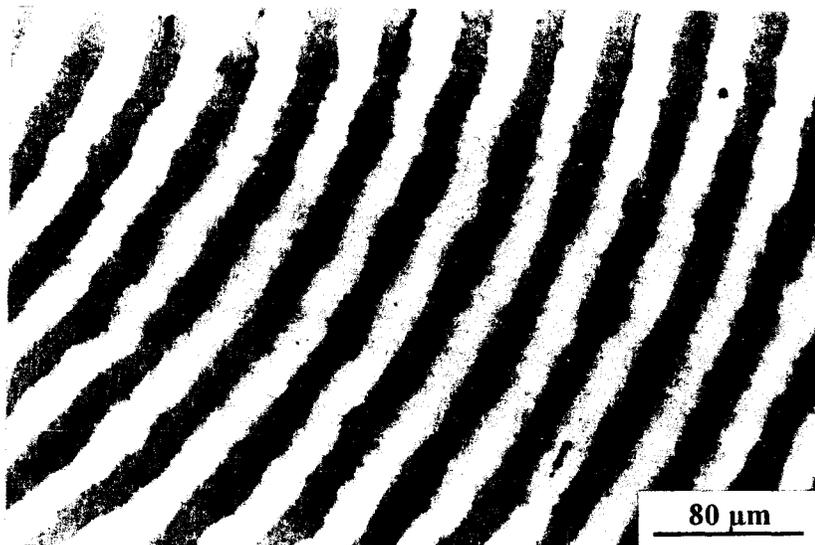


figure V-41 : Aspect sens travers d'un monofilament traité 120h à 700°C.

La microstructure observée au M.E.T. confirme l'absence de phase martensitique dans l'alliage riche en titane (l'ex-feuille de titane). Cet alliage a une taille de grains de l'ordre de 13 µm qui correspond à l'épaisseur initiale de la feuille de titane. L'alliage β riche en niobium présente une microstructure à grains équiaxes de taille de l'ordre de 900 nm. Un contraste sombre est observé au sein des grains (cf. figure V-42). Ce contraste sombre correspond au niobium non encore allié au titane.

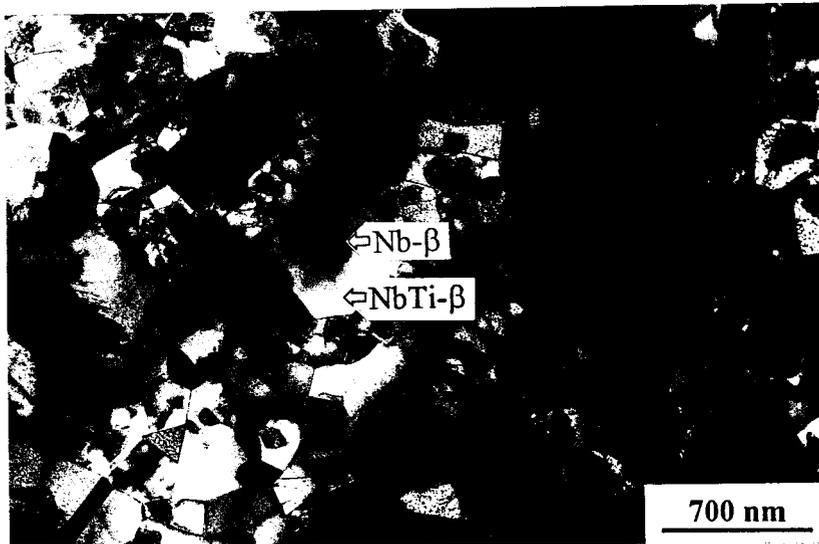


figure V-42 : Microstructure de l'ex-feuille de niobium.

Les profils de diffusion (cf. figure V-43) réalisés au microscope électronique analytique (S.T.E.M.-E.D.X) montrent que le niobium non transformé ne se situe pas systématiquement au cœur des grains. Cette localisation témoigne de la diffusion préférentielle le long des joints de grains à la température de recuit considérée (700°C).

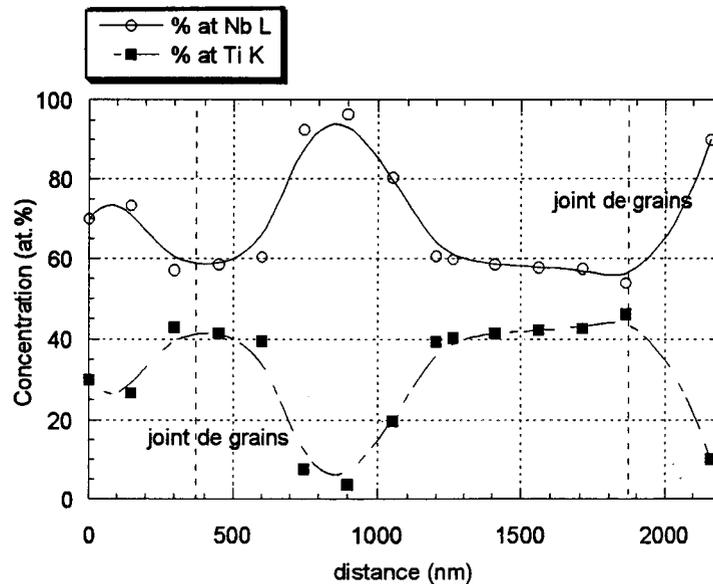


figure V-43 : Analyse chimique à la traversée d'un grain de l'alliage riche en niobium.

V.5.6.2. Conception d'un composite multifilamentaire:

Les monofilaments traités sont utilisés pour la conception d'une billette d'étage 1 (de 68,5 mm de diamètre) comportant 36 filaments. Cette billette a pour but de produire un composite multifilamentaire destiné aux applications d'I.R.M. Les performances

supraconductrices de ce nouveau brin seront finalement comparées à celles de produits fabriqués par la méthode conventionnelle. La billette subit d'abord une étape de filage à chaud à 570°C (étape de filage d'étage 1, cf. figure II.9). A la sortie de l'étape de filage, les diamètres du brin multifilamentaire et des filaments sont respectivement de 19 mm et de 1 mm.

Cette partie est consacrée au suivi de la microstructure du composite prétraité 120h à 700°C. Dans un premier temps nous examinerons l'influence de l'étape de filage sur la composition chimique et la microstructure des filaments. Ensuite, nous nous intéresserons à la mise en forme du brin au cours de la déformation finale par tréfilage à température ambiante.

V.5.6.2-a) Evolution de la microstructure au cours de l'étape de filage d'étage 1 prétraité:

Avant l'opération de filage, la billette a subi un préchauffage de 30 minutes à 570°C. Le filage d'étage 1 ne modifie pas la composition chimique des alliages formés par le traitement de 120h à 700°C. Il est intéressant de noter qu'à ce stade du procédé de fabrication, la composition chimique est déterminée par le traitement thermique de diffusion. La taille des grains de l'alliage riche en titane qui était initialement de 13 μm (sur les monofilaments) est passée à 3 μm à l'issue de l'étape de filage.

L'alliage riche en titane a subi une recristallisation dynamique au cours de l'étape de filage.

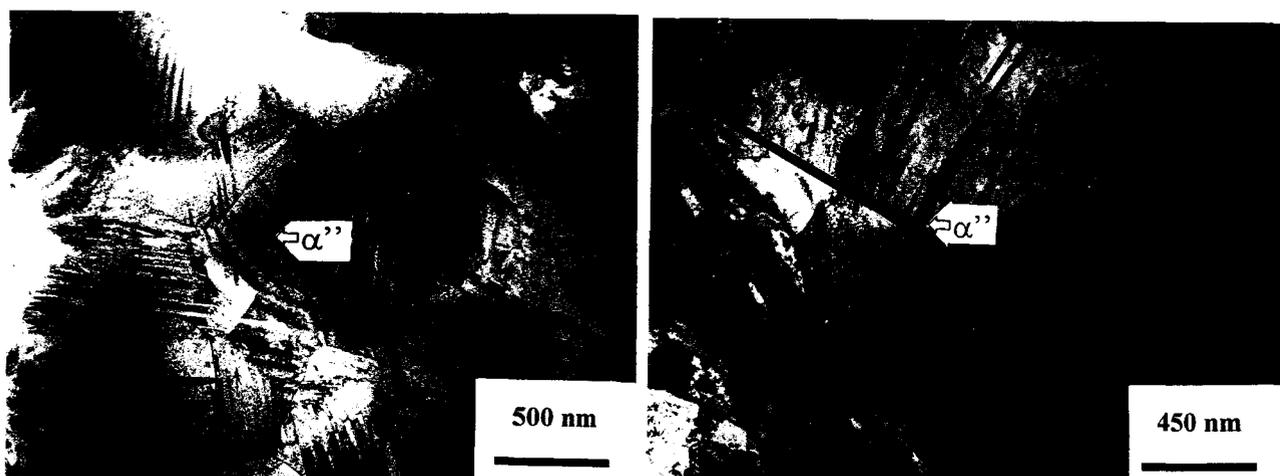


figure V-44 : Martensite α' induite par la déformation de filage dans l'alliage riche en titane (27-35 at.% en niobium).

figure V-45 : Microstructure de la martensite α' suite à une déformation de tréfilage de $\epsilon = 1$.

On remarque la présence de plaquettes de martensite α' dans ces nouveaux grains recristallisés (cf. figure V-44). Ces lattes suivent la désorientation des grains de β . La martensite est engendrée par la déformation⁴²⁻⁴³ des alliages métastables β riches en titane (de compositions comprises entre 25 et 35 at.% en niobium). Elle est couramment appelée⁴⁴ : Stress Induced Martensite (S.I.M.).

La taille de grains de l'alliage riche en niobium diminue sensiblement (à partir de 900 nm elle passe à 500 nm en sortie de filage). Par la suite, nous considérons la déformation de filage comme nulle.

V.5.6.2-b) Evolution de la microstructure au cours du tréfilage:

A l'issue de l'étape de filage le brin subit des étapes de tréfilage qui ont pour but de conférer au brin à sa taille finale. Des échantillons (de 11 à 0,2 mm de diamètre) ont été prélevés au cours de ces opérations de mise en forme. Au cours du tréfilage, il n'y a plus de formation significative de martensite α'' (S.I.M.). D'une part, sa fraction volumique évolue peu, et d'autre part, après une déformation de tréfilage de $\varepsilon = 1$, la martensite se déforme et adopte la morphologie en rubans typique des grains de β (cf. figure V-45).

V.5.6.2-c) Interpénétration mécanique au niveau des interfaces:

L'attaque chimique (solution d'attaque n°3 du Chapitre III), appliquée aux brins en sortie de filage, ou en cours de tréfilage, a la propriété de révéler la position de l'interface initiale Nb/Ti même après les traitements thermiques de diffusion. On distingue alors d'un côté l'alliage β riche en titane (de composition minimale en titane supérieure à 56 at.%), et de l'autre l'alliage riche en niobium (de composition minimale en niobium supérieure à 44 at.%). Ces alliages seront respectivement appelés dans la suite l'ex-feuille de titane et ex-feuille de niobium.

La déformation en tréfilage de la structure en « sandwich » des filaments a été suivie au M.E.B. (cf. figure V-46) et au M.E.T (pour les faibles diamètres de brin cf. figure V-47).

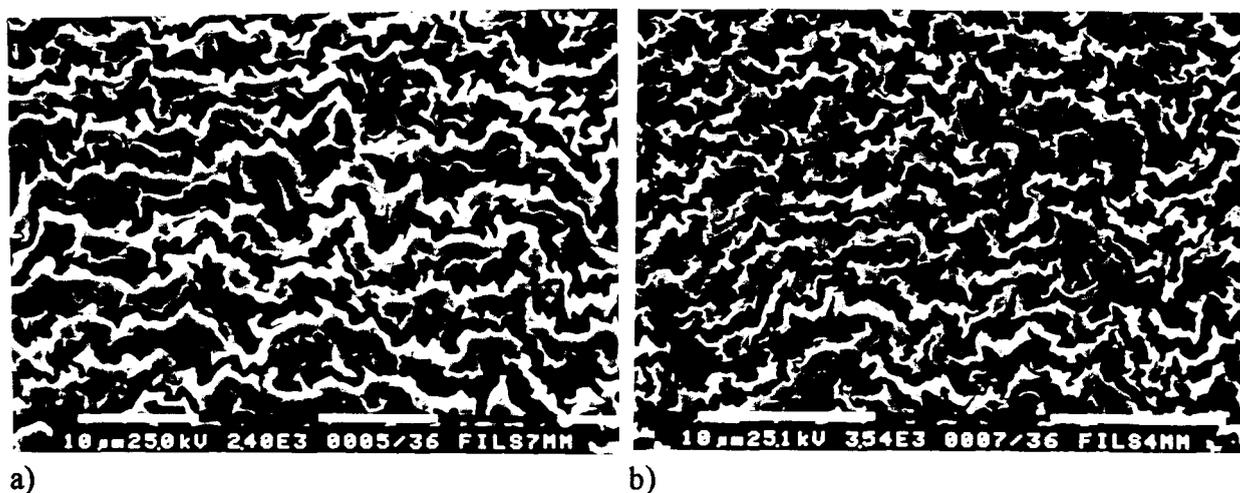


figure V-46 : Evolution des interfaces entre l'ex-feuille de titane et l'ex-feuille de niobium au cours du tréfilage suite à : a) $\varepsilon = 2$, b) $\varepsilon = 3,1$.

Du fait de son numéro atomique plus élevé, l'alliage riche en niobium présente un contraste clair (au M.E.B.) par rapport à l'alliage riche en titane. On remarque une perte de régularité des interfaces dès le début du tréfilage.

Pour les brins de plus petits diamètres, ces ex-feuilles de titane ou de niobium, ont été caractérisées par des cartographies E.D.X du titane et du niobium. La figure V-47 montre la microstructure observées au S.T.E.M.-E.D.X. (image électronique)** ainsi que la cartographie du titane associée, pour les brins aux déformations de tréfilage de $\varepsilon = 4,5$ ($\varnothing=2\text{mm}$), $\varepsilon = 5,9$ ($\varnothing=1\text{mm}$) et $\varepsilon = 7,7$ ($\varnothing=0,4\text{mm}$). A ces stades de déformation avancées le caractère sinueux

** Le niobium présente un contraste plus sombre que le titane (absorption plus importante des électrons).

des feuilles entraîne la destruction de la symétrie radiale des filaments. Cette évolution témoigne d'une interpénétration mécanique importante entre les deux feuilles.

