



HAL
open science

Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique

Antoine Girard

► **To cite this version:**

Antoine Girard. Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique. Matériaux. Université de Savoie, 2006. Français. NNT: . tel-00118093

HAL Id: tel-00118093

<https://theses.hal.science/tel-00118093>

Submitted on 4 Dec 2006

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

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

Année 2006

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE SAVOIE

Discipline : génie des matériaux

Soutenue publiquement par

Antoine GIRARD

Le 25 octobre 2006

**Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour
câbles supraconducteurs à haute température critique**

Directeurs de thèse

Jean-Louis JORDA

Jean-Louis SOUBEYROUX

JURY

Rapporteurs :	Michel DECROUX	Université de Genève
	Daniel CHATEIGNER	Université de Caen Basse-Normandie
	Edgar RAUCH	INPG Grenoble
	Arnaud ALLAIS	Nexans
	Philippe GALEZ	Université de Savoie
	Jean-Louis JORDA	Université de Savoie
	Jean-Louis SOUBEYROUX	CNRS Grenoble

Remerciements

Cette thèse prend fin dans les derniers mois de 2006, mais elle est le fruit d'un long cheminement. Sans remonter à mes premiers contacts avec la science au Collège ou au Lycée, je pense que cette thèse prend racine à Limoges ou M. **Jean-Pierre Bonnet** me convainc que le doctorat est la formation ad hoc pour la recherche mais également pour la recherche appliquée, qui était et est toujours mon objectif. Je m'inscris donc en DEA, de toute manière c'était sans risque car en parallèle (pour ne pas dire inclus) à la dernière année d'école.

Septembre 2002 de retour à Aix-en-Provence, plein d'espoir avec mon diplôme d'ingénieur (et accessoirement celui du DEA) je pars à la recherche d'un poste R&D. Mais comme l'avait prédit mon professeur de l'ENSCI, ces postes étaient souvent l'exclusivité de "docteur ou équivalent". Intervient alors M. **Frédéric Duault** (Alias Buch), qui sur le point de signer une thèse CIFRE à Bordeaux, se retourne pour St Etienne et m'apporte sur un plateau ce poste au profil très intéressant. En effet, il combine une première expérience en R&D et me permet l'obtention du grade de docteur au bout des trois ans. Me voilà donc parti en Aquitaine pour une thèse sur les ferrites coencadrée par M. **Jean-Marc Heintz** pour le suivi académique à l'ICMCB et par MM. **Jürgen Wrba** et **Mauricio Esguerra** pour le suivi industriel dans les locaux d'EPCOS. Mais le vent a vite tourné et l'avenir de la ferrite passait par l'Europe de l'est ou l'Asie ! Dès la mi-2003, on était prévenus : il fallait rebondir et quitter le navire. J'ai donc quitté la Gironde pour les vallées Alpines.

C'est en effet en Rhône-Alpes au sein du projet Superflex et à l'université de Savoie que ma candidature est retenue. C'est cette même région qui financera l'intégralité des recherches, je peux donc remercier l'institution, mais surtout les élus, le personnel, et plus généralement les **Rhône-alpins** pour leur foi en la recherche.

J'en arrive donc à ceux qui ont soutenu cette candidature, qui m'ont appuyé et conseillé durant cette thèse, qui m'ont fait confiance et mis en avant : MM. **Jean-Louis Jorda** et **Jean-Louis Soubeyrou**.

Deux encadrants pour deux sites :

Le premier, au pied du M^t Veyrier, dans les locaux de l'ESIA (fraîchement rebaptisé Polytech'Savoie) est le lieu de mes débuts. Je tiens à y remercier tout particulièrement M. **Philippe Galez**, car en plus de son statut de directeur du Laboratoire d'Instrumentation et de Matériaux d'Annecy (intégré récemment au SYMME) et de sa présence en tant que membre invité dans mon jury, il a toujours prêté beaucoup d'attention et de considération à mon travail.

Le second site au confluent de l'Isère et du Drac dans les bâtiments du CNRS, est l'endroit de l'aboutissement. Je remercie donc MM. **Eric Beaugnon** et **Michel Anne** de m'avoir accueilli dans leurs unités respectives : le Consortium de Recherches pour l'Émergence de Technologies Avancées et le Laboratoire de Cristallographie.

J'exprime toute ma sympathie et mon respect aux membres du jury, qui en plus d'avoir validé mes trois ans de doctorat, se sont montrés particulièrement intéressés. La

pertinence de leurs remarques aura, je l'espère, permis d'aboutir à un manuscrit plus juste et plus clair. Merci donc à M. **Edgar Rauch** du GPM2/INPGrenoble et président de ce jury, à M. **Michel Decroux** MANEP/Univ.de Genève et M. **Daniel Chateigner** CRISMAT/Univ. de Caen B-N tous deux rapporteurs, ainsi qu'à M. **Arnaud Allais** représentant industriel de Nexans.

Il ne me reste "plus" qu'à remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler et collaborer durant ces trois années.

A Commencer par MM. **Philippe Odier** (LdC) et **Pascal Tixador** (LEG/CRTBT) pour leurs réponses constructives à mes questions et pour leur responsabilité au sein des divers projets auxquels ce travail adhère ; MM. **Pierre Bastié** (ILL/Spectro) et **Alain Daramsy** (ILL/LdC) pour leur précieuse contribution à la diffraction des RX durs ; MM. **Christian-Eric Bruzek** et **Dirk Isfort** pour leur accueil dans les locaux de Nexans (Jeumont et Hürth) ; MM. **Luc Ortega** et **Sébastien Pairis** du LdC pour respectivement leur soutien en DRX et MEB ; M. **Jean-Christophe Marty** pour sa patience et son enthousiasme durant les manip. au LAIMAN ; M. **Yannick Mugnier** qui m'a appris à dompter l'AFM ; MM. **Patrick Chaudouet** et **Jacques Allemand** pour leurs mesures EBSD notamment ; MM. **Jacques Blandin**, **Gilles Boutet** et **Charles Josserond** du GPM2 pour leur apport aux mesures mécaniques ; M. **Pavel Diko** et son savoir faire en MO polarisé ; M^{lle} **Justine Bernard** pour m'avoir montré les bases des mesures magnétiques et enfin M^{mes} **Nassika Laouici** et **Marie-Dominique Bernardinis** pour leur dévouement rigoureux aux tâches administratives.

Une mention spéciale à ceux et celles que j'ai rencontrés et appréciés durant mon monitorat et notamment mon tuteur M. **Roman Kossakowski** (qui, en me confiant progressivement sa charge d'enseignement en Physique, m'a démontré toute sa confiance), les étudiants de l'IUT d'Annecy (R&T et MPh) et mes doubles de TD/TP à savoir Daniel et Damien.

Je salue également tous les autres : DR, MC, IR, IATOS, ..., Post-doc, CDD, thésards, moniteurs, stagiaires, ou simplement amis avec lesquels j'ai pu aborder des sujets plus ou moins scientifiques : Hoan, Jérémy, Jiasang, Abdel, Yannicks, Alains, Anca, Jean, Tristan, Andréa, Stéphanie, Yu, Albin, Boris, Nacer, Cuiping, Thomas, Gildas, Caroline, Sandrine, Christiane, Ronan, Marc, Sybille, Daniel, Catherine, Patricia, Laureline, Xavier, Sophies (la petite et la grande), Pierre-Fred, Paul, Sylvain, Franck, Bob, Nathalie, la promo SCENET-Salamanca et spécialement Emanuele, le groupe "clavier" des doctorales, l'équipe SEDD du CIES, Anne-Laure, Wendy et Raph.

Je dédie cette thèse à Joanna qui a trouvé le temps d'éliminer la majeure partie des fautes d'orthographe et qui pourra apprécier le résultat, à ma sœur qui après trois ans me pose toujours comme question : "Et là tu travailles sur quoi ?", à mes parents qui je l'espère ne liront pas que *les remerciements* et à mes grands-parents présents et disparus.

Résumé

Ce travail rend compte du développement de substrats à texture biaxiale pour les supraconducteurs à hautes températures critiques de seconde génération dit "coated conductor". Le substrat a été obtenu par un procédé de laminage recuit. Les matériaux utilisés sont des alliages industriels $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{44}\text{Mn}$ (Constantan) et le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$. Comparativement au NiW généralement utilisé, ces cupronickels sont non-magnétiques à 77 K et permettent donc des applications en courant alternatif ; ils sont en outre moins onéreux.

Des essais sur des laminoirs différents, avec ou sans lubrification et en modifiant le taux d'écrouissage ont permis de mettre en évidence des effets de peau et d'optimiser le procédé de déformation.

Les températures de recuit ont été choisies à la suite de caractérisations de texture avant et après le recuit ainsi que de mesures in-situ par diffraction de rayons X durs durant la montée en température.

Des laminages supérieurs à 98% et des recuits entre 900°C et 950°C en atmosphère protectrice ont permis d'obtenir des rubans ayant une forte texture cubique : désorientations hors du plan (DT) de 5° et dans le plan de 8°. Une partie de la surface est cependant maclée (entre 8% et 10%). Celle-ci entraîne localement de fortes désorientations.

L'état de surface a été contrôlé et amélioré par l'utilisation de rouleaux polis miroirs, l'optimisation des conditions de recuit (atmosphère et durée du palier) ainsi que l'ajout d'une étape d'électropolissage.

Des essais mécaniques et magnétiques ainsi qu'une étude d'oxydation ont été pratiqués pour vérifier le comportement du ruban dans les conditions d'utilisation comme dans les conditions rencontrées pendant les différentes étapes de la réalisation du câble.

Le dépôt d'une couche d'oxyde protectrice LZO, sur le substrat a été réalisé avec succès. Les conditions d'un prétraitement sous atmosphère sulfurée, nécessaire à une bonne épitaxie de la couche, ont été déterminées : 1 h à 600°C avec un flux à 0,2 ppm d' H_2S .

Enfin des essais sur le développement d'un alliage à barrière de diffusion in-situ Cu-Ni-Y permettant de s'affranchir de la première couche tampon ont été menés.

Mots Clefs

Constantan	Couches tampons	LZO
$\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$	Substrat métallique	Laminage
Textures	Etat de surface	Oxydation
Cu-Ni-Y	Supraconducteur HTC	RABiTS
MOD étirage	Effet de peau	Diffraction (X, X durs, neutron)

English title

New metallic biaxial textured tape for high temperature superconductor cable

Abstract

This study concerns the development of biaxial textured substrates for the second generation of high temperatures superconductor known as “coated conductor”. The substrate was obtained with a rolling annealed process. The materials used are industrial alloys $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{44}\text{Mn}$ (Constantan) and $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$. Compared to NiW alloys, generally used, these copper-nickel alloys are nonmagnetic at 77 K and thus allow AC applications; moreover they are cheaper.

Tests on different rolling mills, with or without lubrication and by modifying the rate of work hardening made it possible to highlight skin effects and to optimize deformation processes.

The annealing temperatures were selected following characterizations of texture before and after annealing as well as in-situ measurements by hard X-ray diffraction during the rise in temperature.

Rollings higher than 98% and annealings between 900°C and 950°C in protective atmosphere made it possible to obtain ribbons having a strong cubic texture with an out of plan misorientation of 5° and an in plan misorientation of 8°. Part of the surface is however twinned (between 8% and 10%) which causes locally high disorientation.

The surface roughness was controlled and improved by the use of mirror polished rollers, the optimization of the annealing conditions (atmosphere and length of the dwell) as well as the addition of an electropolishing stage.

Mechanical and magnetic tests, as well as an oxidation study, were performed to check the behavior of the ribbon under the conditions of use and under the conditions met by the tape during the all process.

A LZO protective layer was successfully coated on the substrate. The conditions of a pretreatment under sulphurized atmosphere, necessary to a good epitaxy of the layer were given.

Finally, tests have been made to develop Cu-Ni-Y alloys which should allow to grow in-situ protective layer.

Key words

Constantan	Buffer layers	LZO
$\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$	Metallic substrates	Rolling
Textures	Surface states	Oxidation
Cu-Ni-Y	Superconductor HTC	RABiTS
MOD dip coating	Skin effect	Diffraction (XR, hard XR, neutron)

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Présentation, enjeux et état de l'art.....	3
1.1 Câble supraconducteur pour le transport de courant.....	5
1.1.1 La supraconduction et ses applications.....	5
1.1.2 Enjeux	6
1.1.3 Particularités des supraconducteurs hauts T_c	7
1.2 Première génération de câble : "poudre en tube"(PIT).....	7
1.3 Seconde génération : conducteurs déposés (CC).....	8
1.3.1 Les substrats	9
1.3.1.1 Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée.....	9
1.3.1.2 Substrat texturé.....	10
1.3.1.2.1 Substrat texturé : base argent.....	10
1.3.1.2.2 Substrat à texture biaxiale : base nickel ou cuivre.....	11
1.3.1.2.2.1 Diversité des composés et alliages	12
1.3.1.2.2.1.1 Architecture simple.....	13
1.3.1.2.2.1.2 Architecture composite	15
1.3.1.2.2.2 Le procédé.....	16
1.3.1.2.2.2.1 La préparation de l'alliage.....	16
1.3.1.2.2.2.2 Le laminage.....	17
1.3.1.2.2.2.3 Le recuit	18
1.3.1.2.2.2.4 Les traitements post-recuit.....	19
1.3.2 Le dépôt de couche tampon.....	19
1.3.2.1 CSD déposition chimique en phase liquide.....	20
1.3.2.1.1 La méthode sol gel	20
1.3.2.1.2 La méthode MOD	20
1.3.2.2 CVD déposition chimique en phase vapeur	21
1.4 Projet Superflex.....	21

Chapitre 2	Réalisations et caractérisations.....	23
2.1	Les Substrats	25
2.1.1	Les alliages.....	25
2.1.2	Le laminage.....	27
2.1.2.1	Matériels utilisés.....	27
2.1.2.2	Protocole.....	28
2.1.3	Le recuit	29
2.1.4	L'électropolissage	30
2.2	Couche tampon.....	31
2.3	Caractérisations	33
2.3.1	Diffraction	33
2.3.1.1	Diffraction des rayons X	34
2.3.1.1.1	Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ	34
2.3.1.1.2	Montage "4 cercles", figures de pôles.....	35
2.3.1.1.2.1	Utilisation en θ - 2θ	36
2.3.1.1.2.2	Utilisation pour la texture	37
2.3.1.1.2.3	Utilisation en φ -scan et ω -scan	38
2.3.1.1.3	Diffraction des rayons X durs.....	39
2.3.1.1.4	Diffraction des rayons X rasants.....	42
2.3.1.2	Diffraction de neutrons	43
2.3.1.3	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).....	44
2.3.2	Microscopie	45
2.3.2.1	Microscopie optique.....	45
2.3.2.2	Microscopie à force atomique (AFM)	45
2.3.2.3	Microscopie électronique à balayage et analyse EDS	46
2.3.3	Propriétés mécaniques	47
2.3.3.1	Essais de traction	47
2.3.3.2	Micro-dureté Vickers	48
2.3.4	Propriétés magnétiques	48
2.3.5	Thermogravimétrie (TG).....	48

Chapitre 3	Résultats sur les alliages cupronickels industriels.....	51
3.1	Théories du laminage et de la recristallisation des métaux c.f.c.....	53
3.1.1	Le laminage.....	53
3.1.1.1	Contrôle de l'épaisseur.....	53
3.1.1.2	Contraintes de déformation et rôles des frottements.....	54
3.1.1.3	Défauts de laminage.....	55
3.1.1.3.1	Défauts géométriques.....	55
3.1.1.3.2	Défauts microstructuraux.....	55
3.1.1.3.3	Défauts superficiels.....	56
3.1.2	Structures de déformation.....	56
3.1.2.1	Textures de laminage.....	56
3.1.2.2	Interprétation des textures de déformation.....	57
3.1.3	La transformation des textures.....	57
3.1.3.1	Textures de recuit.....	57
3.1.3.2	Interprétation des textures de recuit.....	58
3.2	Résultats des textures de déformation et de recristallisation.....	58
3.2.1	Laminage et textures de déformation.....	58
3.2.2	Optimisation du cycle de recuit et cinétique de recristallisation.....	60
3.2.2.1	Stabilité thermique des structures de recristallisation.....	60
3.2.2.2	Recristallisation secondaire.....	61
3.2.2.3	Cinétique de recristallisation.....	62
3.2.2.3.1	Etudes ex-situ.....	62
3.2.2.3.2	Etudes in-situ.....	63
3.2.2.3.2.1	Analyse thermique différentielle.....	63
3.2.2.3.2.2	Diffraction de neutrons.....	64
3.2.2.3.2.3	Diffraction de rayons X-durs.....	65
3.2.2.4	Conclusion sur les cycles thermiques utilisés.....	69
3.2.3	Texture de recristallisation.....	70
3.2.3.1	Les figures de pôles.....	70
3.2.3.2	ω -scan, φ -scan.....	71
3.2.3.3	Cartographies EBSD.....	72

3.2.3.4	Microscopie optique polarisée.....	73
3.2.4	Effet de peau.....	74
3.2.4.1	Mise en évidence d'une structure singulière de déformation en surface.....	74
3.2.4.2	Evolution de la texture avec la profondeur	75
3.2.4.3	Influence de l'effet de peau sur la texture de recuit	75
3.2.4.4	Analyse de l'effet de peau.....	76
3.2.5	Bilan sur les textures.....	77
3.3	État de surface	77
3.3.1	Etat de surface après le laminage	78
3.3.1.1	Influence de la qualité des rouleaux.....	78
3.3.1.2	Amélioration par électropolissage	78
3.3.2	Influence du recuit sur l'état de surface.....	79
3.3.3	Etat de surface après le recuit.....	80
3.4	Caractérisations magnétiques et mécaniques.....	81
3.4.1	Propriétés magnétiques	81
3.4.2	Propriétés mécaniques	82
3.5	Oxydation du substrat.....	84
3.5.1	Considérations bibliographiques	84
3.5.2	Mesures thermogravimétriques	86
3.5.3	Diffraction de rayons X rasants.....	88
3.6	Dépôt de couche tampon LZO sur Constantan	89
Chapitre 4	Résultats sur les alliages Cu-Ni-Y.....	93
4.1	Précédents travaux sur couche in-situ	95
4.2	Justifications du choix de l'alliage Cu-Ni-Y	95
4.3	Résultats des fusions.....	96
Conclusions et perspectives.....		99
Bibliographie.....		101
Appendice.....		111

Introduction

Depuis la découverte en 1986 des supraconducteurs à haute température critique (HTS), un champ très large d'applications s'est ouvert, dont la réalisation de câbles supraconducteurs pour le transport du courant à la température de l'azote liquide.

Jusqu'à récemment la technique "powder in tube" avec l'utilisation de BSCCO était la méthode de référence. Cependant ses limites, tant en performance qu'en coût, ont ces dernières années permis l'émergence d'une seconde génération : les "coated conductors". Ils ont une architecture en étages comprenant un substrat, des couches tampons, la céramique supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (noté YBCO) et une couche de surface protectrice.

Ce travail de thèse consiste à élaborer des substrats exploitables pour la réalisation de câbles industrialisables fabriqués par des méthodes chimiques. Ceux-ci devront donc être à texture biaxiale et supporter les contraintes de bobinage. Les matériaux choisis pour réaliser ces rubans sont des alliages de cupronickels industriels relativement économiques par rapport aux autres alliages de nickel traditionnellement choisis. Outre la faculté de se texturer, ils ont des propriétés mécaniques et magnétiques intéressantes permettant par exemple des utilisations sans perte en courant alternatif. Le procédé d'obtention de tels rubans est connu sous l'appellation RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) et consiste en un laminage suivi d'un recuit.

Au chapitre 1, les contextes du développement des supraconducteurs, des câbles hauts T_c et des substrats en particulier sont exposés. Les divers types de substrats et les différents alliages rencontrés dans la littérature sont détaillés et analysés. Les principales méthodes de dépôts de couches tampons et notamment les procédés par voie chimique sont comparées. Le travail est resitué dans le projet global soutenu par la région Rhône-Alpes visant à maîtriser toutes les étapes de la fabrication d'un câble supraconducteur haut T_c pour le transport du courant.

Le chapitre 2 traite de l'aspect expérimental, notamment des procédés de fabrication et de caractérisations. Les étapes de laminage et de recuit du substrat ainsi que le procédé de fabrication d'une couche tampon par trempage sont décrits. Les techniques de diffraction mises en œuvre au cours de l'étude pour évaluer la texture des rubans aux différents stades de la fabrication sont explicitées. Parmi elles, on trouve des techniques classiques telles la diffraction d'électrons rétrodiffusés et la diffraction des rayons X (en montage θ - 2θ , rasant ou quatre cercles pour les figures de pôles). Des techniques plus originales ont permis des suivis in-situ de la recristallisation telles la diffraction de neutrons ou de rayons X durs. D'autres moyens employés pour des caractérisations de surface sont également évoqués au travers des instruments de microscopie (MEB, AFM ou optique). Enfin les équipements ayant permis le suivi des propriétés mécaniques, magnétiques et d'oxydation sont exposés.

Les résultats les plus importants sont au chapitre 3 et détaillent tous les travaux effectués sur les alliages cupronickels comme le Constantan et le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$.

Après un rappel sur les théories du laminage et de la recristallisation, les textures d'écroissage trouvées sont associées aux textures idéales de métaux cubiques faces centrées. Les textures de recuit sont analysées qualitativement et quantitativement de manières locales et non locales. Les désorientations *dans* et *hors* du plan sont données et comparées aux alliages de la littérature. Une attention particulière est portée à la cinétique de recristallisation au travers de mesures originales de texture in-situ en fonction de la température. Le cycle thermique idéal de recuit est ainsi donné pour chaque nuance d'alliage. Des travaux plus approfondis ont permis de déterminer les circonstances d'apparition du phénomène de peau en fonction du laminoir utilisé et du procédé employé. Des conclusions quant à la procédure optimum de laminage sont données.

L'aspect état de surface est ensuite abordé avec des mesures quantitatives après les différentes étapes du procédé. Outre la qualité de surface des rouleaux, le bénéfice d'une étape d'électropolissage est mis en évidence. Pour améliorer la rugosité et diminuer l'impact des joints de grains les conditions de recuit sont optimisées. Il est discuté notamment de l'influence du temps d'exposition du ruban aux hautes températures et des différents milieux de recuit.

Les propriétés mécaniques, magnétiques et d'oxydation des alliages sont souvent connues pour des matériaux massifs et dans des environnements différents de ceux que rencontreront les substrats durant la fabrication du câble et durant son exploitation. C'est pourquoi les mesures de ces propriétés ont été effectuées dans les conditions semblables à celle rencontrées par le ruban et sur les alliages mis en forme par le procédé RABiTS.

Les expérimentations menées à Nexans Superconductor sur le dépôt de couche tampon LZO par étirage sont présentées. Les textures épitaxiées de l'oxyde sont mesurées en fonction notamment de prérecuit sous atmosphère sulfurée.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus sur les alliages ternaires Cu-Ni-Y dont l'objectif est de réaliser un substrat pouvant développer une barrière de diffusion in-situ.

Chapitre 1

Présentation, enjeux et état de l'art

1.1 Câble supraconducteur pour le transport de courant

1.1.1 La supraconduction et ses applications

La propriété la plus spectaculaire de l'état supraconducteur est la disparition de la résistivité du matériau qui intervient en deçà d'une température, dite critique (notée : T_c). Ce type de comportement a pour la première fois été mis en évidence sur du mercure en 1911 par G. Holst et H. Kamerlingh-Onnes [1] peu après la découverte de la liquéfaction de l'hélium (4,2K) par ce dernier[2].

Depuis, outre les éléments simples, plusieurs familles de supraconducteurs ont été trouvées. En 1986 avec la découverte d'une phase d'oxyde, par Bednorz et Müller, puis de composés cuprates plus complexes, des températures critiques supérieures à 77K ont été atteintes : l'ère des supraconducteurs à haute température critique était ouverte. Ces avancées ont permis l'utilisation de l'azote liquide comme fluide réfrigérant, bien moins coûteux que l'hélium liquide.

En plus de la température critique T_c , l'état supraconducteur est aussi caractérisé par des valeurs de champ magnétique critique $H_c (=B/\mu_0)$ et de densité de courant critique J_c , si bien que la perte de l'état non dissipatif intervient lorsque le triplet (J, T, B) traverse une surface critique définie figure 1-1.

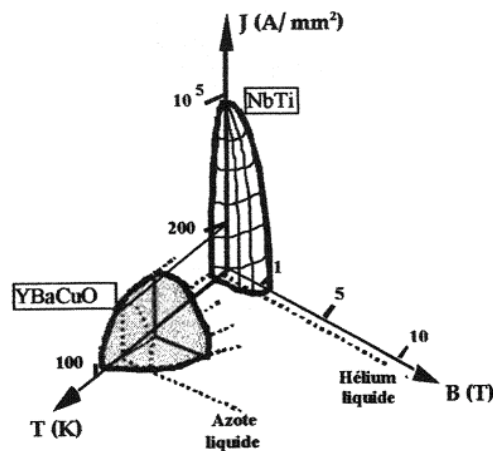


Figure 1-1 : représentation de la surface critique de deux matériaux ; NbTi : supraconducteur à basse température critique ; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: supraconducteur à haute température critique (d'après [3]).

Matériaux	famille	T_c [K]	B_0 [T]
Hg	Élément simple	4,2	
PbMo_6S_8	Phase de Chevrel	15	60
NbTi		9,3	14
Nb_3Sn	A15	18	28
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$	Oxyde : cuprate de lanthane	35	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Oxyde cuprate d'yttrium	90	115
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Oxyde cuprate de bismuth	112	

Tableau 1-1 : quelques composés supraconducteur et leurs propriétés.

Le tableau 1-1 rappelle pour quelques composés supraconducteurs les valeurs des champs et températures critiques.

Actuellement la quasi-totalité du tonnage de supraconducteurs produits sont des bas T_c (1800 t/an NbTi, 20 t/an Nb₃Sn). Ils sont employés dans les bobines pour l'imagerie IRM, la spectroscopie RMN, dans les grands instruments (Grand collisionneur de hadrons-LHC, tokamak) et sont prévus dans le projet ITER (les bobines de champ toroïdal et la bobine du solénoïde central en Nb₃Sn et les bobines de champ poloïdal en NbTi). Les supraconducteurs hauts T_c n'ont encore que peu d'applications industrielles à grande échelle. Des développements sont menés dans les limiteurs de courant, les moteurs, les transformateurs, le stockage de l'énergie et les câbles de transport de courant. C'est plus particulièrement de ce dernier usage qu'il sera question dans cette thèse.

1.1.2 Enjeux

La vocation des câbles pour l'énergie est de transporter le maximum de puissance sur une longueur donnée. Les deux matériaux les plus classiquement utilisés sont le cuivre et l'aluminium. Ils présentent en effet de très bonnes propriétés de conductivité électrique et restent d'un coût raisonnable comparativement à l'argent, meilleur conducteur métallique connu (tableau 1-2).

Matériaux	Résistivité ρ , à 300 K [Ω .m]	Masse volumique μ [kg/m ³]	$\mu \times \rho$ [Ω .kg/m ²]	Prix \$/t (Londres le 20/3/2006)
Cuivre	$1,69. 10^{-8}$	8960	$1,51. 10^{-4}$	5000
Aluminium	$2,67. 10^{-8}$	2700	$7,20. 10^{-5}$	2500
Argent	$1,63. 10^{-8}$	10500	$1,71. 10^{-4}$	339000

Tableau 1-2 : propriétés physiques de quelques matériaux pouvant servir de conducteur électrique.

Il est possible de distinguer deux moyens de transport du courant : les fils suspendus et les réseaux enterrés. Dans le premier cas la densité du matériau aura une grande importance, et l'objectif sera de choisir le matériau le plus léger pour une dissipation donnée. L'aluminium avec un produit $\mu \times \rho$ de $7,20 \cdot 10^{-4} \Omega$.kg/m² sera le candidat idéal. Pour les réseaux urbains enterrés, le critère de poids n'intervient plus et le cuivre, avec sa plus faible dissipation pour une section donnée, est actuellement utilisé. Un des objectifs du développement des câbles supraconducteurs hauts T_c et de remplacer ces câbles cuivre. Dans les villes où la consommation électrique est en constante augmentation, il sera donc possible de transmettre beaucoup plus de courant dans la même section et ainsi d'utiliser l'infrastructure existante, évitant de lourds travaux de terrassement.

Ces câbles pourront également remplacer les fils bas T_c dans leurs applications actuelles, rendant leur exploitation moins onéreuse, en économisant sur la cryogénie.

Ces nouveaux matériaux hauts T_c présentent donc bien des avantages mais, de par leur nature, leur mise en forme est difficile et leur réalisation sur de grandes longueurs est un défi.

1.1.3 Particularités des supraconducteurs hauts T_c

Les supraconducteurs hauts T_c sont des oxydes, ils présentent donc les caractéristiques mécaniques des céramiques i.e. dures et fragiles. Réaliser un supraconducteur de plusieurs mètres de long passe donc nécessairement par une structure composite ; c'est-à-dire un matériau porteur, supportant les contraintes mécaniques, sur ou dans lequel est la céramique qui apportera les propriétés physiques supraconductrices attendues.

La seconde contrainte induite par les matériaux supraconducteurs est qu'ils sont fortement anisotropes (figure 1-2). Quels que soient les cuprates considérés, la propriété de transport supraconductrice n'est optimum que dans les plans **ab**. Il faudra donc réaliser un monocristal ou, lorsque les dimensions ne le permettent pas, un polycristal dont tous les grains sont orientés dans la même direction c'est-à-dire à texture biaxiale.

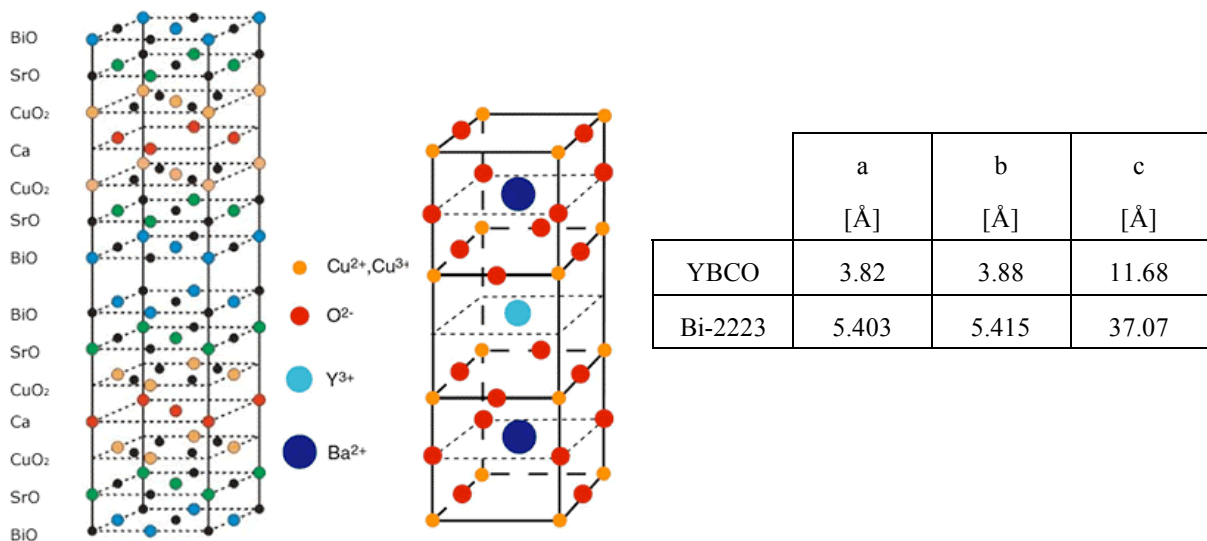


Figure 1-2 : Maille cristalline de Bi-2223 et d'YBCO.

Pour satisfaire ces deux exigences, deux générations de câbles ont été développées. La première dite "poudre en tube" (*powder in tube* = *PIT*) et la seconde dite conducteur déposé (ou *coated conductor* = *CC*) sur laquelle le travail de thèse repose.

1.2 Première génération de câble : "poudre en tube" (*PIT*)

Dans cette technique la poudre, précurseur du supraconducteur, est introduite dans un tube d'argent. Ce composite argent-poudre est étiré en fils, ces fils sont ensuite réassemblés dans une autre gaine d'argent, et de nouveau étirés. Des traitements thermo-mécaniques (laminage et recuit) sont enfin réalisés. La figure 1-3 schématise les principales étapes de ce procédé.

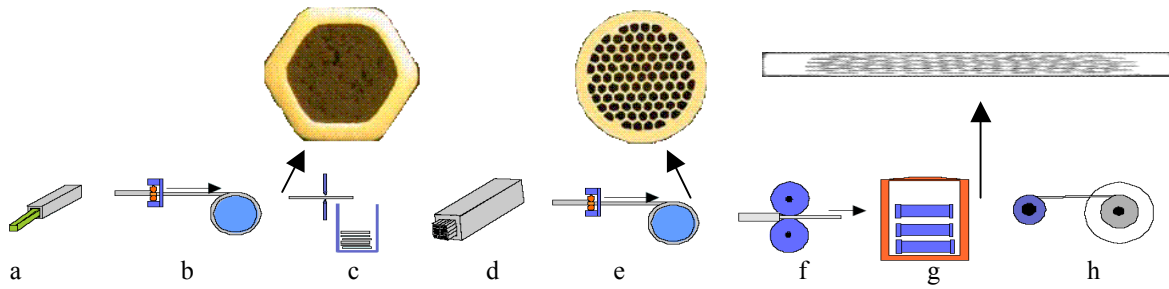


Figure 1-3 : procédé "poudre en tube" et section du ruban à différentes étape : *a)* remplissage de la gaine d'argent, *b)* étirage, *c)* découpe, *d)* remplissage de la gaine d'argent par les fils, *e)* étirage, *f)* laminage, *g)* traitement thermique, *h)* bobinage.

Dans ce procédé l'argent va principalement servir de support mécanique. Il va également permettre, au cours du traitement thermique, d'engendrer la texture du supraconducteur. En effet la déformation acquise par l'argent lors du tréfilage et du laminage générera la texture de celui-ci lors du recuit. Aux interfaces, la céramique adoptera cette texture et ainsi acquerra ses propriétés supraconductrices de transport. Par ailleurs, les fortes valeurs de diffusion, de conductivité thermique et de conductivité électrique permettront respectivement, un échange optimum de l'oxygène lors du cycle thermique, une stabilité du conducteur final ainsi qu'un couplage entre les filaments.

Les supraconducteurs utilisés dans cette technique sont les cuprates de bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ où $n = 2$ ou 3 , nommés respectivement Bi2212 et Bi2223 (ou BISCCO). Les supraconducteurs, tel YBCO, ne peuvent être employés dans ce procédé car les températures nécessaires pour induire la texture sont supérieures à la tenue de l'argent (point de fusion à 960°C). En effet l'étape thermomécanique nécessite un passage à la fusion partielle qui ne peut être atteinte qu'à 1050°C dans YBCO contre 860°C pour le Bi2212.

Ces câbles BISCCO/Ag sont industriellement produits, notamment par American Superconductor et Nexans et font déjà l'objet de développements à grande échelle. Les recherches actuelles sur cette génération de câbles visent principalement à améliorer le procédé, mais les propriétés intrinsèques des matériaux utilisés font que d'une part il reste cher (utilisation de l'argent) et d'autre part que la densité de courant demeure faible à 77 K ou à champs magnétiques élevés. C'est pour cela qu'une seconde génération est à l'étude pour baisser les coûts et améliorer les propriétés supraconductrices afin d'obtenir un matériau performant même à 77 K .

1.3 Seconde génération : conducteurs déposés (CC)

Développée dans le but d'obtenir de fortes densités de courant (10^6 A/cm^2) à 77 K sur de grandes longueurs, la seconde génération se doit d'impliquer des supraconducteurs ayant de bonnes propriétés intrinsèques et d'approcher celles-ci au plus près de leur maxima. Ceci passe par une forte texturation du supraconducteur sur toute l'étendue du ruban. Pour bien la maîtriser, une architecture en couche a été retenue [4-6]. L'architecture se décompose en quatre étages ou plus (figure 1-4), ayant chacun un rôle spécifique :

- i) Le substrat supporte les contraintes mécaniques et présente en surface une texture biaxiale.
- ii) La ou les couches tampons permettent de protéger le supraconducteur de toute diffusion des atomes du substrat et transmettent la texture par épitaxie.
- iii) La céramique, orientée comme la couche sous-jacente, qui donne les propriétés supraconductrices à l'ensemble.
- ix) Un dépôt inerte qui protège la céramique et joue un rôle de stabilisateur thermique et électrique.

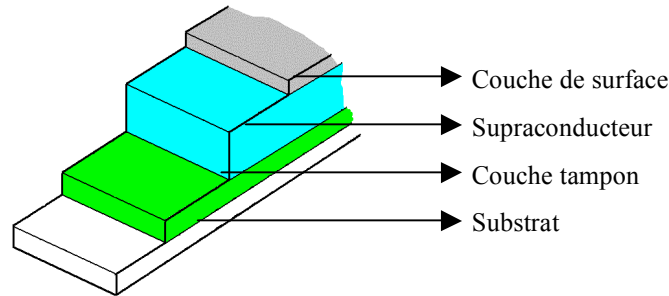


Figure 1-4 : Structure type d'un conducteur déposé.

Dans cette thèse, seuls le substrat et la couche tampon seront étudiés. Un état de l'art sur ces deux étapes est proposé, il distingue les deux grandes catégories de substrats et les deux types de procédés de dépôt.

1.3.1 Les substrats

Comme vu précédemment, le substrat a un double rôle à satisfaire : permettre la manipulation du ruban et présenter en surface une texture biaxiale. La première condition implique l'utilisation de métaux. La seconde nécessite de texturer tout le métal ou de réaliser un ruban sur lequel sera déposé un fin film texturé. La figure 1-5 présente l'architecture de ces deux types de substrat.

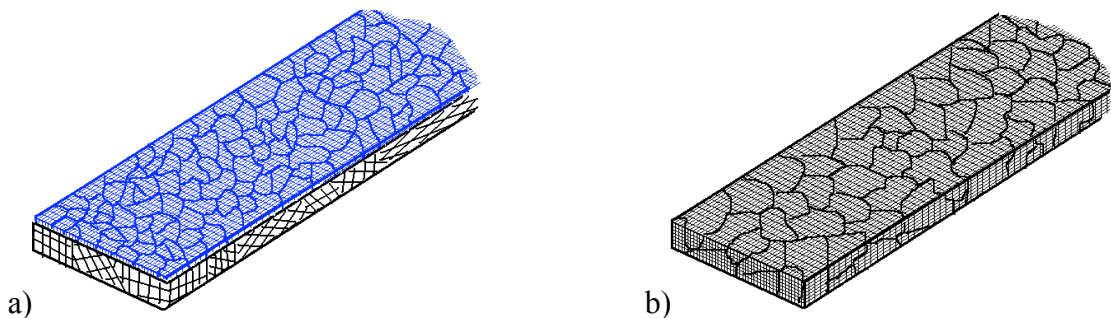


Figure 1-5 : schémas des deux types de substrat, a) non orienté avec une couche superficielle texturée, b) substrat à texture biaxiale.

1.3.1.1 Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée

Ce substrat est constitué de deux couches, le support métallique et une fine couche de céramique qui est déposée par un procédé physique. Cet oxyde croît spontanément de manière texturée, induisant en surface la texture biaxiale souhaitée.

Le support utilisé est le plus souvent l'Hastelloy C276, un alliage de composition $\text{Ni}_{61}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_4\text{W}_3\text{CoMn}$. Il est monophasé, résistant à l'oxydation et très faiblement magnétique. Il est mis en forme par laminage jusqu'à une épaisseur voisine de 100 μm .

Le dépôt de céramique est réalisé par une voie physique c'est-à-dire sous vide secondaire ($P < 10^{-6}$ mbar). La méthode la plus utilisée est la déposition assistée par faisceau d'ion (IBAD) proposée en 1991 par la société Fujikura [6]. Les dépôts sont soit du MgO, soit de la Zircone Stabilisée Yttrium (YSZ). L'épaisseur optimum de dépôt varie entre 10nm pour le premier et 500nm pour le second [7]. Les paramètres de maille respectifs de ces deux matériaux sont en accords avec celle de YBCO (tableau 1-3).

Les autres procédés physiques sont la déposition par laser pulsé sur surface inclinée (PL-ISD) [8], et une dérivée de la méthode de pulvérisation polarisée de magnétron radiofréquence (MBS) [9].

Tous ces procédés ont l'avantage de maîtriser précisément l'épaisseur déposée et la désorientation de la couche. Mais les temps de dépôt sont très lents, le défilement sous vide secondaire peu aisé, ce qui entraîne un coût de substrat important. Le second type de substrat, obtenu par déformation recuit, permet des coûts moindres et est donc potentiellement industrialisable.

1.3.1.2 Substrat texturé

Ces substrats, texturés dans toute l'épaisseur (donc aussi en surface), pourront directement être la base pour une croissance épitaxiée des couches supérieures. L'obtention d'un tel substrat se fait par déformation-recuit : un barreau métallique est laminé à plus de 90%, en plusieurs passes, puis recuit à sa température de recristallisation. Ce procédé a largement été étudié depuis plus d'un demi siècle dans les métaux cubiques faces centrées (c.f.c.) [10-13] notamment pour les aimants permanents, les tôles magnétiques et les tôles d'emboutissage [14]. Cependant, il n'est utilisé que depuis 1994 pour la fabrication de substrat pour supraconducteur.

Il est possible de distinguer trois classes de substrats texturés : ceux à base d'argent, ceux à base de nickel ou de cuivre et ceux avec une architecture plus complexe de type multicouche ou composite.

1.3.1.2.1 Substrat texturé : base argent

Historiquement, les travaux ont porté sur des rubans en argent car ceux-ci sont inertes vis-à-vis du supraconducteur et qu'il avait été démontré que la croissance de YBCO pouvait se faire sur des rubans non orientés d'argent ([4, 15]).

Afin d'améliorer les propriétés de transport, la texturation de l'argent était nécessaire. Les recherches antérieures ([16]) avaient montré diverses textures suivant les températures de laminage : pour simplifier, elle est de type "laiton" à température ambiante et de type "cuivre" à 200°C. Les premiers essais visaient à développer une texture de recuit de type cube $\{100\}\langle 001 \rangle$ à partir de rubans laminés à chaud [17]. Les dépôts de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [18, 19] sur

ce genre de substrat ont été concluants, un peu moins sur des composés à base de thallium [20, 21]. Pour les couches de YBCO les valeurs de J_c se sont révélées être faibles [22, 23].

En montrant la double orientation de croissance de YBCO sur un monocristal d'argent orienté (100) et la croissance simple sur le plan (110), Budai [24] puis Yamazaki [25] ont prouvé l'intérêt du ruban texturé $\{110\}\langle uvw \rangle$. Ces orientations sont obtenues après recristallisation de ruban laminé à froid. La diversité du triplet $\langle uvw \rangle$ est principalement fonction de la température de recuit [26]. D'autres considérations comme la teneur en oxygène lors du cycle thermique, le taux de déformation et l'état initial du barreau sont à prendre compte [27, 28]. En effet pour des traitements thermo-mécaniques proches, Wang [29] ou Suo [30] observent une orientation $\{110\}\langle 1-12 \rangle$ alors que Wells [26] ou Doi [31] stabilisent la texture $\{110\}\langle 1-10 \rangle$.

Ces différences d'orientation traduisent une instabilité des textures de l'argent ne permettant pas des textures biaxiales fines et reproductibles. De plus des orientations macles ou de glissement sont souvent observées [26], créant d'importantes désorientations entre grains voisins.

En plus de ces inconvénients sur les textures, l'argent recuit ne présente ni de bonnes qualités de surface, ni des propriétés mécaniques suffisantes. Des essais sur des alliages ont permis quelques améliorations.

i) Des microalliages (Mg ou Hf) ont montré un durcissement par oxydation interne de précipité, augmentant la contrainte à la rupture de 55 MPa pour un argent pur à 269 MPa pour un Ag-Mg à 0,1% massique [27].

ii) La rugosité a pu être améliorée en microalliant du cuivre, également à 0.1% massique [32].

iii) Des essais sur des alliages présentant des énergies de fautes d'empilements (γ_{SFE}) supérieures ont été réalisés pour améliorer les textures. L'alliage au palladium 10% massique ($\gamma_{SFE}=32 \text{ mJ/m}^2$ [33], contre 24 mJ/m^2 pour l'argent pur [34]) présente des textures de déformation différentes mais qui n'ont pu aboutir aux textures de recuit attendues [27].

Les propriétés intrinsèques de l'argent, ne permettant pas d'obtenir de substrat satisfaisant ou reproductible, font qu'à ce jour, il n'est plus le matériau de prédilection pour les substrats de supraconducteur, notamment YBCO.

1.3.1.2.2 Substrat à texture biaxiale : base nickel ou cuivre

La première étude du nickel comme substrat a été menée par l'équipe d'Oak Ridge National Laboratory [35]. Le but était de remplacer l'argent, aux propriétés de texture et mécaniques trop limitées. Les auteurs rapportent les avantages du nickel : très bonne texture cube, stable en température et un paramètre de maille assez proche de YBCO (tableau 1-3). Cependant, et à la différence de l'argent il est "contaminant" pour le supraconducteur et oxydable à haute température. Des couches tampons sont donc à envisager pour protéger le supraconducteur (cf.1.3.2) et adapter le paramètre de maille. Le tableau 1-3 présente les désaccords de maille

avec l'YBCO des substrats et couches tampons principalement utilisés dans la littérature et durant cette thèse.

