Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses

Claire Arnaud

▶ **To cite this version:**

Claire Arnaud. Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30216 . tel-01291357

HAL Id: tel-01291357

https://theses.hal.science/tel-01291357

Submitted on 21 Mar 2016

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.

Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Claire ARNAUD

Le mardi 3 novembre 2015

Titre :
Fils conducteurs nanostructurés
(cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre)
pour application en champs magnétiques intenses

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

CIRIMAT et LNCMI

Directeur(s) de Thèse :

Christophe LAURENT, Professeur Université Toulouse III
Florence LECOUTURIER, Ingénieur de Recherche CNRS, LNCMI-Toulouse

Rapporteurs :

Yannick CHAMPION, Directeur de Recherche CNRS, SIMAP, Grenoble
Ludovic THILLY, Professeur Université de Poitiers, PPrime

Autre(s) membre(s) du jury :

Alfonso SAN MIGUEL, Professeur Université de Lyon, ILM (Président)
Marc MONTHIOUX, Directeur de Recherche CNRS, CEMES, Toulouse (Examinateur)
Yves DENOS, Ingénieur de Recherche, EDF Site des Renardières (Invité)

« Le bonheur de demain n'existe pas. Le bonheur, c'est tout de suite ou jamais. Ce n'est pas organiser, enrichir, dorer, capitonner la vie, mais savoir la goûter à tout instant. »

René Barjavel

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse (LNCMI-T) et au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT). Je tiens, tout d'abord, à remercier les directeurs, Monsieur Geert Rikken (LNCMI-T) et Monsieur Philippe Tailhades (CIRIMAT-LCMIE), pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires où j'ai pu réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur Alfonso San Miguel, Professeur à l'Université de Lyon, pour avoir accepté de présider ce jury. Je tiens aussi à remercier Monsieur Ludovic Thilly, Professeur à l'Université de Poitiers et Monsieur Yannick Champion, Directeur de Recherche CNRS au SIMAP à Grenoble pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également Monsieur Marc Monthioux, Directeur de Recherche CNRS au CEMES de Toulouse et Monsieur Yves Denos, Ingénieur de Recherche EDF sur le site des Renardières de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir participé à ce jury.

J'adresse bien entendu mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Florence Lecouturier et Christophe Laurent pour m'avoir fait confiance au cours de ces trois années. Je les remercie tous les deux pour leur qualité d'encadrement, leur grande rigueur scientifique, leur disponibilité et leur soutien particulier lors de la rédaction. Merci à Florence pour son soutien quotidien et ces encouragements lors des moments de doutes et de remise en question. Merci à Christophe pour sa patience, son dynamisme et sa ferveur scientifique qui m'ont permis de m'accrocher tout au long de ces trois années.

Je remercie Nelson Ferreira, sans qui les fameux fils n'auraient pas vu le jour, pour ses qualités techniques et son investissement quotidien dans ce projet. Je le remercie également sincèrement, en tant que collègue de bureau, pour son soutien au quotidien lors des moments les plus difficiles et ses différents conseils et astuces toujours très précieux.

Je remercie Laurent Bendichou pour sa patience et sa minutie lors du dégainage des nombreux échantillons. Je le remercie également pour sa bonne humeur et son humour lors de ces moments et oui ! « le cheval c'est trop génial » !

Je remercie Geoffroy Chevallier pour les manipulations SPS, sa joie de vivre communicative et ses blagues hautes en couleurs « pistache-framboise ! ».

Je remercie Alain Peigney, Alicia Weibel et David Mesguish pour leur aide précieuse en MEB et MET. Merci à David pour m'avoir mis le pied à l'étrier pour les différentes manipulations.

Je remercie particulièrement Claude Estournès, pour son expertise sur le SPS, et Charles Manière pour cette collaboration sur l'étude des éprouvettes qui a été très enrichissante et m'a permis « d'ouvrir le bal » des publications.

Je remercie également les personnels techniques qui ont contribué au bon fonctionnement de la thèse : Marie-Claire Barthélémy, Vincent Baylac, Abdérahmane Brahmi et Ronan Mainguy. Je remercie particulièrement Alexandre Freulon pour son aide précieuse et sa patience lors de mes nombreux questionnements sur l'étape de polissage.

Je tiens aussi à remercier le personnel du Centre de microcaractérisation Raimond Castaing : Lucien Datas, Stephane Le Blond Du Plouy pour leurs interventions ponctuelles sur mon sujet de thèse, Laurent Weingarten pour sa patience et son soin apporté à la préparation de toutes les lames minces de MET et Claudie Josse pour son efficacité sur les analyses EBSD tardives et nombreuses.

Je souhaite remercier tous mes collègues : Yannick pour son aide précieuse lors du SPS et son humour à la marseillaise !, Romain pour ses encouragements sur la fin de thèse, Pierre pour ses découvertes auditives forts sympathiques qui ont amélioré le quotidien lors des longues filtrations, Jess pour sa combativité et sa motivation communicative ainsi que les nombreux moments passés en sa compagnie, Romain pour sa patience infinie (merci !), et merci à Caminde, Aurélien et Alex qui ont été de très belles rencontres au détour d'un couloir de l'ENSIACET ainsi que Claire, Dalya, Imane, Florent, Fabien, Pauline, Benjamin… pour leur bonne humeur au quotidien. Je remercie également tout le personnel administratif du LNCMI et du CIRIMAT et également toutes les personnes de mes deux laboratoires d'accueil, que je n'ai pas citées individuellement, qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse.