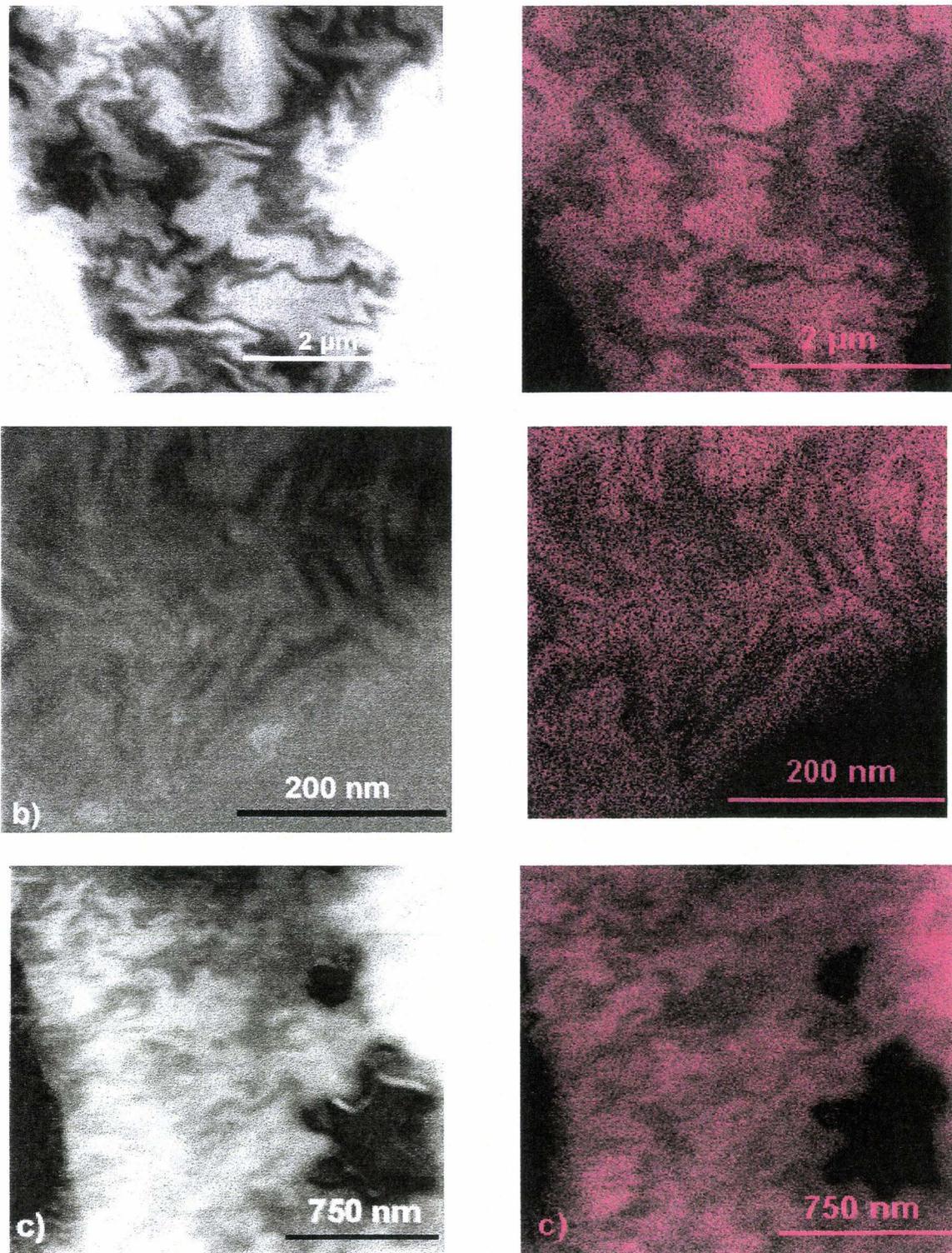


figure V-47 : Microstructure des brins et cartographies X associées montrant la distribution spatiale du titane pour des niveaux d'écroutissage de : a) $\epsilon = 4,5$ ($\varnothing=2\text{mm}$); b) $\epsilon = 5,9$ ($\varnothing=1\text{mm}$) et c) $\epsilon = 7,7$ ($\varnothing=0,4\text{ mm}$).

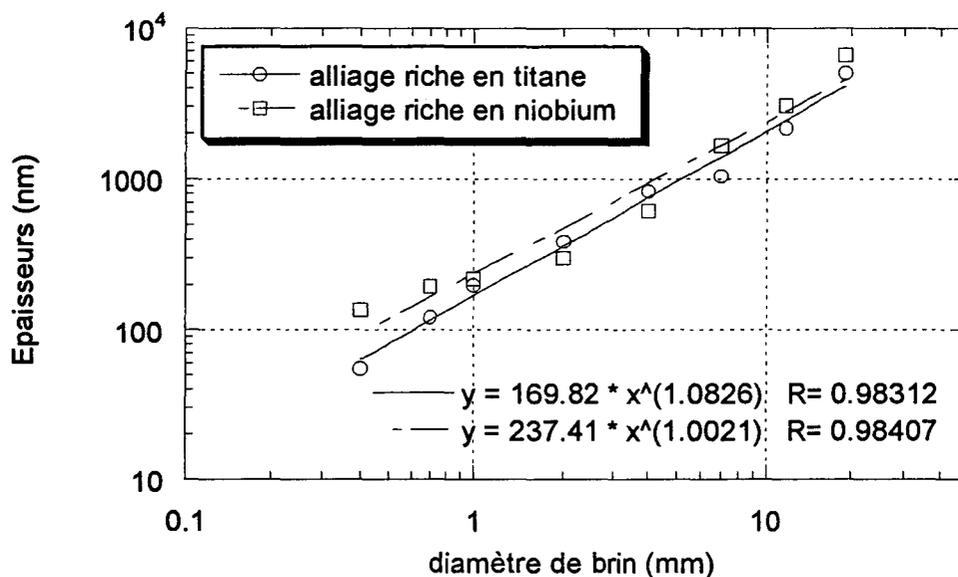


figure V-48 : Evolution des épaisseurs des alliages riches en niobium et en titane aux cours de la déformation finale.

L'évolution des épaisseurs des deux alliages est représentée en figure V-48. Aux fortes déformations, l'épaisseur des alliages riches en titane semble plus faible que celle des alliages riches en niobium.

V.5.6.2-d) Microstructure du composite aux fortes déformations:

L'observation directe de la microstructure^{††} au M.E.T. montre l'aspect de l'interpénétration mécanique entre les deux ex-feuilles (cf. figure V-49).

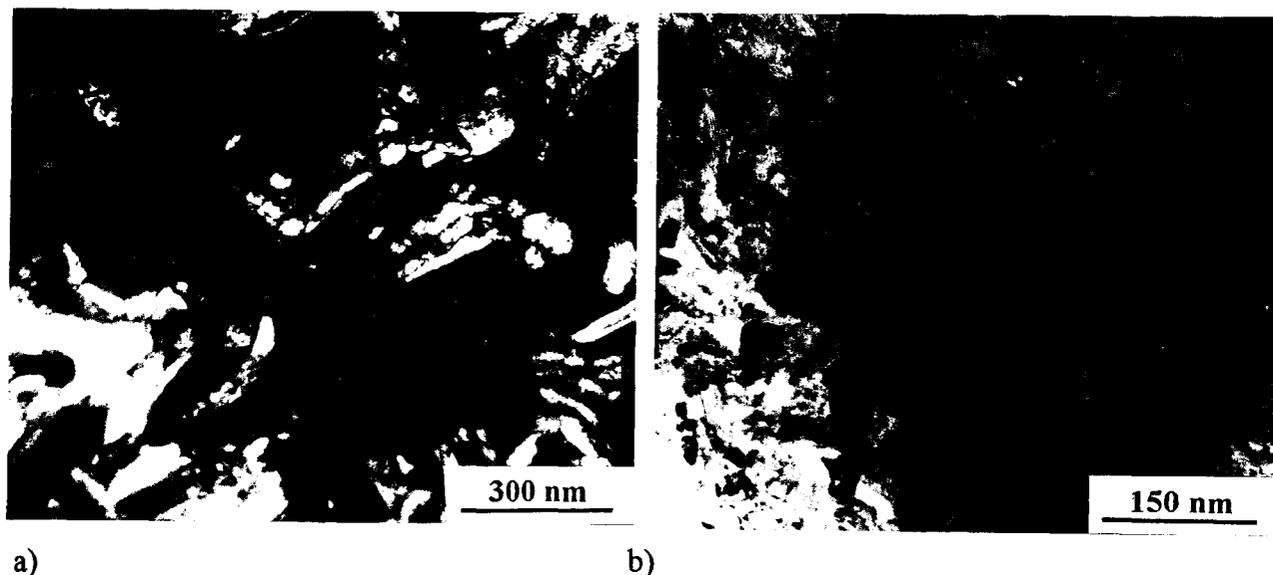


figure V-49 : Aspect au M.E.T. de l'interpénétration mécanique aux déformations de : a) $\varepsilon = 4,5$ ($\varnothing = 2$ mm) et b) $\varepsilon = 7,7$ ($\varnothing = 0,4$ mm).

^{††} L'alliage riche en niobium présente un contraste sombre par rapport à l'alliage riche en titane.

Cet aspect est visible aux niveaux d'écroutissage inférieurs ou égal à 4,5. A $\varepsilon \sim 4,5$ ($\varnothing = 2$ mm) les grains ont une morphologie lenticulaire de grand axe égal à 350 nm et de petit axe égal à 80 nm.

Aux très fortes déformations (cf. à titre d'exemple la figure V-49-b, $\varepsilon = 7,7$; $\varnothing = 0,4$ mm), on ne distingue plus de contraste propre à la composition chimique des alliages β . Les grains de ces alliages sont équiaxes et possèdent une taille de l'ordre de 60 nm. Cette aspect dimensionnel varie peu entre les niveaux d'écroutissage finale de $\varepsilon = 5,9$ et 7,7.

V.5.6.2-e) Composition chimique au centre des ex-feuilles de titane et de niobium :

L'analyse chimique des centres des deux alliages riche en titane et en niobium montre que leur composition s'enrichit en niobium dans l'alliage riche en titane et inversement au cours de la déformation finale (cf. figure V-50).

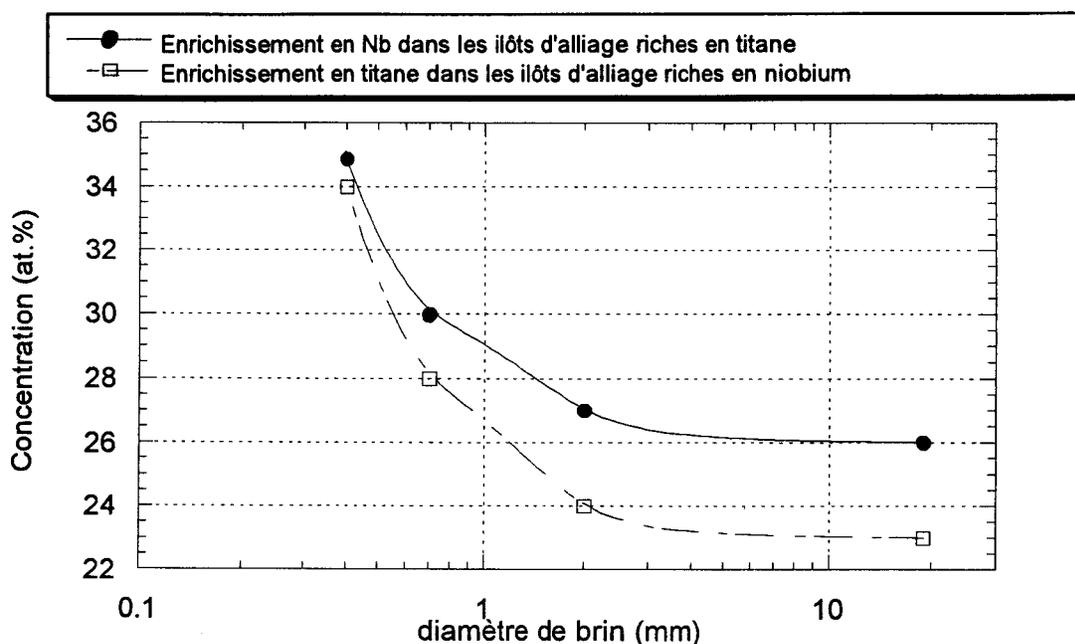


figure V-50 : Evolution de la composition chimique au centre des ex-feuilles de titane et de niobium au cours de la déformation finale.

Ces enrichissements sont très prononcés aux faibles diamètres de brin (près de 10 at.%) correspondant aux déformations de tréfilage de 5,9 ($\varnothing = 1$ mm) et de 7,7 ($\varnothing = 0,4$ mm). Ils sont à relier à la destruction de la symétrie cylindrique de la structure « sandwich » du brin (cf. figure V-46 et figure V-47) et à la très forte interpénétration mécanique entre les deux alliages. La diminution du gradient de concentration entre les alliages formés explique aussi le faible contraste de composition chimique observé dans les microstructures des brins (cf. figure V-49-b).

V.5.6.3. Propriétés supraconductrices du composite :

Les densités de courant critique ont été mesurées à 4,2 K pour des champs magnétiques allant de 2 à 8 teslas à l'issue de la déformation finale des brins. Les diamètres explorés vont de 2 à 0,2 mm. La figure V-51 compare les densités de courant critique obtenues sur le brin ici fabriqué à celle d'un composite obtenu par la méthode conventionnelle (alliage de Nb-63at%Ti + traitements thermomécaniques de précipitation de la phase α).

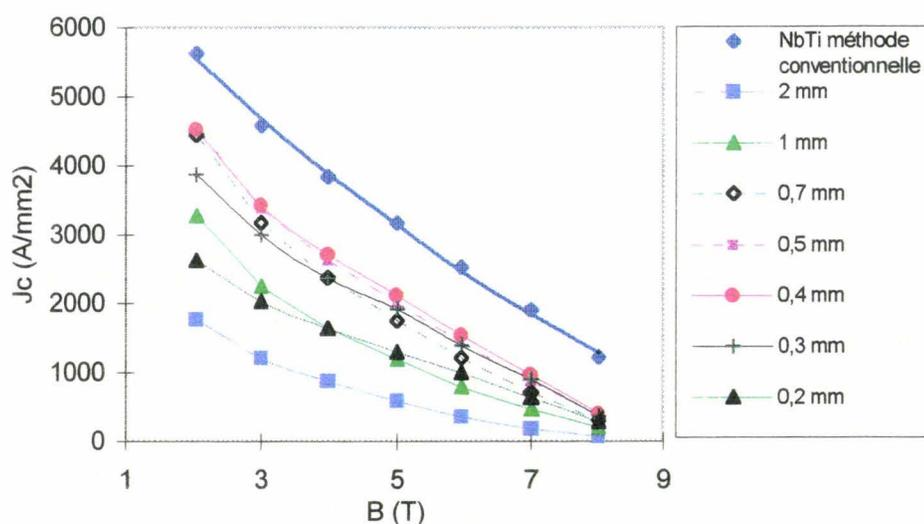


figure V-51 : Densités de courant critique pour les différents diamètres de brin à centres artificiels d'ancrage et pour une billette de Nb-63at.%Ti fabriquée par la méthode conventionnelle.