Matériaux	Structure	a_0 à 300K [Å]	Maille équivalente [Å]	Désaccord avec YBCO [%]
Ni	cubique faces centrées	3.52	3.52	-9.38
Constantan	cubique faces centrées	3.57	3.57	-7.86
Cu	cubique faces centrées	3.61	3.61	-6.65
YSZ	cubique/fluorite	5.13	3.63	-6.06
Y ₂ O ₃	cubique/Mn ₂ O ₃	10.6	3.75	-2.67
LaAlO ₃	rhomboédrique / perovskite	5.35	3.79	-1.58
La ₂ Zr ₂ O ₇	cubique / pyrochlore	10.8	3.81	-1.05
Gd ₂ O ₃	cubique / Mn ₂ O ₃	10.81	3.82	-0.79
CeO ₂	cubique / fluorite	5.41	3.83	-0.52
YBCO	orthorhombique	3,83×3,88	3.85	0.00
NdBCO	orthorhombique	3,87×3,92	3.89	1.03
Pd	cubique faces centrées	3.89	3.89	1.03
SrTiO ₃	cubique / perovskite	3.91	3.91	1.53
LaMnO ₃	orthorhombique / perovskite	5,54×5,74	3.91	1.53
BaTiO ₃	quadratique / perovskite	3.99	3.99	3.51
Ag	cubique faces centrées	4.09	4.09	5.87
NiO	cubique / rocksalt	4.17	4.17	7.67
BaZrO ₃	cubique / perovskite	4.19	4.19	8.11
MgO	cubique / rocksalt	4.21	4.21	8.55
Cu ₂ O	cubique	4.25	4.25	9.41
MnO	cubique	4.44	4.44	13.29
CuO	cubique	4.67	4.67	17.56

Tableau 1-3 : paramètre de maille et désaccords relatifs avec YBCO, de différents substrats et couches tampons

Depuis cette publication [35] et le dépôt d'un brevet par la même équipe [36], un grand nombre d'études ont été menées pour développer et améliorer ces résultats. Pour tenter de passer en revue l'intégralité de la littérature et des idées qui en ressortent, les différents types de composés et d'alliages seront considérés, notamment vis-à-vis de leur influence sur certaines propriétés. L'attention sera ensuite portée sur les procédés et les détails de fabrication issus de la lecture bibliographique.

1.3.1.2.2.1 Diversité des composés et alliages

L'abondance de composés étudiés va de paire avec le nombre important de propriétés attendues pour le ruban. Plusieurs compositions répondent aux mêmes attentes, il est

cependant possible de différencier deux familles de matériaux : ceux à architectures simples parmi lesquels les alliages et ceux à architectures composites faisant intervenir plusieurs type de métaux ou d'alliage.

1.3.1.2.2.1.1 Architecture simple

Le nickel a été le second métal (après l'argent) à être développé [35, 37-40]. Il a un bon potentiel de texturation biaxiale [10, 13] grâce notamment à sa forte énergie de fautes d'empilements (300 mJ/m^2 [41]). Des désorientations de 6° et 7° , respectivement hors du plan et dans le plan [35] ont été réalisées. Le nickel a en outre un coefficient de dilation de maille en accord avec YBCO [42-44]. La figure 1-6, présente les dilatations des différents substrats rencontrés en fonction de la température.

Très vite, des alliages de nickel ont été étudiés afin de pallier aux principaux défauts du matériau pur :

- i) l'apparition d'une seconde recristallisation, qui est à l'origine de gros grains, nuisibles à la texture finale.
- ii) des propriétés mécaniques trop faibles pour un bobinage.
- iii) des propriétés magnétiques incompatibles avec des applications en alternatif.

L'instabilité de la texture du Ni avec la température est principalement due à sa teneur en impuretés [39, 45, 46], des alliages de pureté 99,9% ne se comportant pas comme des 99,99%. L'ajout d'un élément d'alliage tel Mo [46, 47], W [46, 47] ou Mn [47] en très faible quantité (0.1% atomique) bloque cette croissance anormale et permet des recuits à plus haute température améliorant la texture.

Des compositions plus fortement alliées jouent également un rôle de frein à l'apparition de la seconde recristallisation et permettent une amélioration des propriétés mécaniques, magnétiques et de résistance à l'oxydation tout en conservant une bonne texture.

Le nickel-tungstène (Ni_{95}W_5) est à l'heure actuelle l'alliage de référence et est commercialisé par plusieurs laboratoires (IFW-Dresden et Theva en Europe). Il présente une bonne texture biaxiale [48, 49] et une résistance mécanique 4 à 5 fois supérieure au matériau pur [50, 51]. Cependant, bien qu'il ait des pertes ferro-magnétiques cinq fois plus faibles que le nickel [51, 52], cet alliage ne peut être compétitif en courant alternatif [53, 54]. Pour faire chuter ces pertes magnétiques et réaliser un alliage paramagnétique, deux solutions ont été envisagées. La première vise à augmenter le taux de W [52] mais la texturation est alors changée, due à la modification de son comportement lors du laminage [55]. La seconde est de réaliser des alliages ternaires, notamment avec le chrome [53, 56-59] mais l'interface substrat - couche tampon se complique avec l'apparition d'une phase d'oxyde de chrome.

Outre ces alliages NiW, d'autres ont été développés pour leurs bonnes propriétés magnétiques.

Si le durcissement de l'alliage de Ni se fait par ajout d'un élément en solution solide dont la concentration importe peu, l'obtention d'un alliage non magnétique à 77 K intervient à des

pourcentages bien définis pour chaque élément d'alliage. La figure 1-7 résume l'évolution de la température de Curie avec la quantité de différents éléments d'alliage[60, 61]. En interpolant, jusqu'à -200°C, les segments des éléments vanadium, chrome et cuivre on constate que la température de Curie est inférieure à 77 K pour des teneurs respectives supérieures à 11%, 13% et 53%. Il est donc intéressant d'utiliser de tels alliages pour s'affranchir du comportement ferromagnétique du substrat.

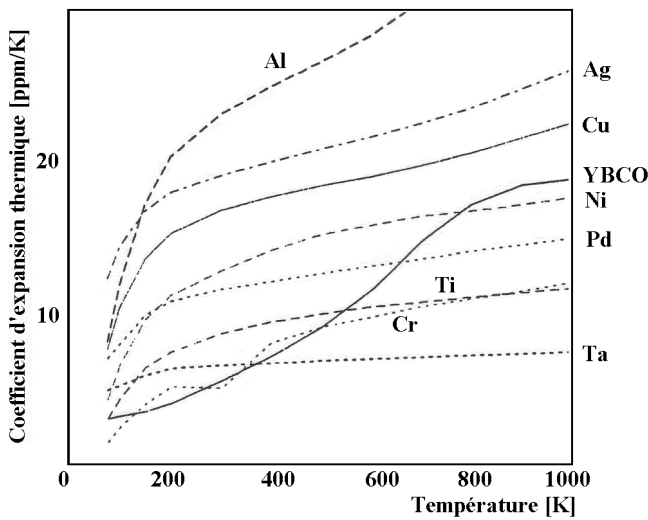


Figure 1-6 : dilatation de YBCO et des différents substrats envisagés (adaptée d'un graphique non publié d'Usoskin et Freyhardt et reproduite de [44]).

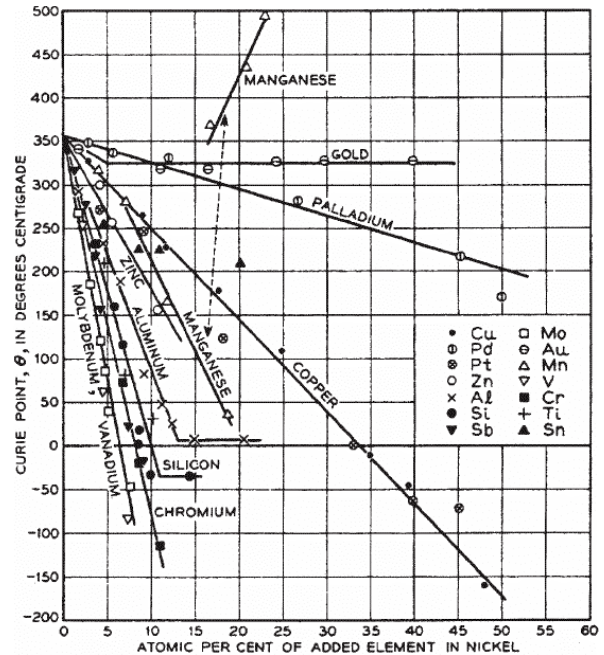


Figure 1-7 : températures de Curie des alliages de nickel en fonction du taux et de la nature de l'élément allié, d'après de Boers 1999 [60, 61].

Le NiV [47, 61-67] ainsi que le NiCr [47, 50, 56, 61, 65-70] ont été les premiers substrats non magnétiques étudiés. Cependant, leur très faible enthalpie d'oxydation rend leur surface vulnérable à l'oxygène lors du recuit, même en atmosphère réductrice. Ils ne sont donc utilisés que dans des substrats composites[53, 59, 71].

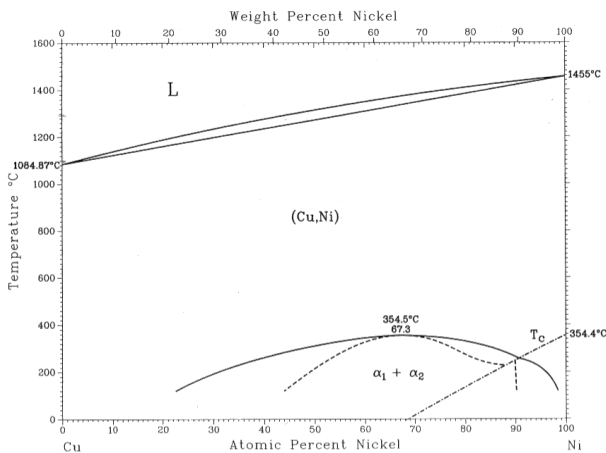


Figure 1-8 : diagramme binaire des composés cuivre-nickel [72].

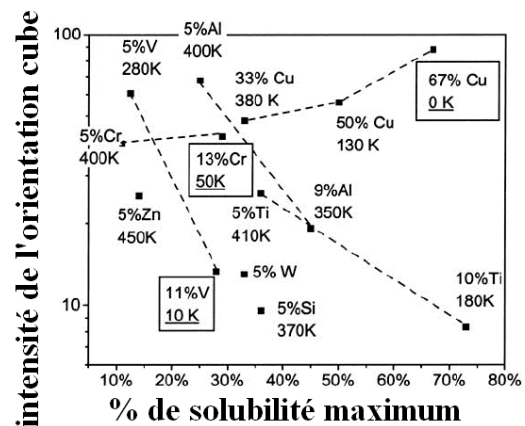


Figure 1-9 : finesse de la texture cube en fonction du taux d'alliage [61].

Enfin les alliages cuivre-nickel, étudiés dans cette thèse ont déjà fait l'objet d'une certaine attention. La totale solubilité des deux éléments (figure 1-8 [72]) permet de choisir un alliage quelconque qui sera monphasé et donc susceptible d'être correctement laminé.

Les alliages pauvres en cuivre, qui conservent des propriétés ferromagnétiques, ont été développés dans les mêmes perspectives que les NiW, à savoir le renforcement mécanique et la suppression de la précoce seconde recristallisation. On note parmi eux des alliages Ni₉₀Cu₁₀ développés au LAIMAN [73], le Monel (alliage industriel Ni₆₅Cu₃₃Fe₂) [38] et des alliages Ni_{100-x}Cu_x (x<20%at.) réalisés par la voie des poudres[74].

Les alliages riches en cuivre (concentration en cuivre supérieure à 53%) donneront des rubans non magnétiques à 77 K (figure 1-6). Le graphique de la figure 1-9, extrait de la publication de de Boers et al. [61], laisse envisager un très bon comportement de ces alliages : la texture cube devient en effet de plus en plus prononcée avec l'ajout de cuivre. Outre les trois teneurs de cuivre (33, 50 et 67%) étudiées par de Boer et al. [61], Tuissi et al. [65, 75] démontrent la bonne texturation du Cu₉₀Ni₁₀ et Cu₇₀Ni₃₀ (désorientation dans et hors du plan entre 8 et 9°). Cette dernière composition ainsi que le Cu₈₅Ni₁₅ sont également rapportés par Yang et al. [76]. Deux publications citent également des compositions non magnétiques de Cu-Ni [77, 78]. Cantoni, Thieme et al. proposent un alliage ternaire Cu₅₁Ni₄₈Al₁ aux propriétés d'oxydation spécifiques [42, 70]. Enfin Lehndorff et al. ainsi que Nast et al. citent l'intérêt de l'alliage industriel de Constantan Cu₅₅Ni₄₅ [59, 79].

En plus de ces alliages de nickel (Mo, V, Cr, W, Cu...), il est intéressant de noter que des substrats de cuivre pur ont été développés [38, 42, 80-84]. Malgré sa faible énergie de faute d'empilement (entre 50 et 70 mJ/m² [34, 41]) des texture pures et fines ont été réalisées. Cependant le comportement spécifique du cuivre vis-à-vis de l'oxydation a contraint le développement de couches tampons spécifiques ou de l'intégrer dans des architectures composites, décrites ci-après.

1.3.1.2.2.1.2 Architecture composite

A la différence de l'architecture simple, où un seul matériau est mis en forme sur lequel est déposée une céramique par épitaxie, le substrat composite comporte plusieurs matériaux métalliques. Réalisés afin de bénéficier des avantages des deux composés, il associe en général un coeur diamagnétique à une surface peu réactive. Deux technologies se distinguent :

- i) le colaminage : les matériaux sont assemblés puis laminés simultanément pour donner la structure en couche attendue. Le produit de départ est soit un tube rempli, soit trois feuillés superposés dont les deux en surfaces ont la même composition.
- ii) le dépôt métallique : une couche métallique est déposée par électroépitaxie ou pulvérisation sur un substrat simple texturé.

Le tableau 1-4 résume les différentes structures rencontrées. Outre la complication du procédé qu'engendre cette technique, des problèmes d'accord de mailles et de diffusion sont

rencontrés. De plus il a été prouvé que, même si en volume plus de 95% du substrat est non magnétique, le peu de matériau ferromagnétique de surface engendrait des pertes AC non négligeables [53].

Les matériaux ont une très grande influence sur les propriétés intrinsèques (magnétiques, mécaniques, accord de maille...), mais le procédé compte pour beaucoup dans la réalisation du substrat et ses propriétés extrinsèques (texture, surface...). Même si les auteurs sont moins loquaces sur leurs techniques de mise en œuvre, le prochain paragraphe passe en revue la méthode et les étapes qui influencent les caractéristiques du ruban.

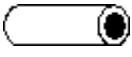
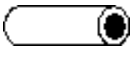
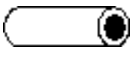

Technique	Cœur	Surface	Référence
Colaminage			
	NiCr ₂₀ ou acier inox.	Ni	[85]
	NiCr ₁₀ Al _{1.5}	NiW ₃	[86]
	NiCr ₁₅	NiW _{4.5}	[71]
	Ni ou NiCu ₁₀ ou AgNi ₁₀	AgCu _{0.1}	[32]
Dépôt			
Canon d'électron	Ni ou Ni ₈₀ Fe ₁₅ Mo ₅ ou Ni ₅₁ Fe ₄₉	Pd + Ag	[87, 88]
Electrodéposition	Ni	Ag	[89]
Pulvérisation DC magnétron	Cu	Ni	[90]
Pulvérisation DC	NiW ₃ ou Cu	Ni	[82]
Electrodéposition	NiW ₄ ou NiW _{6.5} Cr _{6.5} NiCr ₆ ou NiCr ₁₀	Ni	[59]
Electrodéposition	Cu	Ag ou Au + Ag	[91]

Tableau 1-4 : les différents substrats composites cités dans la littérature.

1.3.1.2.2.2 Le procédé

Les rubans sont obtenus par traitements thermo-mécaniques de laminage recuit, également appelés, pour cette application, RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate). Ce dernier terme est employé dès la première publication relative à l'utilisation de substrats à texture biaxiale [35]. Il est possible de distinguer quatre étapes dans la réalisation du ruban, dans chacune desquelles plusieurs paramètres auront leur importance : la préparation de l'alliage, le laminage, le recuit et les traitements post-recuit.

1.3.1.2.2.2.1 La préparation de l'alliage

Quand l'alliage n'est pas directement acheté chez un métallurgiste [59, 81, 83] (possible uniquement pour des matériaux purs, ou des alliages industriels), la préparation de la composition souhaitée est délicate. La principale technique rencontrée pour homogénéiser la solution solide, est la fusion commune des composés. Elle est réalisée sous atmosphère

protectrice (Ar + H₂) dans des fours classiques, des fours à induction [47, 55, 57, 77, 78, 92] ou des fours à arc [48, 59, 64, 66, 68, 75, 93]. La fusion est en générale répétée plusieurs fois pour s'assurer de l'homogénéité [48].

L'alliage acheté ou le lingot obtenu doit ensuite être mis aux dimensions spécifiques pour être laminés : cylindre ou barreau. L'alliage est soit coulé dans un moule [47, 55, 68], soit mis en forme par martelage – recuit [59, 92] soit étiré [83] soit enfin usiné [75, 93]. Ces différentes techniques induisent involontairement sur le barreau une "histoire", généralement source de contraintes internes. Une étape de recuit est donc souvent utilisée pour supprimer les dislocations et recristalliser le barreau, d'où une certaine texture attendue du cylindre. Celle-ci et la taille de grain, peuvent influencer le procédé. Pour tenter de supprimer ces textures d'avant laminage et maîtriser la taille de grain, des préparations par la voie des poudres ont été réalisées. Les poudres des éléments sont mélangées, puis subissent un pressage isostatique, suivi d'un frittage [74, 92, 94, 95].

1.3.1.2.2.2 Le laminage

C'est l'étape originale du procédé, elle détermine les deux principales caractéristiques attendues du ruban : la texture et l'état de surface. Le secret de fabrication est donc souvent de mise. Il en ressort néanmoins aux travers de la lecture des publications, spécifiques ou non aux substrats pour supraconducteur, que certains paramètres peuvent avoir une influence sur les propriétés.

Premièrement, les caractéristiques du laminoir, même si elles ne sont jamais clairement spécifiées, jouent manifestement un rôle. Le diamètre et l'état de surface des rouleaux, la puissance et la vitesse d'entraînement, gouvernent les forces de laminage et la longueur de contact ruban - rouleaux. Celle-ci détermine la nature des déformations et des contraintes encaissées par le ruban [96, 97]. Parmi les quelques détails d'expérimentation tirés des articles, le laminoir est souvent de type classique à 2 rouleaux [38, 48, 64, 66, 75, 83], ceux-ci sont relativement petits (diamètre 50mm [94], 75mm [83]) et polis ([83, 94], R_a=20 nm [66, 75]). Seule une équipe précise l'utilisation d'un laminoir à 4 rouleaux (dit à tête de turc) [38].

Deuxièmement, la technique de mise en œuvre comme la déformation totale, la déformation par passe, le sens de laminage, la lubrification et la température sont autant de paramètres ajustables. Quelques travaux ont été faits sur les compositions spécifiques à notre application mais certains résultats peuvent être extrapolés des laminages industriels.

La déformation, ou taux de réduction r , est définie par l'équation 1-1, à ne pas confondre avec la déformation vraie ou généralisée ε , utilisée par les mécaniciens (équation 1-2). h_1 est l'épaisseur initiale et h_2 l'épaisseur finale.

$$r = \frac{h_1 - h_2}{h_1} \quad (1-1) \qquad \varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \frac{h_1}{h_2} \quad (1-2)$$

La déformation totale toujours fixée à plus de 95% ($\varepsilon=3.46$) afin d'obtenir des textures fines, n'est justifiée que par Zhou et al.[49] pour le nickel et Yust et al. [83] pour le cuivre. Le

maximum de déformation est probablement restreint par la puissance du laminoir, la géométrie et la dureté du ruban, mais seuls Tuissi et al. [65] et Goldacker et al. [38] évoquent ce problème de dureté d'alliage.

La réduction par passe est généralement comprise entre 2% et 10% [49, 83, 93-95]. De faibles déformations avantageraient les bonnes textures, en limitant l'allongement latéral [49]. D'autre comme Piñol et al. [81] ne remarquent pas d'effet notable. A noter que plus ces valeurs sont faibles, plus le nombre de passes sera grand et peuvent rapidement dépasser la cinquantaine, jusqu'à plus de 200 pour une déformation par passe de 2% jusqu'à 99% de réduction totale.

Très peu évoqué [49], le sens d'étirage a probablement quelques effets sur les textures et leur homogénéité. Des essais sur des laminages avec renversement et dans le même sens ont en effet montré, sur l'aluminium, quelques différences [98].

La lubrification, omniprésente dans le laminage industriel [96, 97, 99, 100], notamment pour les laminages à froid [101], influe sur les forces de frottement, les contraintes de cisaillement [102] et sur l'homogénéité des déformations dans l'épaisseur. Là encore très peu d'indications dans l'application recherchée, seuls Tuissi et al. [75] précisent qu'ils laminent à sec.

La température de laminage peut être artificiellement baissée ou augmentée en refroidissant ou en chauffant le ruban en entrée de laminoir, des bains d'azote ou des chaufferettes sont alors utilisés. L'augmentation de température peut aussi provenir de l'échauffement interne du matériau notamment lors des forts taux de déformation par passe. Le contrôle de la température s'avère être important car les propriétés du matériau telle l'énergie de faute d'empilement en dépendent directement [98]. Il a été montré que dans le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ les textures de laminage peuvent basculer d'un type cuivre à un type laiton en diminuant les températures de 25°C à -200°C [11]. Un compromis est cependant à trouver car, à trop haute température, le ruban peut recristalliser avant l'étape finale de recuit. Dans la pratique, le laminage à température ambiante est la norme, même si peu de références le confirment [81, 83].

1.3.1.2.2.3 Le recuit

Le traitement thermique a pour objectif de transformer la texture de laminage en texture cube $\{100\}\langle 001\rangle$. La théorie distingue quatre étapes lors d'un recuit complet : restauration, recristallisation, croissance continue et croissance discontinue. On parle également de recristallisation primaire (qui regroupe les trois premières étapes) et de recristallisation secondaire (pour la dernière). Etant donné que cette croissance discontinue conduit à des désorientations entre grains très marquées, le recuit devra être arrêté avant celle-ci.

La restauration ne change presque pas l'orientation cristallographique du matériau : certains défauts se réorganisent pour former des sous grains délimités par des dislocations.

La recristallisation intervient à des températures de l'ordre de 50% de la température de fusion (en kelvins). De petits domaines se développent dans les zones les plus écrouies de la matrice puis croissent jusqu'à arriver en contact. Une hypothèse de germination orientée ou de croissance orientée divise les interprétations pour expliquer la texture unique finale.

Vient ensuite la croissance dite normale où tous les grains se développent sans que l'on puisse distinguer deux catégories de grains.

Enfin la croissance exagérée ou discontinue voit l'apparition de gros grains. Outre Kim et al. [103] qui poursuivent à l'extrême le phénomène pour n'obtenir qu'un unique grain, au prix de très longs recuits, l'ensemble des équipes cherche à prévenir ce phénomène en limitant les températures de recuit ou en développant des alliages stables (cf. 1.3.1.2.2.1.1).

Le cycle thermique est donc un compromis entre une température basse, assez importante pour terminer la croissance et obtenir une texture fine, et une température haute, assez faible pour prévenir, d'une part cette seconde recristallisation, et d'autre part la fusion.

La température de recuit va donc dépendre de l'alliage utilisé. Plus la température de fusion sera élevée, plus la température de recuit le sera. Typiquement des températures de 400°C-1400°C sont utilisées. La gamme haute convient au nickel et aux alliages riches en nickel [39], la gamme basse correspond au cuivre pur [38, 83].

L'atmosphère de recuit n'est pas déterminante pour la bonne texture tant que celle-ci n'oxyde pas le ruban. Des vides poussés (10^{-7} torr) ou des atmosphères réductrices (Ar+5%H₂ par exemple) conviennent [40].

1.3.1.2.2.4 Les traitements post-recuit

Pour améliorer l'état de surface du ruban, des polissages peuvent être envisagés. Cependant toute opération mécanique, après le recuit, est à éviter car elle risque d'induire de nouvelles contraintes et de modifier la texture [104]. L'électropolissage est donc préféré au polissage mécanique. Il permet en outre un travail en continu et une industrialisation à moindre coût. La mise au point du procédé est délicate et doit être adaptée pour chaque type d'alliage. Bien que les tensions et l'électrolyte utilisés par Glowacki et al. [104] sur le NiFe et par Moreno et al. [105] sur Ni restent inconnus, des bases de données peuvent aider pour leur choix [106].

Cette étape optionnelle réalisée, le ruban est prêt à être utilisé en temps que substrat et recevoir les couches supérieures.

1.3.2 Le dépôt de couche tampon

Rappelons que, dans l'architecture développée, la couche tampon est nécessaire pour : i) éviter la contamination du supraconducteur par les cations métalliques ii) empêcher l'oxydation du substrat et iii) adapter le paramètre de maille entre substrat et supraconducteur. Deux types de méthodes existent : les méthodes chimiques réalisables à pression atmosphérique ou sous vide primaire et les méthodes physiques, nécessitant un vide secondaire. Ces dernières, brièvement évoquées au paragraphe 1.3.1.1 dans la réalisation de substrat avec couche superficielle, ne seront pas de nouveau détaillées. En effet elles sont difficiles à mettre en œuvre, lentes et donc chères. De plus, l'utilisation de substrat RABiTS n'oblige pas leur emploi.

Les deux méthodes chimiques les plus usitées sont la déposition chimique en phase liquide (appelée CSD pour Chemical Solution Deposition) et la déposition chimique en phase vapeur

(nommée CVD pour Chemical Vapor Deposition). Ces techniques développées pour la réalisation de couches minces peuvent être mises à profit pour les couches tampons comme pour l'oxyde supraconducteur. Une très grande diversité d'exemples existe due à la variété des dépôts, à la nature des précurseurs et aux types de méthodes utilisées. Une brève revue sera faite sur les différents procédés existants et quelques exemples illustreront des dépôts de couches tampons proches de celles effectuées au cours de notre étude.

1.3.2.1 CSD *déposition chimique en phase liquide*

Cette méthode est réalisée en deux étapes :

i) la déposition d'un précurseur en solution sur le substrat, l'objectif étant de répartir de façon homogène un film fin de liquide sur la surface par trempage (dip-coating), pulvérisation (spray) ou rotation (spin-coating). Les deux premières techniques permettent de réaliser de grandes longueurs de manière continue et seront donc les méthodes retenues pour une industrialisation.

ii) la recristallisation, où les réactions à l'état solide forment l'oxyde souhaité.

Suivant la nature du liquide précurseur déposé on distingue la méthode sol-gel ou la méthode MOD (Décomposition d'Organo-Métallique). Les réactions impliquées dans chacune d'elles sont chimiquement très différentes, bien que dans le procédé peu de choses ne les distinguent, entraînent parfois des confusions dans l'usage des termes.

1.3.2.1.1 La méthode sol gel

Elle fait intervenir des précurseurs métalliques entourés de ligand (en général des alkoxydes). Une solution colloïdale de ces particules est réalisée pour former le sol. Répartie sur le substrat, le sol polymérise spontanément par réaction avec la vapeur d'eau ambiante. Ces réactions d'hydrolyse-condensation vont former un dépôt dense et stable qu'il ne restera plus qu'à recristalliser. Paranthaman et al. [107, 108] présentent, par exemple, des couches de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) produites sur des substrats texturés de nickel de plus d'un mètre.

1.3.2.1.2 La méthode MOD

Souvent préférée à la précédente pour sa stabilité vis-à-vis de l'hygrométrie, la MOD est réalisée à partir d'une solution métallo-organique. Après le dépôt, le solvant s'évapore rapidement ne laissant en surface que l'ion métallique et ses ligands. Une pyrolyse à haute température fait disparaître les organiques et forme la couche d'oxyde désirée. Cette technique très facile à mettre en œuvre a permis entre autres le dépôt de SrTiO_3 [109], BaZrO_3 [110]. Le LZO, oxyde déposé dans le cadre de cette thèse, peut être préparé à partir de plusieurs types de précurseurs [111-113]. La solution préparée par Knoth et al. en mélangeant dans de l'acide propionique les composés de La(III)2,4-pentanedionate et de Zr(IV)2,4-pentanedionate, semble prometteuse [113]. Elle est en effet très stable, non toxique et ses propriétés rhéologiques permettent un étirage facile.

A noter que dans le domaine des supraconducteurs en couche, la méthode TFA-MOD [114] utilisant les trifluoroacétates d'ions métalliques est assez récurrente mais n'est utilisée que pour le développement de YBCO.

1.3.2.2 CVD déposition chimique en phase vapeur

Avec cette méthode, l'oxyde est directement formé après réaction chimique de la phase gazeuse à la surface du substrat. Dans les applications qui nous concernent, les précurseurs étant toujours des métallo-organiques, le terme utilisé est MOCVD. La réaction se fait sous vide primaire dans un réacteur où défile le substrat. Un nombre important de paramètres doit être contrôlé afin d'obtenir un dépôt homogène : vitesse de défilement, température, pression partielle d'oxygène, débit de gaz [115]. La figure 1-10 présente une photo du dispositif (LMGP-CRETA) de MOCVD en défilement.

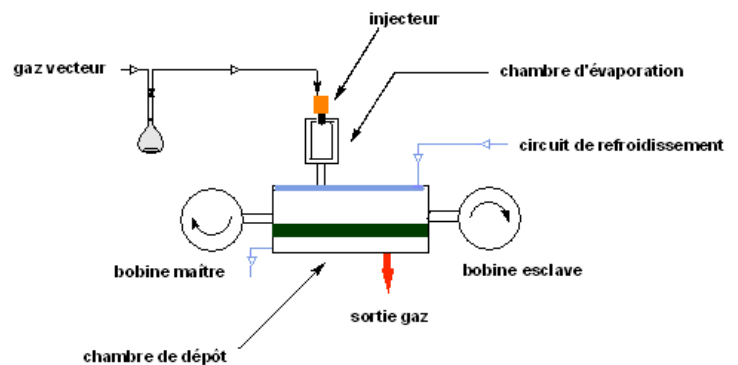


Figure 1-10 : photo et schéma de principe du dispositif MOCVD installé au CRETA.

1.4 Projet Superflex

Le travail de thèse s'inscrit dans un projet global soutenu par le conseil régional de Rhône Alpes dans la thématique *Matériaux*. Il unit plusieurs laboratoires et industriels (figure 1-11) dans le but de développer un câble supraconducteur à haute température critique en vue d'un développement industriel. C'est-à-dire en utilisant des procédés chimiques de dépôt, lesquels nécessitent l'emploi de substrat de type RABiTS.

Ce travail se focalise sur la réalisation des substrats et dans une moindre mesure sur une couche tampon. Etant donné que le substrat a pour vocation d'être utilisé ultérieurement, pour achever l'architecture en couche, il doit répondre à un certain cahier des charges défini pour ce projet.

- i) la texture : les désorientations dans le plan et hors du plan doivent être inférieures à 8° par rapport à une orientation cube parfaite, des désorientations entre grains voisins les plus faibles possibles et en tout cas inférieures à 10° .
- ii) la surface : elle doit être propre, non oxydée et conserver sa texture jusqu'à l'interface ruban - air. Des rugosités arithmétiques de l'ordre de la dizaine de nanomètre sont demandées. Le creusement des joints de grain devra être minimisé.

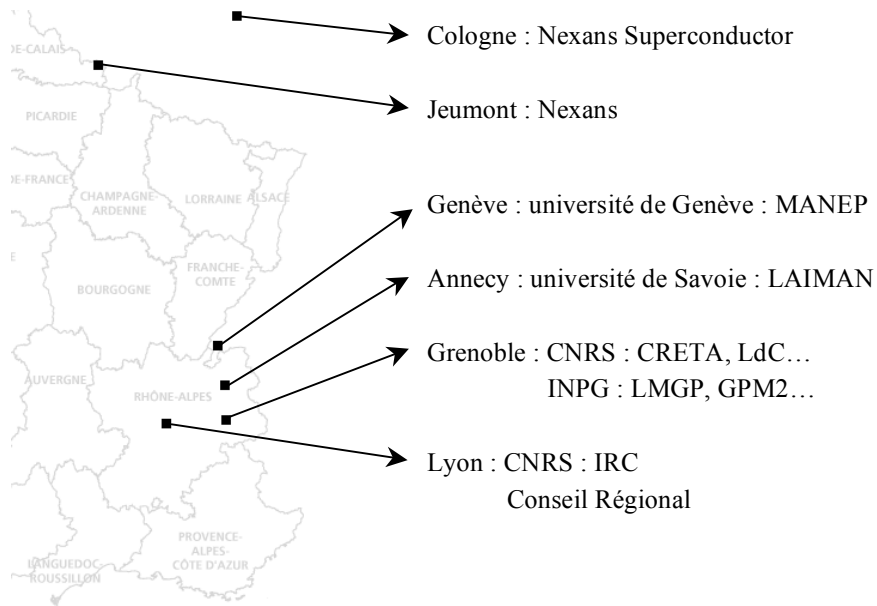


Figure 1-11 : les entités actives du projet Superflex

iii) le ruban devra être suffisamment robuste pour supporter la manipulation et le bobinage. La contrainte à l'allongement à 0.2% devra être supérieure à 150 MPa.

iv) il devra être non ferromagnétique pour permettre son utilisation en courant alternatif.

Chapitre 2

Réalisations et caractérisations

Dans ce chapitre, les procédures expérimentales et les méthodes de caractérisations sont décrites.

La fabrication du substrat sera détaillée, en premier lieu l'alliage (caractéristiques, approvisionnements, fusion), puis les étapes de déformation, de recuit et enfin l'électropolissage. L'attention sera portée sur les procédés et les appareillages utilisés.

Par ailleurs la procédure de dépôt de LZO réalisée à Cologne, chez Nexans, sera exposée après un rappel des précurseurs employés.

Les moyens de caractérisation du substrat et du dépôt seront expliqués, parmi lesquels, la diffraction (rayons X, neutrons et électrons), la microscopie (MEB, AFM et optique), les essais de traction et de dureté, les mesures magnétiques et la thermogravimétrie.

2.1 Les Substrats

2.1.1 Les alliages

Les trois principaux alliages utilisés pour le laminage sont des alliages industriels : $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$, $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$, ce dernier est également appelé Constantan.

Les cupronickels, de par leur excellente résistance à la corrosion par l'eau de mer et leurs bonnes caractéristiques mécaniques, ont des débouchés principalement en milieu marin, comme protection des coques de navires, unités de dessalement et canalisations offshore [116]. Le Constantan présentant un coefficient $d\sigma/dT$ (variation de conduction électrique par rapport à la température) très stable. Il est également connu pour être l'élément négatif des thermocouples de type J et T.

Ces alliages, forment une solution solide parfaite, étant donné que le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions (cf. figure 1-8 [72]). Le paramètre de maille, de ce matériau cubique faces centrées $\text{Cu}_x\text{Ni}_{100-x}$, varie linéairement avec x (figure 2-1). Il est par exemple de 3.575 Å pour le Constantan soit 7,8% plus faible que la maille de l'YBCO (contre 9,4% pour le Ni pur). La température de Curie varie également linéairement (jusqu'à 53% Cu) avec x (figure 1-7), si bien que les composés $x > 53$ ne sont pas ferromagnétiques à 77 K.

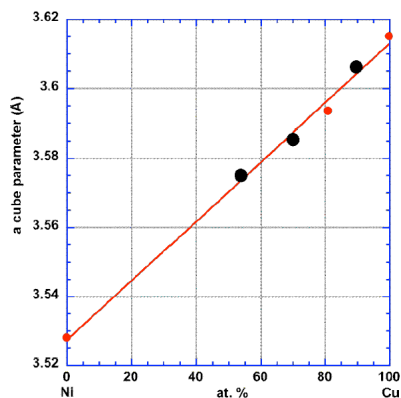


Figure 2-1 : variation du paramètre de maille avec la teneur en en cuivre.

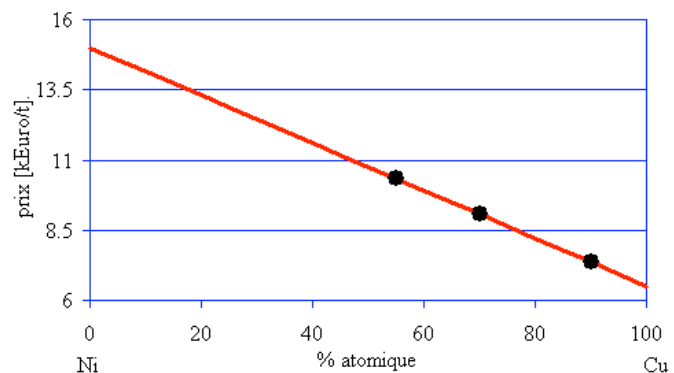


Figure 2-2 : variation du prix de l'alliage avec la teneur en cuivre. Coûts estimés à partir des prix respectifs du Ni et du Cu.

Le coût des cupronickels est également moins élevé que le nickel et ils sont d'autant moins chers que leur teneur en cuivre est importante. La figure 2-2 montre par exemple qu'un alliage riche en cuivre est près de deux fois moins cher qu'un nickel. Ces valeurs mettent en évidence l'intérêt de ces alliages en vue d'applications industrielles. A noter que le coût réel d'approvisionnement au laboratoire est très loin de ces tarifs de marché de gros. En effet devant les faibles quantités nécessaires à l'étude, le Cu₇₀Ni₃₀ et le Constantan ont été achetés chez Goodfellow au prix moyen de 350 k€/t. Le tableau 2-1 rappelle les sources d'approvisionnement, le format et l'état des différents alliages utilisés.

Alliage	Source	Diamètre du barreau	Etat
Cu ₉₀ Ni ₁₀	MSX Clal	4 mm	??
Cu ₇₀ Ni ₃₀	Goodfellow	12.7 mm	étiré
Cu ₅₅ Ni ₄₅ Constantan	Goodfellow	8 mm	recuit

Tableau 2-1 : alliages industriels utilisés.

Une autre caractéristique importante de ces alliages industriels est leur teneur en impuretés. En effet pour des raisons de coût, les fondeurs travaillent avec des matériaux non purs, ils peuvent également, pour améliorer certaines propriétés, ajouter volontairement d'autres éléments en faible quantité. Le tableau 2-2 donne les impuretés des trois compositions utilisées. Pour le Cu₉₀Ni₁₀ et le Cu₇₀Ni₃₀, une analyse chimique des éléments a été réalisée (à l'ENSCI de Limoges) par ICP (Plasma à Couplage Inductif). Pour le Constantan, les impuretés sont celles données par le fournisseur.

alliages	Impuretés [ppm]
Cu ₉₀ Ni ₁₀	Fe (700), Si (129), Ca (214), Mg (56)
Cu ₇₀ Ni ₃₀	Fe (11120), Ca (217), Mg (57)
Constantan	Mn (7500), Fe (2500)

Tableau 2-2 : impuretés présentes dans les alliages industriels utilisés.

Outre ces alliages industriels directement achetés dans le commerce sous forme de barreau, plusieurs essais de fusion d'alliages ont été tentés, afin de réaliser des compositions spécifiques : alliages sans impuretés ou ternaires Cu-Ni-Y.

Les premières tentatives sur four à arc n'ont pas été satisfaisantes : à la première fusion, le matériau se recouvrait d'une couche d'oxyde isolant l'alliage et ne permettant plus d'autres fusions, si bien que l'homogénéité des matériaux n'a pas été atteinte. Le faible vide fait dans la chambre (5×10^{-3} mbar) explique la formation de l'oxyde.

La méthode de fusion par induction-lévitacion a permis de meilleurs vides (10^{-4} mbar) mais surtout le principe de chauffage in-situ s'affranchit des qualités de la surface du matériau et permet donc une homogénéisation.

La technique consiste à réaliser une fusion en creuset froid inductif (figure 2-3). Le métal chauffe par effet joule : les spires parcourues par un courant alternatif créent une induction magnétique variable et donc des courants de Foucault dans le matériau placé au centre du

solénoïde. Le matériau étant directement chauffé en son sein sans contact (lévitation due aux forces de Laplace), le procédé est rapide et particulièrement propre. L'installation comporte un générateur haute fréquence d'une puissance de 25 kW alimentant un circuit oscillant (circuit RLC) qui comprend une batterie de condensateurs, un inducteur, un creuset froid sectorisé et une charge conductrice (l'alliage à fondre). La fréquence de travail est de l'ordre de 100 à 150 kHz. Les spires inductives sont enroulées autour du creuset froid hémisphérique (diamètre interne 5 cm). L'ensemble creuset et spires est refroidi par circulation d'eau. Le creuset est placé dans une enceinte hermétique comportant une entrée d'argon et un accès à une pompe secondaire.

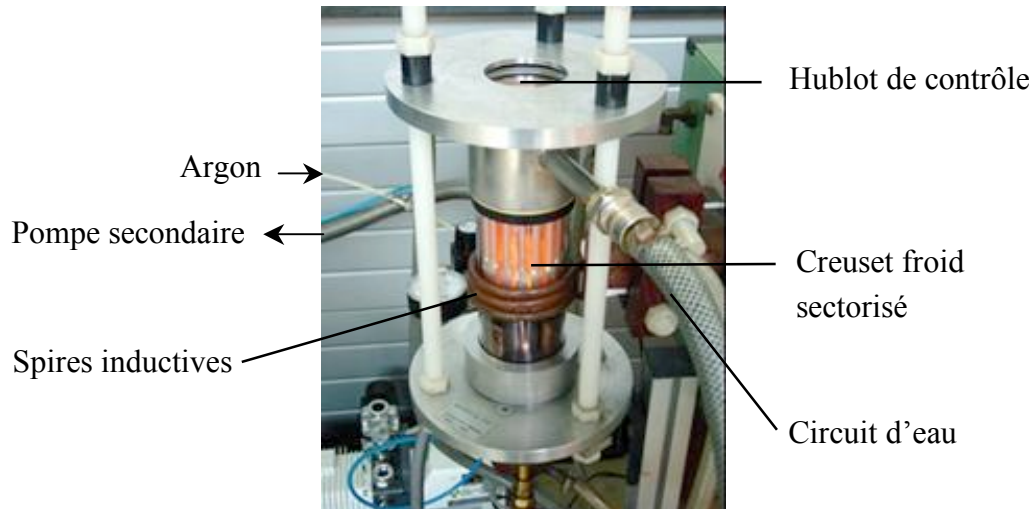


Figure 2-3 : photo du dispositif de fusion à induction.

Lors des différentes fusions, le protocole comporte trois à quatre « rinçages à l'argon » dont le dernier atteint 10^{-4} mbar. Le matériau est alors légèrement chauffé sous vide pour favoriser le dégazage puis, après un dernier rinçage, la fusion est réalisée sous une pression de 1 bar d'argon. Les alliages sont fondus au minimum 5 fois et refroidis brutalement ou au contraire très lentement pour favoriser la diffusion des espèces et s'approcher de l'équilibre thermodynamique. Les échantillons fondus pèsent de 5 à 30 g.

2.1.2 Le laminage

2.1.2.1 Matériels utilisés

Au cours de la thèse, deux laminoirs ont été utilisés : un laminoir installé au LAIMAN avec des rouleaux de diamètre 67 mm et un autre installé à Nexans avec des rouleaux de 200 mm. Le tableau 2-3 résume les principales caractéristiques de chacun d'eux. Le laminoir du LAIMAN a été équipé d'un variateur de vitesse et peut donc laminier de quelques millimètres par seconde à 110 mm/s. L'ouverture des rouleaux se fait manuellement à l'aide d'une vis, réglable à partir de graduations (figure 2-3bis). Un tour de vis soulève le rouleau de 1,5 mm, ce qui ne permet pas, avec 100 graduations, une meilleure précision que 30 μ m.

laminoir	Φ [mm]	Nature des rouleaux	Finition	Ouverture max. des cylindres [mm]	Puissance [kW]	Force max. [kN]	Capteur de force
LAIMAN Redex 563B	67	Acier spécial traité	Poli miroir Ra=0,05 à 0,025 μm	15	2.2	30×2	non
Nexans Redex	200	CW		17	??	70×2	oui

Tableau 2-3 : caractéristiques des deux laminoirs utilisés.

Le laminoir de Nexans dispose d'un variateur de vitesse (vitesse minimum : 50 mm/s), d'une ouverture digitale des rouleaux (précision au micromètre) et de capteurs de force sur chacun des appuis des rouleaux.

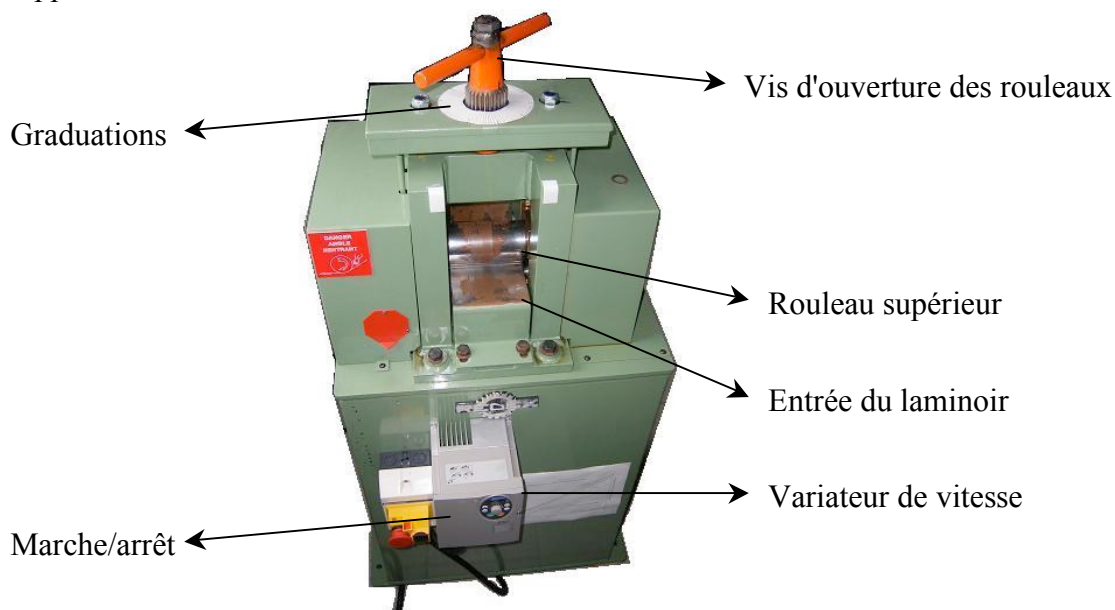


Figure 2-3bis : photo du laminoir du LAIMAN.

2.1.2.2 Protocole

L'alliage est découpé en cylindres longs de 5 cm, longueur minimale permettant d'opérer correctement lors des premières passes, sans risque d'approcher ses doigts des rouleaux. Préalablement nettoyé dans un bac à ultrason, pour éliminer poussières et graisses, le barreau peut dans certains cas être poli au moyen de papier à grains fins (600, 1200, 2400), afin d'avoir un aspect miroir.