Un immense merci à Armelle qui a su être présente à un des moments charnière de ma vie (et finalement comme à chaque moment important,… souvenir d'un fameux concert médiéval-loufoque dans les contrées d'Auvergne) ainsi qu'à Aurélie dit « Aurélion » pour cette amitié sans faille et son soutien au cours de cette thèse « Dark PiOu PiOu Power » finalement ça tient la route ce concept !

Merci à toute ma famille qui a comme toujours été là pour me soutenir. J'adresse des remerciements particulier à mes parents et à ma sœur qui m'a toujours encouragé avec sa fameuse devise "Ils ne savaient pas que c'était impossible, alors ils l'ont fait" de Mark Twain.

J'adresse également des pensées bienveillantes et affectueuses à Martine et Marraine qui sont parties durant mes années de thèses. Je ne doute pas qu'elles auraient été fières de mon parcours. Un merci particulier à Marraine pour m'avoir transmis la passion dévorante du 9^{éme} art ainsi que d'avoir éveillé en moi ces multiples facettes artistiques.

Un petit clin d'œil à Elodie et Quaris qui m'ont beaucoup appris sur moi-même et m'ont prouvé que l'émotion et la sensibilité peuvent être des forces. *« L'art équestre commence par la perfection des choses simples. » Nuno Oliviera. J'adresse aussi une petite pensée nostalgique à Ulma et Slabia.*

Pour finir, je remercie infiniment Ugras pour son soutien au quotidien. Merci pour tous les sacrifices que tu as pu faire pour me permettre de mener à bien cette épopée. Ton empathie, ta patience mais aussi ton humour m'ont permis de me dépasser et de m'accomplir dans ce travail.

« Quel changement ce vent apportera-t-il ? »…

Sommaire

Sommaire 5

Introduction générale 11

Chapitre I Etat de l'art 15

I-1 Contexte de l'étude 17
I-2 Les fils de cuivre renforcé utilisés pour les champs magnétiques intenses 18
I-3 Les fils de cuivre nanostructuré 21
I-3.1 Généralités sur la nanostructuration du cuivre 21
I-3.2 L'étirage de fils de cuivre à température ambiante et à 77K 22
I-4 Les nanotubes de carbone 27
I-4.1 Généralités 27
I-4.2 Propriétés électriques et mécaniques des NTC 29
I-5 Les composites NTC-Cu 31
I-5.1 Equipe NNC du CIRIMAT 32
I-5.2 Equipe de Hong (Korea Advanced Institute of Science and Technology) 34
I-5.2.1 Composites NTC-Cu élaborés par mélange mécanique, SPS, laminage et post-traitement .. 34
I-5.2.2 Composites NTC-Cu élaborés par dépôt de cuivre sur les NTC, SPS 36
I-5.2.3 Composites NTC-Cu : « mélange moléculaire », SPS et pressage à chaud 39
I-5.3 Equipe de Fei (Harbin Institute of Technology) 41
I-5.4 Equipe de Chen (University of Central Florida) 43
I-6 Conclusions du chapitre I 46
Références du Chapitre I 48

Chapitre II Fils de cuivre élaborés par SPS et étirage 55

II-1 Introduction 57
II-2 Les poudres de cuivre 57
II-2.1 Les poudres commerciales brutes 57
II-2.2 Réduction des poudres sous H_2 60
II-3 Barreaux de cuivre préparés par SPS 63
II-3.1 Elaboration des barreaux par SPS 63
II-3.1.1 Cycles de frittage 63

II-3.1.2 Densification 65
II-3.2 Microdureté Vickers des barreaux 68
II-3.3 Microstructure et texture des barreaux 69
II-4 Elaboration de fils de cuivre par étirage 73
II-4.1 Conditions d'étirage 73
II-4.2 Densité relative des fils 76
II-4.3 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,506 mm 77
II-4.4 Propriétés mécaniques des fils 83
II-4.4.1 Microdureté Vickers 83
II-4.4.2 Résistance en traction 84
II-4.5 Résistivité électrique des fils 89
II-5 Conclusions du Chapitre II 95
Références du Chapitre II 97

Chapitre III Fils composites NTC-Cu 99

III-1 Introduction 101
III-2 Caractéristiques des NTC 101
III-3 Elaboration des poudres NTC-Cu 103
III-4 Réduction des poudres NTC-Cu sous H_2 106
III-5 Barreaux NTC-Cu préparés par SPS 107
III-5.1 Densification et microdureté Vickers des barreaux NTC-Cu 107
III-5.2 Microstructure et texture des barreaux 109
III-6 Elaboration de fils NTC-Cu par étirage 111
III-6.1 Etirage et densité relative des fils 111
III-6.2 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,506 mm 111
III-6.3 Propriétés mécaniques des fils 114
III-6.3.1 Microdureté Vickers 114
III-6.3.2 Résistance en traction 114
III-6.4 Résistivité électrique des fils 117
III-7 Discussion sur l'influence des NTC 120
III-7.1 Comparaison des fils NTC-Cu entre eux 120
III-7.2 Comparaison des fils NTC-Cu et des fils de cuivre 122
III-8 Conclusions du Chapitre III 125
Références du Chapitre III 129