Les densités de courant critique pour le composite développé sont en moyenne 25% plus faibles à bas champs (entre 3 et 4 teslas). Cet écart est plus important à fort champ où il atteint près de 50 % à 7 teslas. La densité de courant maximale correspond au brin de 0,4 mm de diamètre.

V.5.7. Propriétés mécaniques des monofilaments:

L'alliage β formé aux interfaces présente une dureté dépendant de la composition chimique (cf. figure V-20). Le durcissement structural associé à la formation des phases métastables (α' , α'' et ω) est important (notamment à 900°C, cf. figure V-20-b).

Afin d'étudier l'influence des phases métastables sur le comportement mécanique en traction des monofilaments, des traitements thermiques (reportés au tableau V-8) ont été réalisés.

Ces maintiens ont pour but de former des alliages Nb-Ti(β) contenant différentes fractions volumiques de zones contenant des martensites. Cette fraction volumique est estimée à partir des profils de diffusion réalisés aux interfaces et tenant compte de la composition limite de 25 at.% en niobium.

Durée du maintien	% vol.de zone de martensite	R _m (Mpa)	A (%)	Z (%)
Etat tréfilé ($\epsilon = 3,5$)	0	1112	8	35
10 minutes 700°C	0	616	12	46
50 h 700°C	8	568	21	50
72 h 700°C	9	567	20	54
120 h 700°C	4	528	17	55
200 h 700°C	2	568	18	61
20 minutes 900°C	40	595	13	52

tableau V-8 : Traitement thermique, fraction volumique de martensites, et propriétés mécaniques en traction à température ambiante des monofilaments (Charge de rupture R_m, allongement à rupture A, et coefficient de striction Z).

Le brin précroui se distingue par une résistance mécanique élevée et un faible allongement. Un traitement de 10 minutes à 700°C recristallise la microstructure et améliore les propriétés en traction du filament. Le brin le plus chargé en martensite présente propriétés mécaniques (R_m, A et Z) assez voisines de celles des autres brins. La striction prononcée (cf. tableau V-8 et figure V-52) et le faciès à cupules de la zone de rupture (cf. figure V-53) vérifient le caractère ductile de la rupture.

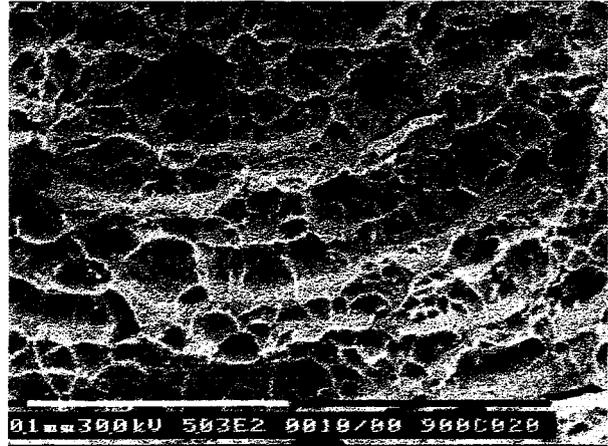


figure V-52 : Aspect du faciès de rupture d'un monofilament recuis 20 minutes à 900°C. figure V-53 : Cupules du faciès de rupture du brin recuis 20 minutes à 900°C.

L'absence de dégradation des caractéristiques mécaniques est en accord avec les données de la littérature⁴⁵. Les alliages à structure martensitique présentent une ductilité élevée avec une charge à la rupture relativement faible. D'autres études^{46&47} soulignent la ductilité assez élevée des phases martensitiques.

Dans le cas présent, les courbes de traction ne présentent pas de plateau de traction dû à la formation de martensites induites par la déformation (S.I.M.). La fraction volumique de cette phase doit donc être relativement faible.

Cependant il n'est pas aisé de relier les propriétés mécaniques à la microstructure des différents brins étant donnée la complexité et l'évolution de cette dernière au cours des traitements thermiques.

En particulier, des essais de tractions interrompus ont été réalisés afin d'étudier les mécanismes de déformation des phases martensitiques en traction. La figure V-54 montre que la martensite α' macle.

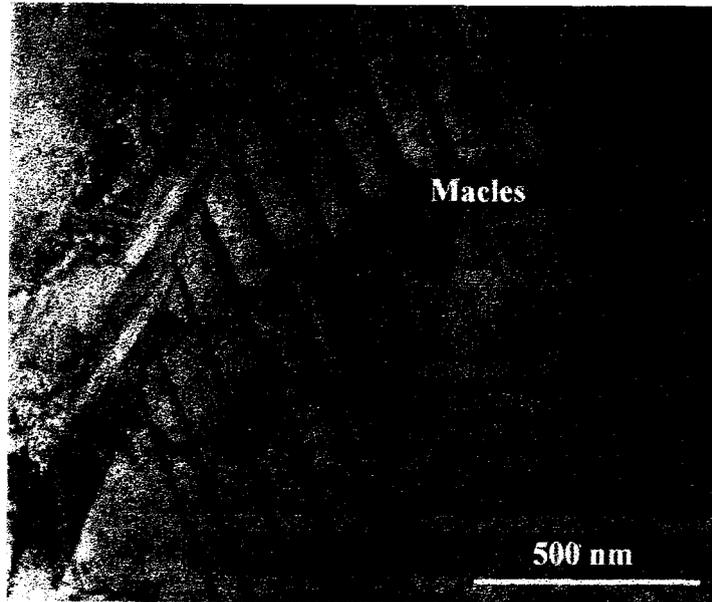


figure V-54 : Aspect de la martensite α' déformée de $\epsilon = 3\%$ (brin prétraité 20 minutes à 900°C).

V.5.8. Synthèse :

L'examen de la microstructure d'un monofilament à centres artificiels d'ancrage sans traitement thermique, montre qu'au cours de l'étape de filage le titane subit une recristallisation dynamique alors que le niobium s'écroutit.

Les deux matériaux s'écroutissent au cours du tréfilage. On note une importante interpénétration mécanique liée la perte de régularité des interfaces aux fortes déformations ($\epsilon = 4,5$ et $5,9$). Cependant celle-ci n'induit pas d'alliage mécanique aux interfaces. La dureté des deux matériaux est voisine tout au long des étapes de mise en forme.

Le titane subit une recristallisation dynamique aux fortes déformations ($\epsilon = 5,9$). L'analyse qualitative de la texture du brin (évolution des intensités relative des pics) montre que dès l'étape de filage le niobium présente la texture de filage de type $\langle 110 \rangle$ caractéristique des matériaux de structure cubique centrée. Une variation importante de la texture du titane est suggérée par la comparaison des intensités des pics. La recristallisation dynamique du titane au cours de l'étape de filage s'accompagne d'une augmentation des intensités des pics diffractés dans les plans (110), (112) et (201) et de la disparition du pic (102). Au cours du tréfilage à température ambiante on note une prédominance du pic (100) qui est compatible avec le développement d'une texture du type $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

La microstructure de l'alliage Nb-Ti(β), suite aux traitements thermiques de diffusion, montre la formation de phases métastables dans l'alliage β retenu à température ambiante. Les alliages β à fortes teneurs en titane (5-7 at.%) engendrent la formation des phases α' , α'' et une faible fraction volumique de phase ω athermique. Avec l'enrichissement en niobium de l'alliage β , on note une disparition des phases α' , α'' et ω au profit de l'alliage β . Une teneur minimale de 25 at.% en niobium est requise afin de s'affranchir de la formation de martensite α'' . La phase ω disparaît totalement pour des teneurs en niobium supérieures à 30 at.%. Ces phases métastables sont responsables d'un durcissement important de l'alliage formé aux interfaces. Ce durcissement est alors plus prononcé à 900°C.

Les cinétiques de dissolution du titane réalisées sur brin monofilamentaire en sortie de filage montrent la très forte influence de la température sur la vitesse de dissolution du titane. A ce diamètre de brin, les températures de recuit à 600 et 700°C nécessitent des temps de recuit industriellement non viables (quelques milliers d'heures) à la dissolution du titane. L'écroutissage des brins et la réduction des épaisseurs de feuilles permettent de diminuer fortement les temps nécessaires à la dissolution du titane.

L'étude de la courbure des profils de concentration montre la forte dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration atomique en titane de l'alliage β . La température influe fortement sur la dissymétrie des profils de diffusion. Les maintiens à 900°C favorisent la diffusion du niobium dans le titane et la formation d'un alliage β riche en titane. Au contraire les maintiens à 600°C favorisent la diffusion du titane vers le niobium et la formation d'un alliage β riche en niobium. L'écroutissage a tendance à diminuer la dissymétrie des profils aux températures considérées.

La détermination des coefficients d'interdiffusion du système Nb-Ti(β), réalisée à la fois sur des couples de diffusion et sur des monofilaments en sortie de filage ou en cours de tréfilage montre une très forte dépendance du coefficient de diffusion avec le diamètre du brin et le degré d'écroutissage des matériaux pour toutes les températures explorées. La méthode de Hall est appropriée à la détermination des coefficients de diffusion aux limites de concentration.

Aux faibles concentrations en titane, les coefficients d'interdiffusion à dilution infinie peuvent être assimilés aux coefficients d'impureté du titane dans le niobium. Ils augmentent avec le degré d'écroissage des brins et la réduction de la taille de grains du niobium. L'énergie d'activation associée aux coefficients d'interdiffusion pour les concentrations comprises entre 0 et 60 at.% en titane diminue avec l'augmentation du degré d'écroissage du niobium et du titane. Le domaine et le nombre de températures testés sont trop restreints pour affirmer l'existence d'une diffusion anormale dans la gamme de température étudiées.

Le développement d'un brin à été entrepris à partir de monofilaments traités 120h 700°C. L'étape de filage à chaud d'étape 1, ne modifie pas la composition du composite. Par contre, la déformation de filage conduit à la recristallisation de l'alliage riche en titane (diminution de la taille de grains) et à la formation de martensite α'' . La martensite α'' ne semble plus se former au cours du tréfilage.

La déformation finale provoque une interpénétration mécanique importante entre les deux ex-feuilles transformées en deux alliages riches en niobium et en titane. Cette interpénétration provoque la destruction du caractère «sandwich» du brin. Parallèlement à cette évolution, l'écroissage final provoque un enrichissement en niobium de l'alliage riche en titane et inversement. Cet enrichissement devient appréciable aux fortes déformations (supérieure ou égale à $\varepsilon = 5,9$; $\varnothing = 1\text{mm}$).

Les essais de traction monotone réalisés sur les monofilaments ne traduisent pas de dégradation des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la fraction volumique de martensite.

Les propriétés supraconductrices mesurées en fin de fabrication sont moins élevées que celles obtenues avec la méthode conventionnelle. Le maximum de densité de courant critique est obtenu pour un diamètre et une déformation finale respectivement de 0,4 mm et 7,7.

V.6. Discussion:

L'objectif de ce paragraphe est de comprendre le comportement d'un composite fabriqué par la méthode « Jelly Roll ». Dans un premier temps, le comportement supraconducteur du brin fabriqué par un traitement thermique de diffusion de 120h à 700°C sera analysé et corrélé à la microstructure du composite. Ensuite nous analyserons le rôle des étapes de fabrication sur la microstructure et les phénomènes d'interdiffusion dans les alliages niobium-titane. Ces conclusions nous conduiront à proposer des schémas thermomécaniques afin de poursuivre l'étude des brins à centres artificiels d'ancrage.

V.6.1. Analyse du comportement supraconducteur du composite traité thermiquement 120h à 700°C:

L'étude du comportement supraconducteur permet de comprendre les mécanismes d'ancrage (cf. § I.8). Elle passe par le calcul du champ critique $H_{c2}^{††}$ et des courbes de force d'ancrage macroscopique F_p . Les supraconducteurs à centres artificiels d'ancrage présentent généralement un maximum de champ critique pour les bas champs magnétiques (de l'ordre de 2 à 5 teslas, cf. figure V-5). Le comportement supraconducteur (maximum de F_p en fonction du champ magnétique réduit h ($h = \frac{H}{H_{c2}}$)) est également optimisé pour les bas champs magnétiques. Ainsi, la courbe F_p en fonction de h , présente un maximum⁵² à $h=0,25$. La figure V-55 relie la densité de courant critique aux diamètres des fils pour les différents champs magnétiques. Dans toute la gamme de champ exploitée (2 à 8 teslas), la densité de courant critique la plus élevée est obtenue au diamètre de 0,4 mm.

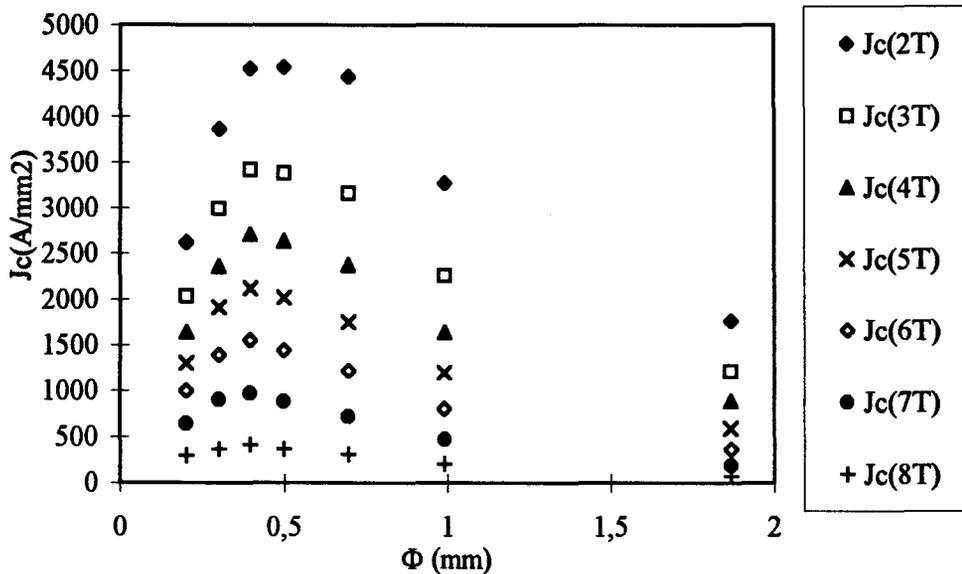


figure V-55: Effet du diamètre de brin sur la densité de courant critique à 4,2 K.