Le laminage est réalisé sans lubrification, excepté un essai à Nexans, les rouleaux du laminoir sont nettoyés à l'alcool.

Le laminage peut commencer en réglant l'écartement des rouleaux de telle sorte qu'au premier passage, le taux de réduction du barreau soit celui attendu. Compris entre 5% et 20% pour nos essais, la valeur haute est limitée par la géométrie et la puissance du laminoir. Ces déformations par passe, vont déterminer le nombre total de passes à effectuer pour atteindre une épaisseur finale donnée. Entre chaque passe, l'écartement est ajusté, les rouleaux sont

essuyés, le ruban est nettoyé et son épaisseur mesurée afin de suivre l'évolution de la déformation et corriger d'éventuelles déviations de la consigne. La figure 2-4 présente la courbe de suivi de la déformation relative (pour chaque passe) au cours du laminage. Le ruban est toujours laminé dans le même sens (haut/bas et avant/arrière). Afin de s'en assurer, une marque est apposée sur sa surface arrière supérieure. Les extrémités du ruban sont régulièrement sectionnées car le régime transitoire, en entrée et en sortie, crée des défauts générant des petits fragments qui polluent les rouleaux.

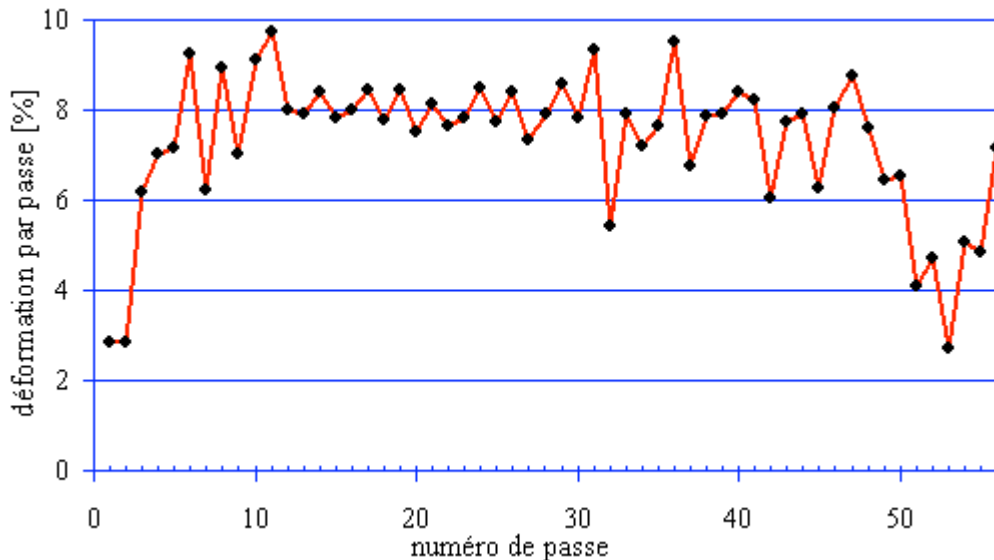


Figure 2-4 : suivi de la déformation par passe sur un $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$.

Des essais préliminaires ont permis de réaliser une table de correspondance entre écartement des rouleaux et épaisseur du ruban en sortie (elle est variable avec le matériau et la texture de celui-ci). Pour le laminoir du LAIMAN et avec du Constantan, lorsque l'épaisseur du ruban est inférieure à 0,2 mm, les rouleaux sont au contact. Pour réduire encore l'épaisseur il faut précontraindre les rouleaux. La limite est atteinte lorsque la vis est tournée avec le "maximum" de force. Des épaisseurs de 130 μm peuvent être atteintes en poussant le procédé au maximum. Toutes ces opérations sont faites avec des gants non poudrés pour ne pas contaminer les surfaces.

Les conditions de laminage faisant partie intégrante de l'étude menée, l'influence des différents paramètres sera explicitée au chapitre 3 et le protocole optimum (vitesse, déformation, lubrification) sera donné.

2.1.3 Le recuit

Le ruban est recuit par morceau de 5 à 15 cm, trois morceaux sont positionnés dans une barquette en alumine de telle sorte qu'il n'y ait pas de contact entre eux. Le tout est introduit dans un tube positionné dans un four cylindrique. L'une des principales précautions lors du recuit est de prévenir toute oxydation du ruban. Deux méthodes ont été successivement appliquées. La première a été de pomper (avec une pompe sèche turbomoléculaire) en continu dans l'enceinte hermétique après avoir réalisé plusieurs rinçages à l'argon. De la mousse de

titane est disposée au contact de la barquette d'alumine afin d'abaisser localement la pression partielle d'oxygène au voisinage du ruban. La deuxième méthode a été de réaliser plusieurs "rinçages" et de faire le recuit à 1 bar d'argon hydrogéné ($\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$). Par sécurité le titane a également été utilisé mais des essais ont montré qu'il n'était pas indispensable. Ces deux environnements de recuit, le vide ainsi que l'atmosphère réductrice, ont permis des recuits sans oxydation.

Une attention particulière est portée à l'enceinte, elle est réalisée en acier inoxydable austénitique réfractaire (type UGINOX R25-20, désignation X8CrNi25-21). Le choix de l'acier est notamment intéressant, car il n'est pas poreux et ne dégage donc pas de vapeur d'eau. En outre les raccords peuvent être soudés et assurer une étanchéité parfaite. Le refroidissement aux extrémités est assuré par deux ventilateurs et par une circulation d'eau sur des serpentins plaqués au tube (figure2-5).



Figure 2-5 : four de recuit, avec le dispositif de pompage et de refroidissement.

Le cycle thermique est fonction de l'alliage et de l'étude souhaitée. Il est en général symétrique, constitué d'une montée à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à des températures entre 900 et 950°C avec un éventuel plateau.

2.1.4 L'électropolissage

L'électropolisseuse utilisée est le LectroPol-5 de Struers (figure 2-6).

Il permet de polir une surface circulaire de $0,2$ à 1 cm^2 . Une agitation permanente autorise une circulation de l'électrolyte sur la surface à polir. Un refroidissement assure une température constante de ce dernier. L'électrolyte préparé au laboratoire a été préféré à ceux vendus par Struers. La composition en est ainsi connue et ajustable en fonction des résultats. Le mélange, inspiré de la littérature, se compose en volume de deux tiers de méthanol et d'un tiers d'acide nitrique ($65\% \text{vol}$).

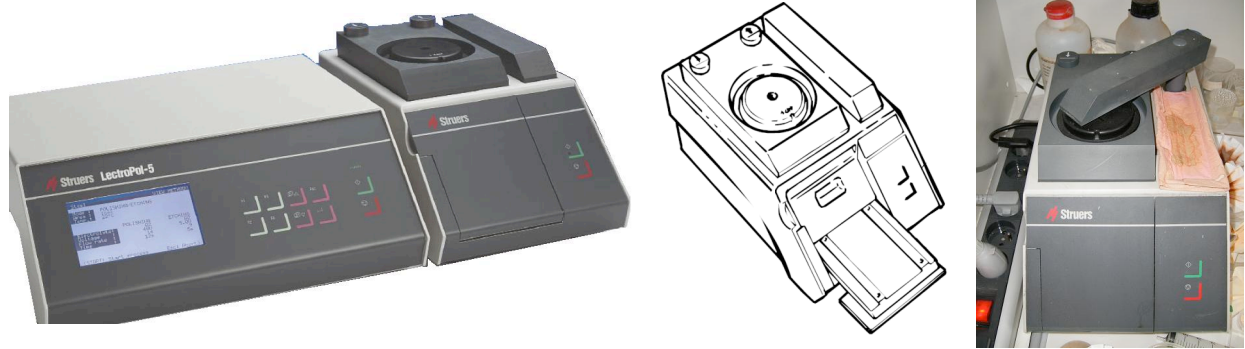


Figure 2-6 : matériel d'électropolissage : lectropol-5

Une interface permet de mesurer les tensions et densité de courants mis en jeu, facilitant l'optimisation des paramètres d'électropolissage. La figure 2-7 représente la courbe courant-tension théorique observable lors d'un balayage en tension [117]. Comme explicité dans la notice, la tension de polissage est choisie dans le segment CD c'est-à-dire, la tension correspondant à la plus faible pente. Elle coïncide avec la formation d'une couche visqueuse la plus épaisse au contact de la surface. Pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$, cette tension est de 7V. Suite à cette mesure les protocoles retenus ont été les suivants :

Polissage : 7 V entre 30 et 120 s.

Attaque 1.5 V, 5 s.

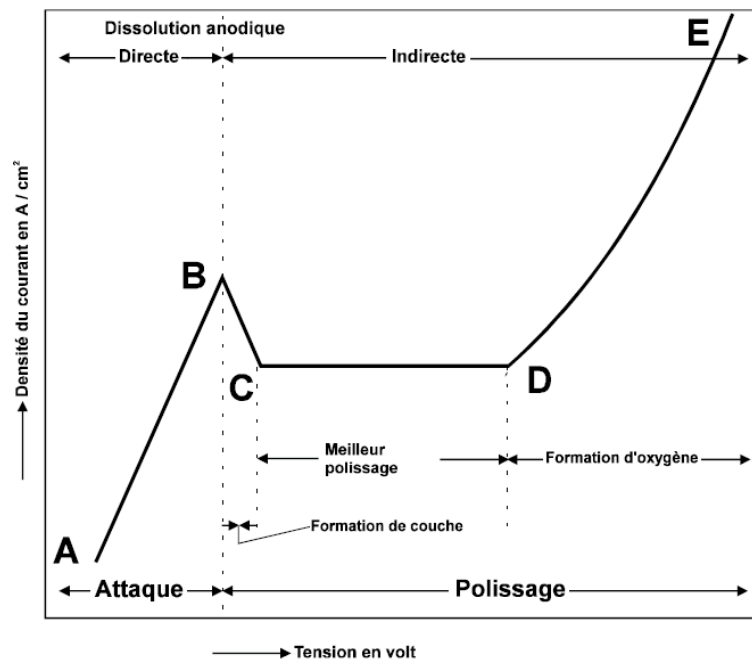


Figure 2-7 : courbe courant-tension théorique pendant un électropolissage d'après [117].

2.2 Couche tampon

L'étape de dépôt a été réalisée dans le laboratoire de Nexans Superconductor à Hürth (Allemagne). La méthode MOD utilisée est semblable à celle qu'ils ont optimisée pour des dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) sur des rubans de NiW_5 de l'IFW. Des substrats de Constantan

laminés recuits (donc à texture biaxiale) ont été employés. Le procédé est divisé en quatre phases : nettoyage, sulfuration (optionnelle), dépôt et recuit.

i) Nettoyage

Les substrats, découpés en bouts de 5 à 10 cm, sont placés individuellement dans un tube rempli d'acétone. Ces tubes sont placés dans un bain d'ultrason pendant cinq minutes. Les rubans sont ensuite passés sous le séchoir (type décapeuse) et les tubes séchés à l'argon. Les substrats sont alors considérés comme propres et prêts pour les étapes suivantes.

ii) Sulfuration

Cette étape vise à déposer une monocouche de soufre à la surface pour favoriser l'épithaxie de la couche tampon. Le substrat est placé dans un four tubulaire où circule (à 72 l/h) un mélange gazeux de H_2S et d'Ar. Le cycle thermique appliqué est un palier d'une heure à $600^\circ C$ (rampes à $2000^\circ C/h$). Des concentrations de 2 ppm et 0,2 ppm d' H_2S ont été testées.

iii) Dépôt.

L'opération se fait en boîte à gants maintenue sous argon.

Le substrat est fixé, par un petit aimant, sur une tige mobile en translation verticale. Le mouvement est assuré par un moteur dont la vitesse de rotation dépend de la tension appliquée. Le contrôle du déplacement se fait donc à l'aide d'un potentiomètre et d'un voltmètre.

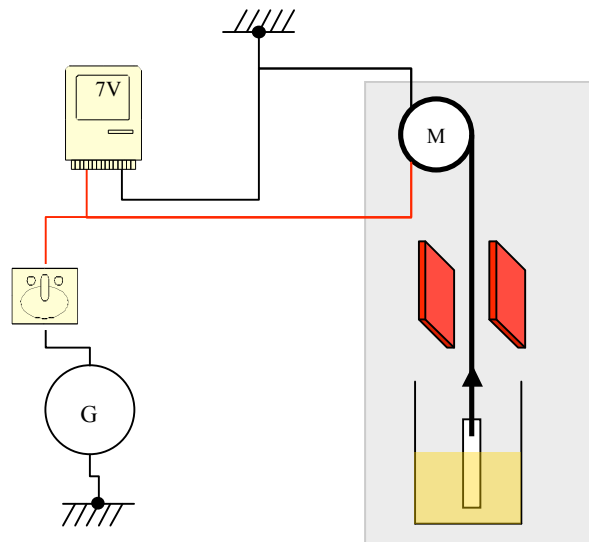


Figure 2-8 : photo et schéma de principe du procédé de dépôt par trempage.

Le substrat est descendu dans la solution de précurseurs et maintenu une minute, la remontée se fait à 5 V (soit une vitesse linéaire de 22 cm/min). Durant celle-ci le substrat passe entre deux lampes infrarouges, portées à $300^\circ C$ (figure 2-8). La durée de passage dans la zone de

séchage est donc brève et la température au niveau du substrat doit avoisiner les 60°C. A trop haute température le dépôt craquelle.

La solution de 25 ml de propionate est préparée en ajoutant dans de l'acide propionique 5 mol/l ($n_{La} + n_{Zr}$) de La(III) 2,4-pentanedionate et de Zr(IV) 2,4-pentanedionate (figure 2-9), également nommés acétylacétonate de lanthane (La-acac) et acétylacétonate de Zirconium (Zr-acac). Cette solution est très stable et peut être conservée plusieurs mois.



Figure 2-9 : représentations schématiques des précurseurs, La(III)2,4-pentanedionate et Zr(IV)2,4-pentanedionate.

Avec ce procédé et ce précurseur, l'épaisseur du dépôt attendu est de 800 nm après séchage.

iv) Recuit.

Le substrat est placé dans un tube en quartz, à l'intérieur d'un four, dans lequel une circulation d'Ar+5%H₂ à 30 l/min est maintenue. Après un quart d'heure, le cycle thermique est commencé : montée à 2000°C/h, plateau à 950°C pendant 1 h, et descente à 2000°C/h.

Le dépôt final est homogène, non craquelé et adhérent à la surface. L'épaisseur attendue après recuit est de l'ordre de 100 nm et peut être contrôlée grossièrement avec la couleur du dépôt : vert \approx 300 nm, jaune \approx 120 nm, bleu \approx 80 nm, marron \approx 10-20 nm. (données approximatives, pour des oxydes d'indice optique voisin de 2).

2.3 Caractérisations

2.3.1 Diffraction

La diffraction c'est l'utilisation de l'interférence d'ondes diffusées par un réseau plus ou moins périodique d'entités. Suivant le type de source utilisée l'entité de diffusion sera différente. Par exemple, les photons X auront une interaction avec les électrons des atomes de la maille et les neutrons avec le noyau de l'atome. D'une manière générale il faudra que la longueur d'onde de la source soit de l'ordre de grandeur de l'espacement entre deux points du réseau atomique.

En considérant un cristal, où d est la distance inter-réticulaire du plan cristallin diffractant et λ la longueur d'onde de la source, il y aura un pic d'intensité dans la direction 2θ si la loi de Bragg est vérifiée :

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (2-1)$$

n est un entier (appelé ordre de diffraction) et θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

La diffraction permet donc de conclure sur l'état cristallographique d'un composé, comme sa cristallinité ou sa texture, et d'identifier les phases en présence, par comparaison avec des bases de données.

Dans l'ensemble des expériences de diffraction le volume mis en jeu sera fonction de la source utilisée, du matériau étudié et de l'angle du faisceau incident avec la surface de l'échantillon. Ce dernier facteur ne prend de l'importance que pour de très faibles valeurs, son influence sera donc exposé dans le paragraphe sur la diffraction de rayons X rasants. L'intensité reçue à une profondeur x , pour une incidence normale, est donnée par la relation de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x} \quad (2-2)$$

Où ρ est la densité du matériaux et μ/ρ le coefficient d'absorption linéaire (donné par les Tables Internationales de Cristallographie). Celui-ci est fonction de la longueur d'onde de la source et du numéro atomique du matériau. Le tableau 2-4 donne pour différentes sources, la pénétration x correspondant à une atténuation de 90% de l'intensité de surface, dans un alliage $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ ($\rho=8,9 \text{ g/cm}^3$).

source	λ [Å]	μ/ρ [cm^2/g]	$(\mu/\rho) \times \rho$ [cm^{-1}]	x [μm]
RX K_{α} Cu	1,542	48	434	51
RX K_{α} Co	1,79	73	653	34
RX K_{α} Fe	1,937	91	810	28
neutron	2,524	$\approx 0,02$	$\approx 0,19$	$\approx 120\ 000$
électron (20keV)	0,087	$\approx 10^5$	$\approx 10^6$	$\approx 0,02$

Tableau 2-4 : profondeur de pénétration en incidence normale dans du $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ pour différentes sources ($I_x/I_0=10\%$). Le coefficient d'absorption linéaire des électrons est donné pour les conditions de l'EBS (échantillon incliné de 70° par rapport au faisceau).

Au cours de la thèse trois types de sources ont été utilisées : les rayons X, les neutrons et les électrons, chacun ayant des spécificités et des intérêts différents.

2.3.1.1 Diffraction des rayons X

2.3.1.1.1 Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ

Ce montage conventionnel (figure 2-10) utilise une source fixe, dans notre cas une anticathode de cuivre (longueur d'onde 1,54 Å). L'échantillon tourne autour de la direction transverse avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. Le détecteur, placé en 2θ , enregistre à tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle θ . Le spectre enregistré ne permet donc de voir que les familles de plans parallèles à la surface. Un diffractogramme, proche en intensité de celui donné par les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), correspondra à un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. A l'inverse

un échantillon texturé verra les intensités des pics du diffractogramme modifiées. Dans le cas extrême d'une texture biaxiale, aucun pic n'apparaîtra sauf si l'orientation des cristaux est parallèle à la surface, auquel cas nous observerons un pic unique.

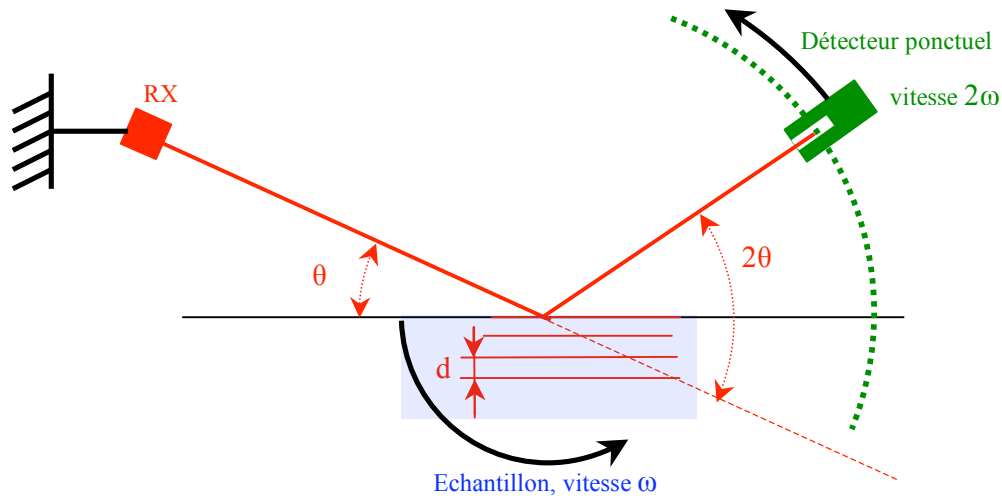


Figure 2-10 : schéma d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ .

Ce montage a été utilisé pour, d'une part identifier les phases en présence lors d'oxydations avec comparaison du spectre obtenu aux bases de données (réalisé avec le logiciel EVA). D'autre part l'évolution de la texture a pu être suivie : la disparition de pics théoriquement présents traduit une certaine texturation du matériau. A l'inverse, l'apparition de pics traduit une déttexturation. Le tableau 2-5 rappelle les positions et intensités relatives théoriques d'une poudre de $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ et de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$.

raie	2θ ($K\alpha_1$ Cu) [°] $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ / $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$	d [Å] $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ / $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$	Intensité
111	43,826 / 43,698	2,0640 / 2,0698	100
200	51,054 / 50,901	1,7875 / 1,7925	47
220	75,098 / 74,852	1,2640 / 1,2675	26
311	91,225 / 90,899	1,0779 / 1,0809	32
222	96,560 / 96,202	1,0320 / 1,0349	9,5
400	119,055 / 118,514	0,8938 / 0,8963	6,5

Tableau 2-5 : position et intensité relatives des raies de diffraction des matériaux étudiés.

2.3.1.1.2 Montage "4 cercles", figures de pôles

Ce montage est spécifique à la caractérisation de textures. Il permet de repérer l'orientation d'une famille de plans dans toutes les directions de l'espace. Le porte-échantillon comporte trois axes de rotation et un axe de translation. Une rotation donne l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (rotation ω), une autre donne l'orientation dans le plan (rotation φ). La dernière, appelée χ , permet d'incliner la normale à une famille de plans donnée. Enfin, la translation z , amène la surface de l'échantillon étudié, sur le point d'intersection de l'axe de la

rotation ω et de la direction du faisceau incident. Le détecteur ponctuel a une seule rotation possible, lui permettant d'être dans la direction de Bragg pour une famille de plans donnée.

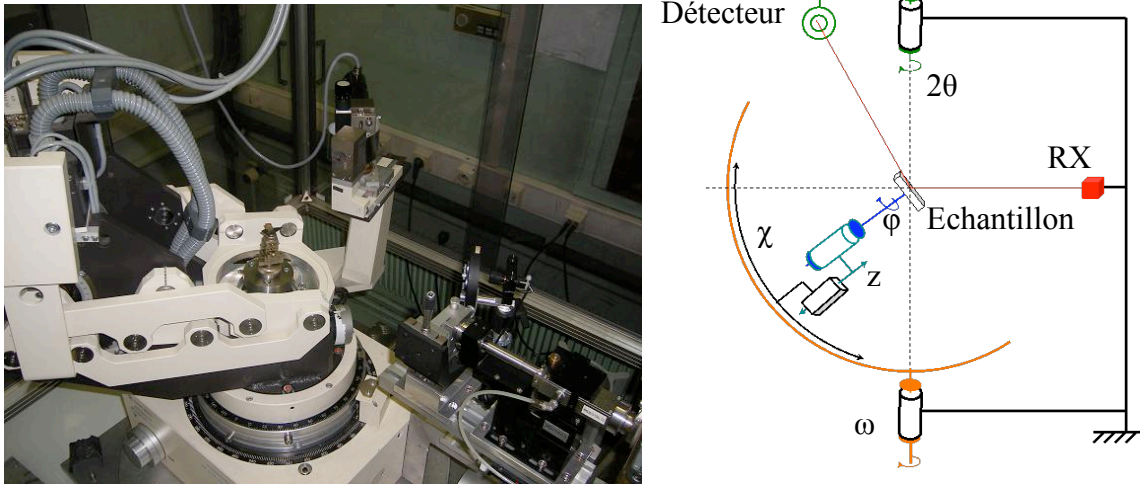


Figure 2-11 : photo et schéma cinématique de la mesure de texture.

Dans le montage utilisé (figure 2-11), le diffractomètre est un Seifert MZ-VI où les 4 rotations sont asservies et la translation est réglée manuellement. Le générateur Seifert à anticathode de cuivre est monté à 50 kV, 40 mA. La collimation est assurée par une optique multicouche W/Si 2D de Xénocs. L'empreinte du faisceau normal à la surface de l'échantillon, est de $1,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Un analyseur graphite couplé à un détecteur à scintillation NaI recueille l'intensité diffractée. Le pilotage et l'acquisition se font par l'intermédiaire d'un PC et du logiciel RefleX.

Expérimentalement, le ruban est collé à plat sur un substrat de silicium. Celui-ci permet une réflexion du laser servant à s'assurer que l'échantillon est normal au faisceau lorsque $\chi = \phi = 0^\circ$ et $\omega = 90^\circ$. L'alignement du détecteur est réalisé en déplaçant celui-ci autour du faisceau direct, préalablement atténué par des filtres, pour éviter une détérioration du capteur. Enfin la translation du porte-échantillon est ajustée pour que le faisceau direct soit coupé à moitié par la surface lorsque $\omega = 0^\circ$.

Avec ce montage quatre diffractogrammes peuvent être tracés, révélant chacun un aspect cristallographique différent.

2.3.1.1.2.1 Utilisation en θ - 2θ

Comparable à celui explicité dans le montage Bragg-Brentano, il n'est cependant pas restreint à l'étude des plans parallèles à la surface. En modifiant le couple (ϕ, χ) il est possible de choisir n'importe quelle orientation de plan. Pour $\chi > 80^\circ$, les rayons incidents deviennent tangents à la surface de l'échantillon et les intensités diffractées sont très faibles.

Cette manipulation est essentiellement réalisée pour choisir avec précision les positions de diffraction des matériaux, avant l'étude de la texture.

2.3.1.1.2.2 Utilisation pour la texture

La mesure de la texture, consiste à rechercher les directions d'un plan donné, dans tout le volume de l'échantillon. On entend par volume, la zone d'interaction RX-matière (cf. tableau 2-4). Pour la famille (hkl), on positionnera l'échantillon et le détecteur de telle sorte que les conditions de Bragg soient vérifiées pour des plans (hkl) parallèles à la surface et lorsque $\chi=0^\circ$. Une série de mesures est ensuite réalisée en faisant varier le couple (φ, χ) . Dans tous les résultats présentés, les pas en φ , respectivement χ , sont de 2° (entre 0° et 358°), respectivement de 3° (entre 0 et 90°), le temps d'acquisition est de 5 s par couple. Ces pas sont relativement grossiers, afin de garder des durées d'expérimentation raisonnables : 4 h par figure.

En fin d'expérimentation les données brutes sont donc une matrice d'intensité, de 180×30 . Les intensités sont représentées dans une figure de pôle (hkl). Elle correspond à un disque à l'intérieur duquel on trace, la projection stéréographique des lignes de niveau des intensités diffractées, enregistrées sur la sphère de pôles (figure 2-12). Chaque ligne ou couleur a une valeur donnée d'intensité. Les lignes de niveau et de la projection sont calculées par le logiciel Igor à partir de la matrice de données. Les angles (φ, χ) peuvent être retrouvés à l'aide du canevas de Wulff (figure 2-13).

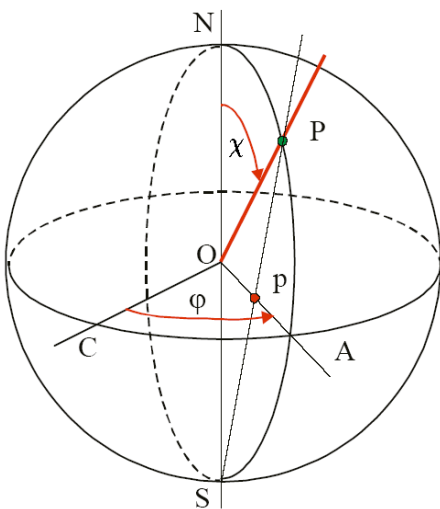


Figure 2-12 : projection stéréographique.

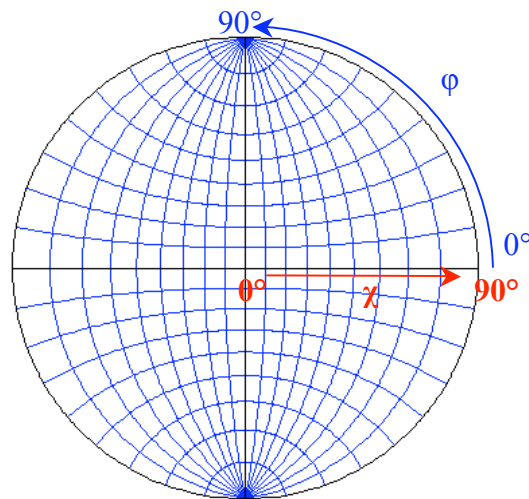


Figure 2-13 : canevas de Wulff.

Les figures de pôles tracées dans cette thèse sont une simple projection des intensités recueillies pour une famille de plans (hkl). Aucun calcul recoupant les résultats avec d'autres familles de plans n'a été entrepris. Plus la valeur de χ est grande, plus les intensités recueillies sont faibles. Par exemple la figure de pôles (h00) d'un monocristal cubique, avec ses plans (100) parallèles à la surface, présentera une forte intensité au centre, mais en périphérie de celle-ci aucune intensité ne sera visible (au lieu des 4 demies taches attendues). Les niveaux de couleurs ne sont donc pas proportionnels aux volumes de matière dans la direction considérée. Seules des conclusions qualitatives peuvent être tirées de ces figures.

A noter qu'une intensité au centre de la figure de pôles (hkl) traduit la présence de plans (hkl) parallèles à la surface de l'échantillon.

2.3.1.1.2.3 Utilisation en φ -scan et ω -scan

Pour des échantillons texturés, présentant une forte majorité de cristaux dans une direction commune, il est intéressant de connaître l'écart moyen à l'orientation théorique. Dans notre étude, l'orientation recherchée est l'orientation cube, notée $\{100\}\langle 001\rangle$, avec les conventions de notation rappelées dans la figure 2-14 [118]. La lettre X dénote la direction de déformation principale et est notée $\langle \dots \rangle$. Y dénote la direction de moindre déformation, et enfin Z représente la direction perpendiculaire à X - Y et est notée $\{ \dots \}$.

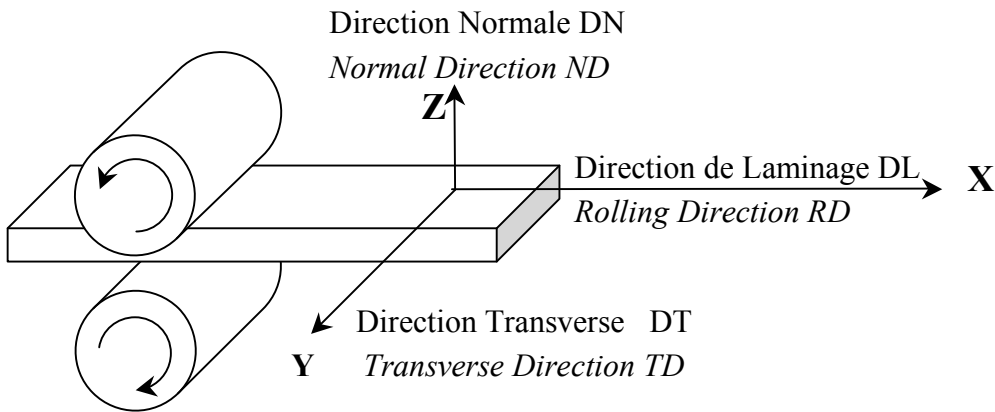


Figure 2-14 : définition des notations des textures de recuit.

Pour quantifier finement la désorientation de cette texture deux mesures sont faites.

La première mesure, dite rocking-curve ou ω -scan, quantifie la désorientation hors du plan, c'est-à-dire le fait que les plans cristallins soient plus ou moins parallèles à la surface. Pour cela, l'intensité d'une raie, correspondant à un plan parallèle à la surface, est mesurée en faisant varier légèrement l'angle d'incidence des RX sur le substrat en pivotant l'échantillon. La largeur à mi-hauteur de la distribution pour laquelle on observe une intensité diffractée à l'angle 2θ considéré (dans notre cas $2\theta_{200}$), traduit directement la désorientation hors du plan. Suivant que l'échantillon est placé horizontalement (c'est à dire $\varphi=0^\circ$: DL est dans le plan de diffraction, figure 2-15a) ou verticalement (c'est à dire $\varphi=90^\circ$: DT est dans le plan de diffraction, figure 2-15b), il est mis en évidence la dispersion des plans suivant la direction de laminage (W_{DL}) ou la direction transverse (W_{DT}).

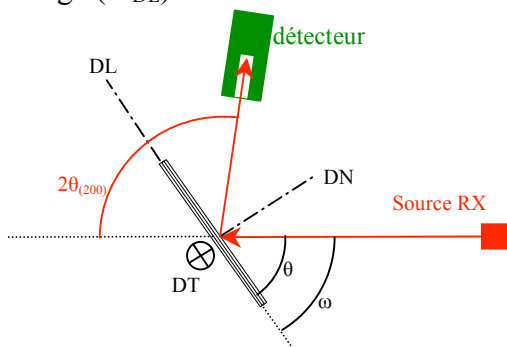


Figure 2-15a : schéma d'un montage pour un ω -scan avec l'échantillon placé horizontalement : ($\varphi=0^\circ$, $\chi=0$), mesure de W_{DL} .

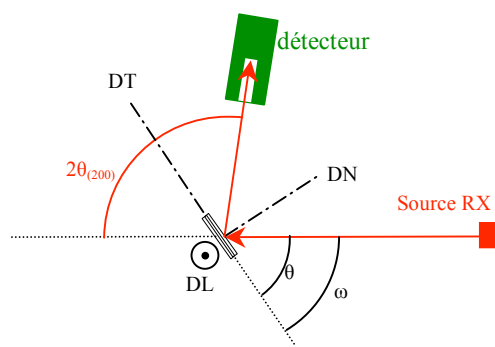


Figure 2-15b : schéma d'un montage pour un ω -scan avec l'échantillon placé verticalement : ($\varphi=90^\circ$, $\chi=0$), mesure de W_{DT} .

La seconde mesure, dite scan azimutal ou φ -scan, quantifie la désorientation dans le plan c'est-à-dire le fait que les cristaux soient plus ou moins bien alignés en "damier". Pour obtenir directement cette désorientation, un φ -scan sur une raie correspondant à un plan orthogonal à la surface, serait nécessaire. Or en géométrie de réflexion, cela correspond à travailler avec un très faible angle de diffraction, et n'est donc pas adapté au matériel utilisé. Il sera donc fait des φ -scans sur des raies "mixtes" en général (111) ou (220), c'est-à-dire ne correspondant à des orientations ni dans le plan ni hors du plan. On notera $\Delta\varphi_{(111)}$ ou $\Delta\varphi_{(220)}$, la moyenne des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des quatre pics observés.

$$\Delta\varphi_{(hkl)} = \overline{\text{FWHM}_{(hkl)}} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \text{FWHM}_{(hkl)_i} \quad (2-3)$$

Il est cependant intéressant de noter que cette valeur est surestimée par rapport à la désorientation vraie dans le plan (W_{DN}). Specht et al. ont montré que chaque $\text{FWHM}_{(hkl)}$ pouvait s'exprimer en fonction des vraies désorientations W_{DN} , W_{DL} , W_{DT} et en supposant les distributions gaussiennes [40].

$$\text{FWHM}_{(hkl)} = \sqrt{\left(W_{DL} \frac{\cos \varphi}{\tan \chi}\right)^2 + \left(W_{DT} \frac{\sin \varphi}{\tan \chi}\right)^2 + W_{DN}^2} \quad (2-4)$$

En considérant un échantillon isotrope ($W_{DN}=W_{DL}=W_{DT}=W$), l'équation (2-4) devient :

$$\text{FWHM}_{(hkl)} = \frac{W}{(\sin \chi)^2} = \Delta\varphi_{(hkl)} \quad (2-5)$$

Pour un φ -scan (220), correspondant à une inclinaison en χ de 45° , la valeur mesurée $\Delta\varphi_{(220)}$ surestime la vraie désorientation d'un facteur 2 ($1/\sin^2 45=2$). Pour un φ -scan (111), $\chi=54,74^\circ$, cette surestimation n'est que de 1,5 ($1/\sin^2 54,74 \approx 1,4998$). Cette valeur plus faible se justifie bien car le φ -scan (111) est plus "proche" de la périphérie de la figure de pôles que le φ -scan (220), l'influence des désorientations hors du plan est donc minimisée.

Notre échantillon présente des anisotropies, notamment hors du plan. On note en général une dispersion plus élevée suivant la direction transverse. Les largeurs des pics des φ -scans seront donc différentes suivant le pic considéré, sauf si ces pics sont équidistants des orientations de laminage et transverse ($\varphi=45^\circ_{[90^\circ]}$). C'est le cas du φ -scan (111).

C'est donc la moyenne des pics du φ -scan (111), noté $\Delta\varphi_{(111)}$, qui servira à quantifier la désorientation dans le plan. Comme mentionnée ci-dessus, la surestimation par rapport à la désorientation vraie est faible et la largeur des pics est constante.

2.3.1.1.3 Diffraction des rayons X durs

Réalisée à l'institut Laue-Langevin de Grenoble, dans le service monochromateur [119-122], cette expérimentation de diffraction de rayons X durs a pour but de réaliser des mesures de texture in situ pendant le recuit. Ces mesures accomplies durant des cycles thermiques

constituent une première et ont nécessité le développement d'un ensemble {four, porte-échantillon}, spécialement dédié.

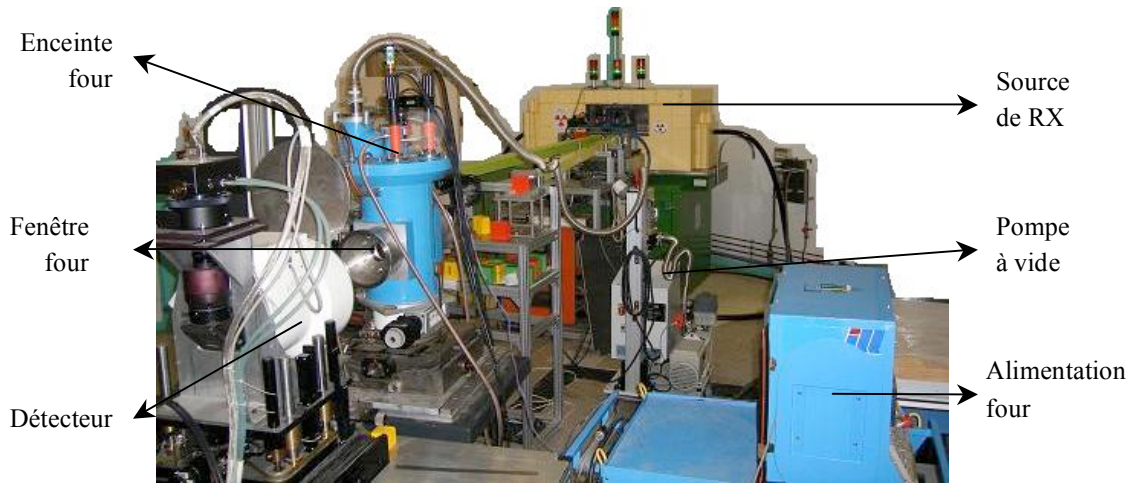


Figure 2-16 : photographie du dispositif expérimental de diffraction de rayons X durs.

La figure 2-16 présente le montage où il est possible de distinguer quatre sous-ensembles distincts : la source de rayons X, l'échantillon et son environnement, le détecteur et enfin les systèmes de commande-acquisition (non visibles sur la photo).

i) La source

Elle comprend un générateur de rayon X Philips MCN 421 qui permet de travailler avec des tensions entre 20 et 420 kV, avec des intensités jusqu'à 10 mA. Dans notre cas un foyer de $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ a été utilisé avec un couple courant, tension égal à 300 kV, 3 mA. L'anticathode de ces générateurs est en tungstène.

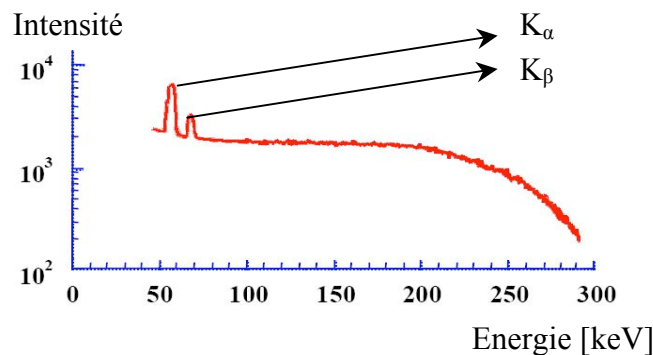


Figure 2-17 : spectre caractéristique de la source utilisée de rayon X à anticathode de tungstène.

Le spectre émis (figure 2-17) comprend d'une part le rayonnement de freinage des électrons dont l'énergie la plus élevée est donnée par leur valeur maximale d'accélération. Ce spectre est continu. A celui-ci se superpose les raies caractéristiques du tungstène situées à environ 59 keV ($K_\alpha = 0,21 \text{ \AA}$) et 67 keV ($K_\beta = 0,18 \text{ \AA}$).

ii) L'échantillon et son environnement

L'échantillon est plaqué verticalement ou horizontalement sur un support au bout d'une canne (figure 2-18). Celle-ci est disposée au centre du four. Ce dernier, refroidi par une chemise

d'eau, a été utilisé jusqu'à 1030°C, avec des montées de 5°C/min. Deux fenêtres en monocristal de silicium permettent le passage du faisceau de rayons X. Une pompe turbomoléculaire assure un vide de 10^{-4} à 10^{-5} mbar dans l'enceinte.

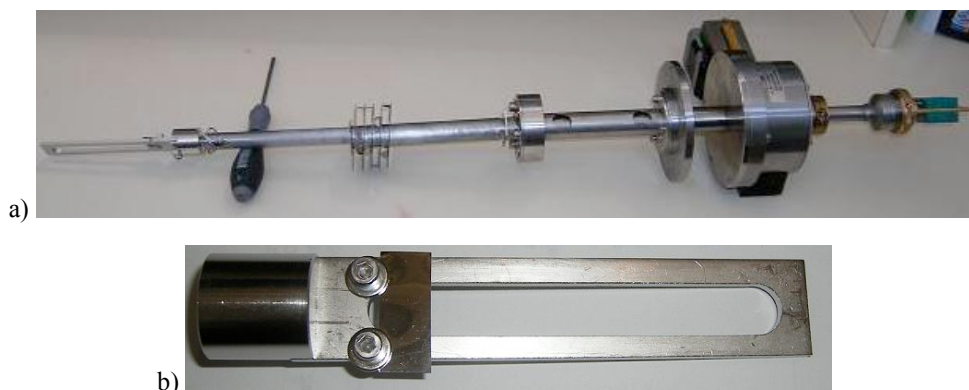


Figure 2-18 : porte-échantillon, a) canne, b) détail échantillon sur son support et thermocouple.

L'ensemble est placé sur un goniomètre motorisé permettant un ajustement du positionnement angulaire de l'échantillon, les déplacements verticaux et horizontaux se font manuellement en déplaçant le chariot élévateur.

iii) Le détecteur

Le détecteur bidimensionnel est composé d'un tube intensificateur d'image rayons X de diamètre 22 cm (Thomson TH 9428) associé à une caméra CCD refroidie à faible bruit (Princeton 512×512 pixels). Le tout peut être déplacé latéralement et verticalement pour permettre de centrer le détecteur sur le faisceau direct. Le flux important de photons X émis par la source, renforcé par l'effet de focalisation et par la très haute sensibilité du détecteur a permis des temps d'acquisition relativement courts, typiquement de 100 s pour nos mesures. Un puit en plomb centré sur le milieu du détecteur permet d'atténuer les rayons transmis pour éviter la saturation du détecteur tout en permettant le suivi du faisceau direct. La distance détecteur-échantillon est de 60 cm, ce qui autorise la visualisation d'angles relativement grands notamment les angles 2θ des plans (111) et (200) pour les énergies des deux raies caractéristiques du tungstène (K_{α} et K_{β}).

iv) Les systèmes de commande-acquisition

Un PC permet, à l'aide d'une interface, de contrôler la position du détecteur, les temps d'acquisitions et l'enregistrement des intensités diffractées. Le four et la source de RX sont contrôlés séparément sur des consoles dédiées.

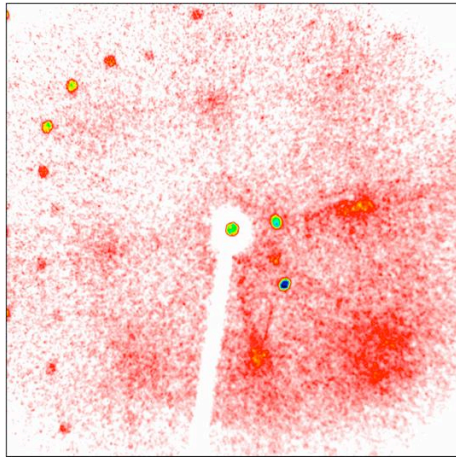


Figure 2-19 : cliché de diffraction "blanc".

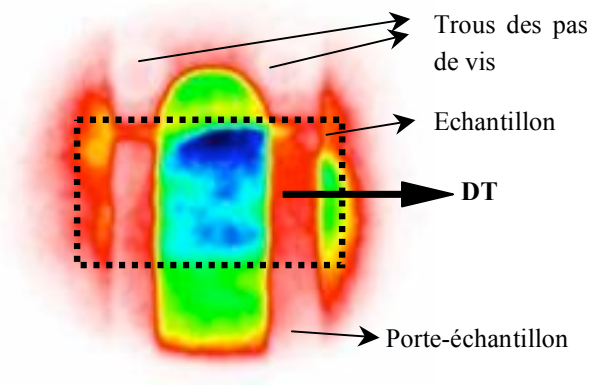


Figure 2-20 : image en radiographie de l'échantillon.

Après avoir aligné le faisceau avec le détecteur, un cliché de diffraction sans échantillon est réalisé (figure 2-19). Il permet de repérer les intensités intrinsèques au montage. On remarque notamment l'absorption liée au puit et à son support. Les petits disques répartis sur la figure sont les intensités diffractées des monocristaux en entrée et sortie de four. Un fond continu plus ou moins homogène traduit la diffusion d'autres éléments sur le parcours des photons X.

Une image en radiographie, c'est-à-dire en utilisant un faisceau large et de faible intensité, est prise pour s'assurer du bon positionnement de l'échantillon dans la trajectoire des rayons (figure 2-20). Enfin le traitement des données a été réalisé avec le logiciel LAMP [123].

2.3.1.1.4 Diffraction des rayons X rasants

Le montage est dédié à l'étude des couches ou dépôts dont l'épaisseur est comprise entre 10 nm et 1 μm . Il a été utilisé pour identifier, en surface du substrat, les phases après oxydation.