Chapitre IV Eprouvettes de traction « os-de-chien » préparées directement par SPS 131

IV-1 Introduction 133
IV-2 Consolidation par SPS directement sous forme d'éprouvette « os-de-chien » 134
IV-2.1 Matériel spécifique 134
IV-2.2 Consolidation et densité relative 135
IV-3 Propriétés mécaniques 136
IV-3.1 Microdureté Vickers des éprouvettes Cu et 8NTC-Cu 136
IV-3.2 Résistance en traction 138
IV-3.2.1 Eprouvettes Cu 138
IV-3.2.2 Eprouvettes 8NTC-Cu 140
IV-4 Faciès de rupture des éprouvettes 141
IV-5 Etude de l'influence de la composition du matériel utilisé en SPS 146
IV-5.1 Modélisation thermo-électrique 146
IV-5.2 Montage expérimental 147
IV-6 Comparaison entre la modélisation et les résultats expérimentaux 148
IV-7 Conclusions du chapitre IV 151
Références du Chapitre IV 152

Conclusion générale 153

Annexes 161

Annexe 1 - Techniques d'élaboration 163
A-1.1 Fonctionnalisation des NTC 163
A-1.1.1 2NTC 163
A-1.1.2 8NTC 163
A-1.2 Technique de mélange : sonde à ultrasons 164
Annexe 2 - Consolidation des poudres par SPS 165
Correspondance entre les notations de la thèse et les références PNF² 166
Annexe 3 - Modélisation du frittage d'éprouvette « os-de-chien » 167
A-3.1 Etalonnage des résistances de contact 167
A-3.2 Equations utilisées pour le modèle 168

Annexe 4 - Techniques de caractérisation 172

A-4.1 Analyses radiocristallographiques 172

A-4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 172

A-4.3 Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) 173

A-4.4 Microscopie électronique en transmission (MET) 174

Annexe 5 - Mesures électriques et essais mécaniques 175

A-5.1 Mesures électriques 175

A-5.2 Microdureté Vickers 176

A-5.3 Essais de traction 176

A-5.3.1 Sur fils 176

A-5.3.1 Sur éprouvettes « os-de-chien » 177

Introduction générale

La volonté du Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse (LNCMI-T) de produire des champs magnétiques supérieurs à 100 T, implique l'élaboration de fils conducteurs capables d'avoir de hautes propriétés mécaniques et électriques. Ces fils conducteurs renforcés doivent aussi présenter un procédé de fabrication le plus simple possible afin d'être produits à l'échelle industrielle (scale-up) le plus facilement possible. La collaboration du LNCMI-T avec l'équipe Nanocomposites et Nanotubes de Carbone (NNC) du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) a permis de sélectionner les composites nanotubes de carbone - cuivre (NTC-Cu) comme de sérieux candidats à l'élaboration de fils conducteurs renforcés. Moins coûteux que les alliages et plus faciles à élaborer, de tels composites multifonctionnels à haute performance pourraient être une avancée dans le domaine aérospatial, le transport terrestre et le transport d'énergie en visant l'allègement des structures.

Le projet Nano2C a été financé par la COMUE (anciennement le PRES) et la région Midi-Pyrénées suite à la réponse à l'appel d'offres dans le cadre de l'APR 2012. Cette thèse s'inscrit donc dans une thématique de recherche interdisciplinaire.

L'objectif de ce travail consiste à élaborer des fils conducteurs composites NTC-Cu, en combinant le frittage par SPS et l'étirage, capables de résister mécaniquement aux forces de Lorentz et d'avoir une conductivité électrique proche de celle du cuivre.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs jalons intermédiaires ont été visés :

- l'élaboration de poudres composites NTC-Cu homogènes, par mélange en milieu aqueux, et en quantité suffisante (14 g),
- la consolidation par Spark Plasma Sintering des poudres de cuivre et des poudres composites NTC-Cu afin d'avoir des barreaux précurseurs de microstructure fine,
- l'étirage sans rupture des barreaux de cuivre ou de composites NTC-Cu sous forme de fils pour étudier leurs propriétés mécaniques et électriques.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres.

Le chapitre I présente, dans un premier temps, un état de l'art des fils conducteurs renforcés qui existent actuellement pour produire des champs magnétiques intenses ainsi qu'une partie détaillant la nanostructuration du cuivre par étirage. Puis, un état de l'art des différentes méthodes de synthèse, mise en forme et propriétés physiques des composites NTC-Cu, qui ont été étudiés par quatre équipes de recherche, sera présenté.