Pour ce diamètre de brin, les épaisseurs des alliages riches en niobium et en titane sont respectivement de 95 et de 60 nm. La force d'ancrage macroscopique est calculée par la

†† Dans le cas des supraconducteurs à sites artificiels d'ancrage, le champ critique est déduit par extrapolation à zéro de la courbe $j_c = f(H)$.

relation $F_p = J_C \times B$. La force d'ancrage maximale $F_{p \text{ max}}$, se situe entre 2,5 et 4,5 teslas pour les différents brins. Les courbes normalisées par rapport à leur propre maximum ($F_{p \text{ max}}$) ont été tracées en fonction du champ réduit h (cf. figure V-56).

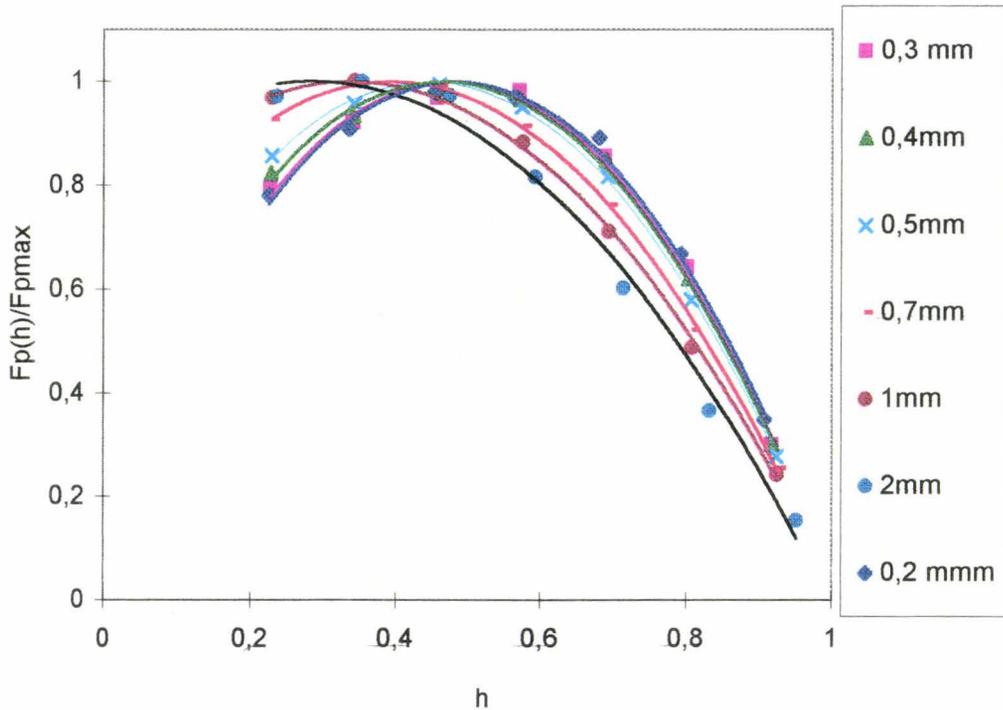


figure V-56: Force d'ancrage réduite en fonction du champ réduit h .

Les extremas de ces courbes correspondent à un champ réduit h compris entre 0,3 à 0,5. La figure V-57 montre la variation du champ réduit h correspondant au maximum de F_p en fonction des épaisseurs des ex-feuilles de titane et de niobium.

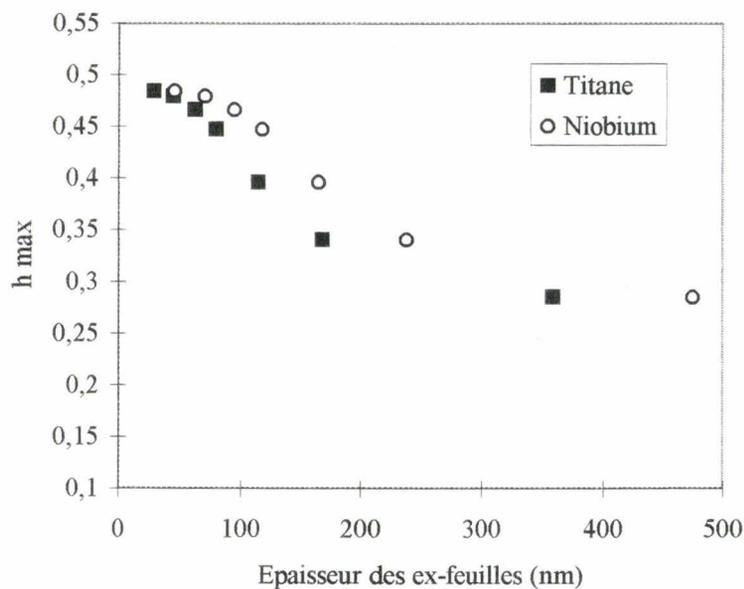


figure V-57: Variation de h en fonction des épaisseurs des ex-feuilles de titane et de niobium.

Il est intéressant de remarquer un décalage du pic de force d'ancrage vers les h croissants avec la réduction des épaisseurs des ex-feuilles. Au cours de l'écroutissage final nous avons mis en évidence l'enrichissement en titane et en niobium respectivement de la composition chimique moyenne de l'alliage riche en niobium et de la composition chimique moyenne de l'alliage riche en titane (cf. figure V-50). La figure V-58 corrèle la composition chimique des ex-feuilles de titane et de niobium avec le champ réduit h correspondant au maximum de F_p .

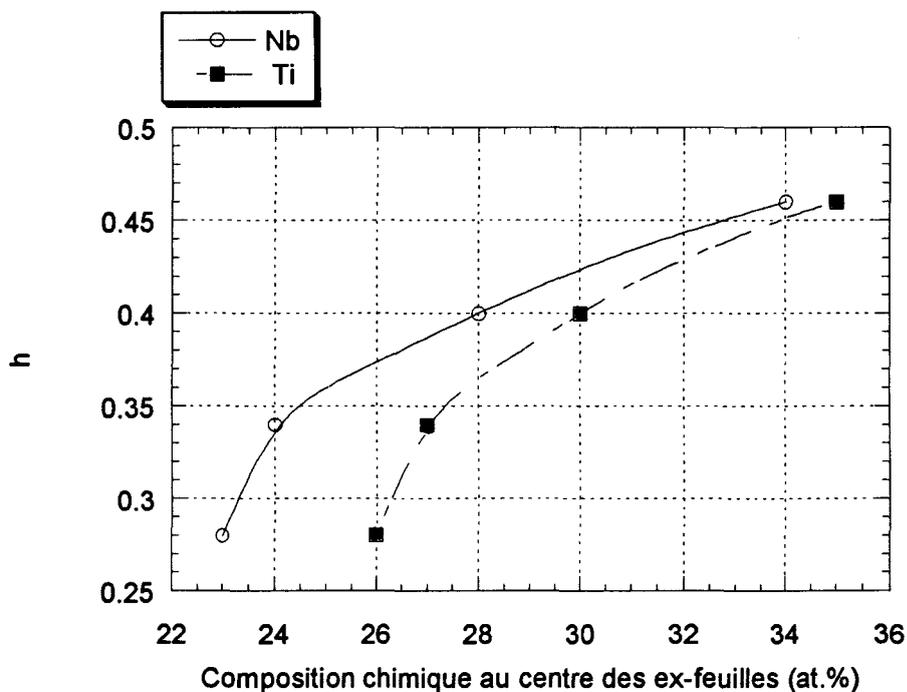


figure V-58: Corrélation entre le champ réduit h et la composition chimique des ex-feuilles.

Le champ réduit h se décale fortement vers les valeurs de h voisines de 0,5 alors que la variation du champ critique H_{c2} est assez faible avec l'écroutissage du brin (H_{c2} compris entre 8,41 et 8,71 teslas). Le comportement supraconducteur du brin évolue avec l'écroutissage du brin. Le brin développé ne présente pas de centre d'ancrage à base de niobium et de titane purs puisque la composition chimique du composite à l'issue du traitement thermique de diffusion transforme totalement le composite en des alliages Nb-Ti-(β). Cependant ces alliages possèdent un champ critique H_{c2} qui dépend de la composition chimique (cf. figure II.11). Pour un champ appliqué au delà du H_{c2} d'un alliage Nb-Ti-(β), cet alliage transite à l'état normal (cf. chapitre I) et il agit comme centre d'ancrage. Inversement tant que le champ magnétique appliqué est inférieur au H_{c2} de l'alliage considéré, celui-ci demeure supraconducteur. Il est alors très délicat dans nos brins de définir les centres d'ancrage effectifs à un champ donné. Le tableau V-9 reporte la composition chimique des alliages supraconducteurs Nb-Ti-(β) en fonction du champ magnétique appliqué.

Champ magnétique appliqué (T)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Composition chimique des alliages supraconducteurs (at.% en Nb)	<16 à 98	<16 à 95	<16 à 91	16-80	18-74	19-72	22-67	23-64	26-60	30-55

tableau V-9: Composition chimique des alliages supraconducteurs pour un champ appliqué donné^{§§}.

Au diamètre de 2 mm, la composition chimique d'un filament varie de 27 à 76 at. % en Nb. Ces compositions correspondent à un champ critique de 5,5 à 8,8 teslas. Ainsi pour un champ appliqué inférieur à 5,5 teslas, tous les alliages Nb-Ti(β) formés sont supraconducteurs. Entre 5,5 et 8 teslas, les zones d'alliage β dont le champ critique est dépassé par le champ appliqué transitent à l'état normal et agissent comme centres d'ancrages. La fractions volumique de ces zones est relativement faible pour les bas champs magnétiques. Elle augmente avec le champ magnétique appliqué.

L'écrouissage des brins accentue l'interpénétration mécanique et diminue le gradient de concentration entre les différents alliages. La figure V-59 montre un profil de microanalyse réalisé par S.T.E.M.-E.D.X sur un brin de 0,4 mm de diamètre (écroui de $\epsilon = 7,7$).

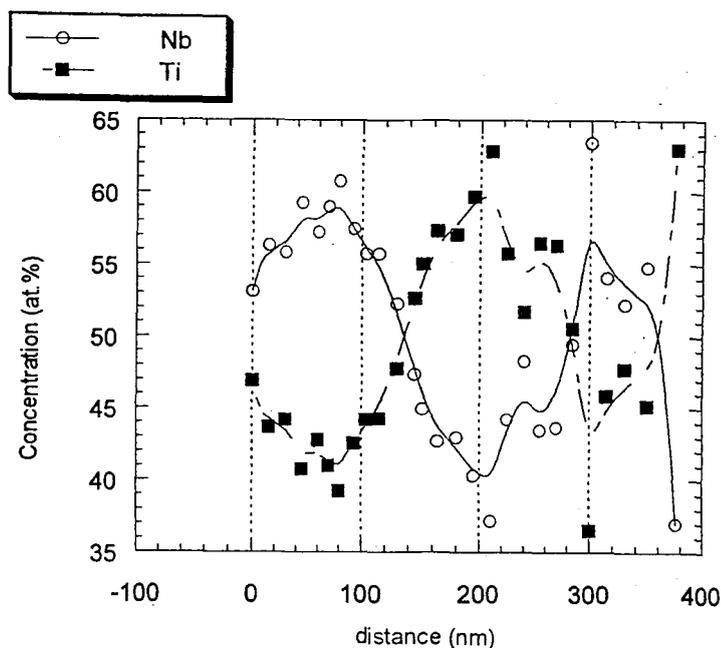


figure V-59 : Profil de microanalyse réalisé au diamètre de brin de 0,4 mm.

La composition des alliages Nb-Ti(β) varie en moyenne entre 35 et 66 at. % en niobium. Ces compositions correspondent à des champs critiques compris entre 7,2 et 10,7 teslas. Au dessous d'un champ critique de 7 teslas tous les alliages sont supraconducteurs.

^{§§} Il n'existe pas de mesures réalisées à 4,2 K avec les mêmes critères de mesures pour les alliages à hautes teneurs en titane.

Pour les brins plus écrouis ($\varnothing=0,2$ et $0,3$ mm) à $\varepsilon = 8,3$ et $9,1$ il n'a pas été possible d'effectuer des observations au M.E.T. étant donné le trop faible diamètre des brins. Cependant, on peut penser que l'interpénétration mécanique des feuilles sera plus prononcée conduisant à une diminution des gradients de concentrations entre les alliages Nb-Ti(β). Le brin tendra vers le comportement⁴⁸ d'un alliage monophasé Nb-Ti(β) (un optimum d'ancrage situé vers $h=0,5$).

Ainsi, les densités de courant critique sont loin d'être optimisées par cette méthode étant donnée la faible fraction de zones capables d'ancrer les vortex.

Nos mesures de propriétés électriques traduisent un comportement supraconducteur optimisé vers les hauts champs magnétiques (h tend vers $0,5$) contrairement au cas des brins à centres artificiels d'ancrage fabriqué par la méthode des îlots qui présente un comportement optimisé⁴⁹⁻⁵⁰⁻⁵¹⁻⁵²⁻⁵³ pour $h\sim 0,25$. Cependant le présent résultat n'est pas en désaccord avec les observations de Lee⁵⁴ et de Cooley⁵². Ces auteurs constatent que l'emploi des centres d'ancrage faiblement alliés (quelques % at.) pour la conception de supraconducteur par la méthode des îlots, favorise un ancrage à $h=0,5$. Ils expliquent ce mécanisme d'ancrage par la réduction de l'effet de proximité. Cet effet se traduit par la transmission des supercourants (paires de Cooper) à travers le centre d'ancrage, ce qui réduit donc son efficacité et sa force d'ancrage élémentaire f_p . L'emploi de centres alliés, limite⁵²⁻⁵⁴ le libre parcours moyen des paires de Cooper dans le centre d'ancrage. Celui-ci devient plus "imperméable" aux supercourants des vortex et réduit le phénomène de proximité.

L'interprétation des mécanismes d'ancrage dans les brins fabriqués par la méthode est compliqué par la gamme de composition chimique présente dans ces brins. Contrairement aux brins fabriqués par la méthode conventionnelle où les précipités de phase α ancrent les vortex, il est difficile de faire une corrélation entre la microstructure et la taille et la fraction volumique de centres d'ancrage.

V.6.2. Rôle des étapes de fabrication sur la microstructure du brin à centres artificiels d'ancrage:

Ce paragraphe expose le rôle métallurgique des étapes de fabrication sur la microstructure du brin.

V.6.2.1. Comportement du niobium et du titane en cofilage et cotréfilage :

Le design initiale du composite ainsi que les traitements thermomécaniques définissent la fraction des phases supraconductrices ainsi que les compositions chimiques des centres d'ancrage. La régularité des interfaces est nécessaire afin d'obtenir une interdiffusion uniforme dans le composite à l'issue d'un unique traitement thermique suite à un unique traitement thermique. En sortie de filage et pour les déformations de tréfilage inférieures ou égales à $\varepsilon = 2,3$; l'interpénétration mécanique est faible (cf. figure V-13).