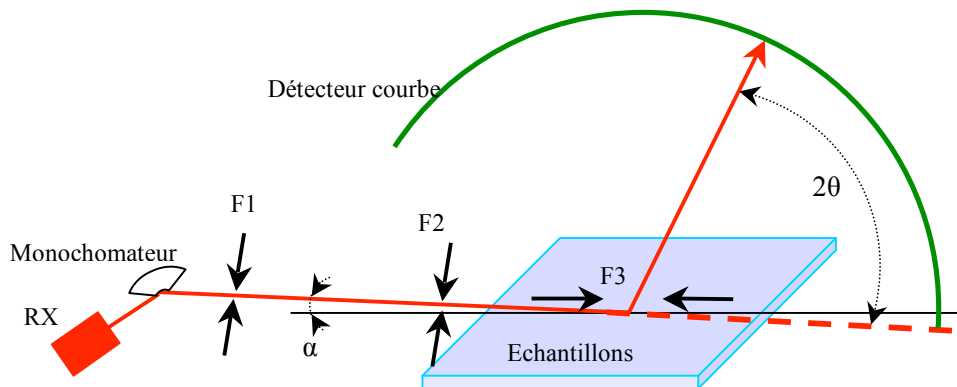


Figure 2-21 : schéma du montage de diffraction en incidence faible.

Le générateur est un Philips PW3830 dont l'anode est portée à 35 kV, 25 mA, l'anticathode est une cible en fer ($\lambda_{K\alpha}=1,937 \text{ \AA}$). Le faisceau passe dans un monochromateur graphite puis sort vers l'échantillon au travers de deux fentes collimatrices (F1 et F2) sous une incidence faible α (figure 2-21). Les rayons diffractés sont recueillis sur un détecteur courbe à gaz Inel. Pour

limiter le bruit de fond lors de l'acquisition, un diaphragme F3, placé près de la surface, empêche les rayons diffusés de se propager vers le détecteur.

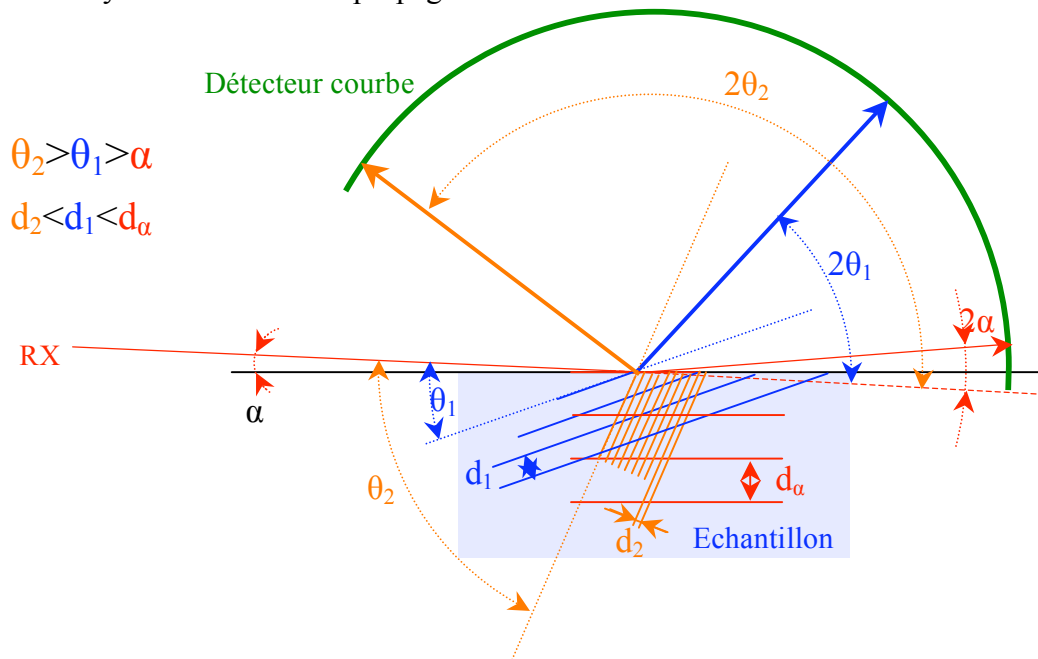


Figure 2-22 : schéma des plans cristallins susceptibles de diffracter en fonction de leur orientation par rapport à la surface.

Les mesures ont été faites sous des incidences de $0,3^\circ$, $0,5^\circ$, 1° et $1,5^\circ$ et le temps de comptage était de 4 h par mesure. L'indexation des pics a été faite à l'aide du logiciel EVA et de la base de données JCPDS. La figure 2-22 montre la configuration des plans cristallins pour qu'ils puissent diffracter. Les plans d'indice élevé ($h^2+k^2+l^2$ grand) devront être parallèles à la surface alors que les plans denses (indice faible) devront être inclinés. Ce montage n'est donc pas adapté aux couches texturées, car l'échantillon et la source sont immobiles. Les pics d'un composé présentant une forte texture ont toutes les chances de ne pas être répertoriés dans le diffractogramme.

2.3.1.2 Diffraction de neutrons

Cette expérimentation a été menée à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble sur la ligne D1B (figure 2-23). Elle permet de travailler en transmission, et a été mise en œuvre pour suivre le début de la recristallisation.

Le faisceau de neutrons, après être passé dans un monochromateur en graphite pyrolytique, ressort avec une longueur d'onde de $2,52 \text{ \AA}$. Sa taille maximale est de $5 \times 2 \text{ cm}^2$ et son flux au niveau de l'échantillon de $6,5 \times 10^6 \text{ neutrons/cm}^2/\text{s}$. Le substrat est placé dans un four spécifique, muni de résistances en vanadium (transparent aux neutrons) et permet le travail sous vide secondaire. L'acquisition du diagramme de diffraction se fait toutes les 5 min à l'aide d'un multi-détecteur à ^3He muni de 400 cellules sur 80° .

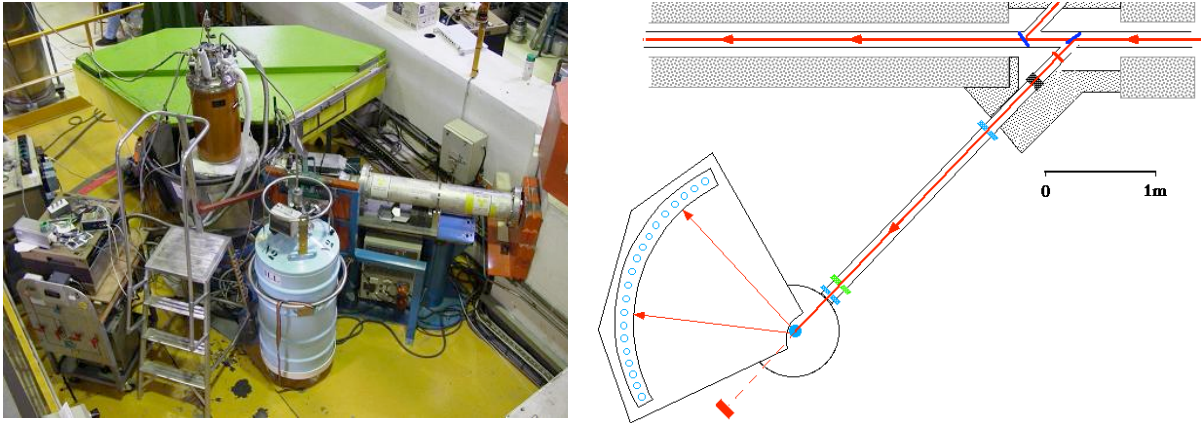


Figure 2-23 : photo et schéma de la ligne D1B à l'ILL.

Le porte échantillon permet au cours de l'expérimentation, de faire tourner manuellement le substrat autour de son axe de laminage.

2.3.1.3 Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'analyse EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) est une méthode d'analyse cristallographique locale permettant des cartographies d'orientation cristalline [124]. Elle repose sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle est mise en œuvre dans un microscope électronique à balayage (MEB) cf.2.3.2. Les électrons accélérés dans le microscope sont diffusés et ralentis dans l'échantillon sous l'effet d'interactions élastiques et inélastiques. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction est d'autant plus importante que le nombre atomique de la cible est élevé, et que l'angle d'inclinaison est grand. Avant de ressortir de la cible, une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés peut avoir subi la diffraction de Bragg (équation 2-1), qui donne lieu aux diagrammes EBSD. Dans les conditions de l'expérience, la diffraction s'effectue suivant deux cônes fortement ouverts (figure 2-24). Leurs intersections, avec l'écran électroluminescent au phosphore placé face à l'échantillon, forment des bandes dont la largeur varie avec l'inverse de la distance inter-réticulaire. Les bandes seront d'autant plus nettes que l'on considère des plans de bas indice et lorsque la longueur d'onde des électrons incidents est bien définie. Il a été montré que cette dernière condition est vérifiée quand l'échantillon est incliné à 70° . Ces bandes, appelées bandes de Kikuchi, sont numérisées avec une caméra CCD. La transformée de Hough de ces intensités permet une indexation des bandes (direction et intensité). Un logiciel, préalablement renseigné sur le groupe d'espace et paramètres de maille attendus, permet ensuite de remonter aux orientations cristallines de la surface.

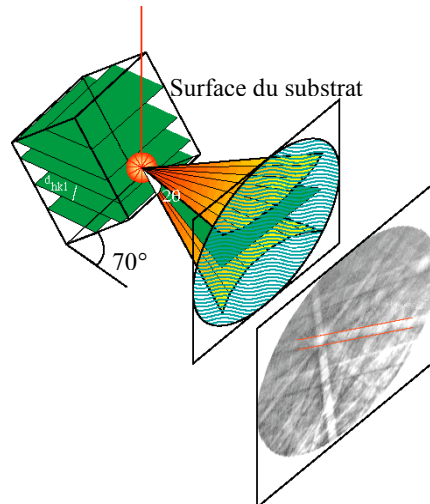


Figure 2-24 : schéma de principe de la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).

Un microscope Zeiss Ultra55 (cf. 2.3.2.3) couplé au système EBSD-TSL est utilisé. La tension d'accélération est de 20 keV (correspondant à une longueur d'onde de 0,087 Å). L'échantillon, placé à 12 mm de la lentille objectif et à 3 cm de l'écran au phosphore, est incliné de 70°. Une surface de 400×400 μm² est scannée avec un pas de 2 μm, c'est-à-dire que 40000 points de la surface auront leur orientation indexée.

2.3.2 Microscopie

2.3.2.1 Microscopie optique

Un microscope optique métallographique permettant des grossissements entre 50 et 1000 a été utilisé avec de la lumière blanche ou de la lumière polarisée. Dans le premier cas, c'est l'étude de la qualité de surface qui a été recherchée. La lumière polarisée, a permis quant à elle, de mettre en évidence des contrastes liés à l'orientation de surface des grains, et ainsi caractériser qualitativement la texture.

2.3.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a été mise à profit pour caractériser à l'échelle nanométrique la qualité de surface des rubans de manière quantitative.

Le principe de cette mesure est résumé en figure 2-25. L'échantillon, collé sur un scanner, approche la pointe, elle-même solidaire du levier (ou cantilever). Lors du contact, ce dernier se courbe. La déflexion du levier est mesurée à l'aide de l'ensemble laser-détecteur. Lors du balayage de la surface (x, y), un asservissement informatique permet de maintenir la courbure du levier constante en déformant le piézo-électrique sur l'axe z . L'enregistrement du triplet (x, y, z) permet d'obtenir la cartographie de la surface.

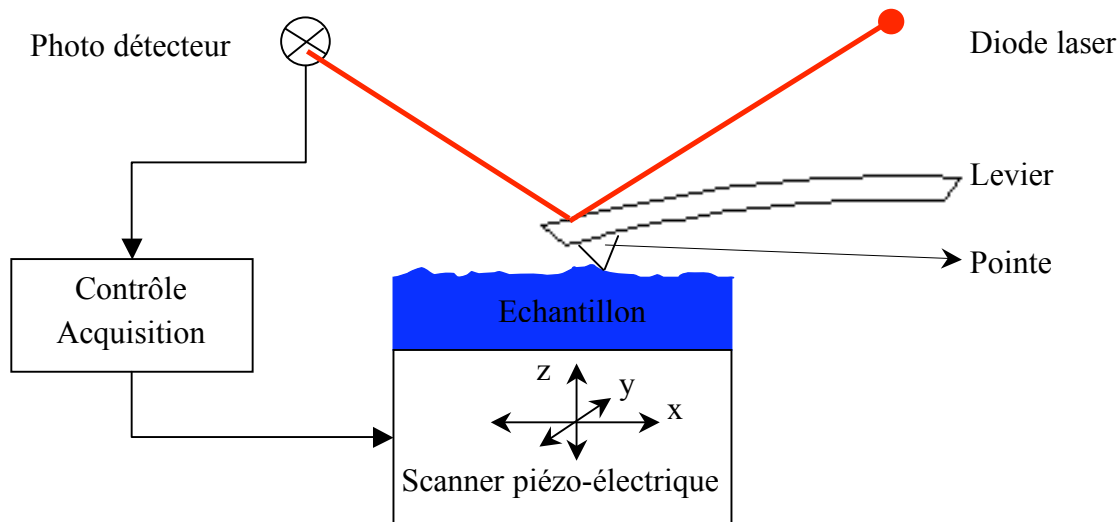


Figure 2-25 : schéma de principe du microscope à force atomique.

Le matériel utilisé est un Autoprobe CP Research équipé d'une pointe Si_3N_4 et associé au logiciel Proscan. Des surfaces de $1\ \mu\text{m}^2$ à $900\ \mu\text{m}^2$ ont été balayées avec un enregistrement en 256×256 pixels. La résolution latérale minimale était donc comprise entre 4 nm et 120 nm. La résolution verticale est donnée par la précision du piézo-électrique et est inférieure au nanomètre. Le traitement des images et le calcul des rugosités ont été entrepris avec le logiciel AutoProbe Image.

2.3.2.3 Microscopie électronique à balayage et analyse EDS

Outre pour les mesures EBSD décrites précédemment, le MEB a été utilisé pour observer d'une manière qualitative l'état de surface du ruban. Par ailleurs, couplé à un système de micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS) il permet de réaliser une analyse chimique de surface.

Deux appareillages ont été utilisés.

i) MEB Jeol 840A (au laboratoire de cristallographie, CNRS)

Les électrons sont produits par un filament de tungstène porté à 2700 K, ils sont ensuite accélérés jusqu'à 40 kV. La détection des électrons rétrodiffusés en mode compositions a permis une cartographie en contraste de phase (grossissement entre 100 et 5000). En foncé, les éléments lourds apparaissent, en clair ce sont les éléments légers ou les trous. Ces images ont été complétées avec des mesures quantitatives grâce à un analyseur X numérique à diode silicium dopé lithium. Cette mesure consiste à analyser l'énergie des photons X émise par l'échantillon lors de l'impact des électrons. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions $1 \times 1 \times 1\ \mu\text{m}^3$, la résolution minimale est donc de l'ordre du micromètre. Le spectre caractéristique de la zone sondée est obtenu à partir du semi-conducteur silicium dopé lithium et d'un dispositif électronique maintenu à 77 K. Les mesures ont été réalisées sans standard et en appliquant un temps mort de 20%. IDFix est le logiciel utilisé pour le calcul des pourcentages atomiques des phases en présence.

ii) Microscope ZEISS Ultra 55 (au CMTC, INPG)

Il est utilisé pour faire de l'imagerie haute résolution grâce aux propriétés performantes du faisceau d'électrons. Celui-ci est engendré par un canon à émission de champs assisté thermiquement (FEG-STFE pour *Field Emission Gun – Schottky Thermally assisted Field Emission*). Un champ électrique très intense est produit par effet de pointe à l'extrémité de la cathode métallique portée à une température de 1800 K. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. La brillance du faisceau d'électrons est 100 fois plus intense que sur un canon tungstène et son diamètre beaucoup plus fin. Ceci permet des résolutions plus élevées et des temps d'acquisition plus faibles (EBSD). Des grandissements jusqu'à 50000 ont été obtenus.

2.3.3 Propriétés mécaniques

Elles ont été réalisées au laboratoire GPM2 de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

2.3.3.1 Essais de traction

La machine de traction utilisée est un Adamel Lhomargy DY35 (figure 2-26) avec un système de contrôle et d'acquisition. Le substrat est serré entre deux mors d'un porte-échantillon spécialement conçu pour être monté dans un cryostat. Les expérimentations sont en effet entreprises à 77 K et 300 K. Une jauge de 1 mm préalablement collée sur l'éprouvette sert à enregistrer l'allongement local.



Figure 2-26 : photo du dispositif de traction, détail du porte-échantillon et éprouvette avant et après traction

Les résultats présentent les courbes de contraintes (en MPa) en fonction de l'allongement relatif $\Delta l/l_0$ ou de la déformation vraie, ε .

$$\varepsilon = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) \quad (2-6)$$

Plusieurs cycles charge–décharge sont effectués dans la partie élastique du matériau avant que celui-ci soit étiré jusqu'au décollement de la jauge. C'est la valeur de la contrainte à 0,2%

d'allongement, notée $R_{0,2}$, qui caractérisera au mieux les propriétés mécaniques attendues pour le substrat.

2.3.3.2 *Micro-dureté Vickers*

Cette mesure est effectuée pour suivre la dureté de l'échantillon au cours du procédé (avant, pendant et après le recuit) et en tirer des conclusions sur l'avancement de la recristallisation.

La dureté, noté H_v en MPa, est calculée à partir de la mesure de l'empreinte laissée, par une pointe pyramidale en diamant, sur la surface du substrat. Cette pointe est chargée pendant 15 s avec une masse de 200 g (charge 1960 N). La dureté est donnée par la relation :

$$H_v = \frac{1}{g} \frac{\text{charge de l'essai}}{\text{aire de l'empreinte}} \quad (2-7)$$

Où g est l'accélération de la pesanteur. En connaissant la géométrie de la pointe on obtient :

$$H_v = 0,189 \frac{F}{d^2} \quad (2-8)$$

Où F est la charge (en Newton), d , mesurée à l'aide d'un microscope équipé d'un réticule, est la moyenne des diagonales de l'empreinte (en millimètres).

2.3.4 Propriétés magnétiques

Réalisées au laboratoire Louis Néel, la magnétométrie a permis de quantifier certaines propriétés magnétiques d'un matériau, en fonction du champ magnétique appliqué et de la température.

L'échantillon est immobilisé au bout d'une canne placée au centre de la bobine de mesure. A des températures et champs donnés, la canne se déplace verticalement et périodiquement, ce qui produit une variation du flux magnétique et induit un courant dans la bobine supraconductrice. Cette intensité permet de déduire le moment magnétique de l'échantillon (noté M).

Des mesures à températures fixes et champs variables mettent en évidence l'hystérésis éventuelle du matériau. Un champ fixe et des températures variables permettent de trouver la température de Curie.

Les gammes de température et de champs utilisés, s'étalent respectivement de 20 K à 300 K et de 100 mT à 500 mT. Les résultats sont présentés dans le système international, et par unité de masse : $\mu_0 M$ en Tesla.

2.3.5 Thermogravimétrie (TG)

Cette technique permet de visualiser l'évolution de la masse d'un échantillon au cours de traitements thermiques sous différentes atmosphères. Elle a donc été utilisée pour déterminer les cinétiques d'oxydation du ruban.

Un échantillon, de 100 mg environ, est placé dans un creuset en alumine au bout d'une canne suspendue au fléau d'une balance. Le même dispositif sans échantillon est pendu symétriquement de l'autre côté du fléau. Chacune des tiges est introduite dans un four tubulaire. Ce montage a l'avantage d'annuler l'effet de la poussée d'Archimède, normalement visualisée dans un système à canne unique. Lors de la prise de masse, le déséquilibre, estimé par un système de diodes photosensibles, est artificiellement rétabli en imposant un courant à des bobines, dont le noyau est solidaire du fléau. Ce courant est directement proportionnel à la variation de masse.

Le matériel utilisé est un Setaram TAG 16, les atmosphères choisies sont de l'argon ou des mélanges argon-oxygène. Trois purges sont faites avant d'établir un débit de gaz sur l'échantillon.

Chapitre 3

Résultats sur les alliages cupronickels industriels

Ce chapitre présente l'essentiel des résultats de thèse, c'est-à-dire les travaux réalisés sur les substrats métalliques $\text{Cu}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x = 90 ; 70 ; 55$)

Les théories sur le laminage et les textures des composés métalliques à structure cubique faces centrées sont rappelées au paragraphe 3.1. Les textures de déformation et de recristallisation observées sur les rubans, sont discutées en fonction des paramètres de laminage et de recuit (3.2). Les qualités de surface du ruban sont analysées à différentes étapes du procédé (3.3). Les propriétés mécaniques et magnétiques sont considérées dans une large gamme de températures (3.4). La tenue du ruban vis-à-vis de l'oxygène est vérifiée avec l'étude d'oxydation (3.5). Enfin des résultats encourageant de dépôt de couches tampons (3.6), valident l'intérêt des substrats cuivre-nickel en tant qu'ossature du câble supraconducteur en couches.

3.1 Théories du laminage et de la recristallisation des métaux c.f.c.

Au chapitre 1, une analyse bibliographique du procédé de laminage a été faite ; au chapitre 2, les laminoirs et protocoles utilisés pour cette thèse ont été détaillés. Ce paragraphe traitera de l'aspect théorique du laminage, de ses conséquences sur la déformation de métaux cubiques faces centrées et enfin de l'approche théorique de la recristallisation.

3.1.1 Le laminage

L'opération de laminage consiste à réduire l'épaisseur h_1 d'une tôle, à une valeur h_2 sous l'action d'un effort d'écrasement et d'un couple d'entraînement. Il est possible de rapprocher le travail effectué au cours de cette thèse, des travaux sur le laminage à froid de produits plats. En effet, en ce qui concerne la géométrie, le rapport épaisseur sur largeur des rubans est très vite inférieur à 1. La température de laminage, est également considérée "à froid" car, d'une part le ruban n'est pas préchauffé et d'autre par, d'un point de vue métallurgique, l'alliage est travaillé dans un domaine de températures où les dislocations sont figées. $0,5T_{\text{fusion}}$ (Kelvin) est en effet considérée comme la température à partir de laquelle les dislocations sont mobiles et que le processus de recristallisation intervient. Même en tenant compte de l'échauffement du matériau durant le laminage, des températures de 736 K (460°C) ne sont probablement pas atteintes.

Il est donc possible de s'inspirer de la littérature, sur le "laminage à froid de produits plats", pour relever les défauts susceptibles d'être rencontrés et les paramètres clefs du procédé. Parmi eux, on notera les techniques de contrôle de l'épaisseur, l'homogénéité des contraintes et le rôle des frottements. Le rapprochement avec le protocole mis en œuvre durant la thèse et le matériel utilisé sera systématiquement fait.

3.1.1.1 Contrôle de l'épaisseur

L'épaisseur en sortie est un paramètre majeur à contrôler car le taux de réduction en dépend. Trois facteurs influent sur cette épaisseur : l'écartement à vide des rouleaux, la plasticité du matériau et le cépage de la cage. C'est seulement le premier paramètre qu'il sera possible de

modifier. Le diagramme de Sims (figure 3-1) permet de trouver l'épaisseur de sortie connaissant ces trois éléments [100].

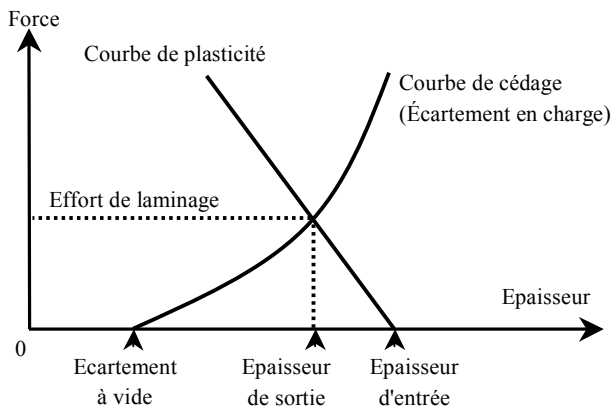


Figure 3-1 : diagramme de Sims.

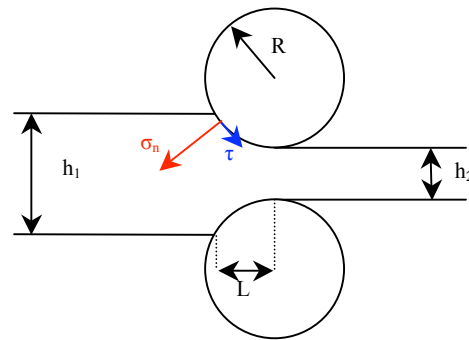


Figure 3-2 : géométrie du laminage.

Le laminoir du LAIMAN n'étant pas équipé de capteur de force, ce graphique n'a pu être utilisé. Sur le laminoir de Nexans la courbe de cé dage n'a pas été réalisée. La prévision de l'épaisseur de sortie, en fonction de l'écartement des rouleaux, ne s'est donc pas faite sur ce principe. Par contre il est intéressant de noter que l'épaisseur de sortie est toujours plus forte que l'écartement nominal des rouleaux. Pour atteindre des épaisseurs faibles, il sera donc nécessaire de laminier avec des rouleaux initialement en contact et précontraints. Afin de maîtriser le taux de déformation, un tableau de correspondance écartement des rouleaux-épaisseur de sortie a été réalisé pour les différents matériaux utilisés et pour les différents taux de déformation souhaités. Cet abaque, propre au laminoir, a été affiné au fur et à mesure des laminages.

3.1.1.2 Contraintes de déformation et rôles des frottements

La vitesse V_c des cylindres est constante, donc en raison de la conservation du volume de matière, la vitesse de la bande augmente de V_1 à l'entrée jusqu'à V_2 à la sortie. Cela signifie qu'au début de l'emprise, la bande est plus lente que les cylindres et en fin d'emprise elle est plus rapide. Entre les deux, le point neutre est le seul point de non glissement. Ces différences de vitesse sont à l'origine des frottements. Ces derniers s'opposent au mouvement local : avant le point neutre, le frottement est moteur pour la bande, alors qu'il s'oppose à l'avancée de celle-ci après ce point. L'entraînement de la bande entre les cylindres est donc dû aux frottements. Ces frictions jouent également un rôle dans le processus de déformation. En effet, en plus de la contrainte normale σ_n , une contrainte tangentielle τ se rajoute, d'autant plus élevée que le frottement μ est grand.

$$\tau = \mu \cdot \sigma_n \quad (3-1)$$

Ces contraintes tangentielles sont à l'origine des déformations de cisaillement à la surface du ruban. Dans l'application recherchée, une déformation induite par les seules contraintes normales est souhaitée. La minimisation des efforts tangentiels sera donc une priorité. Comme expliqué par Montmitonnet [96], ceci est possible de deux manières différentes.

- i) Diminuer le coefficient de frottement en utilisant des lubrifiants.
- ii) Réduire les surfaces de contact ruban-rouleaux. C'est-à-dire minimiser le coefficient géométrique L/h (figure 3-2), où h est l'épaisseur moyenne et L est la longueur de l'emprise du ruban sur le rouleau. L et h peuvent s'exprimer comme suit :

$$L \approx \sqrt{Rhr} \quad (3-1) \quad h = \frac{h_1 + h_2}{2} \quad (3-2)$$

Avec R le rayon des rouleaux et r le taux de réduction (équation 1-1). C'est donc avec des rouleaux de petit diamètre, des faibles taux de déformation par passe et sur des rubans épais que les frottements auront le moins d'impact.

Le paragraphe sur l'effet de peau mettra en évidence le rôle de ces paramètres sur la texture.

3.1.1.3 Défauts de laminage

Il est possible de classer en trois catégories les défauts qui surviennent suite au laminage d'un métal : les défauts géométriques, microstructuraux et superficiels [97, 99].

3.1.1.3.1 Défauts géométriques

Les premiers d'entre eux sont les défauts aux extrémités, appelés également rives (figure 3-3a). Intrinsèque à la méthode, l'unique manière de s'en débarrasser est de couper régulièrement les bouts.

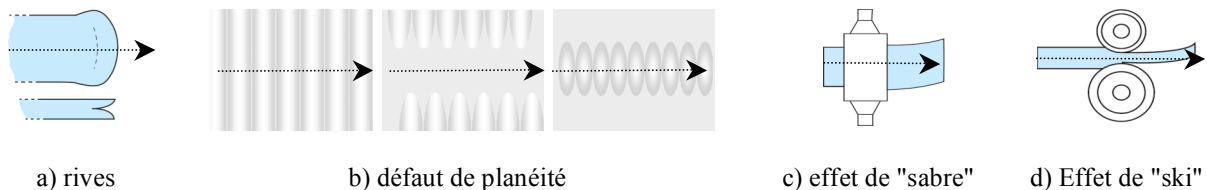


Figure 3-3 : défaut géométrique de laminage.

Le cépage élastique des machines et des outils (cage et rouleaux), peut induire des défauts de planéité (figure 3-3b). Des bandes, régulièrement espacées, apparaissent sur toute la largeur du ruban ou seulement localisées sur les bords ou au centre.

Enfin des problèmes de réglage peuvent entraîner des défauts macroscopiques comme l'effet de "sabre" ou l'effet de "ski" (figure 3-3c-d). Le premier effet est dû au non parallélisme des rouleaux et le second à des diamètres de rouleau différents.

Le réglage de l'outil de production a été fait avec soin, les petits échantillons peuvent être considérés comme plans. Mais sur de grandes longueurs, l'appareillage de laboratoire n'est pas approprié.

3.1.1.3.2 Défauts microstructuraux

Ces défauts sont le fait de l'alliage. Des inclusions, impuretés ou porosités créent inévitablement des défauts internes ou de surface pouvant s'accompagner de fissures. Les alliages industriels utilisés sont peu sujets à ces défauts.

3.1.1.3 Défauts superficiels

Fondamentaux pour l'application visée, ils ont fait l'objet d'une attention particulière avec l'utilisation de rouleaux polis miroirs et d'essuyage constant des parties concernées. Le paragraphe 3-3 sur l'état de surface y consacre une grande importance.

3.1.2 Structures de déformation

3.1.2.1 Textures de laminage

Il existe deux types de textures de laminage des métaux c.f.c. fortement déformés : la texture de type *laiton* et la texture de type *cuivre*.

i) La texture dite *laiton* se retrouve après laminage unidirectionnel à température ambiante, dans la plupart des alliages ainsi que dans l'argent. Elle correspond sensiblement à l'orientation $\{110\}\langle 1-12 \rangle$ dite *laiton* (*B* pour *Brass*) avec éventuellement une faible proportion d'orientation $\{110\}\langle 001 \rangle$, dite *Goss* (*G*).

ii) La texture dite *cuivre* ou de métal pur s'observe à température ambiante dans presque tous les métaux purs (Al, Cu, Ni...), très peu alliés ou dans certains alliages comme les cupronickels. Elle ne correspond pas à une orientation idéale simple. Parmi la vingtaine d'orientations proposées, la somme des orientations *C*, *S* et *B* est la plus fréquemment citée. *C* (pour *Cuivre*) correspond à l'orientation $\{112\}\langle 11-1 \rangle$ et *S* à l'orientation $\{123\}\langle 63-4 \rangle$. Les intensités de chacune d'entre elles ne sont pas équivalentes : $I_C > I_S > I_B$.

Les positions idéales des pics d'intensité de ces orientations dans les figures de pôles (111) et (200) sont représentées figure 3-4 pour les deux types de structures de déformation.

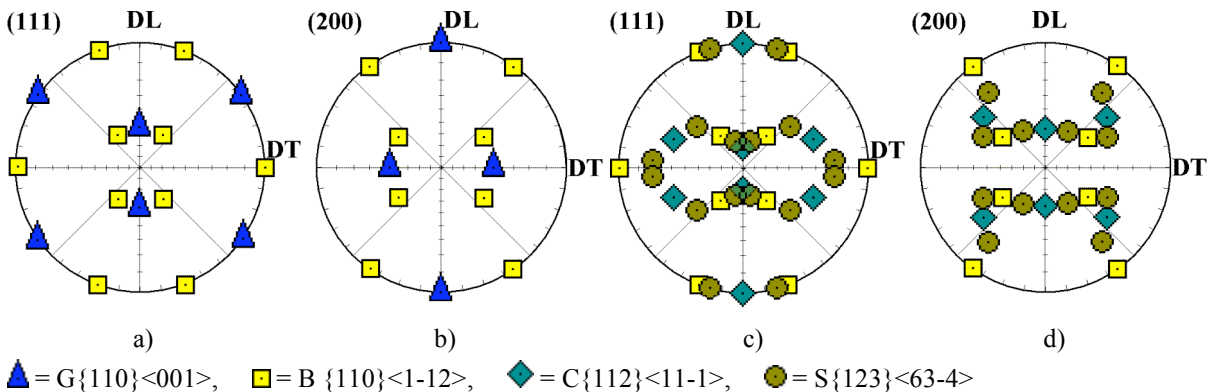


Figure 3-4 : localisations des intensités théoriques d'un métal c.f.c. déformé par laminage dans les figures de pôles (111) et (200). a) et b) type laiton (B+G), c) et d) type cuivre (C+S+B).

Une texture de transition du type *cuivre* au type *laiton* est souvent observée, en ajoutant progressivement un élément d'alliage ou en baissant la température de laminage d'un même alliage. Par exemple, des textures types *cuivre* sont observées sur des Cu-Zn laminés à 200°C et réciproquement des orientations types *laiton* sont signalées sur des cupronickels laminés sous azote liquide (-200°C) [98]. Outre la composition et la température, la texture initiale et le protocole de laminage influent sur la texture.

3.1.2.2 Interprétation des textures de déformation

Lors de la déformation plastique d'un matériau polycristallin, les grains subissent des rotations qui modifient leur orientation cristallographique. Ces rotations dépendent du mode de déformation imposé au matériau d'une part, et des systèmes de glissement activés dans chaque grain d'autre part. Ces changements d'orientation des grains génèrent dans le matériau la formation d'une texture de déformation.

Dans les métaux de structure c.f.c., la déformation plastique à froid s'effectue essentiellement par glissement des dislocations parfaites sur les plans denses $\{111\}$ (nombre d'atomes par unité de surface plus élevé) et dans les directions denses $\langle 110 \rangle$ (distance interatomique la plus courte). Ce mécanisme est majoritaire dans les métaux à forte et moyenne énergie de fautes d'empilement (Al, Ni, Cu). Pour les métaux à faible énergie de fautes d'empilement (Ag) le maclage mécanique (sur des plans $\{111\}$ juxtaposés) et le glissement des dislocations partielles concurrencent le glissement des dislocations parfaites.

Ces différences de comportement expliquent les deux types de structures de déformations.

3.1.3 La transformation des textures

3.1.3.1 Textures de recuit

Les textures de recuit de métaux c.f.c. sont d'une grande diversité et très sensibles à la texture de déformation. Une composante mineure ou locale (superficielle par exemple) de la texture d'écroutissage peut jouer un rôle essentiel dans la germination ou la croissance de nouveaux grains. Dans le cas qui nous concerne la structure de recristallisation d'un matériau type *cuiivre* (avec les composantes C+B+G) donne lieu à une texture cubique $\{100\}\langle 001 \rangle$ (noté D).

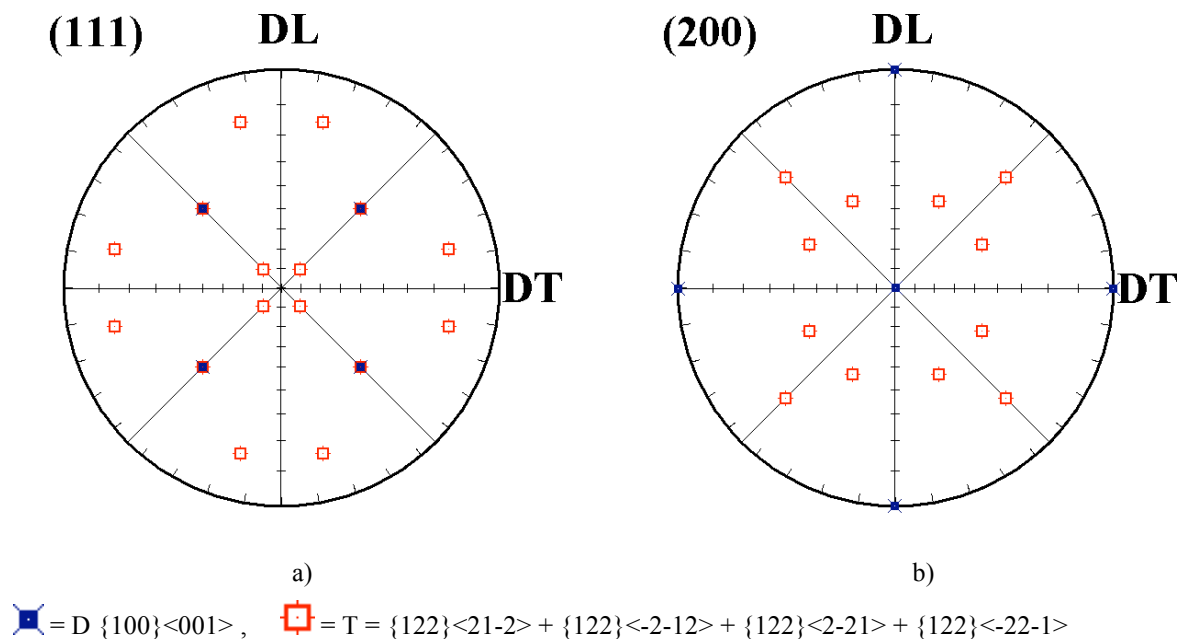


Figure 3-5 : localisation des intensités théoriques d'un métal c.f.c., laminé-recuit, de type *cuiivre* dans les figures de pôles (111) et (200). Les orientations maclé sont également représentées.

Cette texture de recristallisation peut contenir d'autres composantes que $\{100\}\langle 001\rangle$, elles correspondent à des orientations proches de la texture de laminage ou à des macles de la texture cubique, notées T , comme par exemple $\{122\}\langle 21-2\rangle$. La figure 3-5 présente les positions idéales des pics d'intensités des orientations D et T , dans les figures de pôles (111) et (200).

3.1.3.2 *Interprétation des textures de recuit*

Les textures de recuit sont en fait des textures de déformation et de recuit, en effet le recuit est un transformateur de textures, et non un créateur. Il peut donner lieu à des textures bien plus marquées que les textures de déformation mais peut aussi les maintenir, les estomper ou les faire disparaître. On peut distinguer plusieurs stades dans l'évolution du recuit du métal écroui : restauration, recristallisation, croissance continue ou discontinue. Ils correspondent à des forces motrices différentes et présentent des aspects micrographiques et cinétiques distincts. Ces différents stades sont détaillés au paragraphe 1.3.1.2.2.3. Dans le cas spécifique de métaux c.f.c. type *cuivre* la prépondérance des grains d'orientation cubique après la première recristallisation semble liée au fait qu'ils sont les seuls à pouvoir se développer aisément aux dépens des diverses composantes de la texture de laminage.

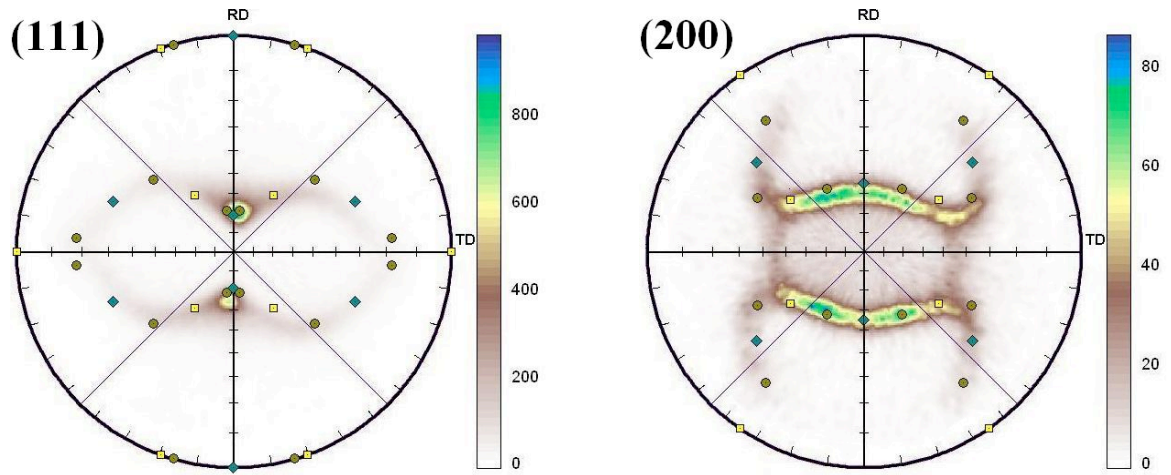
3.2 *Résultats des textures de déformation et de recristallisation*

3.2.1 **Laminage et textures de déformation**

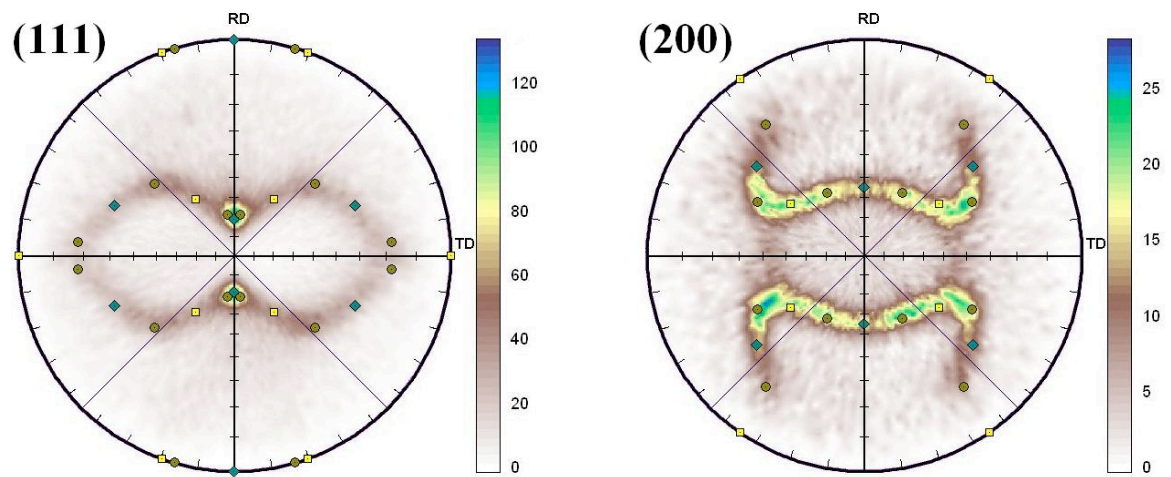
Cette première étape a pour but de vérifier la structure de déformation des cupronickels envisagés pour les substrats. En effet pour espérer une structure cubique après recuit, la structure de laminage doit correspondre à une structure de déformation de métaux c.f.c. type *cuivre*.

La figure 3-6 présente les figures de pôles (111) et (200) du Constantan, du $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et du $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ après laminage. Pour ces trois matériaux, les conditions de déformation sont sensiblement différentes, mais l'important est qu'ils aient tous un taux de réduction supérieur à 98%.

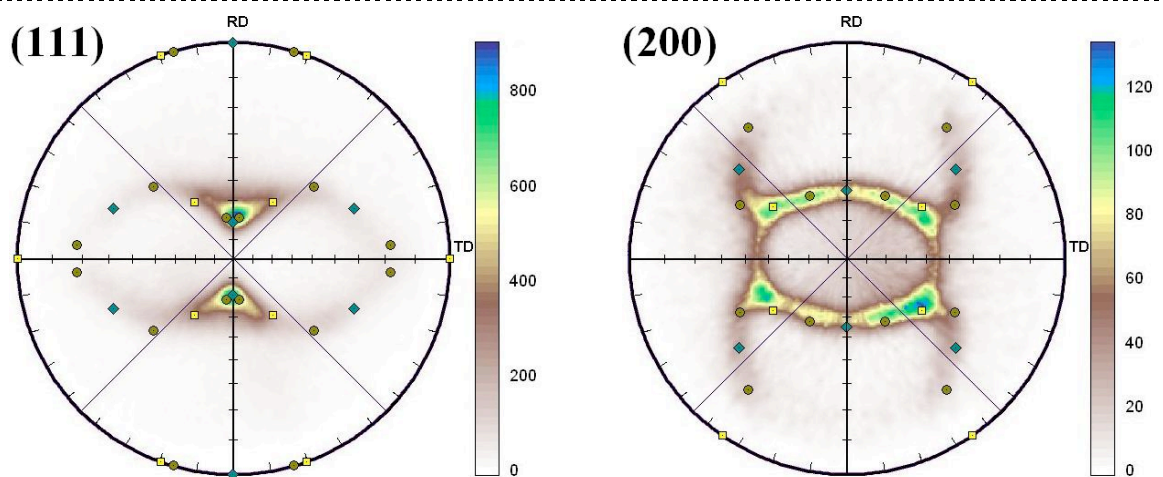
Ces mesures ont été réalisées sur les surfaces des substrats préalablement polies pour ne mettre en évidence que les structures de cœur. Cela permet de s'affranchir des déformations de surface qui ne sont pas toujours représentatives du comportement du matériau (confère paragraphe 3.2.4). Les orientations idéales C , S et B , incorporées aux figures de pôles, coïncident avec les intensités mesurées. Les trois compositions industrielles ont donc le comportement attendu et pourront potentiellement présenter une structure cubique après recuit.



a) Constantan laminé



b) Cu₇₀Ni₃₀ laminé



c) Cu₉₀Ni₁₀ laminé

Figure 3-6 : figures de pôles (111) et (200) de rubans de différentes compositions, bruts de laminage (réalisées après avoir décapé la surface).

3.2.2 Optimisation du cycle de recuit et cinétique de recristallisation

3.2.2.1 Stabilité thermique des structures de recristallisation

Dans un premier temps les alliages choisis ont été testés vis-à-vis de leur tenue aux hautes températures. L'utilisation des substrats jusque vers 1000°C, lors des dépôts des couches supérieures, contraint les rubans à devoir conserver leur texture jusqu'à de telles températures. Les trois cupronickels envisagés ont donc été recuits entre 200°C et 1050°C. Sur ces rubans, un diagramme de diffraction de RX en θ - 2θ a été enregistré à température ambiante pour chaque composition et après différents cycle de recuit (figure 3-7 et 3-8).