Dans le chapitre II, trois poudres de cuivre vont être consolidées par SPS sous forme de barreaux précurseurs. La densité, la microdureté et la microstructure des barreaux sont étudiées. Ils sont ensuite étirés sous forme de fils qui sont caractérisés mécaniquement et électriquement afin de comprendre les mécanismes de renfort et de déformations qui se produisent lors de l'étirage et mieux comprendre l'influence de la réduction de la poudre de cuivre initiale. La microstructure des fils est également présentée.

Dans le Chapitre III, nous aborderons la préparation de poudres NTC-Cu par mélange, en utilisant des NTC biparois préparés par l'équipe NNC et des NTC à 8 parois commerciaux, ainsi que leur consolidation par SPS sous forme de barreaux précurseurs. Par analogie avec le chapitre II, la densité, la microdureté et la microstructure sont étudiées. Les barreaux précurseurs sont ensuite étirés sous forme de fils qui sont caractérisés mécaniquement et électriquement. Une première étude de la microstructure et de la texture est réalisée par EBSD sur ces fils.

Le dernier chapitre de ce manuscrit (chapitre IV) est consacré à l'élaboration d'éprouvettes dites en « os-de-chien » directement par SPS à partir de poudres de cuivre et de poudres composites NTC-Cu. Il est à noter que l'obtention par SPS d'un précurseur avec une géométrie planaire, pouvant être laminé, présente un intérêt pour les aimants à champs continus de type Bitter. Ces éprouvettes sont élaborées dans deux matrices dont le matériau est différent : graphite et WC/Co, afin d'étudier l'influence de la matrice sur la microstructure et les propriétés mécaniques des éprouvettes. La modélisation thermo-électrique, réalisée par Charles Manière (doctorant spécialisé dans la compréhension et la modélisation des phénomènes se produisant dans le SPS) a permis de mieux comprendre les mécanismes de frittage dans les deux types de matrices. Le comportement des éprouvettes en traction est étudié ainsi que l'analyse des faciès de rupture.

Enfin, les techniques expérimentales sont présentées en Annexes.

Chapitre I

Etat de l’art

I-1 Contexte de l'étude

Au sein de la communauté scientifique, les champs magnétiques sont très employés comme outil expérimental pour sonder la matière et déterminer ses propriétés. Au cours des dernières années, les recherches en milieu extrême se sont naturellement dirigées vers l'utilisation de champs magnétiques de plus en plus intenses.

Les champs magnétiques non destructifs continus (jusqu'à 45 T) sont obtenus avec l'utilisation de bobines hybrides : résistives et supraconductrices (Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble (LNCMI-G), National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) en Floride ; High Field Magnet Laboratory à Nimègue ; Tsukuba Magnet Laboratory ; High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Heifei). Les champs magnétiques non-destructifs pulsés (supérieurs à 60 T) (LNCMI-T, NHMFL à Los Alamos ; High Magnetic Field Laboratory à Dresde ; Pulsed High Magnetic Field Facility, Wuhan) sont obtenus avec des bobines résistives dans lesquelles un courant très intense est injecté. Les champs magnétiques semi-destructifs utilisent l'explosion d'une mono-spire pour générer jusqu'à 300 T (LNCMI-T, ISSP à Tokyo et Los Alamos). Quant aux champs magnétiques destructifs, ils permettent d'obtenir des champs supérieurs à 500 T par compression électromagnétique et des champs supérieurs à 1000 T par implosion (Arzamas et Los Alamos).

Depuis de nombreuses années, le LNCMI-T est impliqué dans le développement de champs magnétiques pulsés non-destructifs de longue durée, solution la plus viable économiquement pour atteindre des champs supérieurs à 60T, et il a développé expertise et savoir-faire dans la R & D des fils conducteurs renforcés à base de cuivre, y compris dans leur fabrication par étirage. Il y a des exigences sévères sur les propriétés mécaniques et électriques des fils conducteurs utilisés pour le bobinage. En effet, l'intensité du champ magnétique est directement liée aux performances mécaniques du bobinage alors que la durée de l'impulsion dépend de la structure de la bobine.

Pour permettre la mise en forme sans rupture lors du bobinage, l'allongement des fils doit être au minimum de l'ordre de 2% à température ambiante. Lors de son utilisation, la bobine (non destructive) est placée dans des cryostats remplis d'azote liquide à 77K et les contraintes qui s'appliquent lors de la durée d'impulsion de champ magnétique ne doivent pas endommager le fil conducteur. Ce dernier doit pouvoir résister aux forces de Lorentz qui engendrent des contraintes tangentielles proportionnelles au carré du champ magnétique, maximales dans le plan médian de la bobine. **Le fil doit donc posséder une limite élastique supérieure à la contrainte imposée par la force de Lorentz,**

soit environ 720 MPa à 60 T et 2000 MPa à 100 T [1]. Le cuivre pur écroui présente une résistance à la rupture de 450 MPa.

La durée d'impulsion magnétique (Δt) dépend directement de l'intégrale d'action [AI] du fil conducteur, pour une géométrie de bobine donnée et un champ magnétique maximal donné :

$$\Delta t = \beta\, W_{mag}^{2/3}\, B_0^{-10/3} [AI] \text{ avec } [AI] = \int_{77K}^{Tf} \frac{C_v}{\rho} dT$$

Avec β : facteur géométrique lié à la structure de la bobine ; W_{mag} : énergie magnétique définie par $\iiint_{volume} B_0^2/2\mu_0\, dv$; B_0 : champ magnétique maximal au centre de la bobine ; C_v : capacité calorifique volumique, ρ : résistivité électrique ; T : température lors de l'impulsion magnétique ; μ_0 : perméabilité magnétique du vide ($4\pi.10^{-7}$ kg.m.A^{-2}.s^{-2}).