L'étape de filage ne modifie pas la taille de grains du titane ($15 \mu\text{m}$) contrairement à celle du niobium qui diminue ($0,4 \mu\text{m}$) (cf. figure V-17). Cette différence de comportement s'explique par la différence de température homologue entre les deux matériaux ($0,43$ pour le titane contre $0,3$ pour le niobium). Le titane subit une recristallisation dynamique alors que le niobium s'écrouit. Cette interprétation est confirmée par les observations des microstructures au M.E.T. et par l'analyse qualitative de la texture des matériaux. Le niobium présente une texture de filage du type $\langle 110 \rangle$ (cf. tableau V-2), alors celle du titane est peu prononcée. En effet, les intensités diffractées par les feuilles de titane en sens travers en sortie de filage sont relativement voisine des intensités de la feuille de titane (en sens travers) utilisée pour la conception du composite. La recristallisation dynamique du titane contredit le développement d'une texture de filage. Celle-ci devient prédominante au tréfilage suite à la rotation du plan

basal parallèlement à l'axe du brin qui conduit à la prédominance du pic (100) (cf. tableau V-2). Les observations des microstructures au M.E.T. (cf. figure V-16) confirment que le titane subit une recristallisation dynamique à température ambiante aux fortes déformations (vraisemblablement entre $\varepsilon = 4,6$ (quelques germes) et $5,9$ (recristallisation avancée)). Il serait intéressant de relier le développement de la texture de tréfilage du titane et sa recristallisation dynamique. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer la forte intensité du pic (002) (voir tableau V-2) dans le sens parallèle à la direction de laminage de la feuille de titane (plan basal parallèle au plan de la tôle). Etant donnée la géométrie de conception du brin, ces grains sont orientés favorablement pour le filage et le tréfilage, puisque le plan basal est dans ce cas commun au plan de la tôle et à l'axe du brin. Il semblerait donc que la texture de la feuille de départ du titane soit favorable au procédé de mise en forme par filage et tréfilage.

Une telle étude des textures s'avère précieuse afin de comprendre l'interpénétration mécanique des feuilles qui est en partie régie par la compatibilité cristallographique des systèmes de déformation de part et d'autre des interfaces.

Les autres paramètres influants sur l'interpénétration sont de manière générale, la différence de contrainte d'écoulement, la taille et la morphologie des grains. Dans le cas présent, la dureté des deux matériaux suit une évolution parallèle tout au long des étapes de mise en forme (cf. figure V-12). Les tailles des grains en sens travers du niobium et du titane restent également voisins en cours de tréfilage (cf. figure V-17).

Au contraire, les deux matériaux se distinguent par la forme des grains. En accord avec l'anisotropie de déformation en filage et tréfilage des grains de métaux de structures cubiques centrées¹⁷, les grains de niobium adoptent la forme de rubans allongés suivant l'axe du fil et incurvés en sens travers. Par suite de la recristallisation dynamique, le caractère équiaxe des grains de titane se généralise au sens long pour des déformations supérieures à 4,6. Cette équiaxialité confère une bonne malléabilité au titane qui tend à suivre les grains de niobium situés aux interfaces dans leur déformation hétérogène. Ce phénomène est responsable des languettes d'interpénétration. La formation de ces languettes est également favorisée par le développement de la texture du titane aux fortes déformations (cf. tableau V-2). Enfin l'interpénétration mécanique est uniquement de caractère mésoscopique. Elle n'engendre pas d'alliages Nb-Ti par diffusion mécanique des atomes de titane et de niobium aux niveaux des interfaces.

Afin d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes de déformation du composite au cours des étapes de fabrication, il serait utile de suivre l'évolution des textures du niobium et du titane par la réalisation de figures de pôles et la détermination des fonctions d'orientation préférentielles. L'application de cette approche au cas des feuilles de niobium et de titane utilisées pour la conception du brin serait aussi nécessaire.

V.6.2.2. Microstructure de l'alliage Nb-Ti(β) formé aux interfaces et durcissement structural:

Les traitements thermiques conduisent à la formation d'alliages Nb-Ti(β) aux interfaces. Cette microstructure est rendue très complexe par la formation des phases métastables des alliages Nb-Ti(β) (cf. figure V-19). Les phases métastables observées et leurs domaines de compositions dans le domaine de température 600-900°C sont conformes aux observations de Murray²¹. L'effet β -gène du niobium stabilise l'alliage Nb-Ti(β). Il évite la formation des phases martensitiques dans les alliages Nb-Ti(β) contenant au moins 25 at.% en niobium.

L'alliage Nb-Ti(β) est complètement stable à la température ambiante à partir de 30 at.% où on ne décèle plus par diffraction électronique la présence de la phase ω athermique.

Les phases métastables sont responsables du durcissement des alliages Nb-Ti(β) formés à la position initiale de l'interface Nb/Ti (cf. figure V-20). Ce durcissement localisé est prononcé à 900°C.

Les essais de traction réalisés sur monofilaments semblent indiquer une bonne ductilité du brin le plus chargé en martensite (cf. tableau V-8). Il n'y a pas de dégradation des propriétés mécaniques en traction. Il pourrait cependant être intéressant d'effectuer un essai de tréfilage du brin traité thermique à 20 minutes à 900°C afin de tester le comportement de la martensite aux plus grandes déformations et de lever le doute sur l'effet néfaste des martensites en tréfilage annoncé par Wong²⁵. Le résultat de cet essai est important puisqu'il permettra, l'ajustement des traitements thermiques de diffusion en fonction de la composition chimique désirée pour les centres d'ancrages et non pas en fonction de l'existence ou non phases martensitiques.

V.6.2.3. Relation du coefficient d'interdiffusion avec la microstructure du brin :

L'analyse des profils de diffusion montre une importante dépendance de la dissymétrie des profils de diffusion avec la température. Les recuits dans le domaine β à 900 ou à 1150°C favorisent la diffusion du niobium dans le titane et la formation d'une zone de diffusion vers la feuille de titane (cf. figure V-25). Il en résulte la formation d'alliages β riche en titane. Au contraire, les maintiens à 600°C favorisent la diffusion du titane dans le niobium. La zone de diffusion dans ce cas correspond pour l'essentiel à la feuille de niobium. La dissymétrie des profils de concentration est tout aussi prononcée (cf. figure V-29). Ces changements de courbure des profils de concentration traduisent une forte dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la concentration. La déformation des brins (du niobium en cours de filage, du niobium et du titane au tréfilage), diminue cette tendance à la dissymétrie.

Par la méthode de Matano et de Hall aux faibles concentrations en titane, la détermination des coefficients d'interdiffusion dans le domaine β évalués aux températures de 600, 700, 800 et 900°C, à partir de couples de diffusion et de monofilaments prélevés au cours des étapes de fabrication, met en évidence une forte influence du degré d'écrouissage sur le coefficient d'interdiffusion. Les coefficients de diffusion augmentent avec la déformation (de filage pour le brin de 19 mm de diamètre, ou de tréfilage pour les brins de 11 et 6 mm de diamètre), dans toute la gamme des concentrations (cf. figures V-32 à V-35).

La forte énergie d'activation obtenue pour l'interdiffusion dans le couple de diffusion s'explique d'une part par l'état recristallisé des matériaux de départ et d'autre part par leurs tailles de grains voisines de 15 μm . Par contre, pour le brin en sortie de filage, la taille de grain du niobium a chuté de manière importante (cf. figure V-17), elle n'est plus que de l'ordre de 0,4 μm contre 15 μm pour le titane. L'état écroui et l'augmentation de la quantité de joints de grains du niobium facilitent la diffusion. En effet, il est généralement admis que les phénomènes de diffusion intergranulaire deviennent dominants à des températures inférieures à 0,7 à 0,8 fois la température de fusion⁵⁵. Le tableau V-10 qui reporte les valeurs des températures homologues s'accorde avec cette observation.

Température de recuit	T=1150°C	T=900°C	T=800°C	T=700°C	T=600°C
Concentration en titane (at.%)	T/Ts	T/Ts	T/Ts	T/Ts	T/Ts
0	0,51	0,42	0,39	0,35	0,31
10	0,55	0,45	0,41	0,37	0,33
20	0,57	0,47	0,43	0,39	0,35
30	0,60	0,49	0,45	0,41	0,36
40	0,62	0,51	0,47	0,42	0,38
50	0,64	0,53	0,48	0,44	0,39
60	0,67	0,55	0,50	0,45	0,41
70	0,68	0,56	0,52	0,47	0,42
80	0,70	0,57	0,53	0,48	0,43
90	0,71	0,59	0,54	0,49	0,44
100	0,73	0,6	0,55	0,5	0,45

tableau V-10 : Température homologue (T/Ts) des alliages Nb-Ti.

Dans le domaine de températures ici considéré, la participation de la diffusion en volume est minoritaire, aussi la diffusion intergranulaire devient-elle appréciable. La diffusion est alors facilitée par la réduction de la taille des grains du niobium mais également par celle du titane dans les brins tréfilés. La taille des grains des deux matériaux diminue avec l'écroutissage des brins. Ces deux tailles de grains sont voisines et de l'ordre de 100 nm dans le brin le plus écroui ($\varepsilon = 2,3$; $\varnothing = 6\text{mm}$). La diffusion intergranulaire accélère considérablement les échanges atomiques⁵⁶. Elle se traduit alors par une baisse de l'énergie d'activation avec l'accroissement du niveau de déformation à froid des monofilaments. Les coefficients de diffusion aux faibles concentrations en titane (déterminés par la méthode de Hall) augmentent avec la réduction du diamètre des brins (cf. figure V-36).

Le calcul des coefficients d'interdiffusion aux plus fortes concentrations en titane (dans le domaine β ou dans le domaine α) n'a pas pu être réalisé du fait de la dispersion des coefficients déterminés numériquement. Ces coefficients sont indispensables pour réaliser une simulation⁵⁷ par éléments finis des profils de diffusion afin de déterminer les temps nécessaire à la formation d'un alliage β .

Un moyen d'y accéder serait d'une part de réaliser des couples de diffusion composés d'alliages riches en titane dans le cas des coefficients de diffusion dans le domaine en phase β , ou d'un dépôt du radiotracer ^{95}Nb sur des alliages de structure α dont la composition avoisine celle du transus $\alpha/\alpha+\beta$. Par ailleurs, la simulation est compliquée par la forte dépendance des coefficients de diffusion avec la concentration et par l'instauration d'un flux de matière bidirectionnel sitôt la dissolution complète du titane.

L'emploi de la méthode de Heumann³⁸ et de la relation de Darken^{***} permettrait d'atteindre les coefficients de diffusion intrinsèques du titane et du niobium. Ceux-ci seraient nécessaires à une compréhension du décalage de la zone de diffusion vers la feuille de titane ou vers la feuille de niobium avec la température.

Il est vraisemblable qu'au cours des recuits, la recristallisation du niobium et du titane, ainsi que la croissance des grains doivent influencer sur les cinétiques de diffusion⁵⁸ et donc sur les profils de concentrations^{56&59}. La prise en compte de ces éléments n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail faute d'une étude détaillée des cinétiques de recristallisation.

V.6.2.4. Influence de la déformation finale sur la microstructure du composite:

Nous avons développé un essai de fabrication de brin multifilamentaire à centre artificiels d'ancrage après un traitement thermique de diffusion de 120h à 700°C (cf § V.5.6.2.). L'étape de filage à chaud d'étage 1 ne modifie pas la composition chimique aux centres des ex-feuilles de titane et de niobium. Cette étape induit la recristallisation de l'alliage riche en titane et la formation de martensite α'' induite par la déformation à chaud.

Cette phase ne nuit à la mise en forme du brin. Le tréfilage à température ambiante n'induit plus de formation de phase martensitique. Aux fortes déformations (supérieures ou égale à $\varepsilon = 4,5$), l'interpénétration mécanique entre les deux ex-feuilles de titane et de niobium conduit à la destruction de la symétrie circulaire (en sens travers) des ex-feuilles (cf. figure V-47). L'interpénétration est favorisée par :

1. la déformation planaire des grains de structure cubique centrée des deux feuilles en tréfilage¹⁷,
2. le faible durcissement de solution solide des alliages β qui est compatible avec une faible différence de contraintes d'écoulement des deux feuilles,
3. la similitude vraisemblable des textures de filage et de tréfilage des deux feuilles.

L'influence de la taille des grains sur l'interpénétration n'est pas précisée par suite d'une quantité insuffisante d'observations.

L'interpénétration mécanique conduit à un important enrichissement au centres des ex-feuilles de l'ordre de 10 at.% entre les déformations 5,9 et 7,7. Il est donc nécessaire de tenir compte de cette évolution de la composition chimique dans la définition du traitement thermique d'interdiffusion.

Par ailleurs, il serait intéressant de définir un traitement thermique de diffusion qui conduirait à la transformation partielle du titane et du niobium. Le produit obtenu permettrait d'étudier l'évolution de la composition chimique liée à l'interpénétration mécanique entre des matériaux de différentes structures cristallographiques (le niobium pur et un alliage Nb-Ti(β) de structures cristallographiques cubique centrées et du titane de structure hexagonale).

*** Cette relation exprime le coefficient d'interdiffusion D en fonction des coefficients d'interdiffusion intrinsèques D_A et D_B de deux éléments à volume molaire constant par $D = N_B D_A + N_A D_B$, où N_A et N_B sont les fractions molaires des éléments A et B.

V.6.2.5 Optimisation du procédé de fabrication et perspectives :

La composition chimique des alliages formés conditionne de manière importante le mécanisme d'ancrage (cf. § V.6.1). Le choix du traitement thermique de diffusion de 120h à 700°C a été dicté par la crainte de la formation de la martensite α'' . Ce choix ne conduit pas à la présence de centres d'ancrage pouvant ancrer les vortex sous faibles champ magnétiques. Il est donc nécessaire de recourir à un minimum d'essais de traitement thermique de diffusion et de designs de composites afin d'optimiser les brins par cette technologie.

Pour permettre une meilleure compréhension du comportement supraconducteur il est important de séparer les contributions :

1. de la fraction volumique de phase supraconductrice formée aux interfaces,
2. des compositions chimiques moyennes de l'alliage supraconducteur et des centres d'ancrages.

Toutes ces contributions sont interdépendantes.

V.6.2.5-a) Effet de la fraction de phase supraconductrice :

Afin d'étudier l'influence de la fraction de phases supraconductrices et de disposer de centres d'ancrage faiblement alliés il serait judicieux d'essayer de limiter la durée du traitement thermique à 50h ou à 70h à 700°C sur les monofilaments de 3,5 mm. Un recuit de diffusion de 70 h conduit à une fraction de titane non transformé de l'ordre de 28%. Ce titane pourrait être actif comme centres d'ancrage. Le niobium quand à lui est totalement transformé en un alliage Nb-Ti(β) de teneur minimale en titane de 10 at.%.