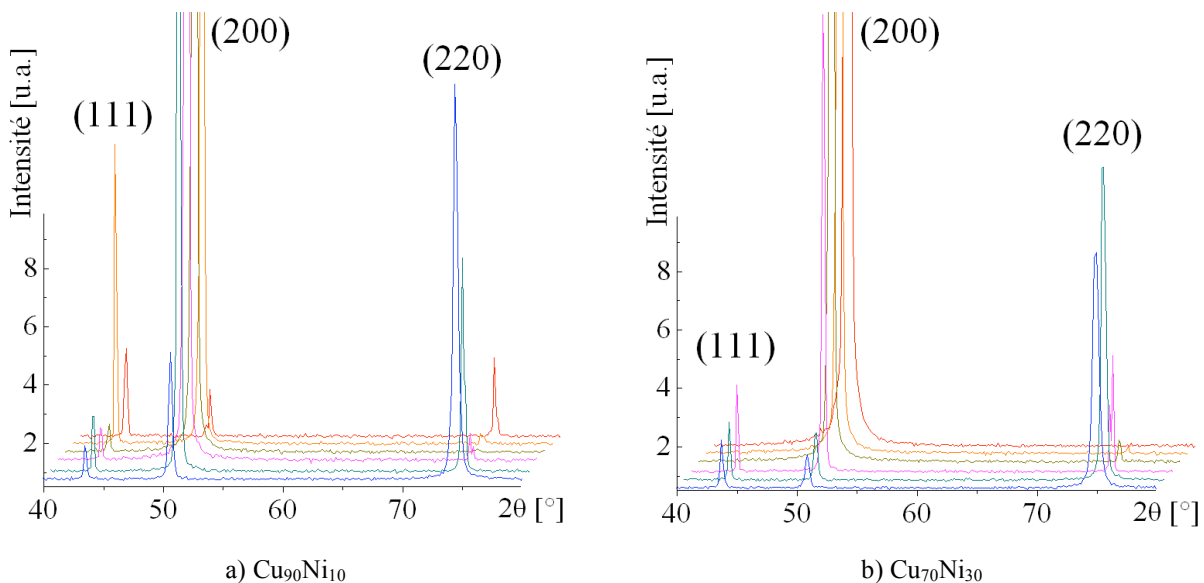


Figure 3-7 : diagramme θ - 2θ de substrats recuits avec différents cycles thermique (courbes décalées en intensité et en 2θ), de bas en haut : avant recuit i.e. 30°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C et 1000°C.

Les diagrammes *a*) et *b*) de la figure 3-7 ont été réalisés dans les mêmes conditions (cycles thermiques de recuit des rubans et acquisitions lors de la DRX). En augmentant les températures de recuit du $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ jusqu'à 1000°C, il y a disparition progressive des raies (111) et (220) et intensification de la raie (200). Seules les plans cristallographiques ($h00$) semblent subsister parallèlement à la surface lorsque la température s'élève (d'autres mesures seraient nécessaires pour mettre en évidence l'absence de plans, parallèles à la surface, d'indices $h^2+k^2+l^2$ supérieurs à 8). Ces premières mesures sont compatibles avec la texture biaxiale attendue (des mesures en figure de pôles devront confirmer cette hypothèse) et témoignent de la stabilité de celle-ci jusqu'à 1000°C. En revanche pour l'échantillon de $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$, à partir du cycle à 800°C, l'intensité relative des raies (111) et (220) augmente. Pour un cycle thermique montant jusqu'à 1000°C, les intensités des pics de diffraction correspondent au diagramme de poudre de l'alliage considéré. A cette température, l'orientation des cristaux semble donc aléatoire et dans tous les cas non compatible avec une texture biaxiale. La texture amorcée jusqu'à 600°C n'est pas maintenue. Cette plus faible tenue aux températures peut être expliquée par la forte teneur en cuivre de cet alliage. En effet la température de fusion s'en trouve abaissée ($T_f \approx 1100^\circ\text{C}$) et tous les phénomènes

thermiquement activés sont décalés vers les basses températures. Cette instabilité ne permet pas à cet alliage de répondre au cahier des charges et ne sera donc pas davantage étudié.

L'alliage de Constantan (figure 3-8) se comporte de manière similaire lors du recuit à l'alliage de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$. Les pics (111) et (220) disparaissent complètement après 800°C et ne réapparaissent pas avant 1050°C . On note cependant que pour des températures égales ou supérieures à 1000°C , il n'est plus possible de distinguer le doublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$. Cet élargissement du pic (200) pourrait être attribué à la présence de défauts dans la structure des rubans recuits à haute température.

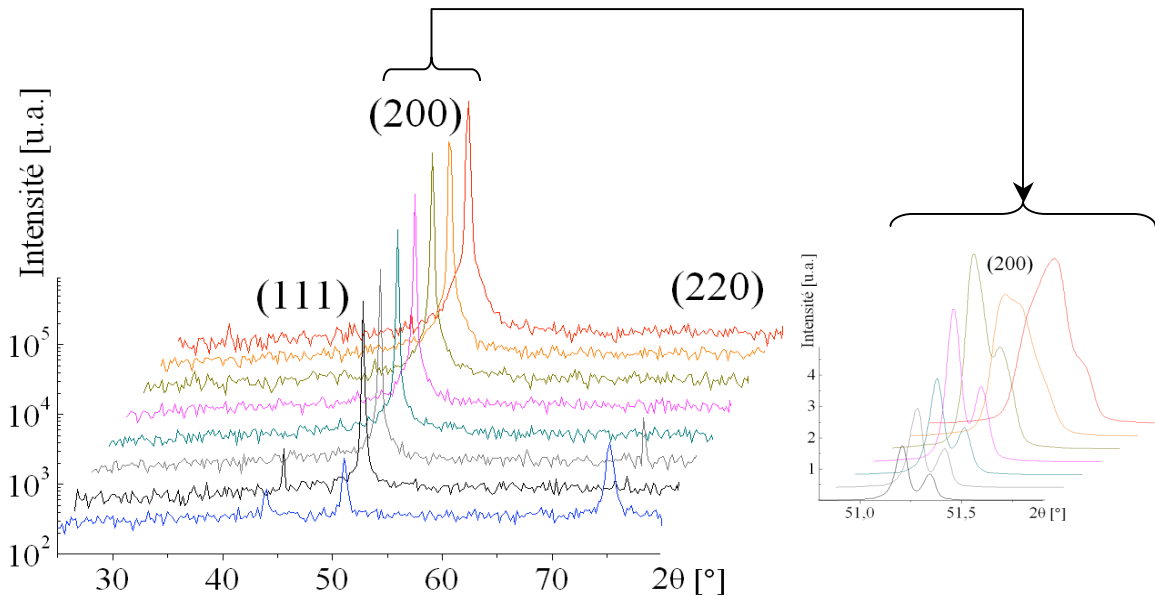


Figure 3-8 : diagramme θ - 2θ de rubans de Constantan recuits à différents cycles thermiques. De bas en haut : brut, 700°C , 800°C , 850°C , 900°C , 950°C , 1000°C et 1050°C , à droite détail de la raie (200) sauf "brut".

3.2.2.2 Recristallisation secondaire

Pour justifier la limitation à des températures inférieures à 1050°C , pour l'étude de la recristallisation, un essai de recuit à 1100°C sans palier a été réalisé sur du Constantan. Une observation de la surface d'un tel substrat après recuit est présentée figure 3-9.

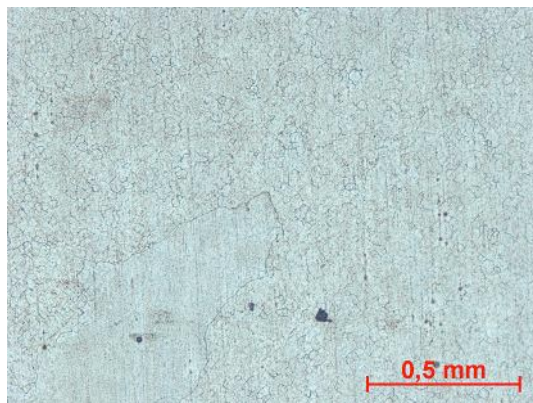


Figure 3-9 : métallographie d'un substrat de Constantan recuit à 1100°C (sans palier).

Sur la métallographie un très gros grain ($\approx 1 \text{ mm}^2$) est visible, il traduit le début de la recristallisation secondaire. Ces grains d'orientations aléatoires ne peuvent avoir d'intérêt pour la texture. Les températures de recuit se doivent donc d'éviter ce type de recristallisation. Contrairement à ce qu'il se pratique sur les alliages NiW (recuit jusqu'à des températures de 1200°C) les alliages cupronickels ne peuvent subir des températures de cet ordre et une étude au delà de 1050°C ne se justifie pas.

3.2.2.3 Cinétique de recristallisation

Dans le but d'optimiser l'étape de recuit et de maîtriser le comportement thermique de la texture des rubans, plusieurs essais de suivi de la recristallisation ont été entrepris. On peut distinguer parmi eux les essais ex-situ et les essais in-situ. Les premiers, qui caractérisent l'échantillon en fin de procédé, nécessitent un grand nombre d'échantillons et une rigueur forte de préparation pour pouvoir comparer les résultats. Les seconds, qui caractérisent l'échantillon au cours du recuit, ont l'avantage d'un suivi continu sur une seule expérimentation.

3.2.2.3.1 Etudes ex-situ

Le premier type d'étude est celle présentée précédemment en DRX θ - 2θ (3.2.2.1). Elle permet par exemple de remarquer sur la figure 3-7b une évolution importante entre les cycles à 400°C et 600°C pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et de remarquer des instabilités de texture (figure 3-7a). Ces précédentes mesures, uniquement sensibles aux familles de plans parallèles à la surface, n'ont pu conclure de manière certaine à la texturation biaxiale des substrats. C'est pourquoi une série de figures de pôles a été réalisée sur des rubans ayant subi différents cycles thermiques. Le rapport de l'intensité intégrée du pic central de la figure de pôles (200) sur l'intensité totale de la figure, interprète de manière plus juste l'évolution des orientations cristallographiques durant le recuit.

La figure 3-10 montre de telles mesures réalisées sur un ruban de Constantan laminé à 98,5% (8% par passe, 2 cm/s, à sec) et recuit sous argon avec un cycle de montée-descente en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La structure de déformation ($C+S+B$) ne comporte pas de plan parallèle à la surface, c'est pourquoi il n'y a pas d'intensité au centre de la figure de pôles avant le recuit. Jusqu'à 400°C , le ruban est stable et la texture n'évolue pas. Entre 400°C et 600°C une intensité au centre de la figure de pôles traduit un début de texturation. Celle-ci se développe rapidement jusqu'à 800°C et atteint son maximum autour de 950°C où ne persiste plus que l'intensité au centre de la figure de pôles.

Des mesures de micro-dureté Vickers ont en parallèle été faites sur les mêmes échantillons. L'évolution de cette dureté est également représentée sur la figure 3-10 (axe secondaire). Elle décroît à partir de 400°C (275 HV) en augmentant la température de recuit jusqu'à 950°C (85 HV). Cette diminution est bien corrélée à l'augmentation de l'intensité relative du pic central de la figure de pôles (200). La diminution peut être imputée à la relaxation des dislocations au cours du recuit mais également à la recristallisation. En effet celle-ci modifie la texture du ruban de sorte que les plans (h00) s'orientent parallèlement à la surface. Or la dureté Vickers varie avec le module élastique du milieu considéré et comme de toutes les

orientations du cristal c'est le module d'élasticité dans la direction $\langle h00 \rangle$ noté $E_{\langle h00 \rangle}$ qui présente les plus faibles valeurs, il est possible d'expliquer au moins une partie de cette diminution par la réorientation biaxiale du substrat (réflexion détaillée dans l'appendice).

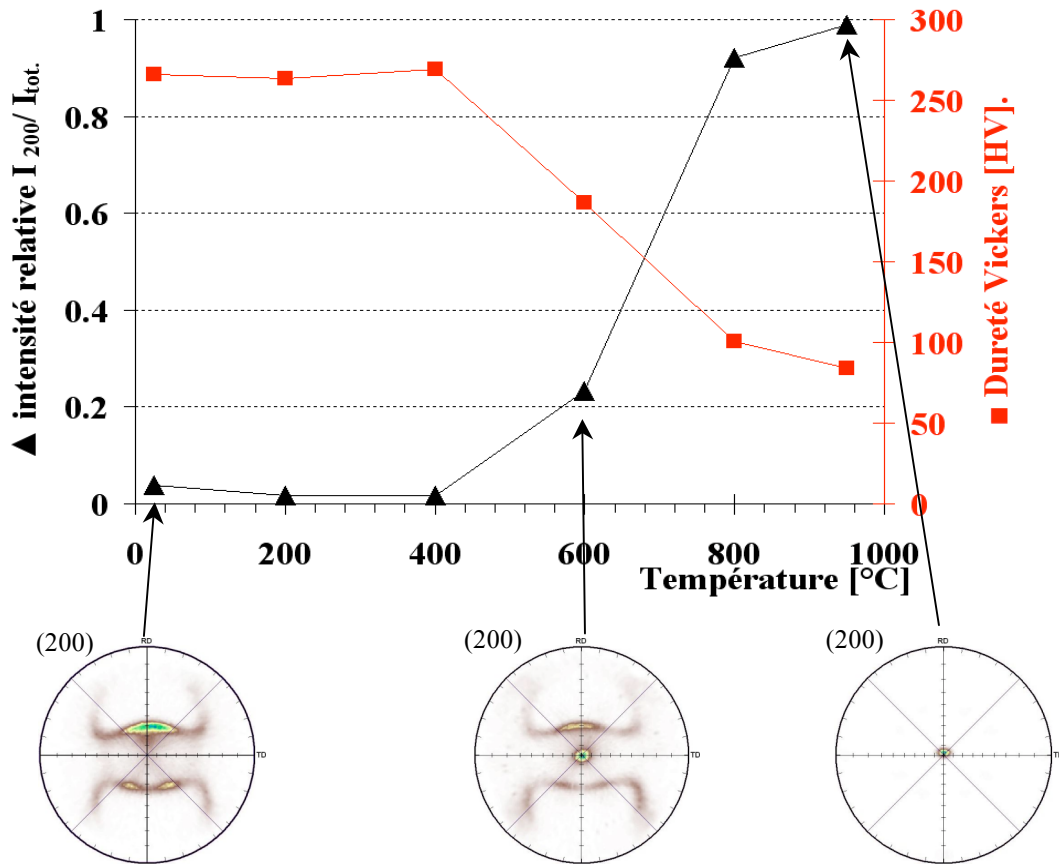


Figure 3-10 : évolution de l'intensité relative du pic central de la figure de pôles (200) et de la dureté Vickers avec la température de recuit d'un ruban de Constantan.

3.2.2.3.2 Etudes in-situ

Trois démarches d'expérimentation sur la cinétique de recristallisation in-situ ont été entreprises : une première tentative par analyse thermique différentielle et deux par diffraction en transmission (de neutrons et de rayons X-durs).

3.2.2.3.2.1 Analyse thermique différentielle

L'objectif était de visualiser un signal exothermique provenant de la chaleur libérée par l'élimination des défauts cristallins induits par la déformation plastique. 200 mg de ruban ont été découpés et placés dans un creuset en alumine. La différence de température entre le thermocouple situé sous le creuset échantillon et celui situé sous le creuset référence est enregistrée. Le dégagement attendu lors de la recristallisation est de l'ordre du dixième de joule [125], libéré sur quelques centaines de degrés. A la différence de Nast et al. [56] aucun signal exothermique reproductible n'a pu être enregistré. La sensibilité de détection n'a pas dû être atteinte. L'utilisation d'une calorimétrie à balayage différentiel (DSC) ou d'un calorimètre pourrait peut être donner de meilleurs résultats.

3.2.2.3.2 Diffraction de neutrons

Deux essais sur des rubans de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ ont été réalisés [126]. Les substrats étaient placés verticalement dans le four. Leurs surfaces formaient avec le faisceau incident un angle θ de l'ordre de 40° . Les angles de diffraction $2\theta_{(111)}$ et $2\theta_{(200)}$ pour la longueur d'onde considérée avoisinaient respectivement 75° et 89° . La géométrie du montage permet de visualiser en début d'expérimentation les deux pics (111) et (200).

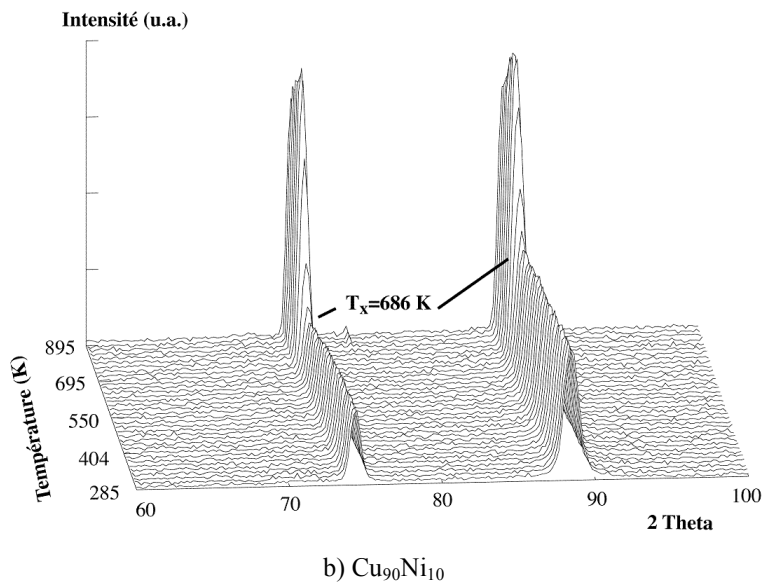
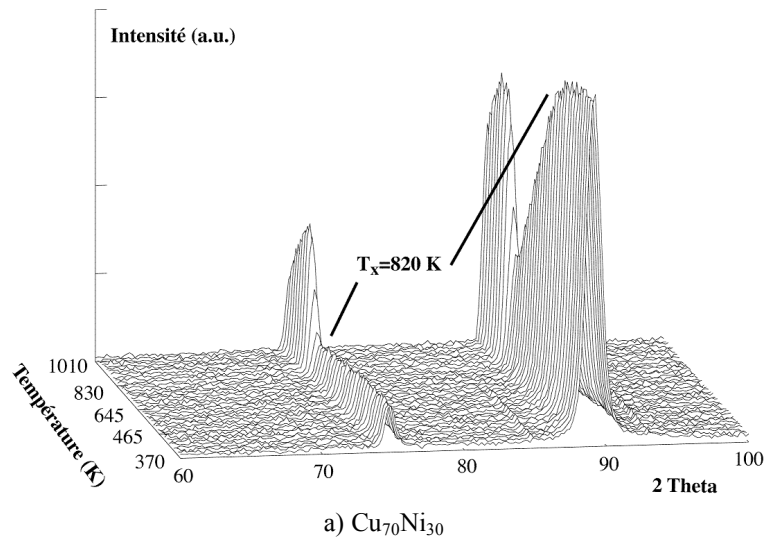


Figure 3-11 : diagramme de diffraction de neutron en fonction de la température.

Sur les graphiques de la figure 3-11, les intensités des deux pics restent constantes jusqu'à 820 K (547°C) pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et 686 K (413°C) pour le $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$. Ces températures marquent le début du phénomène de recristallisation. Au delà de ces températures, il n'est pas possible de corréliser les intensités observées avec la texture des rubans. En général les pics disparaissent du diagramme. En effet, en augmentant la température, la structure s'ordonne et seules quelques positions spécifiques du ruban permettent la diffraction. En modifiant

manuellement la position de l'échantillon, il est possible au cours du recuit de retrouver les conditions de diffraction.

Cette expérimentation a donc permis de déterminer précisément la température de début de recristallisation. Sur ces alliages, elle débute à 65% ($\pm 3\%$) de la température de fusion. Elle est donc observée en premier sur l'alliage très riche cuivre ($\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$) puis ensuite sur le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$. Aucune information n'ayant pu être tirée après le début de la transformation, un troisième type d'expérimentation a été envisagée.

3.2.2.3.2.3 Diffraction de rayons X-durs

Les quatre clichés de la figure 3-12 représentent les intensités de diffraction d'un ruban de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ au cours d'un recuit jusqu'à 1000°C à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le cliché *a*) révèle la texture de laminage, le *b*) est enregistré à 610°C , le *c*) à 1000°C et le *d*) à température ambiante après le recuit.

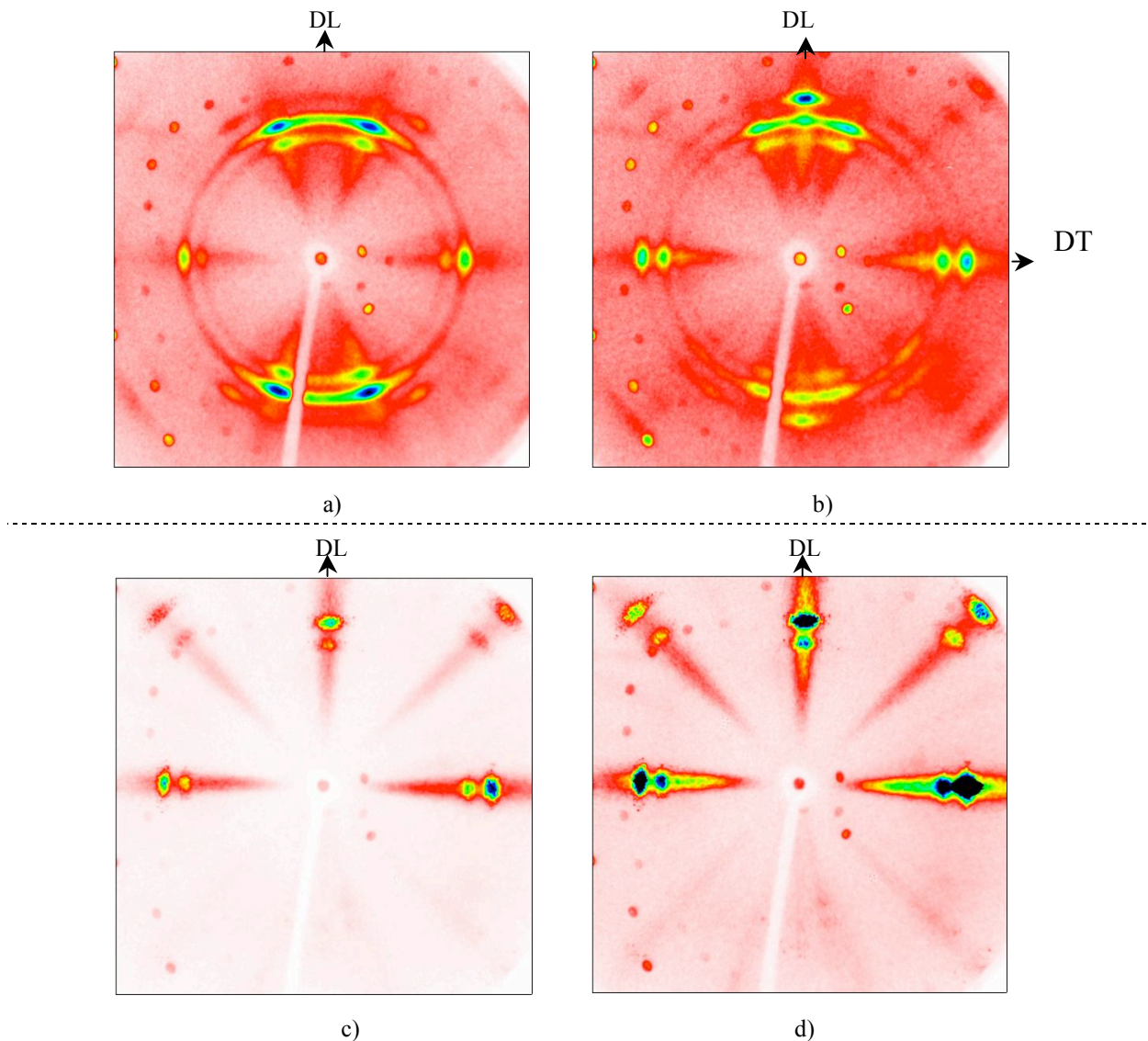


Figure 3-12 : clichés de diffraction de RX durs sur un ruban laminé de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ au cours du recuit. a) à 30°C , b) à 610°C , c) à 1000°C et d) après refroidissement.

La figure 3-13 situe l'emplacement des intensités de diffraction des plans (111), (200) et (220) pour un alliage cubique de paramètre de maille équivalent au $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et pour les énergies K_α et K_β du W. Les diamètres des cercles ont été calculés à l'aide de la loi de Bragg (équation 2-1) et pour la géométrie décrite en 2.3.1.1.3. Ceux correspondant à la diffraction des plans $(111)_{K_\alpha}$ et $(200)_{K_\beta}$ sont très proches et pour une direction donnée leur intensité ne peut être distinguée. Il est impossible de voir les diffractions par les énergies K_α et K_β du W des plans (311) et ceux d'indice supérieur car leurs rayons diffractés "sortent" du détecteur.

Outre les diffractions par les énergies caractéristiques du W, on observe des "traînées" radiales. Elles sont dues à la diffraction par des longueurs d'ondes du fond continu. Pour l'alliage considéré il n'est pas possible de trouver des intensités à l'intérieur du cercle en pointillé. En effet celui-ci se rapporte à la diffraction des plans de plus bas indice (111) pour la longueur d'onde la plus énergétique (300keV). Les intensités observées à l'intérieur de ce cercle sont donc du fait des fenêtres du four en quartz (confère figure 2-19).

Du fait de l'utilisation du faisceau multichromatique, un seul cliché regroupe l'ensemble des diffractions des différents plans (hkl). La géométrie du montage en transmission, n'est sensible qu'à la diffraction des plans proches de la normale à la surface. A l'inverse de la diffraction en réflexion, c'est donc l'équivalent de la périphérie de la figure de pôles qui est mise en évidence sur les clichés de la figure 3-12. Les intensités attendues pour les plans (111) et (200) après laminage, sont celles visibles en périphérie des figures de pôles (figures 3-4c-d).

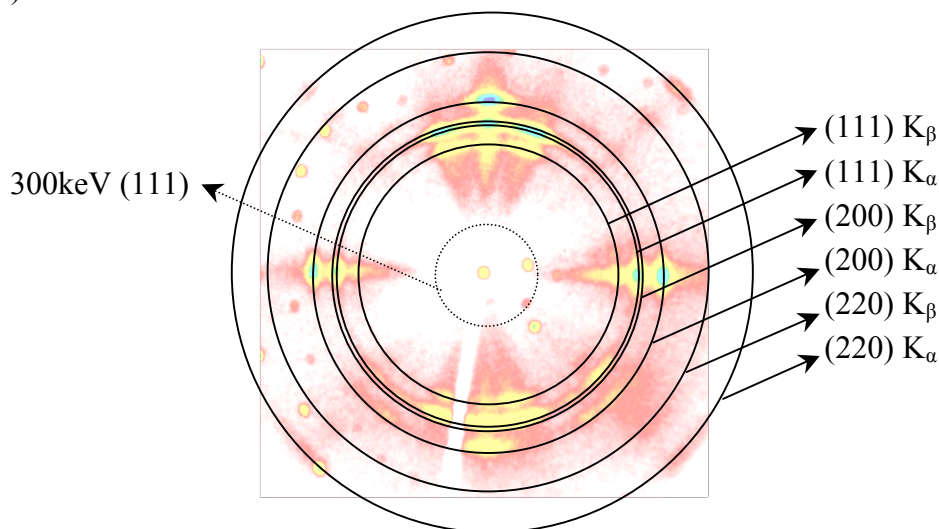


Figure 3-13 : emplacement des cercles de diffraction des différents plans (hkl) pour les énergies K_α et K_β du W ainsi que pour le plan (111) à 300keV.

La figure 3-12a a en effet de fortes intensités dues au plan (111) de l'orientation B et S , à 15° de part et d'autre de la direction de laminage. On remarque également, la contribution de l'orientation B avec des intensités (111) dans la direction transverse et des intensités (200) faible à 35° de part et d'autre de la direction de laminage. Enfin la contribution C est légèrement visible dans la direction de laminage pour les plans (200).

Après recristallisation (figure 3-12c) l'intensité est due à la contribution des plans (200) de la texture cube, visible sur la direction de laminage et dans la direction transverse. Celle-ci est en effet présente dans les mêmes directions à la périphérie de la figure de pôles (200), figure 3-5b. On remarque par ailleurs des intensités sur les bissectrices correspondant aux plans (220) de cette même orientation cube. A noter que les très faibles intensités sur la moitié inférieure sont probablement dues à une courbure de l'échantillon sur l'axe TD au cours du recuit.

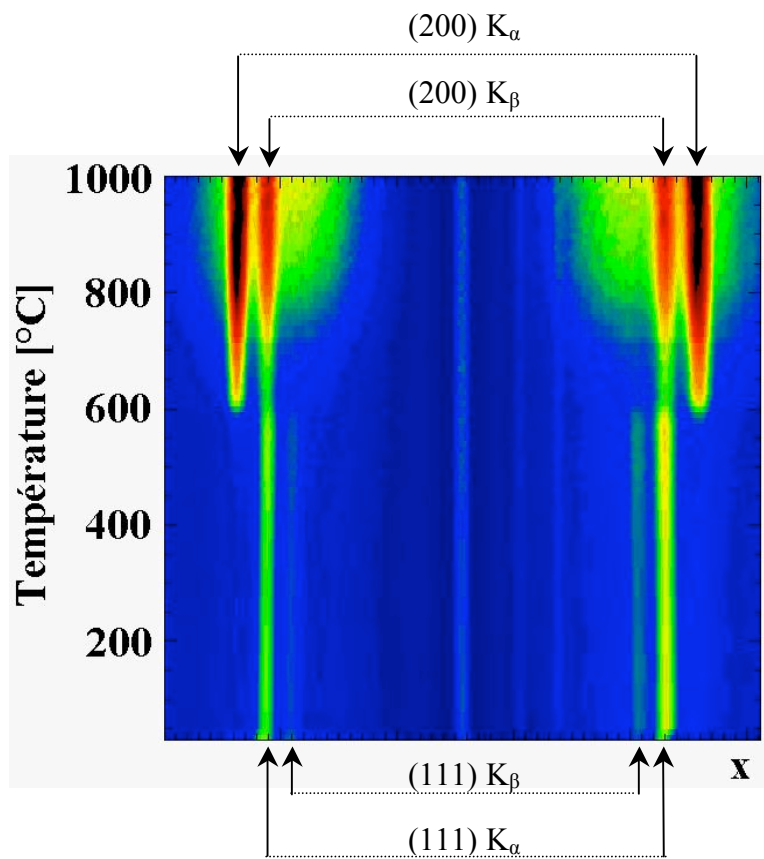
La figure 3-12b correspond à la transition de l'état écroui à l'état recuit. La structure de laminage est en effet encore présente et l'orientation cube commence à apparaître.

La figure 3-12d, représente la texture de recuit à froid. Les emplacements des taches de diffraction sont les mêmes que sur le cliché observé à chaud mais les intensités sont supérieures. Cette différence ne traduit pas forcément une accentuation de la texture cube mais est probablement liée à l'agitation thermique du matériau à 1000°C. Cette agitation est responsable de la diminution de l'intensité diffractée à haute température et s'exprime dans le calcul de l'intensité par un coefficient, dit de Debye-Waller [127].

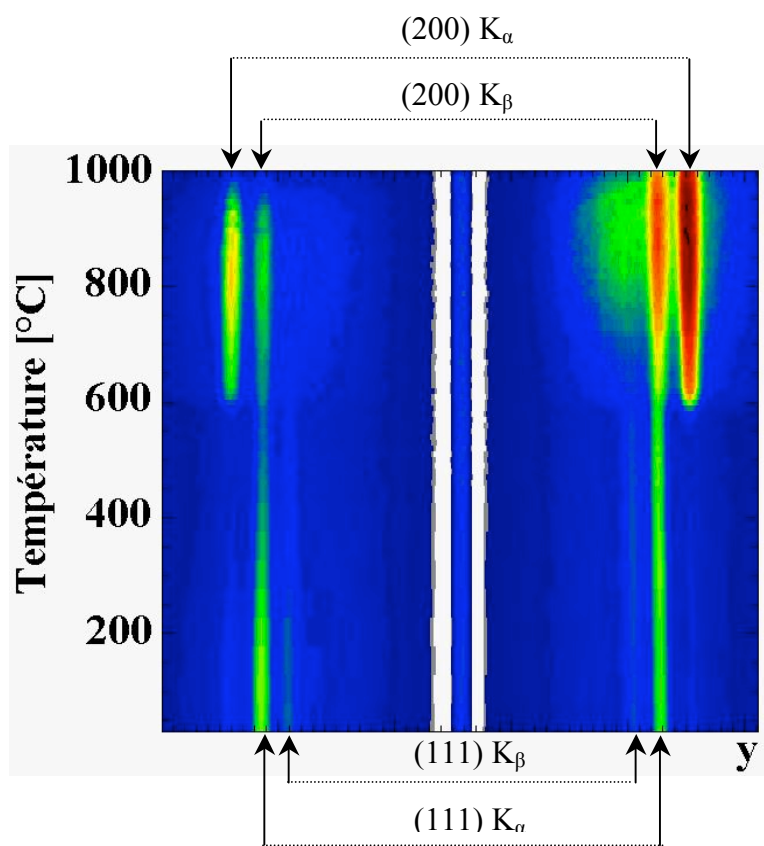
Pour permettre une meilleure visualisation de la transition, des coupes horizontales, passant par le centre des clichés, ont été faites pour chaque mesure en température et assemblées sur un même graphique (figure 3-12a). Une opération analogue avec les coupes verticales est réalisée figure 3-12b. Sur ces graphiques, il est possible de suivre l'évolution de l'intensité de la raie (200) K_{α} . Celle-ci est particulièrement intéressante car son emplacement n'est pas commun avec d'autres raies caractéristiques du W et qu'elle détermine uniquement l'état recuit. Une première observation indique que la transition débute un peu avant 600°C.

Pour apprécier plus précisément la cinétique de recristallisation il a été entrepris de tracer uniquement l'intensité intégrée (non déconvoluée) de la bande (200) K_{α} . Pour améliorer la statistique et s'affranchir le plus possible de la rotation de l'échantillon, c'est en fait la somme des quatre bandes (les deux des coupes horizontales et les deux des coupes verticales) qui est représentée figure 3-15. Sur cette dernière il est donc possible de suivre la recristallisation de l'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ laminé. La cinétique du Constantan est également tracée en suivant la même démarche.

L'évolution du profil des intensités en fonction de la température est comparable pour les deux alliages : la texture est très stable jusqu'au début de la recristallisation autour de 600°C. Celle-ci intervient de manière brutale : 50% de l'intensité cubique maximale observée est atteinte en 50°C, soit 10 min. La cinétique semble alors ralentir jusqu'à atteindre une valeur maximum d'intensité. Celle-ci indique donc un optimum de température de recuit pour laquelle l'orientation cubique est dominante. Cette température est de 900°C pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et 950°C pour le Constantan.



a)



b)

Figure 3-14 : assemblage des coupes horizontale (a) ou verticale (b) des clichés de diffraction aux différentes températures de recuit pour un ruban de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$.

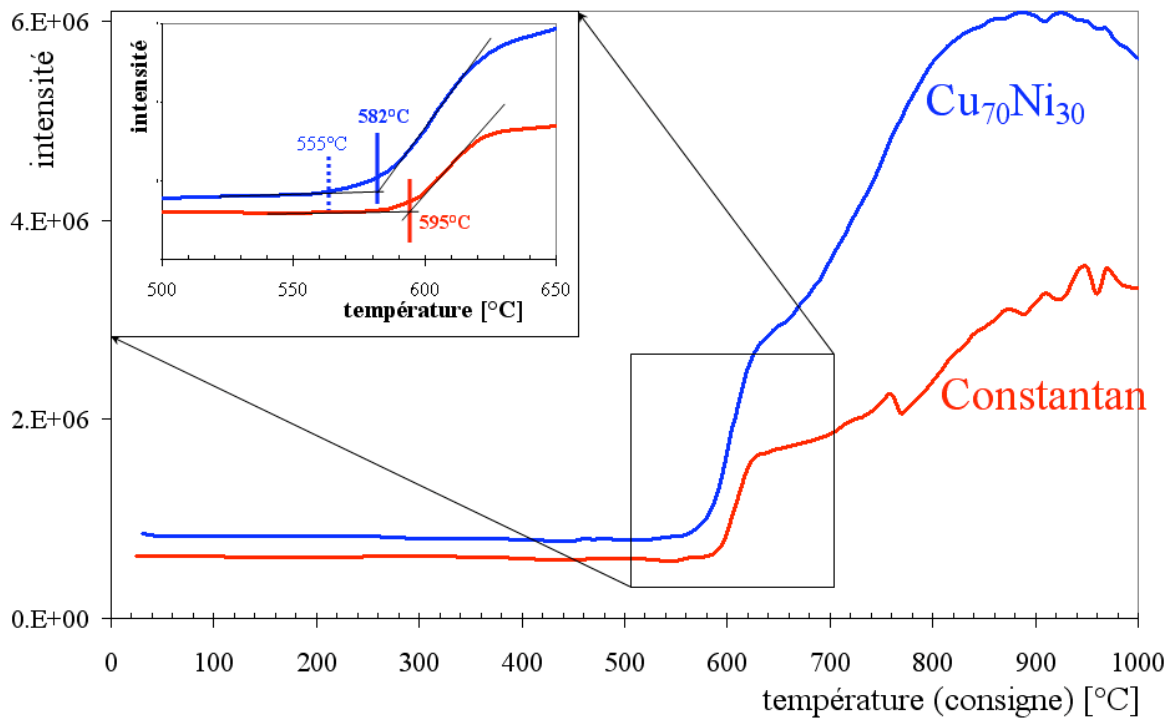


Figure 3-15 : évolution de l'intensité intégrée de la raie (200) K_{α} (sommée sur les 4 pics) au cours du recuit de rubans de Constantan et de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$.

L'encart de la figure 3-15 détaille la période de début de recristallisation. On peut définir une température de début de transformation en considérant la température à l'intersection entre la tangente à la courbe avant le phénomène avec la tangente au point d'inflexion après le phénomène. Celle-ci est de 582°C pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et de 595°C pour le Constantan. En pointillé sur la courbe du $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$, la température de 555°C correspond au tout début de la transition. C'est cette valeur qui peut être rapprochée de la mesure trouvée par la diffraction de neutrons : 547°C (figure 3-11a). Cet écart de moins de 10°C corrobore bien les résultats précédents.

En conclusion, cette technique originale de caractérisation in-situ par diffraction de rayons X durs a permis de confirmer et préciser la température de début de recristallisation trouvée par la diffraction de neutron ou la mesure de texture ex-situ. Elle a permis en outre de suivre l'évolution de l'apparition de la texture cube jusqu'à 1000°C , et de remarquer un maximum d'intensité de celle-ci. Elle n'a en revanche pas permis d'établir l'apparition et l'évolution avec la température des orientations macles. Celles-ci n'ont en effet pas de diffraction dans la périphérie des figures de pôles de bas indices sauf celle commune à l'orientation $\{100\}\langle 001\rangle$.

3.2.2.4 Conclusion sur les cycles thermiques utilisés

Grâce à ces mesures ex-situ et in-situ de la texture des rubans au cours de la recristallisation, deux conclusions ont pu être tirées. La première a été la non sélection de l'alliage riche en cuivre ($\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$) du fait de la faible stabilité de sa texture aux hautes températures. La seconde a été de choisir au mieux les cycles de recuit des deux alliages industriels choisis. Les

traitements thermiques ont donc consisté en une montée en température à 5°C/min jusqu'à 900°C et 950°C respectivement pour le Cu₇₀Ni₃₀ et le Constantan. Ces cycles ont été systématiquement appliqués à tous les substrats recuits présentés dans cette étude.

3.2.3 Texture de recristallisation

L'orientation des cristaux de surface après l'étape de recuit est l'une des plus importantes caractéristique à évaluer. Plusieurs méthodes ont été utilisées : qualitatives ou quantitatives, locales ou globales.

3.2.3.1 Les figures de pôles

La réalisation de figures de pôles, comme décrit en 2.3.1.1.2.2, permet d'obtenir des informations non locales. En effet la surface d'analyse est de plusieurs millimètres carrés permettant une bonne statistique sur les grains. Ces figures ne sont pas quantitatives car elles n'ont pas été normalisées à l'aide de la fonction de distribution d'orientations (ODF).

La figure 3-16 représente la texture d'un Constantan laminé et recuit. Le tracé en échelle linéaire (figure 3-16a) met en évidence la présence d'une texture cubique $\{100\}\langle 001\rangle$ très marquée. Les intensités maximales des figures (111) et (200) sont respectivement supérieures à 700 coups/s et 3000 coups/s. Ces fortes intensités masquent les possibles orientations de moindre importance. Une représentation en échelle logarithmique (figure 3-16b) permet en effet de révéler la présence d'autres directions privilégiées. Cette seconde texture se révèle être des macles de la structure principale cubique dont l'une des quatre orientations est par exemple $\{122\}\langle 21-2\rangle$.

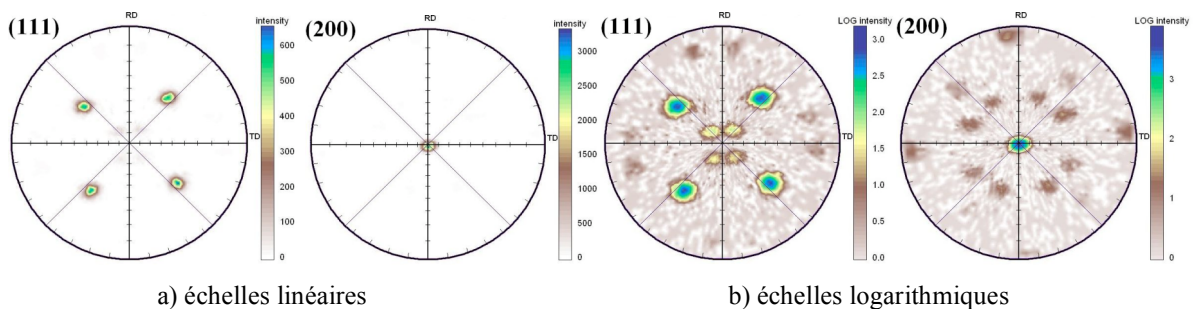


Figure 3-16 : figures de pôles de Constantan laminé à 98,4%, et recuit à 950°C.

Le Cu₇₀Ni₃₀ présente ces mêmes orientations de recuit : cubique et macles (figure 3-17).

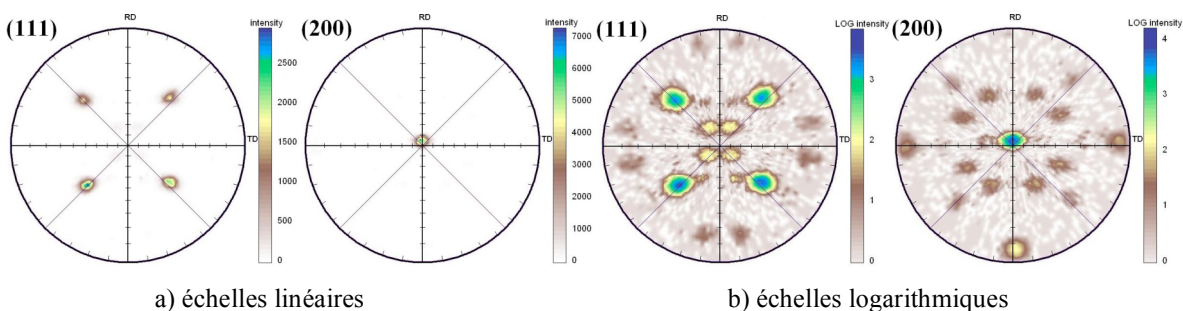


Figure 3-17 : figures de pôles de Cu₇₀Ni₃₀ laminé à 98,6%, et recuit à 900°C.

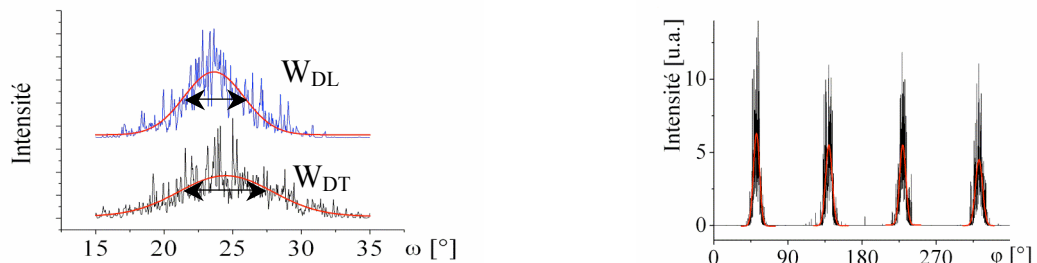
Outre ces considérations sur la détermination d'orientations, il est possible de tirer quelques conclusions sur la désorientation de la structure cubique. On remarque notamment que la tache centrale de la figure de pôles (200), n'est pas circulaire mais ovale, cela met en évidence une désorientation hors du plan plus grande dans la direction de laminage que dans la direction transverse. Pour pouvoir quantifier précisément cet écart à l'orientation parfaite, des balayages précis en φ et en χ ont été effectués.

3.2.3.2 ω -scan, φ -scan

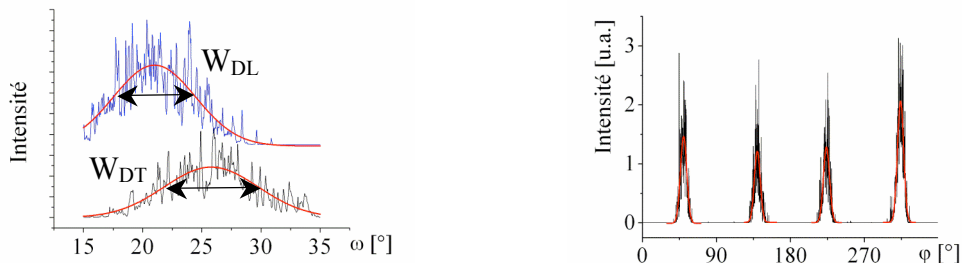
Ces mesures réalisées dans une configuration particulière (2.3.1.1.2.3.) avec des pas fins en φ et en ω permettent de chiffrer les désorientations de la texture principale cubique, toujours de manière non locale.