Ainsi, pour maximiser l'intégrale d'action, le rapport $\frac{C_v}{\rho}$ doit être le plus grand possible sur le domaine de température balayé pendant l'impulsion. Le fil conducteur doit donc posséder une très faible résistivité sur l'intervalle de température de la bobine lors de l'impulsion. L'intégrale d'action la plus élevée est obtenue pour du cuivre pur ($[AI]_{Cu}$ =8,5 10^{16} A².s.m^{-4}), qui présente aussi la résistivité électrique la plus faible à 77K. **Il faut donc des fils conducteurs présentant une conductivité électrique la plus proche possible de celle du cuivre, au moins 90% de la valeur de référence internationale, appelée International Annealed Copper Standard (IACS)*, ce qui correspond à une résistivité électrique égale à 1,91 µΩ.cm à 293K.**

Nous allons tout d'abord examiner les avantages et les faiblesses des solutions étudiées actuellement pour les fils conducteurs composites à base de cuivre utilisés dans le domaine des champs magnétiques intenses.

I-2 Les fils de cuivre renforcé utilisés pour les champs magnétiques intenses

Trois groupes de matériaux à base de cuivre ont été étudiés pour les fils renforcés : les alliages (solutions solides avec un autre élément tel Ag ou Be), les macrocomposites (le plus connu est le cuivre/acier inoxydable) et les nanocomposites par approche multi-échelle ou *in situ* (Cu/Nb) où le renfort dispersif est sous la forme de fibres nanométriques.

*100% IACS correspond à la conductivité du cuivre pur recuit à 20°C qui présente une résistivité électrique de 1,7241 µΩ.cm.

Les fils conducteurs d'alliage Cu-Ag sont constitués d'une structure eutectique à deux phases sous forme de solutions solides Cu-Ag, l'une riche en cuivre et l'autre riche en argent [2–5]. Le lingot obtenu est usiné sous forme de billette puis la mise en forme est réalisée par déformation plastique sévère (forgeage à chaud ou étirage). Les mécanismes de renforcements identifiés sont le renforcement par les joints de grains et par la présence de grains allongés riches en cuivre et riches en argent ainsi que l'écrouissage lors de la mise en forme. Cependant, la conductivité électrique est faible [3,6–8]. Ces fils, produits à une échelle expérimentale, permettent de générer des champs magnétiques pulsés compris entre 60 et 80 T mais il est difficile d'envisager des valeurs plus élevées.

Le fil conducteur macrocomposite le plus répandu combine une âme en cuivre, assurant la conductivité électrique, et une gaine en acier inoxydable, assurant les propriétés mécaniques. Le composite est mis en forme par co-déformation par étirage et tréfilage à température ambiante [8–12] ou à 77K [13,14]. La loi des mélanges permet de prédire la résistance en traction et la conductivité électrique du composite en fonction de la fraction volumique en cuivre [8,10,13]. Le mécanisme de renfort principal dans cette mise en forme est l'écrouissage de l'acier inoxydable. La contrainte en traction maximale est de l'ordre de 1 GPa à température ambiante mais la conductivité électrique reste relativement faible (40-60% IACS, respectivement 0,85-1,27 μΩ.cm).

Les fils conducteurs nanocomposites Cu/Nb ont fait l'objet de nombreuses recherches et deux structures de billette initiale sont distinguées :

- billette de Cu/Nb obtenus par fusion dits *in situ* ;
- billette composée d'un cylindre de Nb introduit dans une gaine en Cu dits continus ou multi-échelle (multifilamentaires) [15].

Le niobium se présente sous la forme de dendrites dans la matrice de cuivre [10,16] pour les conducteurs Cu/Nb *in situ.* Le composite Cu/Nb *in situ* subit une grande réduction de section transverse (99,999%) par déformation plastique sévère (DPS) afin de transformer les dendrites de Nb en filaments de renfort dispersés dans la matrice de cuivre. La contrainte maximale à la rupture est élevée (1240 MPa à 77K) et la résistivité vaut 0,703 μΩ.cm à 77K. Ces propriétés s'expliquent par l'affinement de la microstructure : les dendrites initiales de niobium se transforment en rubans très fins (< 100 nm), dispersés de manière non contrôlée [17]. Le fil obtenu présente des hétérogénéités sur la section mais aussi sur la longueur, qui peuvent engendrer des ruptures locales lors du bobinage.