Ce traitement implique le tréfilage d'un brin contenant une fraction volumique de phase martensitique proche de 9%. Cette caractéristique ne devrait pas constituer un handicap pour le tréfilage puisque les essais de traction monotone ne semblent pas toutefois indiquer une chute de ductilité pour ce type de monofilament.

V.6.2.5-b) Effet de la composition chimique des centres d'ancrages :

D'après les traitements thermiques de diffusion réalisés sur les monofilaments (à 3,5 mm de diamètre), nous avons défini des maintiens qui ont pour but de garder la même fraction volumique de phase supraconductrice de composition^{†††} chimique comprise entre 28 et 62 at.% en titane que dans les monofilaments traités 120h à 700°C.

Le moyen utilisé pour faire varier la composition chimique des centres d'ancrage est le choix de la température de recuit. L'abaissement de la température de recuit à 600°C diminue le gradient de concentration des profils de diffusion (cf. figure V-29).

Les traitements préconisés (250 h à 600°C ou de 200 h à 650°C) occasionneront une modification des concentrations aux centres des ex-feuilles de titane et de niobium.

V.6.2.5-c) Changement de design :

T. Wong et al⁶⁰ ont étudié l'influence le rapport des épaisseurs des feuilles de titane et de niobium utilisées pour la conception d'un brin à centres artificiels d'ancrage sur le comportement supraconducteur des brins. Des densités de courant critique élevées sont obtenues à bas champs (3-4 teslas) pour un brin comportant des épaisseurs de feuille de titane 2,7 fois supérieure à celle des feuilles de niobium. Selon les auteurs, la formation d'un alliage riche en titane est favorable à une optimisation des densités de courant critique à bas champs.

^{†††} correspondant au champ critique de 8,5 teslas.

Il serait intéressant de concevoir un brin comportant une triple épaisseur de feuilles de titane ($3 \times 150 \mu\text{m}$) pour une épaisseur de feuille de niobium de $300\mu\text{m}$. Dans ce cas le matériau serait toujours filé et tréfilé jusqu'au diamètre de 3,5 mm. Les traitements thermiques à réaliser seraient conduits à plus haute température 800 ou 900°C afin de favoriser la diffusion du niobium vers le titane et donc la formation d'un alliage β riche en titane tout en préservant du titane et du niobium à l'état pur.

Références bibliographiques du chapitre V :

- ¹ Wong et al, United States Patent number: 5, 160, 794, Nov. 3, (1992).
- ² Wong et al, United States Patent number: 5, 160, 550, Nov. 3, (1992).
- ³ Zeitlin et al., United States Patent number: 4, 803, 310, Feb.7, (1989).
- ⁴ G.L. Dorofejev, E. Yu Klimenko, and S. V. Frolov, Proceeding of the 9th International Conference on Magnet Technology, Ed. by C. Marinucci and P. Weymuth, p. 564, (1985).
- ⁵ O. Miura, K. Matsumoto, Y. Tanaka, K. Yamafuji, N. Harada, M. Iwakuma, K. Funaki and T. Matsushita, Cryogenics, **32**, n°3, p. 315, (1992).
- ⁶ Alsthom-Laboratoire de métallurgie physique de l'Université de Lille, Communication privée, (1995).
- ⁷ R. Lesek, R. Motowidlo and B.A. Zeitlin, M.S. Walker and P. Haldar, Appl. Phys. Lett., **8**, n°61, p. 991, (1992).
- ⁸ L.R. Motowidlo, H.C. Kanithi, and B.A. Zeitlin, Adv. Cryo. Eng., **36**, p. 311, (1990).
- ⁹ R. W. Heussner, P.D. Jablonski, P.J. Lee and D.C. Larbalestier, Appl. Supercon. Conf. (A.S.C'94), paper MQA-5, (1994), (I.E.E.E. Trans Magn., 1995).
- ¹⁰ R. Taillard, J. Foct, C.E. Bruzek and Hoang-Gia-Ky, I.E.E.E. Trans. Applied. Super., **3**, p. 1346, (1993).
- ¹¹ P.D. Jablonski, P.J. Lee and D.C. Larbalestier, Appl. Phys. Lett., **6**, **65**, p. 767, (1994).
- ¹² T. Wong, D. Frost, R. V. Renaud, M.K. Rudziak, J. Wong, I.E.E.E. Trans. Mag., **32**, **4**, p. 2764, (1996).
- ¹³ C. E. Bruzek, thèse U.S.T.L., décembre, (1993).
- ¹⁴ R.W. Heussner, P.J. Lee, P.D. Jablonski and D.C. Larbalestier, Adv. Cryo. and Eng., **40**, p. 755, (1994).
- ¹⁵ T. Klassen, M. Oehring, and R. Bormann, J. Mater. Res., **1**, p. 47, (1994).
- ¹⁶ O. Kobayashi, T. Aizawa and J. Kihara., Mat. Trans. J.I.M., **37**, n°9, p. 1497, (1996).
- ¹⁷ W. F. Hosford, Met. Trans., A.I.M.E., **230**, p. 12, (1964).
- ¹⁸ C.S. Barrett, "Structure of Metals", Mc Graw-Hill Compagny, 3rd ed., (1966)
- ¹⁹ F.J. Humphreys and M. Hatherly, "Recrystallization and related annealing phenomena", Pergamon, (1995).
- ²⁰ D.L. Moffat, D.C. Larbalestier, Met. Trans. A, **19**, p. 1677, (1988).
- ²¹ J. L. Murray, "Phase diagrams of binary titanium alloys", Ed. A.S.M. International, p. 188, (1987).
- ²² W.G. Brammer and C.G. Rhodes, Phil. Mag., **16**, p. 477, (1967).
- ²³ J. L. Murray, Phase diagrams of binary titanium alloys, Joanne L. Murray Ed., A.S.M. International, p. 188, (1987).
- ²⁴ E.W. Collings, Applied Superconductivity, vol. 1, Fundamentals, Plenum Press New York, (1986).
- ²⁵ T. Wong, D. Frost, V. Renaud, M.K. Rudziak and J. Wong, Supercon Inc. Shrewsbury, M.A. U.S.A., (communication privée).
- ²⁶ D. Fuks, V. Segel and J. Pelleg, Journ. of Mat. Sci., **30**, p. 1283, (1995).
- ²⁷ U. Zwicker, Titan und Titanlegierungen, Springer-Verlag, Heidelberg, p. 112, (1974).
- ²⁸ R.F. Peart and D.H. Tomlin, Acta.Met., **10**, p. 123, (1962).
- ²⁹ G.B. Gibbs, D. Graham and D.H. Tomlin, Phil. Mag., **8**, p. 1269, (1962).
- ³⁰ D.L. Moffat and U.R. Kattner, Mat. Trans. A, **19A**, p. 2389, (1988).

- ³¹ C. Matano, Jap. J. Phys., **8**, p. 109, (1933).
- ³² F.J.A. den Broeder, Scripta. Met., **3**, p. 321, (1969).
- ³³ D. Ansel, J. Debuigne and J. L. Aubin, Jour. of Less. Comm. Metals, **113**, p. 269, (1985).
- ³⁴ G. Le Gall, D. Ansel and J. Debuigne, Acta. Met., **35**, **9**, p. 2297, (1987).
- ³⁵ L.D. Hall, Journ. of Chem. Phys., **21**, p. 87, (1953).
- ³⁶ D. Ansel, I.Thibon, M. Boliveau and J. Debuigne, Acta. Met., **46**, n°2, p. 423, (1998).
- ³⁷ Y.S. Touloukian and C.Y. Ho, Thermophysical Properties of Materials, I.F.I./Plenum ed., **12**, (1975).
- ³⁸ Y. Adda and J. Philibert, La diffusion dans les solides, (P.U.F.), Paris, (1966).
- ³⁹ C. Herzig and U. Köhler, Acta. Met., **35**, n°7, p. 1831, (1987).
- ⁴⁰ H.Araki, Y. Minamoto, T. Yamane, T. Nakatsuka and Y. Miyamoto, Met. Trans A, **27**, p. 1807, (1996).
- ⁴¹ A.Belhadj, R. Taillard, Rapport d'avancement proposé à Alstom, " Métallurgie des fils supraconducteur à site artificiels d'ancrage A.P.C.", Novembre, (1997).
- ⁴² R.W. Mavicius and D.J. Cotton, Met. and Mat. Trans A, **29**, p. 139, (1998).
- ⁴³ T.W. Duering, G.T. Terinde and C. Williams, Met. Trans. A, **11**, p. 1980, (1987).
- ⁴⁴ T. Grosdidier, C. Roubaud, M.J. Philippe, S. Zaeffer, M. Zandona, E. Gautier and Y. Combres, Journal de Physique IV, **6**, p. 435, (1996).
- ⁴⁵ A.R.G. Brown, Mém.Sci. Rev. Metall., **LXIII**, n°6, (1966).
- ⁴⁶ C.C. Koch and D.S. Easton, Cryogenics, p. 391, (1977).
- ⁴⁷ L.W. Berger, D.N. Williams and R. I.Jaffe, T.A.S.M., **50**, p. 384, (1958).
- ⁴⁸ C. Meingast, P.J. Lee and D.C. Larbalestier, J.Appl. Phys., **66**, n°12, p. 5962, (1989).
- ⁴⁹ L.D. Cooley P.J. Lee, D.C. Larbalestier, Phys. Rev. B, **53**, **10**, p. 6633,(1996).
- ⁵⁰ O. Miura, C. Tei, D. Ito, I.E.E.E. Trans Appl. Superc., **7**, n°2, p. 1146, (1997).
- ⁵¹ R.W. Hessner, C. Bormio Nunes, P.J. Lee, D.C. Larbalestier, P.D. Jablonski, J. Appl. Phys., **80**, n°3, p. 1640, (1996).
- ⁵² L. D. Cooley, paper Z-1-1, I.C.M.C. Columbus, (1995),
- ⁵³ O. Miura, I. Inoue, T. Suzuki, K. Matsumoto, Y. Tanaka, K. Funaki, M. Iwakuma, K. Yamafuji and T. Matsushita, Cryogenics, **35**, p. 169, (1995).
- ⁵⁴ R.W. Hessner, C. Bormio Nunes, L.D. Cooley, D.C. Larbalestier, I.E.E.E. Trans Appl. Superc., **7**, p. 1142, (1997).
- ⁵⁵ D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold, (1981).
- ⁵⁶ Y. Mishin, C. Herzig, J. Bernardini and W. Gust, Int. Mat. Rev., **42**, n°4, p. 155, (1997).
- ⁵⁷ R.D. Lanam and R.W. Heckel, Met. Trans. A, **2**, p. 2255, (1971).
- ⁵⁸ J.W. Cahn and R. Balluffi, Scr. Metall., **13**, p. 499, (1979).
- ⁵⁹ E. Rabkin, Interface. Sci., **3**, p. 219, (1996).
- ⁶⁰ T. Wong, M. K. Rudziak, J. M. Seuntjens and J. Wong, I.E.E.E. Trans Appl. Super., **17**, **2**, p. 1126, (1997).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de deux programmes de développement lancés par la société Asltom, ce travail s'est focalisé sur la compréhension métallurgique des étapes de fabrication de deux brins à base de Nb-Ti à partir de procédés distincts. La corrélation de la microstructure aux propriétés supraconductrices nous a permis d'appréhender l'interprétation du comportement supraconducteur.

Le premier composite, étudié s'inscrit dans le cadre de la prospective de l'application d'alliage ternaire Nb-66at.%Ti-10at.%Ta à la réalisation de brins à fort champ magnétique.

L'évolution de la microstructure au cours des traitements thermomécaniques de fabrication a été suivie par microscopie électronique en transmission.

Le remplacement du niobium par le tantale (élément β -gène moins efficace que le niobium) et l'augmentation de la teneur en titane provoquent l'accroissement de la force motrice de précipitation de la phase α dans l'ordre des compositions respectives : Nb-63at.%Ti, Nb-64at.%Ti-5at.%Ta et Nb-66at.%Ti-10at.%Ta. La présence de tantale décuple la force motrice de germination.

L'accroissement de la force motrice explique la très forte sensibilité de l'alliage Nb-66at.%Ti-10at.%Ta vis-à-vis des traitements thermomécaniques de précipitation et en particulier la précipitation intracellulaire de la phase α Widmanstätten. En dépit de la faible sévérité des traitements thermiques (de 45 h de durée totale à 380°C) du programme d'optimisation étudié, d'importantes fractions volumiques de phase α sont obtenues. L'augmentation de la prédéformation limite la précipitation intracellulaire de la phase α au profit de la précipitation intercellulaire et réduit de ce fait le durcissement des brins observé à l'issue du premier traitement thermique. La multiplication des traitements thermiques favorise la germination de la phase α à condition d'un niveau de déformation intermédiaire suffisant.

Les examens des microstructures des brins en alliages Nb-63at.%Ti et Nb-64at.%Ti-5at.%Ta au cours de la déformation finale ont permis la modélisation de l'épaisseur des particules de phase α en fonction de la déformation finale. Ce modèle montre que la réduction des tailles des particules au cours de la déformation finale dépend de l'histoire thermomécanique et de la composition chimique des billettes de départ. Le durcissement de l'alliage ternaire par la précipitation intracellulaire est favorable à une déformation plus importante de la phase α qui accentuerait sa morphologie en rubans.

Dans ce dernier alliage ternaire, les particules issues de la précipitation intracellulaire sont soit remises en solution solide dans la matrice ou soit transformée en fins amas. Cette phase ne participe pas à l'ancrage des vortex.

Par suite de la faible épaisseur des particules de phase α dans l'alliage à 10 at.% de tantale, la force d'ancrage est réduite par effet de proximité ce qui explique les faibles densités de courants critiques obtenues.

Dans le cas des fabrications étudié, la déformation finale est donc trop importante. Celle-ci doit être optimisée par des essais à différents niveaux de déformation finale afin d'obtenir une dimension adéquate des particules de phase α .

L'étude de l'influence de la température sur la germination et la croissance de la phase α dans les alliages ternaires à 5 et 10 at.% de tantale a permis de définir des traitements thermiques dont le but est de limiter d'une part la précipitation intracellulaire au profit de la précipitation intercellulaire et d'autre part d'atteindre de meilleures densités de courant critique. Ces schémas représentent une philosophie de programme d'optimisation. Des investigations microstructurales seraient nécessaires aux différentes étapes des fabrications.

Une composition chimique d'alliage ternaire est aussi proposée à partir de la comparaison des réponses des alliages ternaires aux traitements thermomécaniques et des

mesures de gains de champs magnétiques. La dépendance du champ critique (H_{c2}) avec les compositions chimiques de la matrice β à l'issue des traitements thermomécaniques de précipitation mériterait d'être confirmée des analyses supplémentaires.