La texture hors du plan, est donnée par la largeur à mi-hauteur des courbes gaussiennes ajustées aux deux "rocking curve" réalisées à $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$, notées W_{DL} et W_{DT} . Ces largeurs traduisent respectivement la dispersion suivant la direction de laminage (inclinaison des plans par rapport à DL) ou dans la direction transverse (inclinaison des plans par rapport à DT). La texture dans le plan, notée $\Delta\varphi_{(111)}$, est ramenée à la moyenne des quatre largeurs à mi-hauteur des gaussiennes ajustées aux quatre pics observés dans le φ -scan de la figure de pôles (111), à $\chi = 54,74^\circ$.

La figure 3-18, présente les graphiques des ω -scans et φ -scans obtenus sur les mêmes échantillons de Constantan et de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ que ceux présentés au paragraphe précédent



a) Constantan



b) $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$

Figure 3-18 : ω -scan (DL et DT) et φ -scan₍₁₁₁₎ faits sur les rubans recuits.

Le triplet caractéristique de la désorientation (W_{DT} ; W_{DL} ; $\Delta\varphi_{(111)}$) vaut pour le Constantan ($7,0^\circ$; $4,3^\circ$; $7,9^\circ$), et ($7,9^\circ$; $6,9^\circ$; $7,5^\circ$) pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$. Ces désorientations sont très faibles

et peuvent être comparées aux meilleures textures obtenues sur d'autres types de substrats (RABiTS ou IBAD).

Comme remarqué sur les figures de pôles, la dispersion des plans est plus élevée suivant la direction transverse. Cette différence est systématiquement observée sur tous les rubans recuits.

3.2.3.3 Cartographies EBSD

Cette technique permet une quantification de la répartition des orientations présentes sur la surface balayée de l'échantillon. Elle permet également de visualiser localement la direction cristallographique des grains et donc de chiffrer la désorientation aux joints de grains.

Les cartographies représentées sur la figure 3-19a pour un balayage de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ mettent en évidence d'une part, en bleu les grains proches de l'orientation cubique et d'autre part, en blanc ceux dont l'orientation s'écarte de plus de 20° (confère figure de pôles inverse de la légende figure 3-19a). Les grains bleus ont des tailles relativement homogènes de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ et présentent une légère morphologie carrée dont les diagonales se confondent avec DL et DT . En supposant que ces grains aient des tailles comparables en profondeur, le substrat ne compterait que deux ou trois grains dans l'épaisseur. Les parties blanches sont constituées d'une part de grains cubiques fortement désorientés (entre 20° et 30°) et d'autre part de grains très allongés dans un ratio de 1 pour 10 (une largeur de quelques micromètres pour une longueur de quelques dizaines de micromètres). Ces derniers localisés aux joints de grains font donc un angle de 45° avec la direction de laminage (flèches noires). Ce sont des grains de macles et leur surface représente entre 8% et 10% de la surface totale pour les deux types d'alliages.

Les figures 3-19b sont les figures de pôles des échantillons considérés. Chaque pixel de la cartographie donne lieu à trois points dans la figure de pôles (200). Une texture cube intense et des orientations de macles sont observées et confirment les figures de pôles tracées à partir de la diffraction de rayons X (figures 3-17). Il n'y a donc pas de variation de texture dans l'épaisseur entre les premiers atomes de surface (pénétration des électrons d'EBSD) et les premières dizaines de micromètre de surface (pénétration des RX- $K\alpha_{\text{Cu}}$).

Les cartographies de la figure 3-19c, permettent de visualiser la désorientation des joints de grains. Les traits fins mettent en évidence des désorientations comprises entre 5° et 10° ; les traits épais mettent en évidence une désorientation supérieure à 10° . Ces derniers sont notamment visibles aux interfaces entre les macles et les grains orientés "cube".

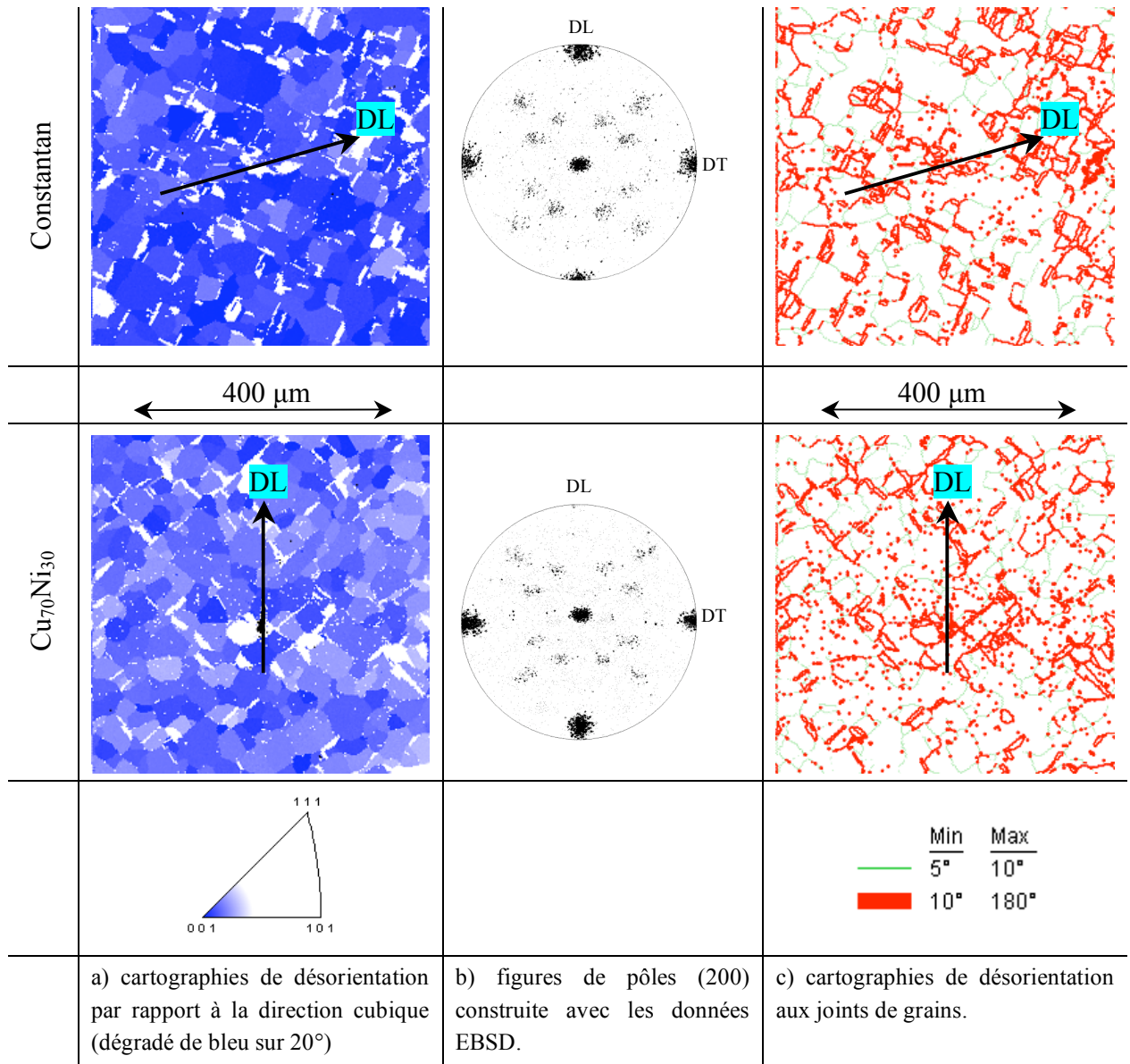


Figure 3-19 : différentes représentations de mesures EBSD sur les deux compositions étudiées.

3.2.3.4 Microscopie optique polarisée

Cette technique, assez simple à mettre en œuvre, consiste à observer la surface de l'échantillon au travers d'un microscope à lumière polarisée. Suivant l'orientation des cristaux, la rotation de la polarisation sera différente et créera un contraste sur l'image (figure 3-20).

La mesure permet d'évaluer rapidement la répartition des grains d'orientation cubique (gris) et de déterminer la proportion de macles (jaune clair et noir). Cependant elle n'est pas assez sensible pour apprécier la désorientation autour de la direction $\{100\}\langle 001\rangle$ (pas de contraste dans le gris).

L'image de la surface du substrat de Constantan présentée figure 3-20 confirme bien les observations faites à partir des mesures EBSD, i.e. une majorité de grain homogène de 50 μm et des macles allongées dans une direction de 45° par rapport à la direction de laminage.

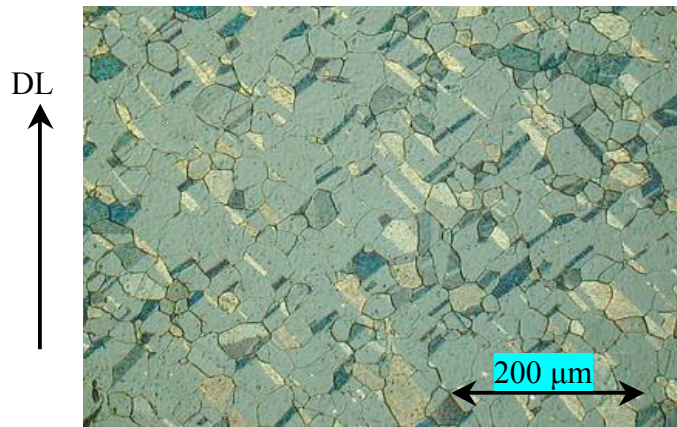


Figure 3-20 : image de microscopie polarisée sur un substrat de Constantan recuit.

3.2.4 Effet de peau

3.2.4.1 Mise en évidence d'une structure singulière de déformation en surface.

Les textures de déformation présentées en 3.2.1 sont mesurées sur des échantillons polis de quelques dizaines de micromètres, et révèlent la structure au cœur du matériau. Dans les figures de pôles de la figure 3-21 les textures des rubans sont en revanche mesurées sur les surfaces brutes et sont donc représentatives de la texture des premiers micromètres de la surface. Le taux de déformation par passe est de 8% et la déformation totale voisine de 98% pour tous ces échantillons laminés à sec. Les résultats sont représentés pour des alliages de Constantan (a, b) et de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ (c, d), mis en forme sur le laminoir de laboratoire du LAIMAN (a,c) et sur le laminoir industriel de Nexans (b, d).

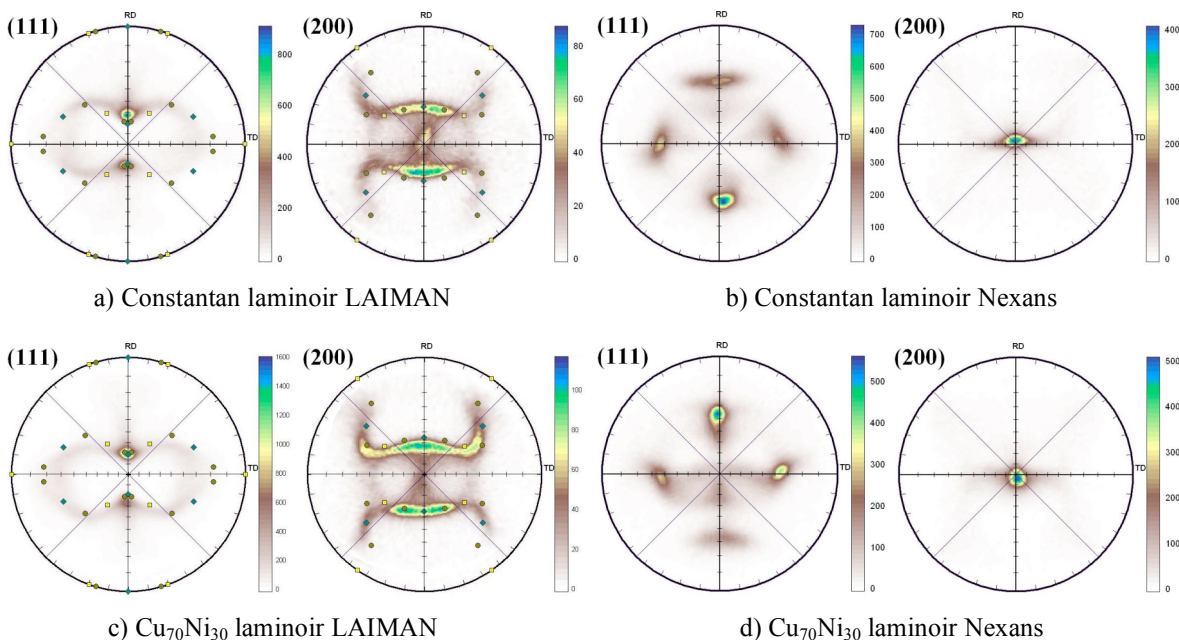


Figure 3-21 : figures de pôles, de surface, de rubans laminés à sec sur les laminoirs du LAIMAN ($\Phi=67$ mm) et de Nexans ($\Phi=200$ mm).

Les rubans réalisés au LAIMAN, sur le laminoir ayant des rouleaux de 67 mm de diamètre, ont des textures de surface sensiblement équivalentes à celles observées en profondeur, et les

intensités correspondent aux orientations $C+S+B$. On note cependant, sur l'échantillon de Constantan, une intensité au centre de la figure de pôles (200) révélatrice d'une légère déformation au niveau de la surface, autre que par compression normale. Celle-ci n'était pas présente au cœur de l'échantillon (figure 3-6a).

Les textures des alliages laminés sur le laminoir de Nexans ayant des rouleaux de 200 mm de diamètre, sont complètement différentes de celles observées en 3.2.1. Il n'est plus possible de faire correspondre les orientations C , S ou B . Les intensités observées correspondent à l'orientation $\{100\}\langle 011\rangle$. Cette dernière est caractéristique d'une déformation par cisaillement

3.2.4.2 Evolution de la texture avec la profondeur

La figure 3-22 confirme bien le fait que les déformations de cisaillement sont localisées en surface. En effet après un léger polissage de 3 μm d'un échantillon présentant de telles déformations, l'aspect d'une structure $C+S+B$ réapparaît. Elle se confirme en polissant davantage la surface.

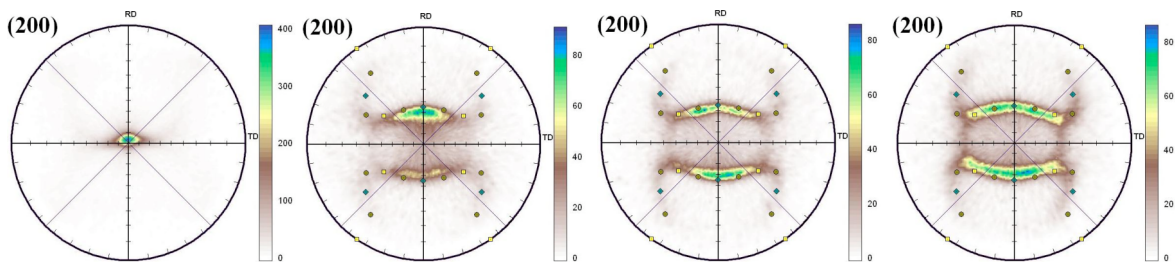


Figure 3-22 Evolution de la texture de laminage avec la profondeur d'analyse sur un ruban de Constantan laminé à sec à Nexans. De gauche à droite : surface brute, polie 3 μm , polie 6 μm , polie 30 μm .

Le volume de matériaux déformé avec la mauvaise orientation représente donc moins de 5% en volume du substrat. L'étude de la recristallisation permettra de juger de l'influence de cette fine couche, également appelée effet de peau, sur la texture de recuit.

3.2.4.3 Influence de l'effet de peau sur la texture de recuit

Les figures de pôles des rubans présentant un effet de peau et recuits dans les conditions spécifiques à l'alliage considéré traduisent une structure de recristallisation cube nettement moins prononcée que pour un ruban sans effet de peau (figure 3-23a) et même très éloignées de la texture cube attendue pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ (figure 3-23b).

Le faible volume de matière ayant subi des déformations de cisaillement suffit à perturber l'étape de recristallisation au point de former une toute autre texture de recuit (figure 3-23b). La germination s'initie en effet dans les zones les plus écrouies, en l'occurrence la surface, et se propage ensuite dans l'ensemble du ruban. En prenant soin de retirer par polissage quelques micromètres d'épaisseur de chaque côté du ruban avant le recuit, on constate que l'orientation des grains, après traitement thermique, est équivalente à celle rencontrée sur des rubans sans effet de peau.

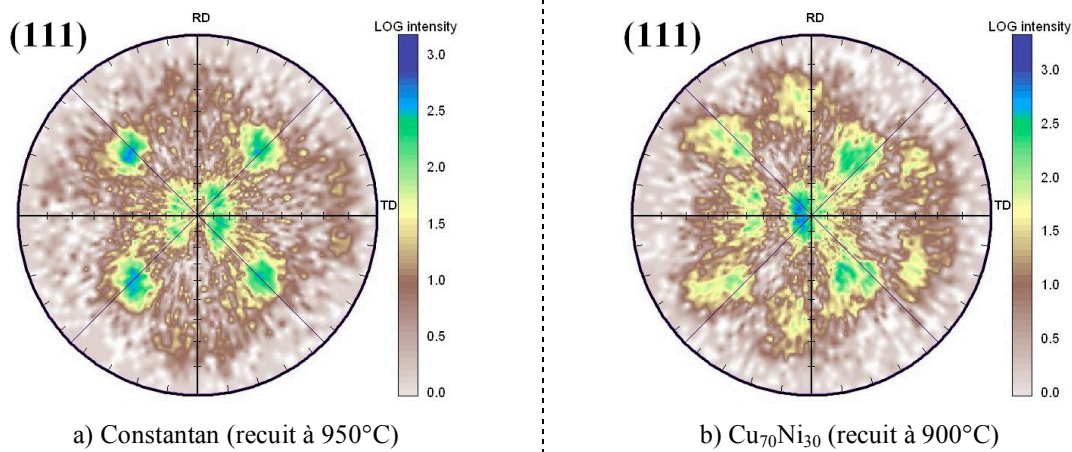


Figure 3-23 : figures de pôles (111) en échelle logarithmique des substrats recuits présentant un fort effet de peau après laminage.

La réalisation d'une étape supplémentaire de polissage n'étant pas économique pour une application industrielle il est essentiel de prévenir l'apparition de l'effet de peau. Les conditions d'apparition de ce phénomène sont donc un enjeu majeur.

3.2.4.4 Analyse de l'effet de peau.

Les paragraphes précédents ont justifié l'intérêt d'analyser dans quelles circonstances l'effet de peau se manifeste. Il a été mis en évidence que la composition n'a pas d'influence sur la texture de surface et que seule la géométrie du laminoir peut être incriminée, étant donné que les taux de déformation sont restés inchangés pour l'ensemble des échantillons. Comme expliqué au paragraphe 3.1.1.2, c'est en fait la variation du rapport L/h qui modifie le comportement des déformations.

Le rapport L/h est d'autant plus important que le diamètre des rouleaux est gros, que le ruban est fin et que le taux de réduction par passe est élevé. C'est en effet sur le laminoir de Nexans avec de gros rouleaux, que les plus forts effets de peau ont été mis en évidence. Sur celui de LAIMAN, c'est seulement lorsque le ruban a été laminé à l'extrême, c'est-à-dire qu'il a subi plusieurs passages avec des épaisseurs inférieures à 0,15 mm, que des textures de cisaillement ont pu être observées.

Laminoir	R	r	h	L	L/h	h	L	L/h
	mm	%	mm	mm		mm	mm	
LAIMAN	33,5	8	5	3,7	0,7	0,15	6,3	42,3
Nexans	100	8	5	6,3	1,3	0,15	11,0	73,0
Nexans	100	20	5	10	2,0	0,15	17,3	115

Tableau 3-1 : Calcul du rapport L/h en début de laminage ($h=5$ mm) et en fin de laminage ($h=0,15$ mm), pour les deux types de laminoirs utilisés et pour une déformation par passe de 8% ou 20%.

Outre les aspects géométriques, le coefficient de frottement a également un rôle important dans l'apparition des textures de surface. Les figures de pôles d'un Cu₇₀Ni₃₀, laminé dans les

mêmes conditions que figure 3-21d, mais avec un lubrifiant, présentent des textures de surface très proche d'un type *cuivre* (figure 3-24).

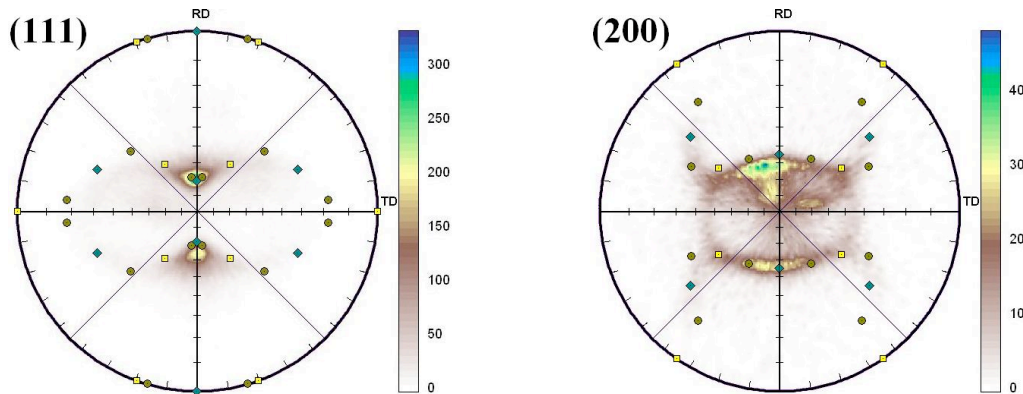


Figure 3-24 : figures de pôles (111) et (200) de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ laminé à Nexans avec lubrification.

Il est donc possible de compenser un fort facteur géométrique L/h par la diminution du coefficient de friction.

3.2.5 Bilan sur les textures

Les textures de déformation menant aux meilleures textures de recuit sont celles se rapprochant le plus d'une déformation de type *cuivre* dans toute l'épaisseur du ruban et notamment en surface. De telles conditions sont réunies en laminant avec de faibles taux de réduction par passe, sur des rouleaux de petit diamètre, avec des réductions totales supérieures à 97%. Si l'épaisseur finale n'est pas imposée par ailleurs, il est préférable de partir d'un barreau initial de grand diamètre afin d'obtenir, à déformation égale, un ruban plus épais et donc moins sujet aux effets de peau. L'utilisation d'un lubrifiant est bénéfique.

La recristallisation n'est pas sensible à l'atmosphère de recuit, elle intervient à des températures de plus en plus élevées avec la teneur en nickel : elle débute à 550°C pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et 570°C pour le Constantan. La texture cube s'améliore durant le recuit jusqu'à des températures respectives de 900°C et 950°C.

La texture définitive est à 90% d'orientation cubique et à environ 10% d'orientations macles réparties en petits grains allongés. L'orientation $\{100\}\langle 001\rangle$ est désorientée de 4-7° hors du plan (direction transverse) et de 7-8° dans le plan (φ -scan (111)).

3.3 État de surface

Second impératif après la texture, l'état de surface se doit d'avoir une rugosité inférieure à la dizaine de nanomètres. C'est en effet au niveau local que l'interface doit être la plus lisse possible pour permettre une bonne épitaxie des couches supérieures. Le contrôle de ces surfaces a été effectué avant et après le recuit à l'aide de la microscopie optique, du MEB et de l'AFM.

3.3.1 Etat de surface après le laminage

Cette caractérisation intermédiaire permet de juger de l'état du ruban après le laminage. Seules les grosses irrégularités seront significatives. En effet la recristallisation permettra de lisser les plus faibles imperfections.

3.3.1.1 Influence de la qualité des rouleaux

En utilisant des rouleaux non polis miroir, i.e. avec des rugosités arithmétiques (R_a) supérieures à 20 nm, le ruban présente en surface l'empreinte des rouleaux (figure 3-25) dont la rugosité moyenne dépasse les 30 nm. Ces stries profondes engendrées durant le laminage ne disparaîtront pas au recuit.

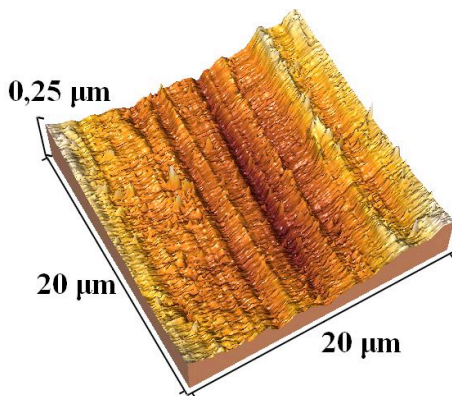


Figure 3-25 : image AFM de la surface d'un $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ laminé avec des rouleaux présentant des $R_a > 20$ nm.

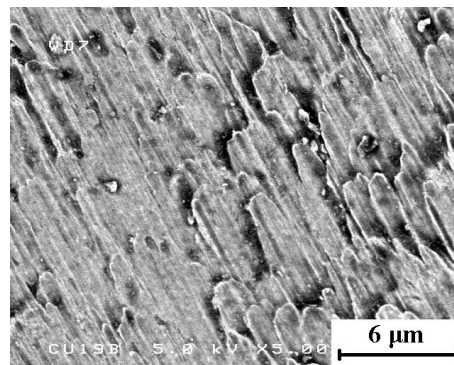


Figure 3-26 : image MEB-feg d'un $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ laminé avec des rouleaux présentant des $R_a < 10$ nm.

La première solution envisagée pour réduire l'empreinte laissée par les rouleaux est d'améliorer la qualité de surface de ces derniers. Après leur rectification en une surface polie miroir ($R_a < 10$ nm), le ruban obtenu ne présente plus de strie ou rainure (figure 3-26). Il persiste cependant une surface accidentée, liée au phénomène d'étirement. Ce relief sera sans conséquence pour la surface finale : la recristallisation absorbera ces irrégularités.

La seconde méthode considérée pour corriger ces défauts est le polissage.

3.3.1.2 Amélioration par électropolissage

La cartographie AFM (figure 3-27) révèle la surface d'un ruban laminé avec des rouleaux non polis miroir et sur laquelle une étape d'électropolissage a été réalisée. Cette surface ne présente plus de strie et sa rugosité est de 6 nm.

Il est donc possible d'améliorer après laminage la qualité de surface du ruban, cependant, pour éviter une étape supplémentaire de fabrication délicate et coûteuse, l'utilisation de rouleaux rectifiés est préférable. Dans la suite de l'étude, de tels rouleaux seront exclusivement utilisés, aussi bien sur le laminoir de Nexans que sur celui du laboratoire.

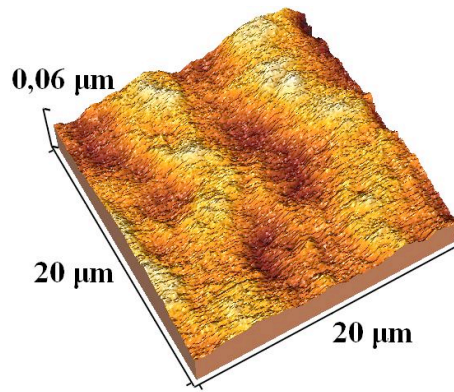


Figure 3-27 : image AFM de la surface d'un $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ laminé avec des rouleaux présentant des $R_a > 20$ nm puis électropoli.

3.3.2 Influence du recuit sur l'état de surface

L'état de surface en fin de processus, c'est-à-dire après le recuit, est celui le plus important. C'est en effet sur cette surface qu'auront lieu les dépôts par épitaxie.

Les premières observations, faites sur des rubans recuits sous vide avec un palier de deux heures à température maximum (900°C pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ et 950°C pour le Constantan), révélèrent des joints de grains très marqués (figure 3-28a). Ces derniers, observables sur toute la surface avec des profondeurs atteignant 500 nm, pouvaient compromettre la bonne épitaxie de la couche tampon et ce malgré une bonne rugosité intragrain.

Pour apprécier l'influence de l'atmosphère de recuit et des durées de palier, des cartographies AFM sur les surfaces de substrats recuits dans différentes conditions ont été réalisées [128].

La figure 3-28b représente la surface d'un ruban recuit, toujours sous vide, mais sans palier à haute température. D'après le profil de la coupe, ce cycle thermique a permis de réduire à 100 nm la profondeur des joints de grains. Par rapport au cycle précédent c'est donc une amélioration d'un facteur cinq.

La cartographie et le profil de la figure 3-28c exécutés sur un substrat recuit sous 1 bar d'argon statique, en conservant un palier de 2 h à 950°C , révèlent des joints de grains d'une profondeur pouvant atteindre 200 nm. Le gain par rapport à un recuit sous vide secondaire est donc d'un facteur 2.

La nature de l'environnement de recuit, comme l'atmosphère, ainsi que le cycle thermique utilisé a donc une grande influence sur la révélation des joints de grains. Une interprétation probable est qu'aux joints de grains, le cuivre ou des impuretés se subliment ; en imposant un pompage continu, l'équilibre thermodynamique entre le gaz et le solide n'est jamais atteint et entretient la sublimation dans les zones les moins stables. Le palier renforce le phénomène en augmentant le temps pour lequel la sublimation est possible.

En combinant les deux améliorations, c'est-à-dire en réalisant un recuit sous 1 bar d'argon statique et sans palier, la surface ne présente alors plus de joints de grains visible (figure

3-28d). Les seules imperfections ne sont que des impuretés (poussières, ou oxydations locales...) et dans de rares cas de petits joints de grains.

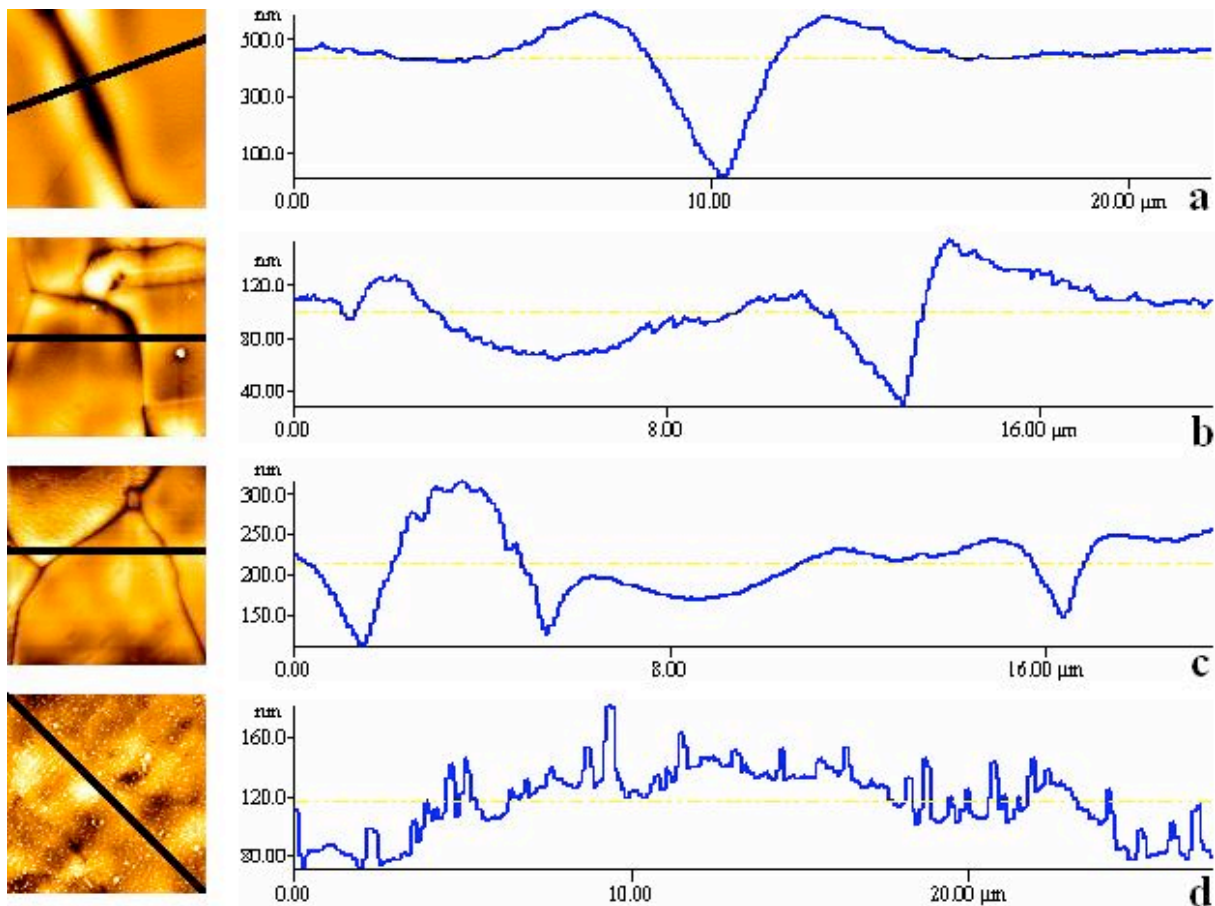


Figure 3-28 : images AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ et profils d'une coupe. Ruban de Constantan recuit à 950°C a) sous vide avec palier de 2 h, b) sous Ar avec palier de 2 h, c) sous vide sans palier, d) sous Ar sans palier.

C'est à partir de ces constatations que les recuits préconisés pour le substrat ne comportent pas de palier. Une étude plus détaillée sur la surface du ruban recuit dans les conditions optimum est maintenant proposée.

3.3.3 Etat de surface après le recuit

La mesure AFM (figure 3-28d) faite sur un échantillon de Constantan recuit dans des conditions de non sublimation aux joints de grains présentait cependant quelques défauts de surface. Pour permettre une meilleure analyse des impuretés, des photographies en MEB-feg ont été réalisées et sont présentées figure 3-29.

Sur l'image *a*), il est possible de distinguer quatre grains délimités par de petits joints et deux types d'impuretés. Les premières, incluses assez profondément dans la surface, ont probablement été apportées au cours du laminage et mesurent $1 \mu\text{m}$ de diamètre. L'observation d'impuretés de taille similaire sur l'image de la figure 3-26, prise avant recuit, confirme cette hypothèse. L'autre type de défauts de plus faible diamètre (100nm) semble moins incrusté et pourrait venir d'une contamination extérieure post-recuit.

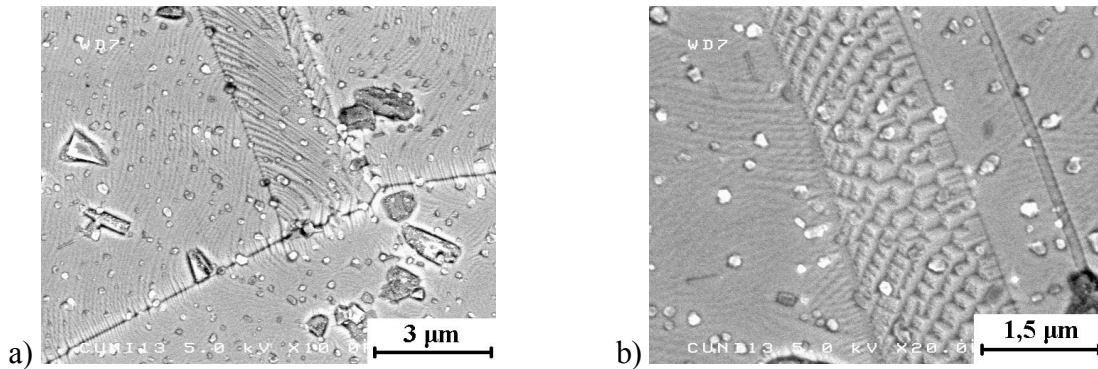


Figure 3-29 : images MEB-feg d'un $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ recuit sous $\text{Ar}+\text{H}_2$ sans palier à 900°C . a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

La photographie *b*), prise à un grandissement supérieur ($\times 20000$), met en évidence un grain orienté cube traversé par une macle. Outre les impuretés déjà discutées, cette image révèle qu'une surface appartenant à l'orientation $\{100\}\langle 001\rangle$ semble quasiment parfaite : seules quelques ondulations, révélatrices de murs de dislocation ou de contraintes concentrées vers la macle, sont relevées. En revanche sur la macle, la surface est formée de colonnes inclinées. Sur celle-ci la rugosité est donc supérieure à la moyenne.

3.4 Caractérisations magnétiques et mécaniques

Les mesures suivantes ont permis de s'assurer des propriétés attendues des alliages et de conforter nos choix de matériaux. Elles ont été réalisées sur des substrats en fin de procédé et sont révélatrices du comportement du substrat lors de son utilisation en conditions réelles.

3.4.1 Propriétés magnétiques

Les mesures réalisées sur des rubans recuits de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$, Constantan et Ni_{95}W_5 (de l'IFW) sont présentées figure 3-30 et 3-31.

Sur la première, l'aimantation du matériau à 77 K a été enregistrée en fonction du champ appliqué. Les cycles obtenus mettent en évidence l'hystérésis éventuelle du matériau vis-à-vis du champ magnétique. Seules les "perte fer" transparaissent dans l'hystérèse car les cycles sont effectués très lentement ($\approx 1\text{ h/cycle}$) ils ne permettent donc pas de mettre en évidence les pertes par courant induit. Le Ni_{95}W_5 , avec une aire non négligeable entre les courbes de montée et de descente du champ, une aimantation à saturation de $0,3\text{ T}$ ainsi qu'une aimantation rémanente de $0,1\text{ T}$, est un matériau ferromagnétique dur. Le Constantan présente un champ à saturation non négligeable ($>500\text{ mT}$) mais une très faible aimantation rémanente (1 mT) et quasiment pas d'hystérésis. Son comportement est comparable à un ferromagnétique doux. Le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ a un comportement non magnétique : pas de cycle d'hystérésis et pas d'aimantation rémanente.

En prenant l'hypothèse d'une utilisation à 50 Hz , avec des champs magnétiques de 50 mT et en considérant un câble de section $100\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ cm}$, les "pertes fer" estimée à partir de ces mesures sont de 400 W/km , 10 W/km et 3 W/km respectivement pour le Ni_{95}W_5 , le Constantan et le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$. L'utilisation du Ni_{95}W_5 n'est donc pas compatible avec des

applications de transport de courant alternatif, alors que le Constantan et à plus forte raison le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ permettent un tel usage.

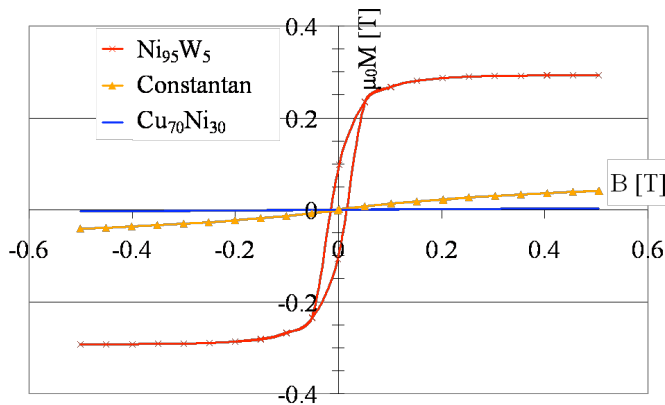


Figure 3-30 : Cycle d'hystérésis à 77 K de trois types de substrats RABiTS.

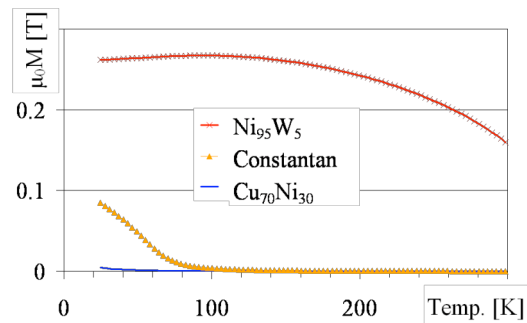


Figure 3-31 : Température de Curie à 100 mT de trois types de substrats RABiTS.

La mesure de la température de Curie (figure 3-31) pour ces trois matériaux confirme les mesures précédentes. Le Ni_{95}W_5 a une température de Curie (T_c) supérieure à la température ambiante, la T_c du Constantan est voisine de 80 K et celle du $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ inférieure à 20 K. L'utilisation de ce dernier pourra donc être étendue pour d'éventuelles applications à plus basses températures alors que le Constantan sera limité aux utilisations à l'azote liquide.

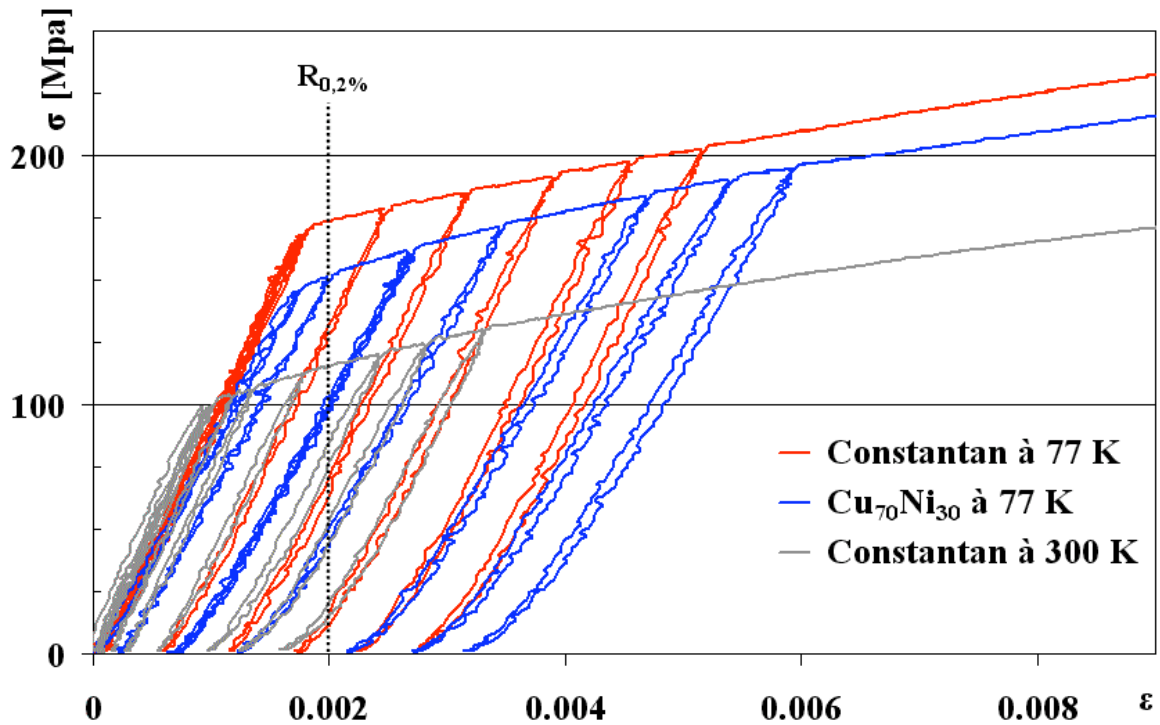
3.4.2 Propriétés mécaniques

Des mesures de résistance à la traction ont été réalisées sur les substrats recuits. La figure 3-32 présente les résultats pour un ruban de Constantan étiré à l'ambiante (300 K) et dans l'azote liquide (77 K) ainsi qu'un ruban de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ étiré à 77 K.

La contrainte σ en MPa est mesurée en fonction de la déformation vraie de la jauge (ε) collée sur le substrat. L'allongement relatif $\Delta l/l_0$ à 0,2% noté $R_{0,2\%}$ peut être confondu avec $\varepsilon = 0,002$ car pour les faibles allongements ε tend vers $\Delta l/l_0$ (équation 2-6). $R_{0,2\%}$ est choisie pour caractériser ce type de ruban car les couches céramiques déposées sur le substrat présenteraient lors d'étirements supérieurs à 0,2% des dommages irréremédiables.

Pour chaque essai, plusieurs cycles de charge-décharge ont été effectués. Quatre durant le comportement purement élastique du matériau et entre cinq et six lors du comportement plastique. En considérant l'enveloppe de chaque courbe il est possible de reconstituer un essai simple de traction.

Le tableau 3-2 synthétise les valeurs de module d'Young (dans la direction de laminage), de limite élastique et de $R_{0,2\%}$ pour les différents essais. Sont également indiquées les valeurs trouvées pour des mesures faites dans les mêmes conditions pour un substrat RABiTS Ni_{95}W_5 . Les valeurs à 300 K trouvées par [59] sur du Ni_{96}W_4 sont également retranscrites.

Figure 3-32 : essais de traction à 77 K ou 300 K sur substrat de Constantan et Cu₇₀Ni₃₀ recuits.

matériaux	Température de l'essai [K]	Module d'Young [GPa]	Limite élastique [MPa]	R _{0,2%} [MPa]
Cu ₇₀ Ni ₃₀	77	83	145	150
Constantan	77	96	170	175
Constantan	300	105	100	115
Ni ₉₅ W ₅	77	128	225	225
Ni ₉₆ W ₄ (*)	300	131	—	130

Tableau 3-2 : module d'Young, limite élastique et R_{0,2%} de différent matériaux à 77 K ou 300 K, (*) d'après [59].

Les valeurs de l'allongement à 0,2% des alliages cupronickels à 77 K, représentatives de la tenue du câble une fois posé et maintenu dans l'azote liquide, sont au moins supérieures d'un facteur deux par rapport au nickel pur [50]. Ces valeurs restent cependant inférieures aux alliages spécifiquement développés pour leur tenue mécanique comme le NiW.

La mesure à 300 K a pour but d'étudier le comportement du matériau tel qu'il sera lors du bobinage et du câblage qui sont réalisés à température ambiante. En effet, durant ces opérations, de fortes contraintes sont attendues. Pour le Constantan la tenue mécanique est moins bonne à 300 K qu'à 77 K. Mais les propriétés à température ambiante de cet alliage restent meilleures que celles d'un matériau pur (Cu ou Ni), dont les valeurs de R_{0,2%} ne dépassent pas 60 MPa à 300 K [38] et sont presque équivalentes à celles d'un alliage Ni₉₆W₄. L'écart observé à 77 K entre les cupronickels et les NiW s'estompe avec la température si bien qu'à l'ambiante, là où les contraintes maximales sont attendues, l'écart n'est plus que de 20%.

On remarquera que les propriétés mécaniques sur ruban à texture biaxiale sont plus faibles que les propriétés annoncées par le fournisseur. Par exemple le module d'Young du Constantan à 300 K est de 162 GPa (donné par Goodfellow) contre 105 GPa trouvé sur le substrat recuit. L'interprétation de ces différences est expliquée par la très forte anisotropie du matériau après recuit (voir appendice).