Il est possible d'obtenir un meilleur compromis entre propriétés mécaniques et résistivité électrique en insérant des fibres continues de niobium de façon contrôlée dans la matrice de cuivre [8,13,18,19], c'est le cas des conducteurs Cu/Nb continus ou multi-échelle. Le composite multi-échelle Cu/Nb est élaboré grâce à des étapes successives regroupées sous le terme « Accumulative Drawing and Bundling » (ADB). Ce procédé d'élaboration est basé sur la réduction des dimensions par séries d'extrusion, d'étirage et d'empilements successifs. Les fils conducteurs présentent à 77K une contrainte en traction maximale de 2 GPa et une résistivité de 0,6 µΩ.cm pour une section de 0,04 mm² [8].

Les mécanismes de déformation mis en jeu dans les composites multi-échelles Cu/Nb sont de plusieurs types. Les canaux larges de cuivre, de dimensions micrométriques, présentent un comportement de matériau écroui. Les canaux fins de cuivre, de dimensions nanométriques, suivent une loi de déformation de type Orowan proportionnelle à $\frac{1}{d}\ln(d)$ où d est la taille des grains. Les fils de niobium de diamètre inférieur à 400 nm présentent un comportement de type whiskers. Les whiskers sont des monocristaux de diamètre micrométrique ou sub-micrométrique, de longueur importante, orientés selon un axe cristallographique et ne contenant pas ou peu de dislocations. L'évolution de la contrainte maximale est une loi exponentielle de type $\exp(-d)$ [20].

Les fils conducteurs nanocomposites Cu/Nb présentent de nombreux atouts tant au niveau des propriétés mécaniques que de leur facilité à être mis en forme. Ces fils à forte valeur ajoutée ne connaissent pas encore de développement à l'échelle industrielle en raison de la complexité du procédé ADB.

Tableau I-1 Propriétés mécaniques et électriques des fils de cuivre renforcés utilisés pour les champs magnétiques intenses.
η : taux de déformation vraie; UTS : résistance maximale en traction; ρ : résistivité électrique.

Echantillon	Référence	Diamètre (mm)	η	Fraction volumique X (%)	UTS_{293K} (GPa)	UTS_{77K} (GPa)	ρ_{293K} (µΩ.cm)	ρ_{77K} (µΩ.cm)
Alliages Cu-Ag	[2]	-	-	24	1,10	1,32	2,54	-
	[2]	-	-	7	1,14	1,37	-	-
	[3]	1,00	5,8	24	1,45	-	2,65	-
	[4]	0,5	5,8	5	0,70	-	2,15	-
	[4]	0,5	6	15	0,90	-	2,53	-
	[5]	-	7,2	5	1,25	-	2,24	-
	[7]	2,91	4	24	1,10	-	2,29	-
	[7]	1,05	6	12	1,10	-	2,10	-
	[7]	1,05	6	6	0,95	-	2,07	-
Macrocomposites Cu- acier inoxydable	[12]	4,50	1	46,5	1,20	-	-	-
	[13]	2,93	2	40	0,90	1,20	2,87	0,45
Nanocomposites Cu/Nb (coaxiaux)	[19]	0,59	23,2	16,7	1,04	1,26	2,47	0,61
Cu/Nb (co-cylindriques)	[19]	0,59	23,2	23,8	0,99	1,21	2,55	0,61

Dans tous les cas, ces fils conducteurs présentent une conductivité électrique trop faible pour limiter l'échauffement dans les bobines produisant des champs magnétiques supérieurs à 100 T. Nous proposons donc d'étudier des solutions beaucoup plus proches du cuivre pur. Pour obtenir les propriétés mécaniques requises, nous tenterons de tirer bénéfice des mécanismes de renforcement liés d'une part à la nanostructuration du cuivre et d'autre part à la présence d'une faible proportion de nanotubes de carbone dans un fil composite.

I-3 Les fils de cuivre nanostructuré

I-3.1 Généralités sur la nanostructuration du cuivre

Par rapport aux solutions « composites », la nanostructuration possède des avantages dont la moindre dépense énergétique lors de l'élaboration et la facilité de recyclage de métaux purs [21,22]. La résistance mécanique des métaux polycristallins est limitée par l'apparition de la déformation plastique, et pour renforcer un métal, le mouvement des dislocations doit être réduit. Ceci peut être réalisé grâce à la méthode d'affinement de grains [21–27] qui permet d'introduire de nombreux joints de grains qui sont des barrières très efficaces à la propagation des dislocations. Cependant, cela favorise aussi la diffusion des électrons de conduction, ce qui augmente la résistivité du matériau. Toutefois, des travaux sur des couches minces de cuivre préparées par électrodéposition par courant pulsé [28–32] ont montré que des macles cohérentes au sein des grains de cuivre bloquent le mouvement des dislocations, comme les joints de grains, mais ne diffusent que très faiblement les électrons de conduction ce qui permet de conserver une conductivité électrique élevée, proche de celle du cuivre pur. Les grains de cuivre présentent une taille comprise entre 100 nm et 1 µm (taille moyenne de l'ordre de 400 nm) (Fig.I-1). Une haute densité de macles cohérentes assure des propriétés mécaniques élevées. Lu *et al.* rapportent des contraintes à la rupture de 1068 MPa avec une conductivité de 96,9 ± 1,1% IACS [28]. Cependant, cette méthode d'élaboration n'est pas adaptée pour produire des fils de cuivre.