Un second programme a été lancé par la société Alstom afin de prospecter la faisabilité d'un nouveau procédé de fabrication de brin à base de Nb-Ti et à centres artificiels d'ancrage, Cette méthode de fabrication a été testée à partir du filage et du cotréfilage d'une billette constituée d'un enroulement de feuilles de titane et de niobium. L'alliage supraconducteur Nb-Ti(β) est engendré par un traitement thermique d'interdiffusion.

Le suivi de l'évolution des microstructures des feuilles de titane et de niobium par microscopie électronique en transmission et l'analyse qualitative de la texture, ont montré que le titane subit une recristallisation dynamique lors de l'étape de filage et aux fortes déformations de tréfilage (entre $\varepsilon = 4,5$ et $\varepsilon = 5,9$) alors que le niobium s'écrouit.

La régularité des interfaces, observée à l'échelle mésoscopique et microscopique est obtenue pour des déformations de tréfilage inférieures à $\varepsilon = 4,5$. Au-delà, l'interpénétration mécanique entre les feuilles conduit à la perte de régularité des interfaces sans la formation par interdiffusion mécanique d'un alliage Nb-Ti. Cette déformation de tréfilage doit donc être limitée pour assurer une diffusion homogène aux interfaces pendant le traitement thermique. Une valeur de $\varepsilon = 3,5$ est satisfaisante.

L'effet β -gène du niobium évite la formation des phases martensitiques dans les alliages β contenant une teneur en niobium minimale de 25 at.%. Les alliages β contenant plus de 30 at.% en niobium sont exempts de phase ω athermique. Les phases métastables sont responsables d'un durcissement prononcé (et localisé) des alliages Nb-Ti(β) engendrées par un maintien à 900°C. Cependant, les essais de traction réalisés sur les monofilaments ne montrent pas de dégradation des propriétés mécaniques des brins avec l'augmentation de la fraction volumique des phases martensitiques α' et α'' .

Les traitements thermiques dans le domaine β (900 ou 1150°C), favorisent la diffusion du niobium vers le titane et la formation d'une zone de diffusion vers la feuille de titane, au contraire des maintiens à 600°C favorisent la diffusion du titane dans le niobium et la formation d'une zone de diffusion vers la feuille de niobium. La déformation des brins diminue cette tendance à la dissymétrie.

La détermination des coefficients d'interdiffusion, réalisée à la fois sur couples de diffusion et sur brins monofilamentaires en sortie de filage et en cours de tréfilage, met en évidence une augmentation des coefficients d'interdiffusion avec le niveau de déformation de filage et de tréfilage dans la gamme de température explorée (600 à 1150°C). La diminution significative de l'énergie d'activation avec la déformation montre que le mécanisme diffusion est facilité par l'augmentation du nombre de courts-circuits de diffusion.

Un essai de fabrication de brin multifilamentaire a été conduit par ce procédé à partir de monofilament prétraités de 120h à 700°C qui évite la formation de martensite α'' .

L'étape de filage supplémentaire (d'étape 1) ne modifie pas la composition chimique aux centres des ex-feuilles de titane et de niobium.

Les étapes de tréfilage provoquent une importante interpénétration mécanique des deux feuilles qui est responsable d'un enrichissement de près de 10 at.% des centres des ex-feuilles entre les déformations de 5,9 et de 7,7.

L'étude du comportement supraconducteur montre que la composition chimique des alliages formés conditionne de manière importante le mécanisme d'ancrage. L'enrichissement des alliages par l'interdiffusion mécanique aux fortes déformations de tréfilage, conduit à une évolution du comportement supraconducteur vers des valeurs de champs magnétiques réduits

proches de $h=0,5$. Le choix du traitement de diffusion ne permet pas d'aboutir à des compositions chimiques adéquates des centres d'ancrage (titane pur et niobium faiblement allié, quelques at.%) pour pourvoir ancrer les vortex, et aux densités de courant critiques escomptées sous faibles champs magnétiques.

La complexité des microstructures et la disparité des compositions chimiques des alliages β dans les brins tréfilés, ne permet pas d'établir des corrélations précises entre d'une part la fraction volumique, la taille, l'espacement et la composition chimique des centres d'ancrage et d'autre part, les propriétés supraconductrices.

Ainsi, l'optimisation de ce procédé de fabrication est encore plus complexe que les procédés conventionnels. Ceci tient d'une part à la forte dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la déformation des brins aux températures de recuits considérées et d'autre part aux centres d'ancrage qui dans ces matériaux sont constitués d'alliages Nb-Ti(β) à basses valeurs de champ critique. La corrélation microstructure-propriétés supraconductrices est donc très délicate. Au contraire dans le procédé conventionnel aucune ambiguïté n'était présente puisque le centre d'ancrage était du titane quasiment pur (phase α).

Afin de poursuivre le développement de ces brins, il est nécessaire de recourir à un minimum d'essais de traitements thermiques de diffusion et de designs de composites. Ces essais sont proposés dans le manuscrit.

Les rôles de la fraction de la phase supraconductrice et de la composition des centres d'ancrage sur les mécanismes d'ancrage méritent en particulier d'être explorés à partir de l'étude systématique de la force d'ancrage réduite en fonction du champ réduit h .

Enfin, l'analyse de la texture du niobium et du titane mériterait d'être poursuivie par la réalisation de figures de pôles et la détermination des fonctions de distribution d'orientations afin d'étudier la relation entre le développement des textures de filage-tréfilage, l'interpénétration mécanique des feuilles et la recristallisation dynamique du titane aux fortes déformations.

ANNEXES

ANNEXE A

Dosage de la phase α par la diffractométrie des rayons X

A.1. Généralités

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

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

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

où I_0 est l'intensité du faisceau incident,

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

c la vitesse de la lumière,

λ la longueur d'onde du rayonnement X,

S la section du faisceau incident,

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

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

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

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

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

$L(hkl)_i$ le facteur de Lorentz,

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

C_i concentration de la $i^{\text{ème}}$ phase,

et μ_m le coefficient d'absorption linéaire du mélange.

A.2. Méthode de calcul des fractions volumique

Pour chaque phase nous pouvons alors écrire une équation du type: $I_i = K(hkl)_i \times C_i$.

Considérons un système qui contient un nombre de "n" phases.

Le rapport des intensités diffractées par la phase i sur celles diffractées par une phase r présente dans le même échantillon permet d'éviter les facteurs de la constante $K(hkl)$ qui sont liés aux conditions expérimentales ainsi que le coefficient linéaire d'absorption du mélange qui dépend lui-même des fractions volumiques. Il suffit alors de résoudre un système de $n-1$ équations du type: $I_i/I_r = [K^*(hkl)_i \times C_i] / [K^*(hkl)_r \times C_r]$ (équation 2)

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

A ces équations, vient s'ajouter la concentration totale: $\sum_{i=1}^n C_i = 1$.

A.3. Application à la phase α

Dans le cas des brins supraconducteurs, les raies choisies pour effectuer le dosage de la phase α contenue au sein des filaments sont regroupées avec les constantes K^* correspondantes dans le tableau 1.

Pour évaluer précisément la fraction volumique de la phase α , deux facteurs correctifs sont pris en compteⁱⁱ: le facteur dû à l'existence d'une feuille de niobium autour des filaments et les changements causés par la variation de concentration de la matrice de Nb-Ti à la suite de la précipitation de la phase α .

Phase	Raie de diffraction (hkl)	Facteur K^*
NbTi β	(110)	184,05
NbTi α	(1-10)	35,01

tableau 1 : Valeurs de la constante K^* pour les phases α et β des alliages Nb-Ti.

A.4. Correction due à la présence de la barrière

L'intensité du pic (110) $_{\beta}$ correspond à la somme des intensités diffractées par les phases β des filaments : " I_{fil} " et de leurs barrières de Nb : " I_{bar} ": $I_{\beta} = I_{fil} + I_{bar}$ (1)

avec $I_{fil} = K_{\beta} C_{NbTi\beta}$ et $I_{bar} = K_{Nb} C_{Nb} = K_{Nb} (x/1-x) (C_{\alpha} + C_{NbTi\beta}) = K_{Nb} (x/1-x)$ où x est le pourcentage surfacique de la barrière (barrière/(filament + barrière)) et $C_{\alpha} + C_{NbTi\beta} = 1$. En ajoutant ces expressions dans l'équation (1) nous obtenons : $I_{\beta} = K_{\beta} C_{NbTi\beta} + K_{Nb} (x/1-x)$.

Faisons le rapport des intensités des phases α et β : $\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{K_{\alpha} C_{\alpha}}{K_{\beta} C_{NbTi\beta} + \left(\frac{x}{1-x}\right) K_{Nb}}$

Sachant que $C_{\alpha} + C_{NbTi\beta} = 1$,

il en découle que: $C_{\alpha} = \frac{\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} \left[K_{NbTi\beta} + \left(\frac{x}{1-x}\right) K_{Nb} \right]}{K_{\alpha} + K_{NbTi\beta} \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}}}$

A.5. Correction due au changement de compositions de la matrice Nb-Ti (β)

La composition chimique des phases intervient dans les calculs des facteurs de structure F.

En effet, le facteur de structure est défini par l'expression:

$$F_{(hkl)_i} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}, \text{ où } N \text{ est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, } f_n \text{ le}$$

facteur de diffusion atomique de l'atome n et u_n , v_n et w_n les coordonnées réduites de ce même atome.

f_n dépend du numéro atomique Z de l'atome considéré et de la distance interréticulaire d des plans (hkl) . En introduisant les pourcentages atomiques (atNb_β et atTi_β sont respectivement les fractions atomiques de Nb et de Ti dans la phase β), le facteur de diffusion atomique varie avec la composition chimique de la phase β :

$$f_\beta = \text{atNb}_\beta f_{\text{Nb}}^\beta + \text{atTi}_\beta f_{\text{Ti}}^\beta.$$

Afin de trouver la composition chimique de la phase β , après appauvrissement en titane dû à la précipitation de la phase α , nous allons estimer sa composition chimique d'équilibre. Elle a une composition d'équilibre proche de 3%at de niobium et 97%at de titaneⁱⁱⁱ. Soit N_α la fraction molaire d'équilibre de la phase α , nous pouvons écrire:

$N_{\text{Nb}\alpha} = 0,03 N_\alpha$ et $N_{\text{Ti}\alpha} = 0,97 N_\alpha$ avec $N_{\text{Nb}\alpha}$ et $N_{\text{Ti}\alpha}$ les fractions atomiques respectives de niobium et de titane dans la phase α .

Pour l'alliage Nb-Ti(β) de composition 62 at.% en titane nous obtenons après la précipitation: $N_{\text{Nb}\beta} = 0,38 - 0,03 N_\alpha$ et $N_{\text{Ti}\beta} = 0,62 - 0,03 N_\alpha$.

$$\text{D'où: } \text{atNb}_\beta = \frac{(0,38 - 0,03N_\alpha)}{N_\beta} \text{ et } \text{atTi}_\beta = \frac{(0,62 - 0,03N_\alpha)}{N_\beta}.$$

$$\text{Alors } f_\beta = \frac{0,62f_{\text{Ti}}^\beta + 0,38f_{\text{Nb}}^\beta - N_\alpha(0,97f_{\text{Ti}}^\beta + 0,03f_{\text{Nb}}^\beta)}{N_\beta}.$$

Posons : $B = 0,62f_{\text{Ti}}^\beta + 0,38f_{\text{Nb}}^\beta$, $D = 0,97f_{\text{Ti}}^\beta + 0,03f_{\text{Nb}}^\beta$ ainsi, nous obtenons :

$$f_\beta = \frac{B - N_\alpha D}{N_\beta}.$$

La relation entre la fraction volumique V_α et la fraction atomique N_α donne: $V_\alpha = N_\alpha v_\alpha$, où v_α est le volume de la maille élémentaire de la phase α .

La même relation est obtenue pour V_β et nous pouvons écrire: $\frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{N_\alpha v_\alpha}{N_\beta v_\beta}$.

En posant $q = v_\alpha / v_\beta$ et sachant que $V_\beta = 1 - V_\alpha$ et $N_\beta = 1 - N_\alpha$,

la relation devient: $N_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{V_{\alpha}(1-q) + q}$ d'où $f_{\beta} = \frac{B + CV_{\alpha}}{1 - V_{\alpha}}$ avec $C = [(B - D)/q] - B$. Le

facteur K^* pour les plans $\{110\}$ du Nb-Ti(β) vaut: $K^*_{\beta} = Q f_{\beta}^2$. Remplaçons le K^*_{β} dans l'équation (2) du paragraphe A.2. par cette valeur, l'équation 2 devient :

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{K^*_{\alpha} V_{\alpha}}{Q \left[\frac{(B + CV_{\alpha})^2}{(1 - V_{\alpha})} \right] + E} = M \text{ où } E \text{ est le terme correctif relatif à la barrière de niobium:}$$

$$E = x/(1-x) K_{Nb}.$$

La fraction volumique de la phase α est la solution de l'équation du second degré : $(MQC^2 + K^*_{\alpha}) V_{\alpha}^2 + (2MQBC - ME - K^*_{\alpha}) V_{\alpha} + ME + MQB^2 = 0$.

Références bibliographiques de l'annexe A:

-
- ⁱ **B.D. Cullity**, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1967),
- ⁱⁱ **C.E. Bruzek**, Thèse, USTL Lille 1, (1993),
- ⁱⁱⁱ **D.L. Moffat and U.R. Kattner**, Met. Trans. A, **19A**, p. 2389, (1988).

ANNEXE B**Conditions des traitements thermiques de diffusions.**

Echantillon	Température (°C)	durée de diffusion (s)
Couple de diffusion	1150	122400
	900	18000
	800	86400
	700	432000
brin monofilamentaire ($\varnothing=19\text{mm}$) ($\varepsilon = 0$) (sortie de filage)	900	18000
	800	86400
	700	432000
	600	1512000
brin monofilamentaire ($\varnothing=11\text{mm}$) ($\varepsilon = 1$) (tréfilé)	900	3600
	800	18000
	700	853200
	600	4204800
brin monofilamentaire ($\varnothing=6\text{mm}$) ($\varepsilon = 2,3$) (tréfilé)	900	1800
	800	3600
	700	93600
	600	853200

ANNEXE C

Méthodes de Calcul des coefficients d'interdiffusion

C-1 Méthode de Matano¹:

Cette méthode est utilisée afin de mesurer un coefficient de diffusion variant avec la concentration. D'après l'équation de Fick, en supposant le volume molaire indépendant de la concentration, nous obtenons l'équation qui relie la concentration c au coefficient d'interdiffusion \tilde{D} en fonction de l'abscisse x et du temps t :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \times \frac{\partial c}{\partial x} + \tilde{D} \times \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{équation 1}).$$

La méthode de Matano implique le changement de variable suivant :

$$\lambda = \frac{x - x_0}{\sqrt{t}} \quad (\text{équation 2}) \quad \text{où } x_0 \text{ est une constante ainsi: } \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial \lambda} \times \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\partial c}{\partial \lambda} \times \frac{\lambda}{2t} \quad \text{et}$$

$$\frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda} \times \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda} \times \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{il vient alors } \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial \lambda} \times \frac{1}{\sqrt{t}}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \times \frac{\partial c}{\partial \lambda} \times \frac{1}{\sqrt{t}} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda} \times \frac{1}{t} \right).$$

$$\text{L'équation 1 devient alors : } -\frac{\lambda}{2} \times \frac{\partial c}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\tilde{D} \times \frac{\partial c}{\partial \lambda} \right].$$

Les conditions aux limites imposées lors de la diffusion sont l'invariance de la composition chimique en dehors de la zone affectée par la diffusion. On obtient, dans ces conditions un profil ayant l'allure représentée sur la figure C1.