La dureté du Constantan n'a pas fait l'objet d'une mesure spécifique mais les mesures de suivi de la recristallisation avec l'évolution de la dureté Vickers (figure 3-10) nous renseignent sur cette propriété : 85 HV à la température ambiante pour le ruban recuit à 950°C.

3.5 Oxydation du substrat

La tenue du substrat vis-à-vis des hautes températures a été considérée jusqu'à présent sous atmosphère protectrice : Ar+5%H₂, ou vide secondaire plus piège d'oxygène (mousse de Ti ou de Zr). C'est la stabilité de la texture qui était alors examinée (cf. 3.2.2.1). Pour le dépôt des premières couches tampons qui peuvent être réalisées en milieu oxydant (MOCVD) la tenue à l'oxydation de la surface du ruban doit être vérifiée.

La bibliographie concernant l'oxydation de cupronickel (présentée en 3.5.1) expose essentiellement les mécanismes de corrosion de matériaux massifs. Ces études s'intéressent au comportement de l'alliage jusqu'à oxydation totale et dans des conditions extrêmes (très hautes températures, sous air ou 100% O₂). Or notre intérêt est de porter spécialement attention aux espèces présentes superficiellement au début de l'oxydation vers les 400-600°C sous des pressions partielles d'oxygène réduites. C'est en effet les structures de surface, apparues dans les conditions spécifiques de la MOCVD, qui joueront un rôle durant l'épitaxie. La littérature sur les oxydations à basse température, plus représentative de l'étude souhaitée, est donc détaillée.

Au paragraphe 3.5.2 et 3.5.3 les résultats sur l'oxydation de substrats laminés de composition industrielle seront décrits au travers de mesures thermogravimétriques et de diffraction de rayons X rasants.

3.5.1 Considérations bibliographiques

En premier lieu, attachons nous à des considérations thermodynamiques. Le diagramme d'Ellingham (figure 3-33) qui représente la variation de l'enthalpie libre de formation standard ($\Delta_r G^0$) en fonction de la température, nous renseigne sur la stabilité des composés vis-à-vis de milieux oxydants. Ainsi les stabilités des différents oxydes peuvent être comparées directement : plus la position de la droite est basse en ordonnée, plus l'oxyde est stable. Donc, le nickel, et à plus forte raison le cuivre, sont deux métaux à faible affinité pour l'oxygène. Cependant l'exploitation de ces courbes ne pourra donner que des indications sur la nature des composés qui se forment au cours de l'étape initiale de l'oxydation. En effet il faut ajouter, en plus de l'approche thermodynamique, des considérations cinétiques qui peuvent varier avec la contrainte, la porosité et les défauts.

Un prérequis à l'étude de l'oxydation des alliages cupronickels est la compréhension de l'oxydation des composés purs : le cuivre et le nickel. Des études anciennes s'accordent sur la loi de comportement que suivent ces métaux lors de l'oxydation à des températures élevées (>500°C) : celle-ci est de type parabolique. C'est-à-dire que le carré de la masse d'oxygène fixée par le métal (Δm) est proportionnel au temps d'exposition en milieu oxydant (équation 3-3).

$$\Delta m^2 = k.t \quad (3-3)$$

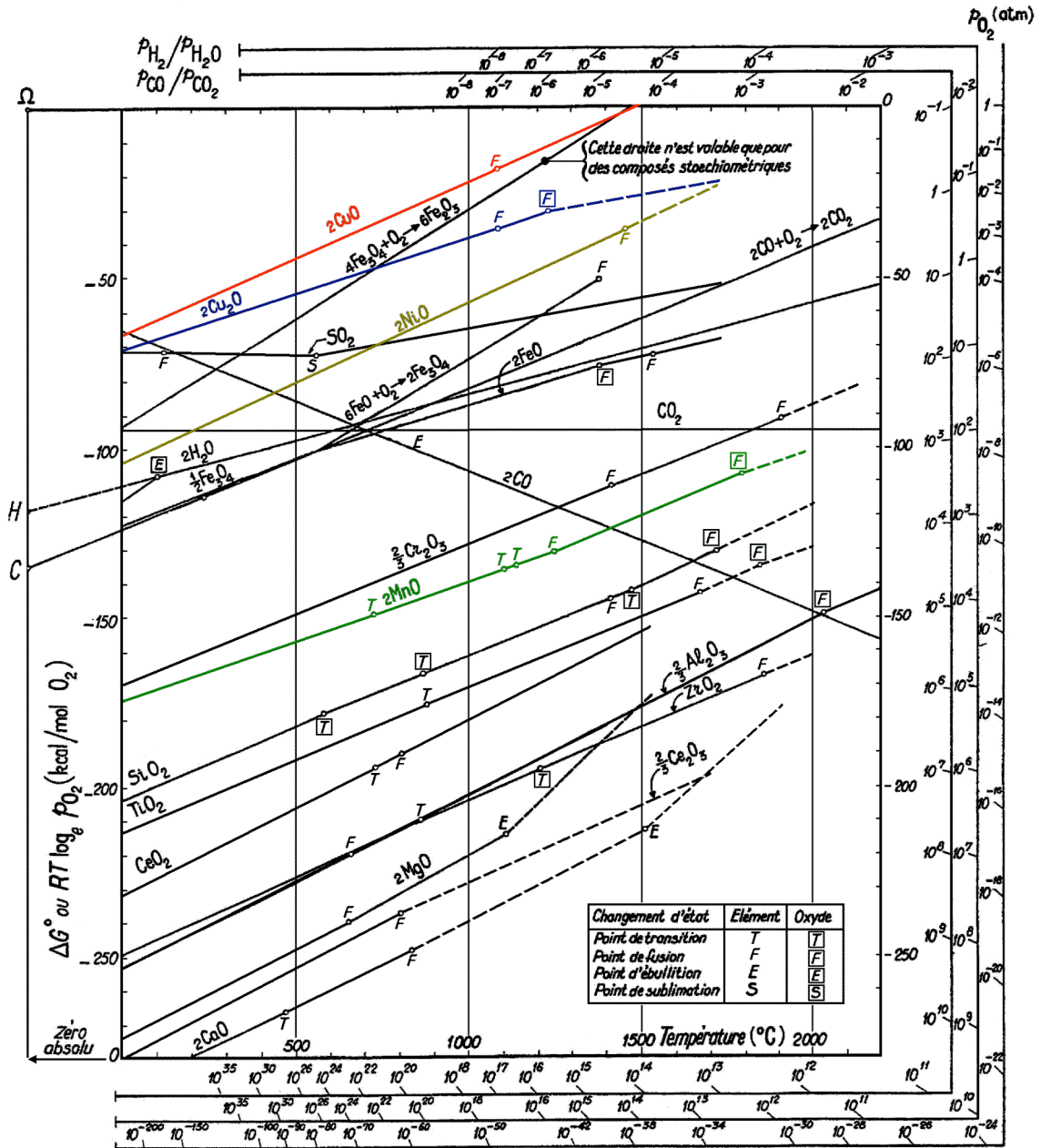


Figure 3-33 : Diagramme d'Ellingham.

Dans ce type de comportement, il y a formation d'une couche protectrice d'oxyde compacte et continue. L'oxydation ne peut se poursuivre que si le métal ou l'oxygène sont susceptibles de diffuser au travers de cette pellicule. Dans ce cas, plus la couche d'oxyde est épaisse, plus le temps nécessaire pour que les ions la traversent augmente (théorie de Wagner). Pour le cuivre

et le nickel, les espèces diffusantes sont différentes. Pour le premier, il existe deux oxydes : l'oxyde bivalent (CuO ou ténorite) et l'oxyde monovalent (cuprite ou Cu_2O), et l'étape limitante est la diffusion cationique dans la couche de Cu_2O [129]. Pour le nickel, seul l'oxyde bivalent est stable. L'étape limitante est dans un premier temps la diffusion du nickel dans NiO puis à partir d'une certaine épaisseur d'oxyde c'est la diffusion de l'oxygène dans celui-ci qui limite la réaction [130].

Pour la corrosion des alliages cuivre-nickel, la thèse de C. Bertrand [131] résume de manière concise les précédents travaux dans le domaine. Ils sont malheureusement exclusivement dédiés aux oxydations à hautes températures ($>750^\circ\text{C}$) sous 1bar d'oxygène, ce qui est loin des conditions rencontrées lors des traitements des substrats.

Seuls les articles de W. Brückner, S. Baunack et al. [132, 133] font référence à l'oxydation de Constantan à des températures comprises entre la température ambiante et 600°C sous des atmosphères variées. Leurs conclusions sont que sous atmosphère réductrice (air ou argon avec oxygène résiduel) l'oxydation commence entre 300°C et 350°C et qu'une double couche de CuO-NiO se forme en surface. Dans des atmosphères réductrices ($\text{Ar}+\text{H}_2$), le manganèse présent pour près de 1% dans l'alliage commercial migre à la surface pour former une couche de MnO. En effet dans le mélange $\text{Ar}+\text{H}_2$ un équilibre hydrogène-vapeur d'eau-oxygène existe, responsable d'une pression partielle d'oxygène non nulle. Il faut de plus des températures supérieures à 500°C pour permettre la diffusion du cation. Dans ces études le matériau n'est cependant pas sous forme de ruban mais de couches déposées par pulvérisation de magnétrons sur des substrats de silice. Afin de rechercher les modalités d'oxydation de nos rubans au plus près des conditions réelles, l'étude suivante s'intéresse aux substrats laminés comme décrit en 2.1.2.2.

3.5.2 Mesures thermogravimétriques

Une première mesure thermogravimétrique (TG) a permis de comparer la tenue à l'oxydation des rubans de Constantan bruts de laminage avec des rubans recuits i.e. à texture biaxiale (figure 3-34). Des cycles thermiques jusqu'à 500°C durant 1 h ont été réalisés avec une pression partielle en oxygène de 0,03 bar.

Un blanc, c'est-à-dire une mesure sans échantillon permet de remarquer que les deux bosses centrées sur 50°C et 175°C sont des artéfacts de mesure (le pourcentage du "blanc" a été calculé avec une masse de 100 mg, équivalente aux masses des échantillons). Cette mesure permet également d'évaluer l'incertitude de mesure : en effet les oscillations de $\pm 0,005\%$ lors du palier à 500°C n'autorisent pas de mesures plus sensibles que le centième de pourcent.

Le gain de masse de 0,1% du ruban brut de laminage est deux fois supérieur à celui du substrat recuit. La nature écrouie du ruban brut le rend donc plus vulnérable à l'oxydation. C'est pourquoi il est important de réaliser le recuit de recristallisation en prenant soin de travailler en atmosphère réductrice.

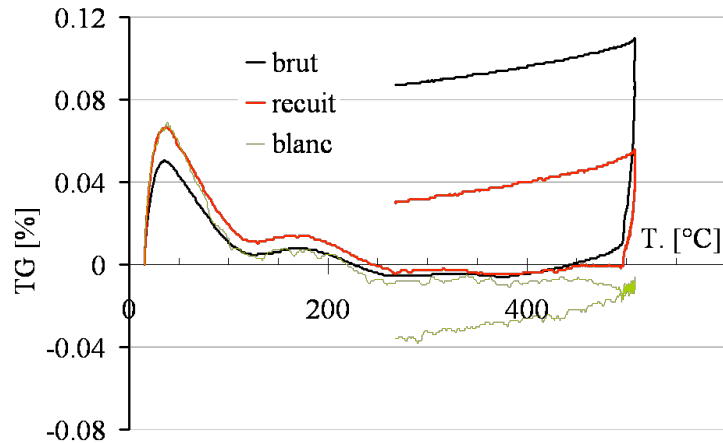


Figure 3-34 : mesures thermogravimétriques sous une pression de 0,03 bar d'oxygène sur ruban de Constantan brut de laminage et après le recuit ; un "blanc" est également représenté.

La figure 3-35 présente des mesures TG réalisées sous des pressions partielles d'oxygène de 0,03 et 0,003 bar d'oxygène sur des substrats de Constantan texturés. Les cycles thermiques utilisés sont composés de montées à 50°C/min, d'un palier de 1 h à 400°C ou 500°C et d'une redescente liée à l'inertie du four.

Les deux mélanges gazeux utilisés n'ont pas permis de remarquer d'influence de la concentration en oxygène. Le gain de masse est de 0,02% et 0,06% respectivement pour les cycles à 400°C et 500°C. Pour une oxydation complète (en volume) la prise de masse aurait été de 26%. En supposant l'oxydation en surface et connaissant l'épaisseur du ruban (150 μm), l'épaisseur estimée de la couche est de 60 nm et 180 nm respectivement pour les cycles à 400°C et 500°C.

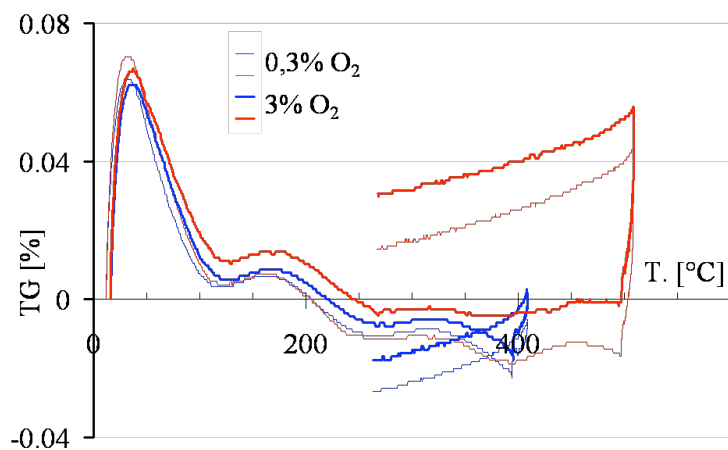


Figure 3-35 : mesures thermogravimétriques sur substrat de Constantan, à différentes températures et différentes atmosphères.

Pour un ruban recristallisé et sous des pressions partielles d'oxygène de l'ordre du dixième de bar, l'oxydation débute donc peu avant 400°C. Ces mesures ne permettent cependant pas de mettre en évidence l'oxyde formé, c'est pourquoi des mesures en DRX rasants ont été entreprises.

3.5.3 Diffraction de rayons X rasants

Afin d'être sensible à la surface de l'échantillon, la diffraction des rayons X a été faite en incidence rasante. Les résultats réalisés sous une incidence de $0,3^\circ$, sur du Constantan texturé et oxydé sous 0,03 bar d'oxygène à 400°C et 500°C sont présentés figure 3-36.

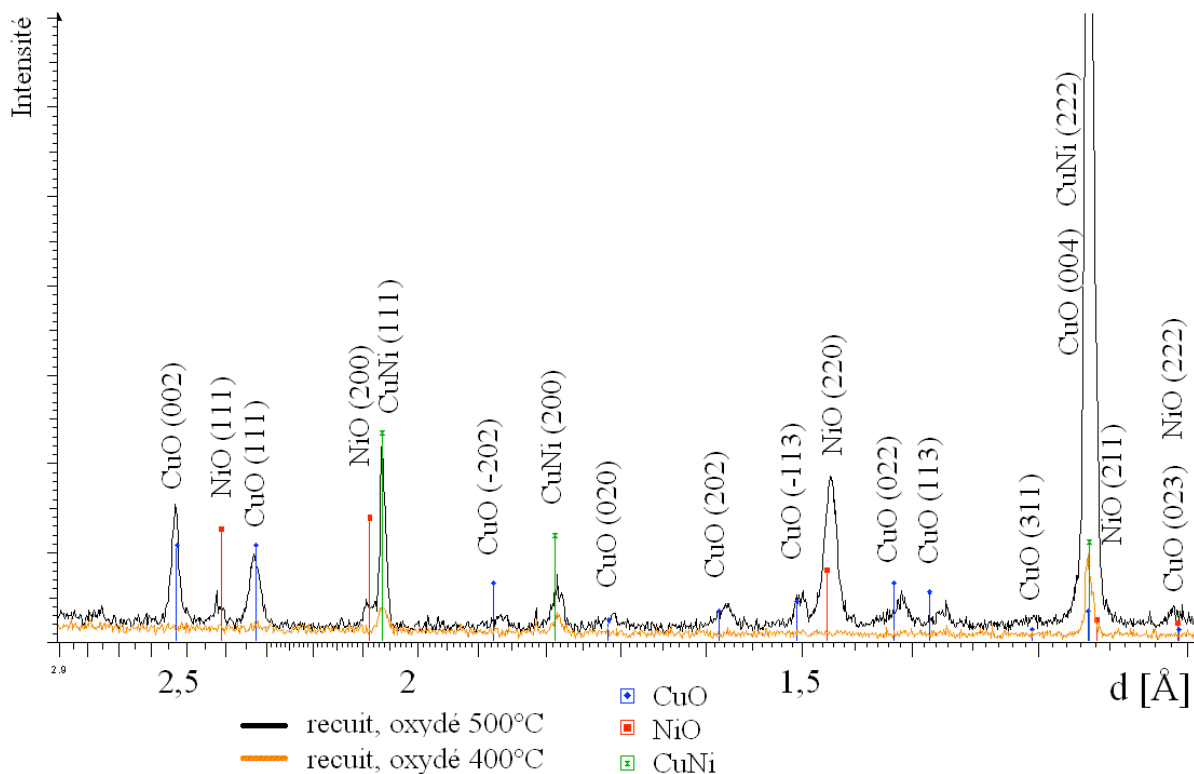


Figure 3-36 : mesures en DRX rasant ($0,3^\circ$) sur substrat de Constantan texturés, oxydés sous 0,03 bar d' O_2 à 400°C et 500°C .

Pour le ruban oxydé à 400°C , excepté les pics du substrat, aucune intensité significative ne peut révéler l'oxyde de surface. Pourtant celui-ci est présent car d'une part un gain de masse est observé en TG et d'autre part la surface du ruban n'est plus métallique mais mate. La quantité d'oxyde doit être trop faible pour les temps d'acquisition pratiqués.

Les pics du spectre du ruban oxydé à 500°C peuvent être associés aux pics de NiO, de CuO ou du substrat. La présence de tous les pics du diagramme de poudre de NiO et CuO dans des proportions proches de celles données par les fichiers JCPDS, indique que ces oxydes n'ont pas d'orientation privilégiée marquée. En effet si les cristaux de surface ont une certaine texture, des pics de DRX théoriquement présents dans le spectre de poudre seront absents (confère figure 2-22). La présence de MnO n'est pas remarquée et confirme bien les résultats de W. Brückner, S. Baunack et al. qui n'avaient trouvé des évidences d'oxyde de manganèse que sous des atmosphères réductrices. Le Cu_2O , moins stable que CuO dans ces conditions d'oxydation, n'est pas non plus observé.

Ces premiers travaux sur l'oxydation des rubans de Constantan confirment certains résultats obtenus pour des alliages de composition similaire mais sous forme de dépôt. La présence du

cuivre dans l'alliage n'est pas un inconvénient par rapport à d'autres alliages de nickel étant donné que le nickel est moins stable que le cuivre en début d'oxydation.

3.6 Dépôt de couche tampon LZO sur Constantan

Pour vérifier que les substrats d'alliages industriels développés durant cette étude sont compatibles avec les couches tampons, une série d'expérimentations de dépôt par MOD a été menée. L'objectif était de prouver qu'il était possible de faire adhérer par une voie chimique une couche d'oxyde épitaxiée sur le ruban. Celle-ci devant protéger le substrat vis-à-vis de l'oxydation pendant les traitements thermiques de l'YBCO.

Le zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou LZO), a été choisi pour ses bonnes propriétés de diffusion : l'oxygène ne peut pénétrer dans la couche d'oxyde, ce qui protège le substrat. De plus cet oxyde de type pyrochlore a un paramètre de maille qui s'intercale entre celui du substrat et celui de l'YBCO (tableau 1-3). En effet quatre mailles du substrat s'adaptent à la diagonale de la maille de LZO. En outre ces essais ont profité de l'expérience acquise par Nexans Superconductor qui développe des dépôts MOD par trempage sur des substrats RABiTS de NiW [134] ainsi que sur les essais en *spin-coating* réalisés au Laboratoire de Cristallographie [135]. Les dépôts ont été réalisés dans le laboratoire de Nexans suivant la méthode décrite au paragraphe 2-2. L'allure d'un tel dépôt sur un substrat de Constantan peut être observée sur la figure 3-37.



Figure 3-37 : dépôt de LZO sur un substrat de Constantan.

Les premiers dépôts ont été réalisés sur un substrat de Constantan recuit sans autre traitement spécifique. La figure 3-38 représente la figure de pôles (222) de la couche d'oxyde obtenue après recuit à 950°C pendant 1 h. La figure de pôles (222) est préférée à la (111) car les intensités diffractées par les plans (222) sont 34 fois plus intenses que celles diffractées par les plans (111). La figure 3-38 révèle une certaine texture de la couche mais pas la texture biaxiale attendue. En effet les quatre pics à $\chi=54,74^\circ$ sont bien ceux attendus lors d'une croissance épitaxiée sur le substrat (la rotation à 45° en ϕ provient du fait que la maille de LZO s'adapte sur la diagonale de la maille du cupronickel), mais la présence d'un pic au centre de la figure de pôles prouve l'existence d'une seconde orientation des grains de LZO.

Cette mauvaise texture peut être due soit à une mauvaise épitaxie sur la surface, c'est-à-dire que seuls quelques îlots adoptent l'orientation du substrat, soit que les grains de LZO se désorientent rapidement dans l'épaisseur.

Pour essayer d'améliorer cette texture, des traitements thermiques sous atmosphère sulfurée ont été entrepris. En effet, des études antérieures avaient montré qu'une sur-structure de

souffre à la surface d'un substrat de nickel améliorait l'épithaxie des couches d'oxydes déposées [136].

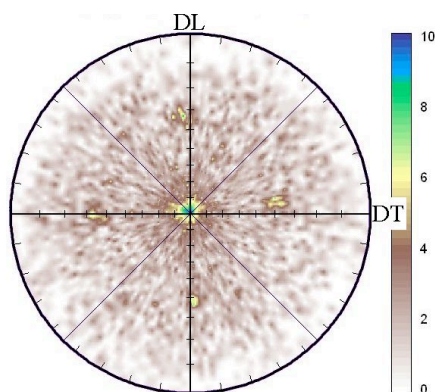


Figure 3-38 : figure de pôles (222) d'une couche de LZO sur substrat de Constantan à texture biaxiale.

Un traitement thermique à 600°C durant 1 h avec 2 ppm de H₂S dans le gaz porteur de Ar+5%H₂, est fait préalablement au dépôt par trempage et au recuit final. La texture de LZO obtenue est présentée figure 3-39. Ce dépôt présente bien une texture cube. L'intensité des pics reste cependant relativement faible. Cela peut être expliqué par la trop grande teneur en H₂S durant le prétraitement. En effet, à l'issue de celui-ci, le substrat n'avait plus l'aspect brillant métallique mais un reflet mat. Cette observation est révélatrice d'une réaction en surface : probablement la formation d'un sulfure de cuivre qui aurait perturbé la sur-structure de soufre.

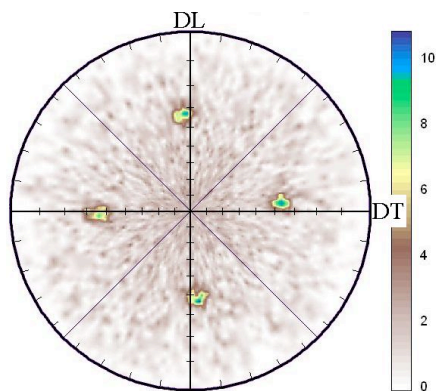


Figure 3-39 : figure de pôles (222) d'une couche de LZO sur substrat de Constantan avec un dépôt de soufre réalisé à 2 ppm d'H₂S.

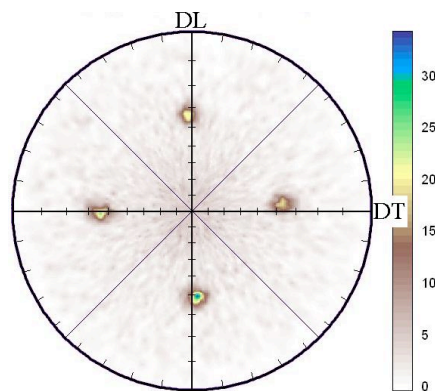


Figure 3-40 : figure de pôles (222) d'une couche de LZO sur substrat de Constantan avec un dépôt de soufre réalisé à 0,2 ppm d'H₂S.

Le taux de H₂S a donc été ramené à 0,2 ppm, et la surface a conservé son aspect brillant. La texture du LZO obtenue sur ce substrat est présentée figure 3-40 au travers de la figure de pôles (222). Cette texture est bien cubique et l'intensité s'est améliorée d'un facteur trois par rapport à la précédente.

En comparant avec les dépôts optimisés par Nexans pour du LZO sur un ruban de Ni₉₅W₅, l'intensité du signal de DRX des figures de pôles reste cependant assez faible. La figure 3-41 présente la texture d'un LZO sur un ruban de Ni₉₅W₅ avec des intensités supérieures d'un facteur sept par rapport au substrat de Constantan.

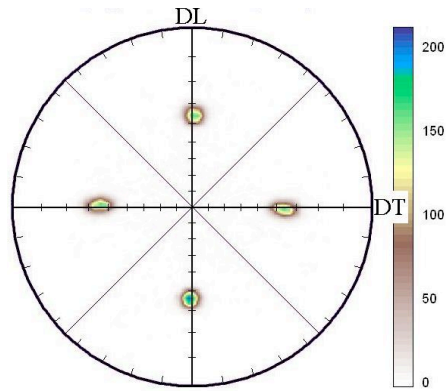


Figure 3-41 : figure de pôles (222) d'une couche de LZO sur substrat de Ni_{95}W_5 avec un dépôt de soufre réalisé à 0,2 ppm d' H_2S .

La différence observée entre les deux types de substrats peut avoir plusieurs causes. La première est certainement le manque d'optimisation du procédé pour le dépôt de LZO sur le Constantan. En effet seulement une semaine d'expérimentation a été possible sur celui-ci contre plusieurs mois de développement par Nexans sur les substrats type NiW. L'autre cause serait la forte teneur en impuretés de l'alliage industriel, lesquelles en se concentrant à la surface pourraient nuire à l'épitaxie.

Chapitre 4

Résultats sur les alliages Cu-Ni-Y

Dans ce chapitre il sera expliqué la démarche expérimentale visant à développer un alliage original Cu-Ni-Y afin de former à sa surface par oxydation une couche tampon dite in-situ. Cela consiste à laminier et recuire un alliage ternaire de la même manière que le procédé RABiTS et de réaliser ensuite une oxydation contrôlée du ruban. Cette dernière a pour but de faire migrer l'espèce qui a le plus d'affinité avec l'oxygène en surface. Cet élément pourra alors former une couche d'oxyde épitaxiée à l'interface avec le milieu oxydant.

Après avoir présenté les travaux de J. Wang portant sur ce concept [73], le choix de l'alliage de cupronickel d'yttrium sera justifié. Enfin les résultats expérimentaux des fusions seront présentés.

4.1 Précédents travaux sur couche in-situ

Les travaux antérieurs réalisés par J. Wang au laboratoire ont permis de valider quelques concepts sur la fabrication de substrats à couche tampon in-situ. L'alliage alors considéré était un Ni-Cu-Ce riche nickel (90% at.) et à très basse teneur en cérium. Celui-ci, par sa très forte affinité pour l'oxygène (figure 3-33), est l'espèce à oxyder pour former la couche tampon CeO_2 , connue pour sa bonne compatibilité avec YBCO.

Son travail sur le diagramme ternaire avait permis de déterminer une concentration maximum en cérium (0,5% at.) dans le nickel-cuivre permettant de garder un alliage en solution solide. En effet, les forts taux de déformation appliqués lors du laminage nécessitent d'avoir un matériau monophasé. Par ailleurs, des résultats encourageants avaient montré la possibilité de faire migrer le cérium en surface sur des échantillons massifs, ainsi que sur des rubans. L'optimisation de l'oxydation (cycle et atmosphère) n'avait pas été achevée et une texturation de la couche tampon n'avait pu être observée.

4.2 Justifications du choix de l'alliage Cu-Ni-Y

Pour pouvoir bénéficier du caractère non magnétique du ruban et pour rester dans la continuité des travaux présentés au chapitre 3, la composition principale des alliages présentés aura un ratio Cu/Ni équivalent au Constantan, i.e. 55/45 atomique. L'élément ajouté est l'yttrium pour former la couche tampon Y_2O_3 . En effet cet oxyde est reconnu comme une bonne barrière de diffusion à l'oxygène, il sera donc susceptible de protéger correctement le ruban pendant le dépôt des couches supérieures. Son paramètre de maille compris entre celui des cupronickels et de l'YBCO (tableau 1-3) est gage de bonne croissance épitaxiée. Enfin d'après une publication de Zheng et al. [137], une solubilité de l'yttrium dans les cupronickels est reportée. Figure 4-1, le diagramme ternaire partiel Cu-Ni-Y tiré de cette étude est présenté. Une solubilité massique maximum de 2% est observée pour une composition voisine d'un ratio Cu/Ni de 70/30. Cette solubilité est voisine de 1,4% massique soit près de 1% atomique pour des ratios comparables au Constantan.

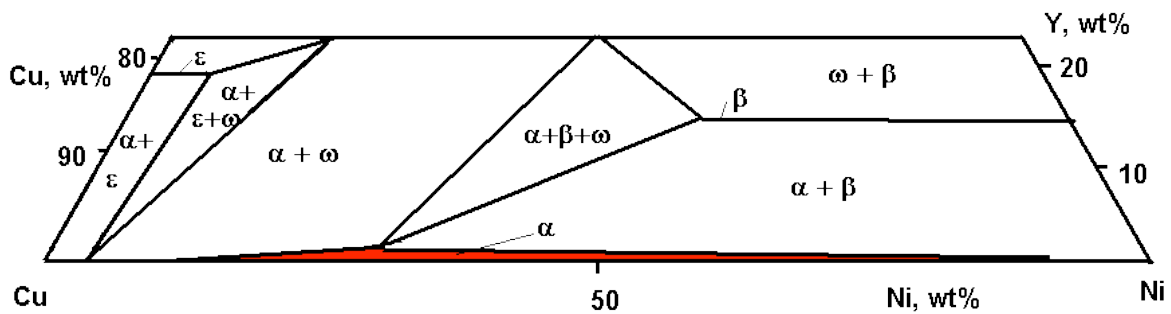


Figure 4-1 : diagramme ternaire Cu-Ni-Y partiel, extrait de [137].

4.3 Résultats des fusions

Dans un premier temps des alliages de composition massique $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{44,5}\text{Y}_{0,5}$ ont été produits. Afin de s'assurer de la bonne fusion de tous les éléments présents, six cycles de fusion-solidification ont été réalisés sur des lingots de 20 g.

L'observation au MEB en électrons rétrodiffusés du cœur du lingot (figure 4-2a) est caractéristique d'un matériau biphase : la phase claire suppose la présence d'une phase lourde c'est-à-dire riche en atome d'yttrium. Ce contraste persiste (figure 4-2b) en maintenant une semaine l'alliage à 950°C , laissant supposer que même lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'alliage reste biphase.

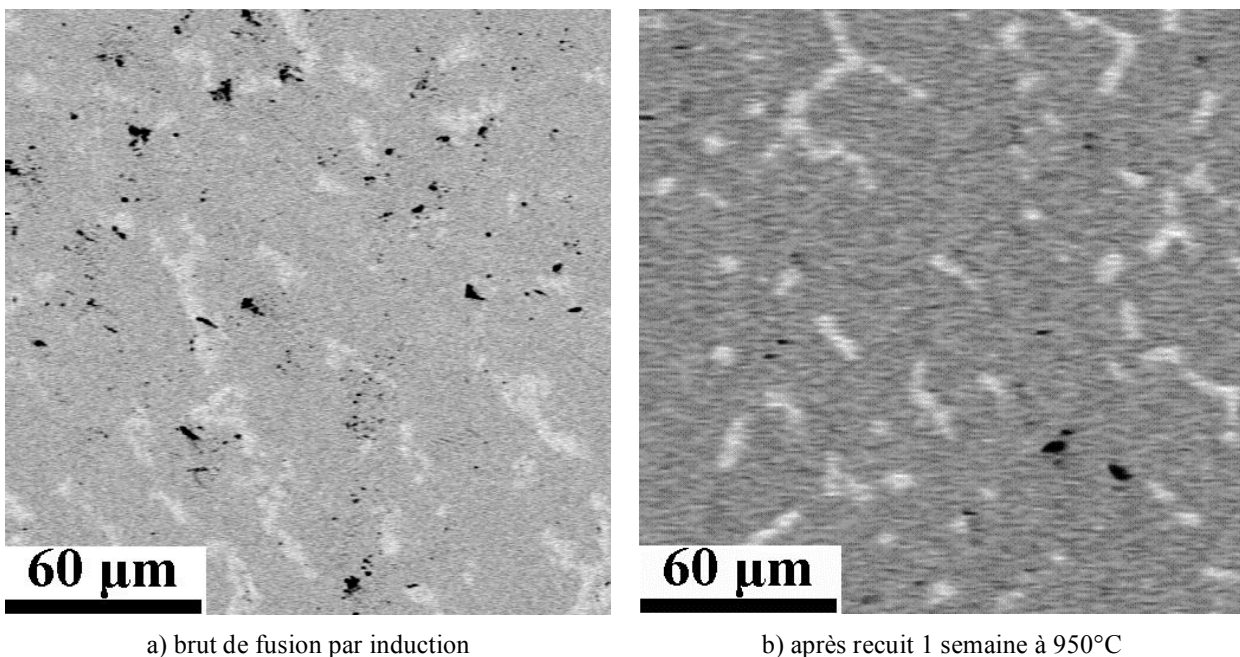


Figure 4-2 : image MEB en électron rétrodiffusé d'un alliage $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{44,5}\text{Y}_{0,5}$. grossissement $\times 500$.

Une analyse en DRX $\theta/2\theta$ (figure 4-3) confirme la présence des deux phases. La première, correspond à la matrice, repérée par trois pics intenses caractéristiques de la maille cubique des cupronickels. A noter que cette solution solide est mal formée car les pics (111) et (200) sont très larges et que le pic (220) est dédoublé. La seconde phase indexée est un Ni_{17}Y_2 avec des pics de faibles intensités (seules les principaux pics sont repérés sur le diagramme).

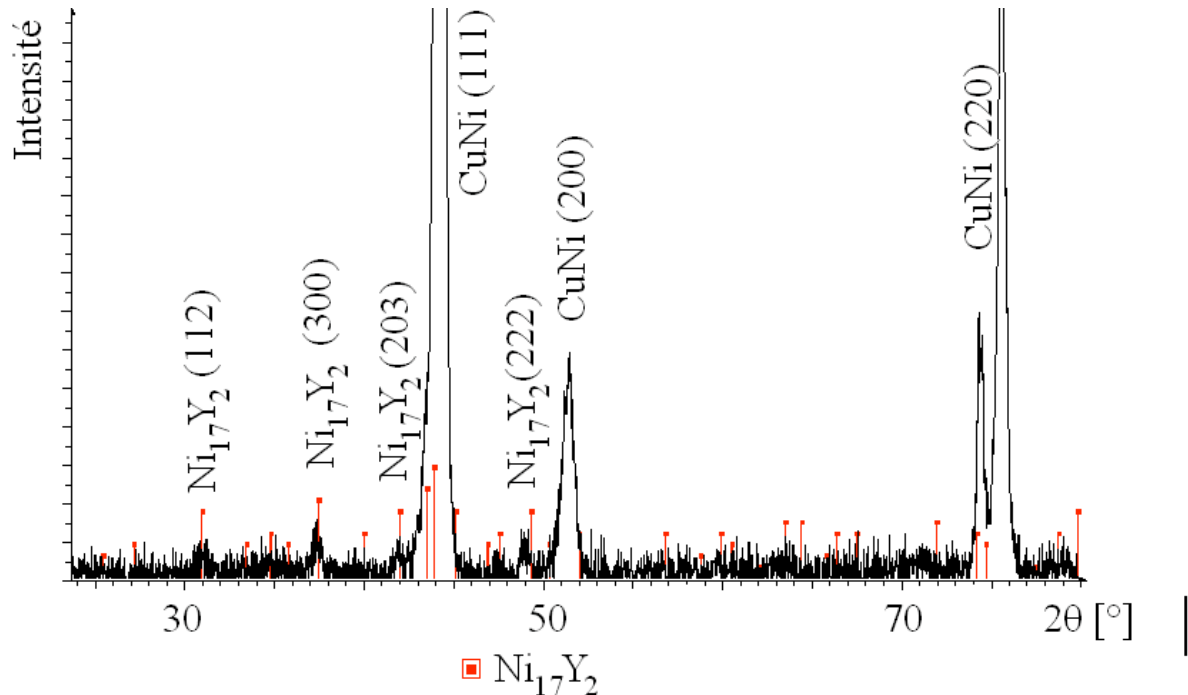


Figure 4-3 : diagramme de DRX $\theta/2\theta$ de l'alliage $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{44,5}\text{Y}_{0,5}$ brut induction.

Même en ayant pris des concentrations deux fois plus faibles en yttrium que celle trouvée par Zheng pour garder une solution solide, l'alliage s'est avéré biphasé. Une autre série d'alliages à 0,1% atomique d'yttrium ont été réalisés afin d'obtenir cette solution solide.

Une précaution supplémentaire a en outre été apportée : la dernière solidification faite dans le four à induction n'a pas été réalisée brutalement (coupure rapide du générateur et refroidissement rapide au contact du creuset froid) mais une décroissance lente de la température a été imposée. Entre 1300°C où l'alliage est liquide et 1150°C après sa solidification, 2 h de palier se sont écoulées.

L'observation au MEB d'une coupe d'un tel alliage (figure 4-4) révèle également une structure biphasée. Cette seconde phase semble être présente aux joints de grains.

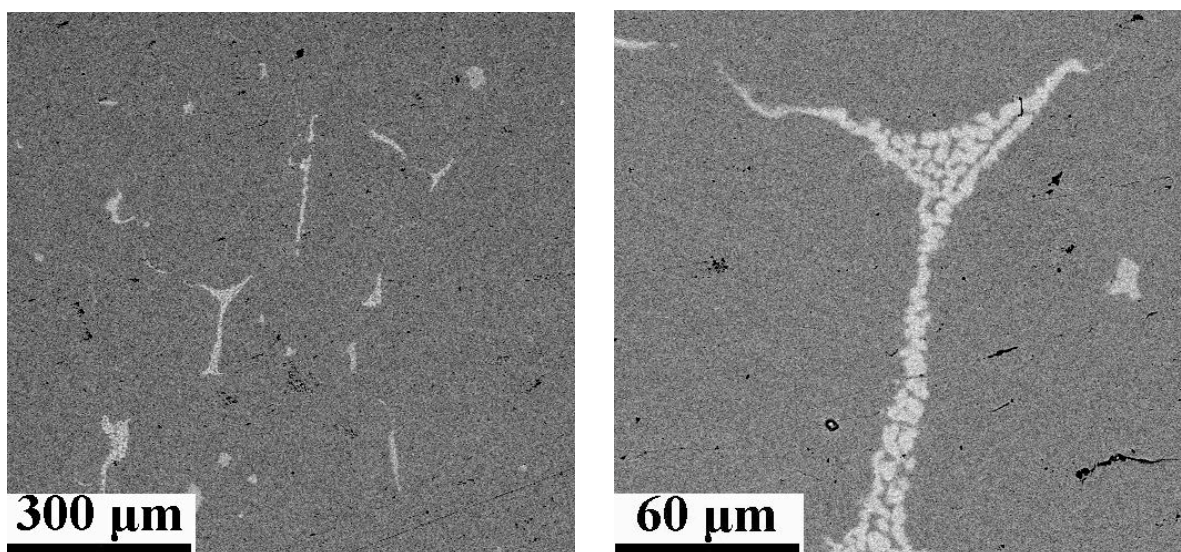


Figure 4-4 : image MEB en électron rétrodiffusé d'un alliage $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{44,9}\text{Y}_{0,1}$ après fusion.

Un essai de laminage a été entrepris sur un petit lingot de cette composition et malgré la faible quantité de seconde phase observable, le laminage s'est révélé impossible jusqu'à des taux de déformation comparables à ceux réalisés sur les alliages industriels présentés au chapitre précédent.

L'impossibilité d'obtenir un matériau monphasé avec le matériel à notre disposition n'a pas permis de développer davantage l'idée d'un ruban à couche tampon in-situ avec un alliage Cu-Ni-Y. La réalisation d'un lingot plus lourd permettrait de diminuer la teneur en yttrium. En effet, pour un petit lingot de 20 g, la masse d'yttrium ajoutée n'est que de 29 mg rendant la pesée et l'introduction de l'élément délicat au sein des autres métaux, d'autant que l'yttrium est facilement oxydable. D'autres éléments d'addition, dont l'oxyde est connu pour être une bonne couche tampon, pourraient également être essayés.

Conclusions et perspectives

Ce travail rend compte du développement de substrats à texture biaxiale pour supraconducteur à hautes températures critiques. Il a été réalisé dans le cadre du projet Superflex soutenu par la région Rhône-Alpes. La diversité des acteurs du projet ainsi que la grande variété des caractérisations entreprises ont permis des rapprochements bénéfiques avec de nombreuses personnes de tout horizon.

L'objectif de produire un ruban à texture biaxiale par laminage recuit a été atteint avec la fabrication de rubans de 1 m. Les alliages originaux de cupronickel industriels (Constantan et $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$) ont montré leur intérêt pour les applications dans les câbles de transport. Leurs faibles coûts et leurs étroites textures de recuit en font des alliages compétitifs face aux traditionnels nickel ou NiW. Des désorientations hors du plan de 5° (incliné par rapport à DL) et dans le plan de 8° ont été trouvées. Une partie de la surface est cependant maclée (entre 8% et 10%). Celle-ci entraîne localement de fortes désorientations.

Les différents essais de laminage et de recuit associés aux caractérisations en diffraction et en microscopie ont permis d'optimiser le procédé :

- Pour atteindre des niveaux de déformation de 98%, des déformations par passe de 8% semblent être suffisamment faible pour induire les bonnes textures et conduisent à un nombre de passes total raisonnable (≈ 70 passes).
- Sur des rouleaux de 67 mm de diamètre et sans lubrification, les plus forts taux de déformation ne sont pas forcément synonyme d'un meilleur écrouissage. En effet au delà d'une certaine épaisseur des phénomènes de peau apparaissent et nuisent à la texture de recristallisation. Pour les mêmes raisons, sur des laminoirs ayant des rouleaux de 200 mm, le laminage doit se faire avec lubrification.
- Les températures maxima des cycles thermiques de recuit ont été déterminées notamment grâce à des mesures originales de diffraction in-situ, celles-ci sont de 950°C et 900°C respectivement pour le Constantan et le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$.
- Afin d'éviter le creusement des joints de grains en surface qui nuit à la rugosité, les traitements thermiques ont dû être réalisés sans palier à haute température. Pour les mêmes motifs, l'environnement de recuit ne doit pas être le vide.
- Pour protéger la surface de l'oxydation, une atmosphère réductrice est souhaitée ($\text{Ar}+\text{H}_2$), des atmosphères neutres avec piège d'oxygène (type mousse de Ti) peuvent également convenir.
- la rugosité est en outre améliorée en utilisant des rouleaux polis miroirs. Les étapes d'électropolissage sont bénéfiques avant et après le recuit (l'électrolyte et les conditions d'attaques sont données pour l'alliage de $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$).

Des essais mécaniques sur ces rubans, pratiqués dans les conditions envisagées en exploitation, ainsi que celles rencontrées lors du bobinage ont conclu à une bonne tenue mécanique des alliages.

Des mesures de température de Curie et de cycle d'hystérésis ($B-\mu_0M$) ont confirmé le comportement magnétique de ces alliages en dessous 80 K pour le Constantan et en dessous de 20 K pour le $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$. Il est donc possible d'envisager un usage en alternatif sans dissipation liée au substrat.

Les premières études de l'oxydation du Constantan ont montré une assez faible tenue aux hautes températures sous atmosphère oxydante. La couche de surface après oxydation est constituée de CuO et NiO . La stabilité pour des faibles taux d'oxydation de l'alliage n'est cependant pas moins bonne que celle du nickel, mais elles restent à optimiser.

Le dépôt d'une couche d'oxyde protectrice, LZO, sur le substrat a été réalisé avec succès. Les conditions d'un prétraitement sous atmosphère sulfurée, nécessaire à une bonne épitaxie de la couche, ont été déterminées : 1 h à 600°C avec un flux à 0,2 ppm d' H_2S .

Enfin le développement d'un alliage à barrière de diffusion in-situ n'a pu être réalisé. En effet bien que Zheng et al. l'affirmait dans une publication, aucune solution solide Cu-Ni-Y n'as pu être fondue. Et donc aucun ruban n'as pu être laminé.

Les perspectives de recherche sur cette étude seraient d'une part l'amélioration du procédé, notamment de montrer l'influence d'un laminage en "va-et-vient" qui supprimerait les étapes de retournement fastidieuses lors de la production de grandes longueurs. Des essais de laminage à chaud (vers 200°C) pourraient permettre de réaliser une meilleure texture de déformation et ainsi espérer diminuer le taux de macles durant la recristallisation. L'usage de lubrifiant lors du laminage devra être étudié plus en détail notamment par son influence sur la qualité de surface.

La teneur en impureté des alliages utilisés pourrait également faire l'objet d'une étude permettant de noter leurs impacts sur la bonne épitaxie des couches supérieures. En effet les impuretés sont connues pour migrer en surface et ainsi perturber la croissance des dépôts. Il faudrait donc pour cela disposer de barreaux de composition pure $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$.

L'étude de l'oxydation nécessiterait des mesures de composition plus fine sur la surface du ruban. Des expérimentations en spectroscopie d'électrons Auger indiqueraient la présence d'oxyde indétectable en ATD ou DRX rasant.

Les dépôts de LZO peuvent encore être optimisés en recherchant par exemples des prétraitements permettant de renforcer la cristallinité des couches.

Enfin les alliages à diffusion in-situ mériteraient une attention supplémentaire, soit en diminuant encore la teneur en yttrium dans les cupronickel et ainsi réussir à obtenir une solution solide, soit en cherchant d'autres éléments d'alliage.