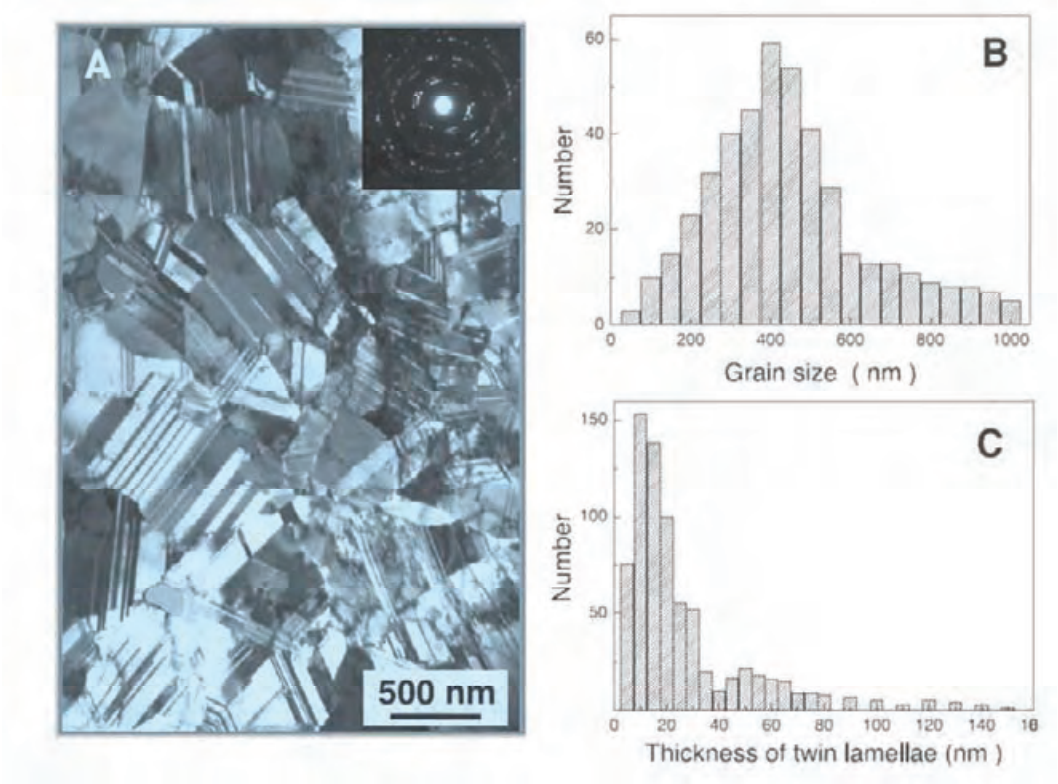


Figure I-1 a) Image de MET de la microstructure typique des couches minces de cuivre, montrant des macles cohérentes dans des grains submicroniques équiaxes (schéma de microdiffraction électronique en insert); b) distribution de taille des grains ; c) distribution de l'épaisseur des macles. D'après [28].

I-3.2 L'étirage de fils de cuivre à température ambiante et à 77K

L'étirage permet de mettre en forme des fils par l'intermédiaire d'une réduction de section par le passage au travers de plusieurs filières. Le taux de déformation est défini par $\eta = \ln (A_0/A)$ avec A_0 la section initiale et A la section finale du fil. Ces étapes sont souvent suivies par des recuits de recristallisation. Chen *et al.* [33] illustrent cette texturation au travers d'observations microscopiques à différents taux de déformation sur du cuivre OFHC (oxygen-free high conductivity) étiré au travers de filières coniques (angle de 9°). L'augmentation de la déformation engendre un allongement des grains et une orientation dans le sens de l'étirage (Fig. I-2). Ils mettent en avant la texturation du cuivre <111> et <100> parallèlement à l'axe d'étirage, comme cela a pu être démontré par d'autres auteurs précédemment.