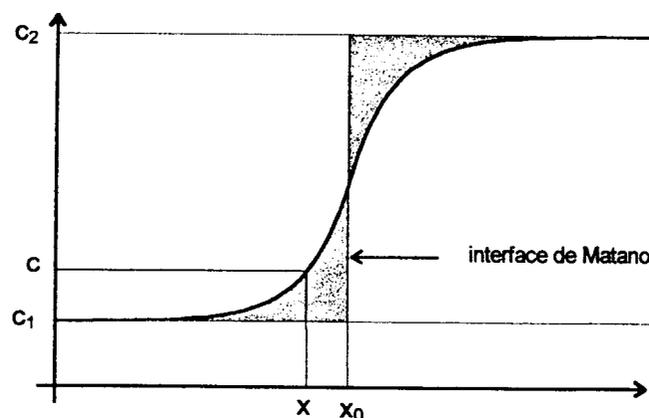


figure C1 : Profil de diffusion.

En intégrant entre $x = -\infty$ et la position courante x , on obtient :

$$-\frac{1}{2} \int_{c_1}^c \lambda \frac{\partial c}{\partial \lambda} d\lambda = \tilde{D} \left. \frac{\partial c}{\partial \lambda} \right|_c - \tilde{D} \left. \frac{\partial c}{\partial \lambda} \right|_{c_1} \quad (\text{équation 3}).$$

D'après les conditions expérimentales, nous avons :

$$\tilde{D} \left. \frac{\partial c}{\partial \lambda} \right|_{c_1} = 0.$$

Le coefficient d'interdiffusion est alors exprimé par la relation :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c (\lambda \times \frac{\partial c}{\partial \lambda}) d\lambda}{\left. \frac{\partial c}{\partial \lambda} \right|_c}$$

soit en revenant aux variables x et t :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c (x - x_0) dc}{\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_c}.$$

L'interface de Matano est alors déterminée à l'aide de l'équation 2. L'intégration de l'équation 3 entre $-\infty$ à $+\infty$ dans l'équation 3 conduit à :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \lambda \frac{\partial c}{\partial \lambda} d\lambda = \int_{c_1}^{c_2} \lambda dc = 0 \quad \text{soit} \quad \int_{c_1}^{c_2} (x - x_0) dc = 0.$$

Les points d'abscisse x_0 constituent l'interface de Matano.

C-2 Méthode de Den Broeder² :

Cette méthode présente deux avantages. Le premier est qu'elle ne nécessite pas la détermination de l'interface de Matano. Le second est qu'elle tient compte des variations des volumes molaires des constituants.

Dans le cas de la diffusion unidirectionnelle dans un binaire A-B¹ le coefficient de diffusion

s'exprime par :

$$\tilde{D}_{c_B}^* = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_{B1}}^{c_{B2}} (x - x_0) dc_B}{\left. \frac{\partial c_B}{\partial x} \right|_{x^*}} \quad (\text{équation 4})$$

après avoir positionné l'interface de Matano en $x=x_0$ de manière à ce que :

$$\int_{c_{B1}}^{c_{B2}} (x - x_0) dc_B = 0 \quad (\text{équation 5}),$$

c_B est la concentration atomique de l'élément B en mole/cm³.

La détermination de \tilde{D} peut être réalisée sans connaître la position de l'interface de Matano à partir du calcul des aires représentées sur la figure C2.

L'intégrale de l'équation 4 calculée en x^* est la somme des aires: $-(A+B)$.

Après l'introduction d'une variable réduite: $y_c = \frac{c_B - c_{B1}}{c_{B2} - c_{B1}}$ (équation 6).

¹ Les conditions initiales sont : à $t = 0$ pour $x < x_0$ $c_B = c_{B1}$, et pour $x > x_0$ $c_B = c_{B2}$,
à $t > 0$: en $x = -\infty$ $c_B = c_{B1}$ et en $x = +\infty$ $c_B = c_{B2}$.

Les aires A et B sont respectivement définies par: $A = y_c^* A + (1 - y_c^*) A$ et $B = y_c^* (B+C+D)$.
 D'après l'équation 5, $A+B+C = E$,
 ainsi: $A+B = (1 - y_c^*) A + y_c^* (E+D)$.

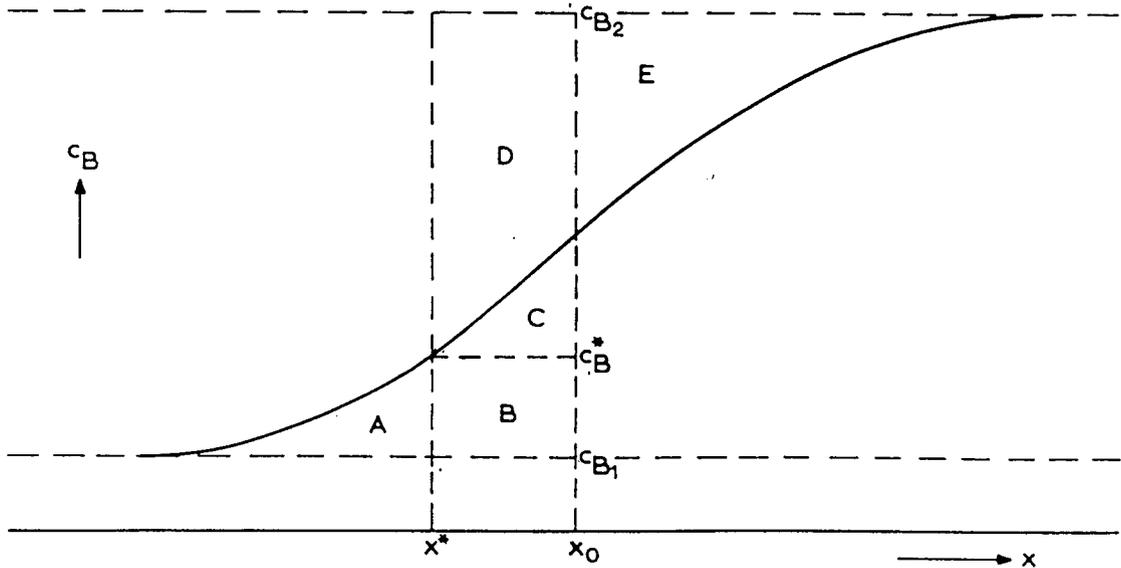


figure C-2: Représentation du profil de concentration.

Ainsi l'équation 4 peut être réécrite comme:

$$\tilde{D}_{c_B^*} = \frac{1}{2t \frac{\partial c_B}{\partial x} \Big|_{x^*}} \left\{ (1 - y_c^*) \int_{-\infty}^{x^*} (c_B - c_{B1}) dx + y_c^* \int_{x^*}^{+\infty} (c_{B2} - c_B) dx \right\} \quad (\text{équation 7}).$$

Le coefficient de diffusion peut alors être calculé sans la localisation de l'interface de Matano.

Cette méthode peut être généralisée à un système binaire dans lequel le volume molaire partiel des deux constituants n'est pas constant. Dans des conditions, Cohen et al.³ ont montré que les coefficients d'interdiffusion peuvent être évalués à partir de l'équation de Fick modifiée⁴, en coordonnées réduites où $n = x/V_m$ soit:

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_n = \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\tilde{D}}{V_m^2} \frac{\partial N_i}{\partial n} \right) \Big|_t \right\} \quad (\text{équation 8}),$$

N_i est la fraction molaire du constituant i (A ou B),

$dn = \frac{1}{V_m} dx$ est le nombre de mole par cm^2 dans l'élément dx ,

et V_m est le volume molaire (cm^3/mole).

Le membre de gauche de l'équation 8 doit être calculé pour une valeur de n donnée.

Compte tenu du changement de variable la résolution de cette équation s'obtient en posant:

$$\lambda' = \frac{n - n_0}{\sqrt{t}}, \text{ avec } N_i = N_i(\lambda').$$

L'équation 8 conduit à :

$$\frac{\tilde{D}(N_B^*)}{V_m^2} = -\frac{1}{2t} \frac{N_{B_1} \int_{N_{B_1}}^{N_B^*} (n - n_0) dN_B}{\left. \frac{\partial N_B}{\partial n} \right|_n} \quad (\text{équation 9}).$$

Le calcul de \tilde{D} par cette formule implique la transformation du profil $N_i(x)$ en une courbe $N_i(n)$ et la localisation de la position de l'interface de Matano en $n = n_0$, définie dans ce cas par

$$\int_{N_{B_1}}^{N_{B_2}} (n - n_0) dN_B = 0 \quad (\text{équation 10}).$$

L'application à la relation 9 de la démarche utilisée pour passer de l'équation 4 à l'équation 7, conduit à :

$$\frac{\tilde{D}(n)}{V_m^2} = \frac{1}{2t \left. \frac{\partial N_B}{\partial n} \right|_n} \left\{ (1 - y_N^*) \int_{-\infty}^{n^*} (N_B - N_{B_1}) dn + y_N^* \int_{n^*}^{+\infty} (N_{B_2} - N_B) dn \right\} \quad (\text{équation 11}),$$

$$\text{avec : } y_N = \frac{N_B - N_{B_1}}{N_{B_2} - N_{B_1}} \quad (\text{équation 12}).$$

Dans cette équation, la détermination de l'interface de Matano n'est plus nécessaire. Après la substitution de $dn = \frac{1}{V_m} dx$ dans l'équation 11, le coefficient de diffusion en fonction des volumes molaires des constituants devient :

$$\tilde{D}(N_B) = \frac{(N_{B_2} - N_{B_1}) V_m(N_B)}{2t \left. \frac{\partial N_B}{\partial x} \right|_x} \left\{ (1 - y_N^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{y_N}{V_m} dx + y_N^* \int_{x^*}^{+\infty} \frac{1 - y_N}{V_m} dx \right\} \quad (\text{équation 13}).$$

C-3 Méthode de Hall⁶:

Au lieu de représenter graphiquement la courbe expérimentale $c(x)$ dans des coordonnées arithmétiques, on porte la concentration réduite c/c_0 en fonction de la distance x ou de la variable réduite $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ sur un papier gaucco-arithmétique. On trouve fréquemment

que la courbe se termine par deux segments de droite en ses extrémités. Ces deux segments de droite permettent le calcul du coefficient de diffusion dans les domaines de concentration correspondants, ainsi que l'a montré Hall. Ceci est particulièrement intéressant, puisque c'est dans ces deux régions (de concentration minimale et maximale) que la méthode de Matano est lamoins sûre, par suite de l'imprécision sur la mesure des aires et surtout des pentes.

La portion rectiligne de la courbe peut être représentée par :

$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \{1 + \operatorname{erf}(u)\}$ avec $u = h\lambda + k$ (équation 14) avec $h > 0$ si la concentration croît avec x , et < 0 dans le cas inverse.

On en déduit aisément : $\frac{dc}{d\lambda} = \frac{\partial c}{\partial u} \times \frac{\partial u}{\partial \lambda} = \frac{h c_0}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2}$ (équation 15).

Soit : $\int_0^c \lambda dc = \frac{h c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\lambda} e^{-u^2} \lambda d\lambda$.

En exprimant λ en fonction de u , il vient : $\int_0^c \lambda dc = \frac{-c_0}{2h\sqrt{\pi}} e^{-u^2} - \frac{k}{h} c$ (équation 16). Le report

des expressions 15 et 16 dans l'équation 4, conduit à : $\tilde{D} = \frac{1}{4h^2} + \frac{k\sqrt{\pi} e^{u^2}}{2h^2} \left(\frac{c}{c_0} \right)$.

Soit à : $\tilde{D} = \frac{1}{4h^2} \left\{ 1 + k\sqrt{\pi} e^{u^2} [1 + \operatorname{erf}(u)] \right\}$ (équation 17).

L'équation 17 permet le calcul de \tilde{D} pour diverses valeurs de u et donc de c , les constantes h et k étant mesurées graphiquement. L'origine des abscisses doit être choisie au plan de Matano.

La formule 17 ne s'applique qu'au segment de droite obtenu du côté des faibles concentrations, par suite de l'intégration de 0 à c (équations 4 et 17). Si l'on observe un autre segment de droite du côté des fortes concentrations, on peut, d'après la formule de Matano, intégrer de c_0 à c . Un calcul identique au précédent conduit à l'équation 17 mais avec le signe - devant k et $\operatorname{erf}(u)$. On peut trouver simplement ce résultat en renversant la courbe expérimentale, c'est à dire en portant graphiquement $c_0 - c$ au lieu de c autrement dit, la variable définie par la relation 14 est maintenant $u' = -u$ et la pente du segment de droite est devenue $k' = -k$. Comme $\operatorname{erf}(u') = -\operatorname{erf}(u)$, la formule 17 appliquée à ce segment dans le nouveau graphique (u', k') fait bien apparaître le signe - devant k et $\operatorname{erf}(u)$ dans la représentation primitive (u, k) .

Pour les concentrations moyennes, c'est à dire entre les deux segments de droite extrêmes obtenus en coordonnées gauusso-arithmétiques, le calcul de \tilde{D} doit être réalisé par la méthode de Matano.

Dans le cas d'une diffusion en système polyphasé, la courbe $c(x)$ présente des discontinuités à chaque joint d'interphase. Comme cette courbe demeure intégrable et dérivable, la méthode de Matano, et donc la méthode de Hall qui en découle, peuvent toujours s'appliquer.

Références bibliographiques de l'annexe C:

- ¹ C. Matano, Jap. J. Phys., **8**, p. 109, (1933).
- ² F.J.A. den Broeder, Scripta. Met., **3**, p. 321, (1969).
- ³ M. Cohen, C. Wagner and J. E. Reynolds, J. Metals, **197**, p. 801, (1949).
- ⁴ I. Prigogine, Bull. Class. Sci., Acad. Roy. Belg., **34**, p. 930, (1948).
- ⁵ L.D. Hall, Journ. of Chem. Phys., **21**, p. 87, (1953).