Bibliographie

- [1] H. Kamerlingh-Onnes, Communication from the Physical Laboratory of the University of Leiden 119, 120, 122 **1911**.
- [2] H. Kamerlingh-Onnes, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 11 **1908** 168.
- [3] P. Tixador, *Les supraconducteurs*, Hermes Science Publications, Paris, **1995**.
- [4] J. Zhao, Y.Q. Li, C.S. Chern, P. Norris, B. Gallois, B. Kear, B.W. Wessels, *Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on silver substrates by in situ plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters 58(1) **1991** 89-91.
- [5] S.B. Ogale, V.N. Koinkar, R. Viswanathan, S.D. Roy, S.P.A. Kanetkar, *In situ all-laser process for deposition of YBa₂Cu₃O_{7-d} film on stainless steel involving use of Y-ZrO₂-Ag composite as a barrier layer*, Applied Physics Letters 59(15) **1991** 1908-1910.
- [6] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, O. Kohno, *Biaxially aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film tapes*, Physica C 185-189 **1991** 1959-1960.
- [7] J.R. Groves, P.N. Arendt, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, T.G. Holesinger, H. Kung, E.J. Peterson, R.F. Depaula, P.C. Dowden, L. Stan, L.A. Emmert, *High critical current density YBa₂Cu₃O_{7-d} thick films using ion beam assisted deposition MgO bi-axially oriented template layers on nickel-based superalloy substrates*, Journal of Materials Research 16(8) **2001** 2175-2178.
- [8] K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, T. Ohkuma, H. Ishii, Y. Iwata, T. Hara, *In-plane aligned YBCO thin film tape fabricated by pulsed laser deposition*, Advances in Superconductivity IX, ISS1996, Springer-Verlag, Tokyo 2 **1997** 745-748.
- [9] M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, R. Chatterjee, H. Maeda, *Laser deposition of YBa₂Cu₃O_y thin films on a metallic substrate with biaxially textured YSZ buffer layers prepared by modified bias sputtering*, Physica C 219(3-4) **1994** 333-339.
- [10] H.G. Müller, *Über die Erholung und Rekristallisation von kaltbearbeitetem Nickel*, Zeitschrift für Metallkunde 31 **1939** 161.
- [11] A. Badoux, P. Blanchard, D. Whitwham, *Anisotropie de déformation de solutions solides à base de cuivre*, Comte Rendu de l'Académie des Sciences 259 **1964** 803-806.
- [12] I.L. Dillamore, W.T. Roberts, *Preferred orientation in wrought and annealed metals*, Metallurgical review 10(39) **1965** 271-380.
- [13] H. Makita, S. Hanada, O. Izumi, *Recrystallization in cold-rolled pure nickel*, Acta Metallurgica 36(2) **1988** 403-412.
- [14] P. Coulomb, *Applications industrielles des textures chap.9*, in: Dunod (Ed.), Les textures dans les métaux de réseau cubique, Paris, **1972**, pp. 167-198.
- [15] W. Tao, M.P. Yuan, H.T. Huang, X.Z. Liao, X.M. Xie, H.L. Zhou, Z.L. Wu, *Rapid deposition of high temperature YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting thin films directly on silver substrates*, Applied Physics Letters 62(8) **1993** 894-895.
- [16] H. Hu, R.S. Cline, *Temperature dependence of rolling textures in high-purity silver*, Journal of Applied Physics 32(5) **1961** 760-763.
- [17] H.L. Suo, J.Y. Genoud, G. Triscone, E. Walker, M. Schindl, R. Passerini, F. Cléton, M.L. Zhou, R. Flükiger, *Preparation and characterization of {100}<001> cube textured Ag substrates for in-plane oriented HTS tapes*, Superconductor Science and Technology 12 **1999** 624-632.
- [18] T. Doi, Y. Hakuraku, K. Higashiyama, H. Akata, K. Osamura, N. Kashima, S. Nagaya, *Biaxially oriented NdBa₂Cu₃O₇ films prepared on {100}<001> textured Ag tapes without any buffer layers*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2000 11(1) **2001** 3130-3133.
- [19] T. Doi, Y. Hakuraku, N. Kashima, S. Nagaya, *Biaxially oriented NdBa₂Cu₃O₇ films prepared on {100}<001> textured Ag tapes without any buffer layers*, Physica C 372-376 **2002** 775-778.
- [20] T.J. Doi, T. Yuasa, T. Ozawa, K. Higashiyama, *A new type of Superconducting wire; Biaxially oriented Tl₁(Ba_{0.8}Sr_{0.2})₂Ca₂Cu₃O₉ on {100}<100> textured silver tape*, Advances in Superconductivity VII, ISS1994, Eds. K. Yamafuji & T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo **1995** 817-820.

- [21] T.J. Doi, N. Sugiyama, T. Yuasa, T. Ozawa, K. Higashiyama, S. Kikuchi, K. Osamura, *Biaxially oriented Tl-1223 film with high J_c on $\{100\}<001>$ textured Ag tape*, Advances in Superconductivity VIII, ISS1995, Eds. H. Hayakawa & Y. Enomoto, Springer-Verlag, Tokyo **1996** 903-906.
- [22] D. Liu, M. Zhou, X. Wang, H. Suo, T. Zuo, M. Schindl, R. Flükiger, *Epitaxial growth of biaxially oriented YBCO films on silver*, Superconductor Science and Technology **14** **2001** 806-809.
- [23] M. Zhou, H. Guo, D.M. Liu, T.Y. Zuo, L.H. Zhai, Y.L. Zhou, R.P. Wang, S.H. Pan, H.H. Wang, *Properties of YBa₂Cu₃O_{7-d} films on textured Ag tapes*, Physica C **337** **2000** 101-105.
- [24] J.D. Budai, R.T. Young, B.S. Chao, *In-plane epitaxial alignment of YBa₂Cu₃O_{7-x} films grown on silver crystals and buffer layers*, Applied Physics Letters **62(15)** **1993** 1836-1838.
- [25] M. Yamazaki, T.D. Thanh, Y. Kudo, H. Kubota, H. Yoshino, K. Inoue, *Preparation of in-plane aligned YBCO film on textured Ag tape*, Advances in Superconductivity X, ISS1997, Eds. K. Osamura & I. Hirabayashi, Springer-Verlag, Tokyo **1998** 619-622.
- [26] J.J. Wells, J.L. MacManus-Driscoll, J.Y. Genoud, H.L. Suo, E. Walker, R. Flükiger, *$\{110\}<110>$ textured Ag ribbons for biaxially aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductor tapes*, Superconductor Science and Technology **13** **2000** 1390-1398.
- [27] T.A. Gladstone, J.C. Moore, B.M. Henry, S. Speller, C.J. Salter, A.J. Wilkinson, C.R.M. Grovenor, *Control of texture in Ag and Ag-alloy substrates for superconducting tapes*, Superconductor Science and Technology **13** **2000** 1399-1407.
- [28] T. Doi, M. Mori, H. Shimohigashi, Y. Hakuraku, K. Onabe, M. Okada, N. Kashima, S. Nagaya, *$\{110\}<112>$ and $\{110\}<110>$ textured Ag tapes for biaxially oriented YBa₂Cu₃O₇ coated conductors*, Physica C **378-381** **2002** 927-931.
- [29] R. Wang, Y. Zhou, S. Pan, M. He, Z. Chen, G. Yang, *A new direct process to prepare YBa₂Cu₃O_{7-d} films on biaxially textured Ag $\{110\}<211>$* , Physica C, **328** **1999** 37-43.
- [30] H.L. Suo, J.Y. Genoud, M. Schindl, E. Walker, T. Tybell, F. Cléton, M. Zhou, R. Flükiger, *Stable $\{110\}<112>$ textured Ag ribbons for biaxially-aligned YBa₂Cu₃O_{7-δ} coated tapes*, Superconductor Science and Technology **13** **2000** 912-919.
- [31] T. Doi, K. Inoue, Y. Hakuraku, K. Onabe, M. Okada, N. Kashima, S. Nagaya, *$\{110\}<110>$ textured Ag tapes for biaxially oriented YBa₂Cu₃O₇ coated conductors*, Physica C **392-396** **2003** 853-858.
- [32] H. Yoshino, H. Kubota, M. Yamazaki, T.D. Thanh, Y. Kudo, *Properties of Ag-Cu alloy substrate for YBCO superconducting tape*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2000 **11(1)** **2001** 3142-3145.
- [33] I.R. Harris, I.L. Dillamore, R.E. Smallman, B.E.P. Beeston, *The influence of d-band structure on stacking-fault energy*, Philosophical magazine **14** **1966** 325-333.
- [34] P.C.J. Gallagher, *The influence of alloying, temperature, and related effect on the stacking fault energy*, Metallurgical Transactions **1** **1970** 2429-2461.
- [35] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, B.S. Q. He, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E. Hartfield, V.K. Sikka, *High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals*, Applied Physics Letters **69(12)** **1996** 1795-1797.
- [36] A. Goyal, *brevet WIPO N° WO 96/32201*, **1996**.
- [37] D.P. Norton, A. Goyal, J.D. Budai, D.K. Christen, D.M. Kroeger, E.D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C.E. Klabunde, D.F. Lee, B.C. Sales, F.A. List, *Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on Biaxially Textured Nickel (001): An Approach to Superconducting Tapes with High Critical Current Density*, Science **274(5288)** **1996** 755-757.
- [38] W. Goldacker, B. Ullmann, E. Brecht, G. Linker, *Biaxially textured substrate tapes of Cu, Ni, alloyed Ni, (Ag) for YBCO films*, Inst. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing Ltd (EUCAS97) **158** **1997** 1279-1282.
- [39] A. Goyal, F.A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.P. Norton, C. Park, D.F. Lee, D.M. Kroeger, D.K. Christen, J.D. Budai, P.M. Martin, *High Critical Current Density YBa₂Cu₃O_x Tapes Using the RABiTs Approach*, Journal of Superconductivity **11(5)** **1998** 481-487.

- [40] E.D. Specht, A. Goyal, D.F. Lee, F.A. List, D.M. Kroeger, M. Paranthaman, R.K. Williams, D.K. Christen, *Cube-textured nickel substrates for high-temperature superconductors*, Superconductor Science and Technology 11 **1998** 945-949.
- [41] L.E. Murr, *Stacking-fault anomalies and the measurement of stacking-fault free energy in f.c.c thin films*, Thin Solid Films 4 **1969** 389-412.
- [42] C. Cantoni, D.K. Christen, E.D. Specht, M. Varela, J.R. Thompson, A. Goyal, C. Thieme, Y. Xu, S.J. Pennycook, *Characterization of suitable buffer layers on Cu and Cu-alloy metal substrates for the development of coated conductors*, Superconductor Science and Technology 17 **2004** S341-S344.
- [43] S. Beauquis, C. Jimenez, F. Weiss, *Coated conductors and HTS materials by chemical deposition processes*, in: A.V. Narlikar (Ed.), High temperature superconductivity, Springer-Verlag, Berlin, **2004**, pp. 115-127.
- [44] J.L. MacManus-Driscoll, *Recent developments in conductor processing of high irreversibility field superconductors*, Annual Review of Materials Sciences 28 **1998** 421-462.
- [45] Y. Zhou, A. Godfrey, W. Liu, Z. Han, Q. Liu, *Development and stability during high temperature annealing of the cube texture in rolled Ni substrate materials*, Physica C 386 **2003** 358-362.
- [46] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, E. Maher, W. Prusseit, *Effect of Nickel Purity on Cube Texture Formation in RABiT-Tapes*, Physica C 341-348 **2000** 2425-2426.
- [47] B.D. Boer, N. Reger, L. Fernandez, J. Eickemeyer, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit, P. Berberich, *Biaxially textured Ni-alloy tapes as substrates for buffer and YBaCuO film growth*, Physica C 351 **2001** 38-41.
- [48] E. Varesi, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, V. Galluzzi, U. Gambardella, A. Mancini, T. Petrison, A. Rufoloni, A. Vannozzi, *Biaxial texturing of Ni alloy substrates for YBCO coated conductors*, Physica C 372-376 **2002** 763-766.
- [49] Y.X. Zhou, S. Bhuiyan, S. Scruggs, H. Fang, K. Salama, *Role of mechanical deformation in the texturing of coated conductor composites*, Superconductor Science and Technology 16 **2003** 1077-1081.
- [50] N. Cheggour, J.W. Ekin, C.C. Clickner, D.T. Verebelyi, C.L.H. Thieme, R. Feenstra, A. Goyal, M. Paranthaman, *Transverse compressive stress effect in Y-Ba-Cu-O coatings on biaxially textured Ni and Ni-W substrates*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2002 13(2) **2003** 2458-2461.
- [51] M.W. Rupich, U. Schoop, D.T. Verebelyi, C. Thieme, W. Zhang, X. Li, T. Kodendath, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, J. Lynch, M. Jowett, E. Thompson, J.S. Wang, J. Scudiere, A.P. Malozemoff, Q. Li, S. Annavarapu, S. Cui, L. Fritzemeier, B. Aldrich, C. Craven, F. Niu, R. Schwall, A. Goyal, M. Paranthaman, *YBCO coated conductors by an MOD/RABiTS process*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2002 13(2) **2003** 2458-2461.
- [52] A.O. Ijaduola, J.R. Thompson, A. Goyal, C.L.H. Thieme, K. Marken, *Magnetism and ferromagnetic loss in Ni-W textured substrates for coated conductors*, Physica C 403 **2004** 163-171.
- [53] R.C. Duckworth, M.J. Gouge, J.W. Lue, C.L.H. Thieme, D.T. Verebelyi, *Substrate and Stabilization Effects on the Transport AC Losses in YBCO Coated Conductors*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2004 15(2) **2005** 1583-1586.
- [54] R.C. Duckworth, J.R. Thompson, M.J. Gouge, J.W. Lue, A.O. Ijaduola, D. Yu, D.T. Verebelyi, *Transport ac loss studies of YBCO coated conductors with nickel alloy substrates*, Superconductor Science and Technology 16 **2003** 1294-1298.
- [55] V.S. Sarma, J. Eickemeyer, C. Mickel, L. Schultz, B. Holzapfel, *On the cold rolling textures in some fcc Ni-W alloys*, Materials-Science-&-Engineering-A A380 **2004** 30-33.
- [56] R. Nast, B. Obst, W. Goldacker, *Cube-textured nickel and Ni alloy substrates for YBCO coated conductors*, Physica C 372-376 **2002** 733-737.
- [57] A. Tuissi, E. Villa, M. Zamboni, J.E. Evetts, R.I. Tomov, *Biaxially textured NiCrX (X = W and V) tapes as substrates for HTS coated conductor applications*, Physica C 372-376 **2002** 759-762.
- [58] R.I. Tomov, A.Kursumovic, M.Majoros, B.A. Glowacki, J.E. Evetts, A. Tuissi, E. Villa, M.Zamboni, Y.Sun, S. Tonies, H.W. Weber, *YBa₂Cu₃O_{7-d} coated conductor deposited onto non-magnetic ternary alloy NiCrW RABiTS tape by in situ pulsed laser deposition*, Physica C 383 **2003** 323-336.

- [59] R. Nast, B. Obst, A. Nyilas, W. Goldacker, *BiTEP (biaxially textured electroplating): A novel route for making improved coated conductors, based on a well established technique*, Superconductor Science and Technology 17 **2004** 710-716.
- [60] B.d. Boer, N. Reger, R. Optiz, J. Eickemeyer, B. Holzapfel, L. Schultz, *Recrystallised Cold Rolled Nickel and Nickel Alloys with a Strong Cube Texture*, Proceeding ICOTOM 12, ed. J. A. Szpunar. NRS Research Press, Ottawa 2 **1999** 944-949.
- [61] B.D. Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandez, J. Richter, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit, P. Berberich, *Cube textured nickel alloy tapes as substrats for YBaCuO_{7-δ} coated conductors*, Acta Materialia 49 **2001** 1421-1428.
- [62] D. Bettinelli, T. Petrisor, U. Gambardella, V. Boffa, S. Ceresara, L. Nistor, V. Pop, P. Scardi, *Magnetic properties of biaxially oriented Ni-V substrate*, International Journal of Modern Physics B 13(9-10) **1999** 1169-1175.
- [63] S. Ceresara, V. Boffa, T. Petrisor, F. Fabbri, P. Scadi, *Textured non-magnetic Ni-V 10% alloy tape for epitaxial growth of high T_c superconductors*, International Journal of Modern Physics B 13(9-10) **1999** 1035-1040.
- [64] T. Petrisor, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, U. Gambardella, S. Ceresara, P. Scardi, *Development of Biaxially Aligned Buffer Layers on Ni and Ni-based Alloy Substrates for YBCO Tapes Fabrication*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC1998 9(2) **1999** 2256-2259.
- [65] A. Tuissi, R. Masini, E. Villa, J.E. Evetts, *Preparation and characterization of biaxially textured metallic substrates for HTS coated conductors*, International Journal of Modern Physics B 14(25-27) **2000** 3139-3144.
- [66] E. Villa, A. Tuissi, R. Tomov, J.E. Evetts, *Microstructural characterisation of non magnetic Ni-based biaxially textured substrates for HTS coated conductor applications*, International Journal of Modern Physics B 14(25-27) **2000** 3145-3152.
- [67] B.D. Boer, N. Reger, L. Fernandez, J. Eickemeyer, P. Berberich, W. Prusseit, B. Holzapfel, L. Schultz, *Biaxially textured Ni-alloy tapes as substrates for buffer and Y-Ba-Cu-O film growth*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2000 11(1) **2001** 3477-3480.
- [68] J.R. Thompson, A. Goyal, D.K. Christen, D.M. Kroeger, *Ni-Cr textured substrates with reduced ferromagnetism for coated conductor applications*, Physica C 370 **2002** 169-176.
- [69] R.M. Nekkanti, V. Seetharaman, L. Brunke, I. Maartense, D. Dempsey, G. Kozlowski, D. Tomich, R. Biggers, T. Perterson, P. Barnes, C.E. Oberly, *Development of Ni alloy substrates for Y-Ba-Cu-O coated conductor applications*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2000 11(1) **2001** 3321-3324.
- [70] C.L.H. Thieme, S. Annavarapu, W. Zhang, V. Prunier, L. Fritzemeier, Q. Li, U. Schoop, M.W. Rupich, M. Gopal, S.R. Foltyn, T. Holesinger, *Non-magnetic Substrates for Low Cost YBCO Coated Conductors*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2000 11(1) **2001** 3329-3332.
- [71] V.S. Sarma, J. Eickemeyer, A. Singh, L. Schultz, B. Holzapfel, *Development of high strength and strongly cube textured Ni-4.5% W/Ni-15% Cr composite substrate for coated conductor application*, Acta Materialia 51 **2003** 4919-4927.
- [72] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, S.W. Chen, Y.A. Chang, *Cu-Ni*, in: T.B. Massalski (Ed.), Binary alloy phase diagrams (2nd edition), ASM International, **1996**.
- [73] J. Wang, *Intermetallic phase substrate for high temperature superconducting coated conductors*, Thèse de l'Université de Savoie, Annecy, 21 décembre, **2004**.
- [74] B.K. Ji, D.W. Lee, M.W. Kim, B.H. Jun, P.Y. Park, K.D. Jung, C. Kim, *Processing condition for the development of cube texture in Ni and Ni alloy tapes fabricated by powder metallurgy process*, Physica C 412-414 **2004** 853-858.
- [75] A. Tuissi, R. Corti, E. Villa, A.P. Bramley, M.E. Vickers, J.E. Evetts, *Biaxially textured Ni and CuNi alloy substrate tapes for HTS coated conductor applications*, Inst. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing Ltd (EUCAS99) 167 **2000** 399-402.
- [76] J. Yang, S.K. Gong, H.Z. Liu, H.W. Gu, *Texture and surface morphology of yttria-stabilized zirconia buffer layer on Ni-based tapes by electron beam evaporation*, Physica C 386 **2003** 337-341.

- [77] G. Yuan, J. Yang, K. Shi, *Epitaxial buffer layers on Ni and Cu-Ni substrates for Y-Ba-Cu-O film*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2000 11(1) **2001** 3382-3384.
- [78] K. Shi, Y. Zhou, J. Meng, J. Yang, G.Y. Hu, H.W. Gu, G.S. Yuan, *Fabrication of biaxially textured Cu-Ni alloy tapes for YBCO coated conductor*, Physica C 386 **2003** 353-357.
- [79] B. Lehdorff, M. Hortig, B. Mönter, H. Piel, J. Pouryamout, E. Bischoff, B.d. Boer, *Recrystallization of Ni-Cu composite tapes as substrates for Y-Ba-Cu-O coated conductors*, Inst. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing Ltd (EUCAS99) 167 **2000** 395-398.
- [80] M. Jin, S.C. Han, T.H. Sung, K. No, *Biaxial texturing of Cu sheets and fabrication of ZrO₂ buffer layer for YBCO HTS films*, Physica C 334 **2000** 243-248.
- [81] S. Piñol, J. Díaz, M. Segarra, F. Espiell, *Preparation of biaxially cube textured Cu substrate tapes for HTS coated conductor applications*, Superconductor Science and Technology 14 **2001** 11-15.
- [82] N.A. Rutter, A. Goyal, C.E. Vallet, F.A. List, D.F. Lee, L. Heatherly, D.M. Kroeger, *Ni overlayers on biaxially textured Ni-alloy and Cu substrates by DC sputtering*, Superconductor Science and Technology 17 **2004** 527-531.
- [83] N.A. Yust, R. Nekkanti, L.B. Brunke, R. Srinivasan, P.N. Barnes, *Copper metallic substrates for high temperature superconducting coated conductor*, Superconductor Science and Technology 18 **2005** 9-13.
- [84] K. Kim, M. Paranthaman, D.P. Norton, T. Aytug, C. Cantoni, A.A. Gapud, A. Goyal, D.K. Christen, *A perspective on conducting oxide buffers for Cu-based YBCO-coated conductors*, Superconductor Science and Technology 19 **2006** R23-R29.
- [85] T. Watanabe, K. Matsumoto, T. Tanigawa, T. Maeda, I. Hirabayashi, *Surface-oxidation Epitaxy of Ni-clad Ni-20wt%Cr and Ni-clad Austenitic stainless steel tapes for Y-Ba-Cu-O coated conductors*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2000 11(1) **2001** 3134-3137.
- [86] V.S. Sarma, B.d. Boer, J. Eickemeyer, B. Holzapfel, *On the development of high strength and bi-axially textured Ni-3%W/Ni-10%Cr-1.5%Al composite substrate for coated conductor application*, Scripta Materialia 48 **2003** 1167-1171.
- [87] H. Guo, M.L. Zhou, D.M. Liu, T.Y. Zuo, Y.L. Zhou, R.P. Wang, S.H. Pan, H.H. Wang, *Preparation of Ni-based multilayered tape and its potential application for the coating of YBa₂Cu₃O_{7-d}*, Physica C 337 **2000** 96-100.
- [88] R.M. Whiteley, R. Goodall, J.C. Moore, S.C. Speller, C.R.M. Grovenor, *Electro-Epitaxial Buffer Layers for REBCO Tape Architectures*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2002 13(2) **2003** 2639-2642.
- [89] R. Goodall, J.C. Moore, B. Pecz, G.W. Grime, C.J. Salter, C.R.M. Grovenor, *Fabrication of cube-textured Ag-buffered Ni substrates by electro-epitaxial deposition*, Superconductor Science and Technology 14 **2001** 124-129.
- [90] T. Aytug, M. Paranthaman, J.R. Thompson, A. Goyal, N. Rutter, H.Y. Zhai, A.A. Gapud, A.O. Ijaluola, D.K. Christen, *Electrical and magnetic properties of conductive Cu-based coated conductors*, Applied Physics Letters 83(19) **2003** 3963-3965.
- [91] J. Díaz, M. Segarra, F. Espiell, S. Piñol, *Preparation of biaxially cube textured Ag, Cu-Au and Cu-Au-Ag films on Cu substrates for HTS coated conductor applications*, Superconductor Science and Technology 14 **2001** 576-582.
- [92] R. Nast, B. Obst, W. Goldacker, B. Holzapfel, *Highly cube textured Cu-based substrates for YBCO-coated conductors*, Journal of Physics: Conference Series EUCAS05 **2006**.
- [93] J. Wang, H.L. Suo, R. Flükiger, J.L. Jorda, *Fabrication of biaxially textured Ni and Ni_{0.9}Cu_{0.1} tapes for superconducting coated conductors*, non publié **2005**.
- [94] D.W. Lee, B.K. Ji, J.H. Lim, C.H. Jung, J. Joo, S.D. Park, B.H. Jun, G.W. Hong, C.J. Kim, *Powder metallurgy for the fabrication of bi-axially textured Ni tapes for YBCO coated conductors*, Physica C 386 **2003** 304-308.
- [95] A. Goyal, R. Feenstra, M. Paranthaman, J.R. Thompson, B.Y. Kang, C. Cantoni, D.F. Lee, F.A. List, P.M. Martin, E. Lara-Curzio, C. Stevens, D.M. Kroeger, M. Kowalewski, E.D. Specht, T. Aytug, S. Sathyamurthy,

- R.K. Williams, R.E. Ericson, *Strengthened, biaxially textured Ni substrate with small alloying additions for coated conductor applications*, Physica C 382 **2002** 251-262.
- [96] P. Montmitonnet, *Laminage : Analyse thermomécanique et applications*, Techniques de l'Ingénieur M 3066 **2003** 1-28.
- [97] P. Montmitonnet, *Laminage : Objectifs et modélisation*, Techniques de l'Ingénieur M 3065 **2002** 1-12.
- [98] P. Coulomb, *Les textures dans les métaux de réseau cubique*, Dunod, Paris, **1972**.
- [99] P. Montmitonnet, *Laminage à chaud : Théorie du laminage*, Techniques de l'Ingénieur M 7840 **1991** 1-24.
- [100] J. Escoffet, P. Guyon, *Laminage à chaud des produits plats sur train à bandes*, Techniques de l'Ingénieur M 7940 **1993** 1-15.
- [101] J.C. Calmon, J. Cenac, *Laminage à froid des produits plats*, Techniques de l'Ingénieur M 7950 **1994** 1-23.
- [102] M.Y. Huh, Y.S. Cho, O. Engler, *Effect of lubrication on the evolution of microstructure and texture during rolling and recrystallization of copper*, Materials-Science-&-Engineering-A A247 **1998** 152-164.
- [103] H. Kim, J. Yoo, K. Jung, J. Lee, S. Oh, D. Youm, *Fabrication of YBCO coated conductors using nickel tapes textured in single crystalline qualities*, Superconductor Science and Technology 13 **2000** 995-998.
- [104] B.A. Glowacki, *Texture development in long lengths of NiFe tapes for superconducting coated conductor*, Journal of Materials Science 37(1) **2002** 157-168.
- [105] F. Garcia-Moreno, A. Usoskin, H.C. Freyhardt, A. Issaev, J. Wiesmann, J. Hoffmann, K. Heinemann, S. Sievers, J. Dzick, *Laser Deposition of YBCO on Long-Length Technical Substrates*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC1998 9(2) **1999** 2260-2263.
- [106] H. Kaker, *Etchants database*, <http://www.kaker.com/etch/demo/index.html>, **2004**.
- [107] T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, D.F. Lee, A. Goyal, R.K. Williams, X. Cui, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, D.K. Christen, *Epitaxial growth of La₂Zr₂O₇ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes*, Physica C, 336(1-2) **2000** 63-69.
- [108] M.P. Paranthaman, T.G. Chirayil, F.A. List, X. Cui, A. Goyal, D.F. Lee, E.D. Specht, P.M. Martin, R.K. Williams, D.M. Kroeger, J.S. Morrell, D.B. Beach, R. Feenstra, D.K. Christen, *Fabrication of Long Lengths of Epitaxial Buffer Layers on Biaxially Textured Nickel Substrates Using a Continuous Reel-to-Reel Dip-Coating Unit*, Journal of the American Ceramic Society 84(2) **2001** 273.
- [109] S. Sathyamurthy, K. Salama, *Processing aspects of MOD strontium titanate buffer layers for coated conductor applications*, Physica C 377(3) **2002** 208-216.
- [110] O. Castaño, A. Palau, J.C. Gonzalez, S. Piñol, T. Puig, N. Mestres, F. Sandiumenge, X. Obradors, *Epitaxial nucleation and growth of buffer layers and Y123 coated conductors deposited by metal-organic decomposition*, Physica C 372-376 **2002** 806-809.
- [111] X.B. Zhu, Y.P. Sun, W.H. Song, J. Yang, H.W. Gu, *Chemical solution deposition of La₂Zr₂O₇ and Y₂Ti₂O₇ buffer layers on NiW substrates*, Physica C 433(3-4) **2006** 154-159.
- [112] S. Engel, K. Knoth, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel, *An all chemical solution deposition approach for the growth of highly textured CeO₂ cap layers on La₂Zr₂O₇-buffered long lengths of biaxially textured Ni-W substrates for YBCO-coated conductors*, Superconductor Science and Technology 18(10) **2005** 1385-1390.
- [113] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, *Highly textured La₂Zr₂O₇ buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition*, Superconductor Science and Technology 18(3) **2005** 334-339.
- [114] A. Gupta, R. Jagannathan, E.I. Cooper, E.A. Giess, J.I. Landman, B.W. Hussey, *Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors*, Applied Physics Letters 52(24) **1988** 2077-2079.
- [115] S. Donet, *Obtention de supraconducteurs texturés sur substrats flexibles par MOCVD : optimisation de l'architecture du conducteur pour grandes longueurs*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2 juillet, **2004**.
- [116] Centre d'Information du Cuivre Laitons et Alliages, *Propriétés des alliages de cuivre*, www.cuivre.org, **2006**.

- [117] LectroPol-5, *Mode d'emploi*, **2003**.
- [118] AFNOR, *Désignation des axes des éprouvettes en relation avec la texture du produit*, Norme NF en ISO 3785 mai **2006**.
- [119] B. Hamelin, P. Bastie, D. Richard, A. Eiaazzouzi, *Imagerie 2D et 3D de matériaux monocristallins : topographie et tomographie en diffraction rayons X de très haute énergie*, Journal de Physique IV 118 **2004** 437-446.
- [120] B. Hamelin, P. Bastie, *Méthode de Laue refocalisée à haute énergie : développements récents* Journal de Physique IV 8(5) **1998** 3-8.
- [121] B. Hamelin, P. Bastie, *A new hard X-ray diffractometer (100-400keV) for bulk crystalline analysis. Applications for non-destructive investigation*, Proceeding of SPIE 2002 4786 **2002** 29-39.
- [122] T. Chauveau, P. Gerber, P. Bastie, B. Hamelin, J. Tarasiuk, B. Bacroix, *Application de la méthode de Laue refocalisée à haute énergie à l'étude des mécanismes de recristallisation après déformation à froid de métaux CFC*, Journal de Physique IV 12(6) **2002** 107-114.
- [123] LAMP, the Large Array Manipulation Program. http://www.ill.fr/data_treat/lamp/front.html.
- [124] J.L. Pouchoux, *L'analyse EBSD principes et applications*, EDP Sciences, Les Ulis, **2004**.
- [125] S. Jakani, *Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé*, Thèse de l'Université Paris 11, Paris, 15 décembre, **2004**.
- [126] J.L. Soubeyroux, C.E. Bruzek, A. Girard, J.L. Jorda, *Thermal treatments for biaxially textured Cu-Ni alloys for YBCO coated conductor*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2004 15(2) **2005** 2687-2690.
- [127] E.F. Kaelble, *Handbook of X-rays*, Mc Graw-Hill Book Compagny ed., New-York, **1967**.
- [128] A. Girard, C.E. Bruzek, J.L. Jorda, L. Ortega, J.L. Soubeyroux, *Industrial Cu-Ni alloys for HTS coated conductor tape*, Journal of Physics: Conference Series (EUCAS 2005) 43 **2006** 341-344.
- [129] J. Bernard, *Oxydations des métaux*, Gauthier-Villard, Paris, **1964**.
- [130] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, New-York, **1988**.
- [131] C. Bertrand, *Elaboration par voie électrochimique d'alliage et de multicouche cuivre-nickel. Etude de leur corrosion par l'oxygène à haute température*, Thèse de l'Université Reims Champagne Ardenne, Reims, 21 janvier, **2000**.
- [132] W. Brückner, S. Baunack, G. Reiss, G. Leitner, T. Knuth, *Oxidation behaviour of Cu-Ni(Mn) (constantan) films*, Thin Solid Film 258 **1995** 252-259.
- [133] S. Baunack, W. Brückner, *Oxidation, Diffusion and Segregation in CuNi(Mn) Films Studied by AES*, Mikrochimica acta 133 **2000** 17-22.
- [134] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Romà, J. Gàzquez, J.C. González, O. Castaño, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J.M. Moreto, S. Piñol, D. Isfort, J. Bock, *Progress towards all-chemical superconducting YBa₂Cu₃O₇-coated conductors*, Superconductor Science and Technology 19 **2006** S13-S26.
- [135] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P.X. Zhang, A. Girard, *La₂Zr₂O₇ film on Cu-Ni alloy by chemical solution deposition process*, Materials Science and Engineering B 130 **2006** 126-131.
- [136] C. Cantoni, D.K. Christen, A. Goyal, L. Heatherly, F.A. List, G.W. Ownby, D.M. Zehner, H.M. Christen, C.M. Rouleau, *Growth of oxide seed layers on Ni and other technologically interesting metal substrates: issues related to formation and control of sulfur superstructures for texture optimization*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2002 13(2) **2003** 2646-2650.
- [137] J. Zheng, L. Nong, *A part of room temperature section of phase diagram of Y-Cu-Ni (Y16.7 at.-%) system*, Acta-Metallurgica-Sinica 21(2) **1985** B58-B61.

Appendice

Théorie sur les déformations élastiques, influence de la microstructure et de la texture sur le module d'Young §

L'objectif de cet appendice est d'estimer l'influence de la variation de la texture sur le module d'Young d'un substrat cupronickel.

A partir des modules d'élasticité connus du cuivre et du nickel monocristallins, la démarche décrite vise à calculer :

i) d'une part les modules d'élasticité d'un composé $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ monocristallin afin d'estimer la valeur du module d'Young d'un tel échantillon pour différentes directions de tension. On pourra alors mettre en parallèle ces résultats avec ceux obtenus suite à des mesures de traction sur échantillon recuit.

ii) et d'autre part le module d'Young, également d'un composé de composition $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$, mais cette fois ci en considérant un ruban polycristallin à orientation aléatoire. Le but étant de rapprocher ces résultats aux valeurs données par le fournisseur.

Les deux démarches pourront également servir à estimer le module d'Young d'un substrat brut de laminage qui présente une texture type *cuivre*.

Théorie générale et loi de Hooke

La loi de Hooke établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte dans un solide élastique pour des déformations suffisamment faibles. Cette loi peut s'écrire de manière générale sous deux formes :

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{K}} \bar{\varepsilon} \quad (\text{A-1})$$

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\bar{S}} \bar{\sigma} \quad (\text{A-2})$$

où $\bar{\sigma}$ est le tenseur des contraintes (d'ordre 2), $\bar{\varepsilon}$ est le tenseur des déformations (également d'ordre 2), $\bar{\bar{K}}$ est le tenseur de rigidité élastique (d'ordre 4) et $\bar{\bar{S}}$ est le tenseur des souplesses ou tenseur des compliances (qui est l'inverse du tenseur de rigidité élastique).

Cette loi peut également se mettre sous forme matricielle :

§ D'après les notes de cours de C. Gault (Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle) et d'après *Physique de l'état du Solide* de C. Kittel (Dunod, Paris, 1998)

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} \quad (\text{A-3})$$

$$\begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} \quad (\text{A-4})$$

où :

i) X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x et X_y sont les 6 composantes indépendantes de la contrainte. Les lettres capitales indiquent la direction de la force et les indices donnent la direction de la normale au plan sur lequel s'applique la force (voir figure A-1). On remarque que les trois composantes Z_y, X_z et Y_x n'apparaissent pas car ne sont pas indépendantes. On démontre en effet, en écrivant l'équilibre statique, quelles valent respectivement Y_z, Z_x et X_y .

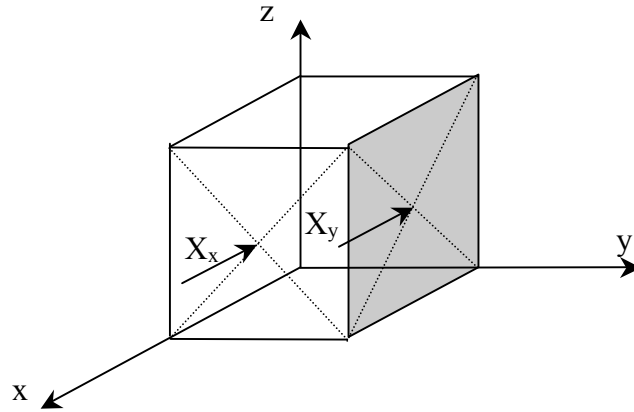


Figure A-1 : représentation de la contrainte X_x et X_y dans un repère orthogonal.

ii) $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}$ et e_{xy} sont les six composantes de la déformation

iii) C_{ij} sont les constantes de rigidité élastique (ou modules d'élasticité). Au nombre de 36 dans l'équation A-3 elles peuvent immédiatement être réduite à 21 en démontrant que $C_{ij}=C_{ji}$.

iv) S_{ij} sont les constantes de compliance élastique (ou constantes d'élasticité). Au nombre de 36 dans l'équation A-4 elles peuvent immédiatement être réduite à 21 en démontrant que $S_{ij}=S_{ji}$.

Cas du monocristal cubique

Avec des considérations de symétrie il est possible de diminuer le nombre de modules d'élasticité indépendants. Dans le cas d'un monocristal cubique il n'en subsiste plus que 3. La loi de Hooke s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} \quad (\text{A-5})$$

$$\begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} \quad (\text{A-6})$$

Les constantes de compliance élastique peuvent alors s'exprimer aisément en fonction des modules d'élasticité :

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (\text{A-7})$$

$$S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (\text{A-8})$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (\text{A-9})$$

Pour une direction cristallographique donnée $\langle hkl \rangle$ il est alors possible de calculer le module d'Young (défini comme le rapport contrainte/déformation pour une tension unidirectionnelle).

$$\frac{1}{E_{\langle hkl \rangle}} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_1^2 n_3^2) \quad (\text{A-10})$$

où n_1 , n_2 et n_3 sont les cosinus directeurs de la direction $\langle hkl \rangle$, c'est-à-dire la valeur du cosinus des angles que fait la direction $\langle hkl \rangle$ avec les axes x , y et z . Le tableau A-1 donne les valeurs pour les directions les plus courantes.

direction	n_1	n_2	n_3	$n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_1^2 n_3^2$
$\langle 100 \rangle$	$\cos(0^\circ)=1$	$\cos(90^\circ)=0$	$\cos(90^\circ)=0$	0
$\langle 110 \rangle$	$\cos(45^\circ) \approx 0,707$	$\cos(45^\circ) \approx 0,707$	$\cos(90^\circ)=0$	0,25
$\langle 111 \rangle$	$\cos(54,74^\circ) \approx 0,577$	$\cos(54,74^\circ) \approx 0,577$	$\cos(54,74^\circ) \approx 0,577$	0,333

Tableau A-1 : calcul des cosinus directeurs de 3 directions.

Cas du polycristal cubique à grains équiaxes et orientations aléatoires

Un polycristal équiaxes à orientation aléatoire a deux modules d'élasticité indépendants (C_{11}^* et C_{44}^*) ou deux constantes d'élasticité indépendantes (S_{11}^* et S_{44}^*) suivant que l'on considère le tenseur de rigidité élastique ou le tenseur des souplesses élastiques. L'astérisque "*" fait allusion au coefficient macroscopique (non local) comme détaillé figure A-2.

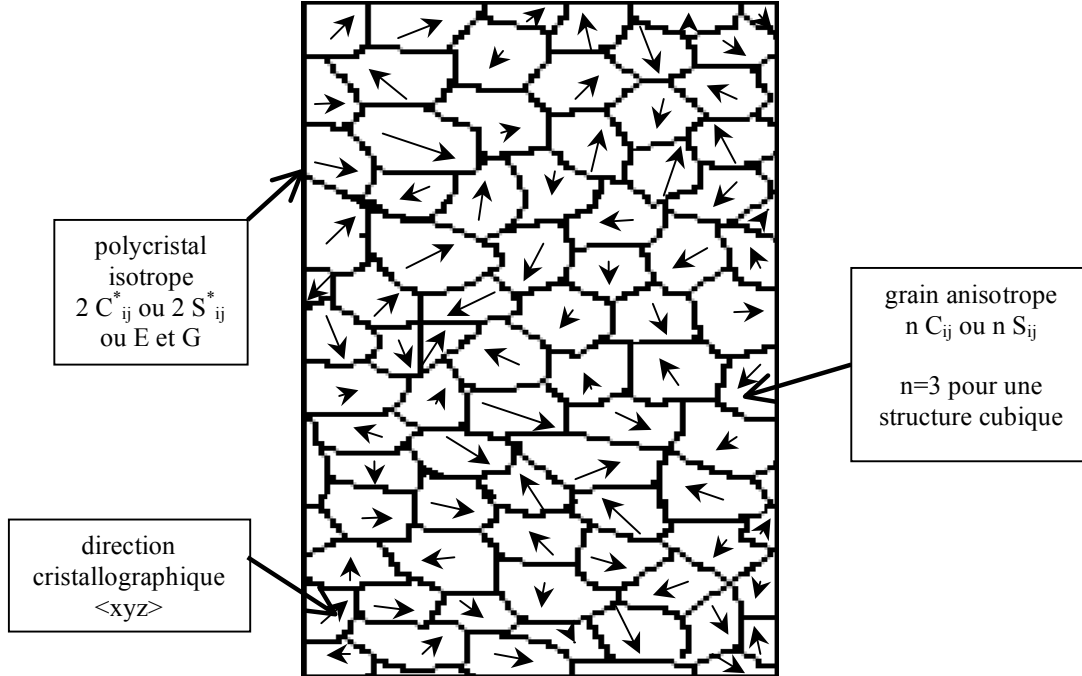


Figure A-2 : schéma d'un polycristal à grains équiaxes à orientation aléatoire.

Il est possible d'introduire deux constantes supplémentaires : E et G, respectivement le module d'Young et le module de cisaillement, avec lesquels on pourra aisément écrire la matrice des souplesses S :

$$\begin{vmatrix}
 1/E & -\nu/E & -\nu/E & 0 & 0 & 0 \\
 -\nu/E & 1/E & -\nu/E & 0 & 0 & 0 \\
 -\nu/E & -\nu/E & 1/E & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1/G & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G
 \end{vmatrix} \quad (A-11)$$

Avec ν le coefficient de poisson qui s'exprime en fonction de E et G :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (A-6)$$

E et G s'expriment en fonction de S_{11}^* , S_{44}^* , C_{11}^* et C_{44}^* :

$$E = \frac{1}{S_{11}^*} = \frac{C_{44}^*(3C_{11}^* - 4C_{44}^*)}{C_{11}^* - C_{44}^*} \quad (A-12)$$

$$G = \frac{1}{S_{44}^*} = C_{44}^* \quad (\text{A-13})$$

Il est également possible de calculer E et G en fonction des C_{ij} du grain monocristallin. Pour une symétrie cubique une approche VRH (Voigt, Reuss, Hill) est utilisée pour obtenir les relations entre coefficients locaux (C_{ij}) et macroscopiques (E et G).

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{A-14})$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{A-15})$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{A-16})$$

$$G_V = \frac{1}{10} \frac{C_{11} - C_{12}}{2 + 3A} \quad (\text{A-17})$$

$$G_R = \frac{5}{2}(C_{11} - C_{12}) \frac{A}{3A + 2} \quad (\text{A-18})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{A-19})$$

Applications numériques pour les cupronickels

Le tableau suivant synthétise les valeurs des modules et constantes d'élasticité ainsi que les modules Young et de cisaillement connus, calculés ou mesurés pour le Cu, Ni et $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$.

	Cuivre	Nickel	$\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$
<i>monocristal</i>			
C_{11} [GPa]	168 (a)	251 (a)	205 (b)
C_{12} [GPa]	121 (a)	150 (a)	134 (b)
C_{44} [GPa]	75 (a)	124 (a)	97 (b)
S_{11} [10^{-12} Pa $^{-1}$] (c)	15,0	7,22	10,1
S_{12} [10^{-12} Pa $^{-1}$] (c)	-6,28	-2,70	-3,98
S_{44} [10^{-12} Pa $^{-1}$] (c)	13,3	8,10	10,3
$E_{\langle 100 \rangle}$ [GPa] (d)	67	139	99
$E_{\langle 110 \rangle}$ [GPa] (d)	130	233	178
$E_{\langle 111 \rangle}$ [GPa] (d)	191	302	242
<i>polycristal à grains équiaxes et orientations aléatoires</i>			
G [GPa] (e)	47	86	65
E [GPa] (e)	127	224	171
$E_{\text{goodfellow}}$ [GPa] (f)	138	177	162 (#)
$E_{\text{substrat recuit}}$ [GPa] (g)			105 (#)

Tableau A-2 : récapitulatif des données, mesures et calculs sur les propriétés mécaniques du Cu, Ni et $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$. (a) donnés bibliographiques, (b) calculés à partir des valeurs pondérées du Cu et du Ni, (c) calculés d'après A-7, A-8, A-9, (d) calculés d'après A-10, (e) calculés d'après A-14 → A-19, (f) extraits des données Goodfellow, (g) mesure réalisée à 300 K sur substrat recuit, (#) valeurs pour du Constantan.

Conclusion

D'après le tableau A-2, la valeur du module d'Young mesurée sur le substrat de Constantan recuit (105 GPa) n'est pas du tout comparable à la donnée du fournisseur (162 GPa), par contre elle est proche de la valeur calculée de $E_{\langle 100 \rangle}$ (98 GPa). La très forte texture cube justifie en effet cette similitude. Le substrat polycristallin à texture biaxiale a donc un comportement mécanique proche d'un monocristal de composition équivalente et dont les axes cristallographiques coïncident avec DL , DT et DN .

Par extrapolation on peut raisonnablement penser que le substrat brut de laminage (non recuit) avec une texture plus complexe a des valeurs de module d'Young plus proches d'un matériau isotrope (171 GPa pour le Constantan). Il y aurait donc une diminution non négligeable de la valeur mesurée du module d'Young dans l'essai de traction entre un échantillon brut et un échantillon recuit, imputable à la seule réorientation des cristaux. Cette diminution du module d'Young pourrait en partie expliquer la diminution de la dureté Vickers lors de la recristallisation.