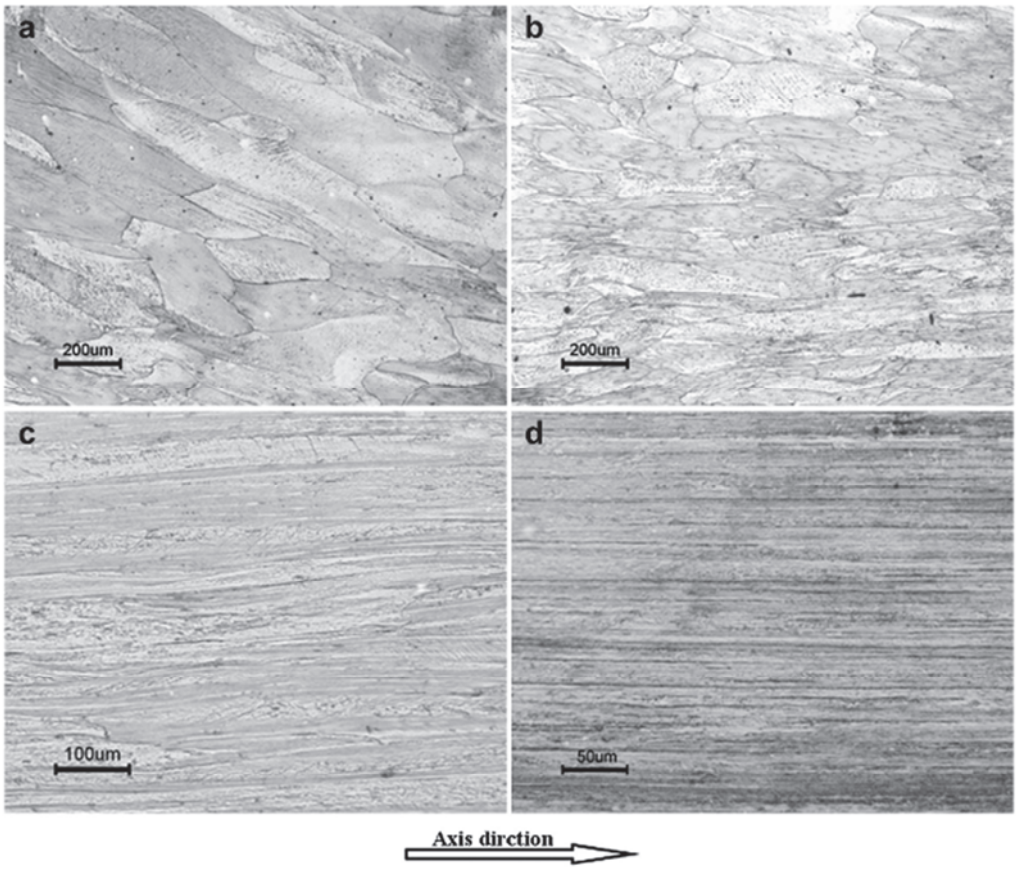


Figure I-2 Images de microscopie optique de la microstructure de fils de cuivre à différents η ; a) η = 0,94 : proche de la surface et b) au centre, c) η = 1,96 et d) η = 4,12 [33].

Hanazaki *et al.* [34] étirent à température ambiante un précurseur de cuivre ETP par passage dans 21 filières qui permettent de transformer un échantillon initial de diamètre 7,5 mm en un fil de diamètre 0,236 mm, soit une réduction de section de 99,9%. La microstructure en coupe longitudinale d'un fil de cuivre de 0,613 mm (η = 5) montre que le cuivre présente des grains très allongés avec une quantité importante de dislocations (Fig. I-3).

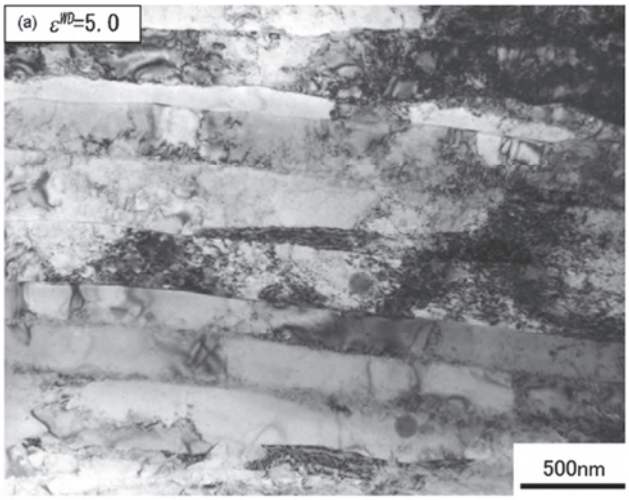


Figure I-3 Image de MET d'un fil de cuivre : Ø 0,613 mm, η = 5 [34]**.**

La nanostructuration du cuivre par l'intermédiaire de l'étirage permet de diviser la taille de grains par un facteur 20 : en effet, les grains initiaux ont une taille de l'ordre de 9,4 µm et la largeur des grains allongés varie entre 250 et 500 nm. Cela permet de confirmer que la déformation par étirage est homothétique. De plus, ces grains présentent 57% de joints de grains fortement désorientés qui sont caractéristiques de la déformation plastique sévère (DPS) [27]. D'un point de vue mécanique, la contrainte à la rupture double, de 225 MPa pour le fil initial (Ø 7,5 mm) à 450 MPa pour le fil de 0,613 mm. La conductivité électrique chute très légèrement de 99,2% IACS (Ø 7,5 mm) à 97% IACS (Ø 0,613 mm). L'allongement à la rupture est aussi fortement réduit, passant de 25% (Ø 7,5 mm) à 1,5% (Ø 0,236 mm, η=6,9). Néanmoins, cette faible valeur d'allongement reste acceptable pour réaliser des bobines de champs magnétiques intenses.

L'étirage de fils de cuivre à 77K (méthodes dites de cryo-déformation) permet d'obtenir des échantillons nano-maclés [35-39]. Par exemple, la contrainte à la rupture évolue de 400 MPa, lorsque l'étirage est réalisé à température ambiante, à 580 MPa lorsque l'étirage est réalisé dans l'azote liquide à 77K (Fig. I-4) [38]. La déformation permet d'accumuler des nanomacles (Fig. I-5c) et une haute densité de dislocations (Fig. I-5b) par l'intermédiaire de l'annihilation/réduction de la recristallisation dynamique à basse température (Fig. I-5a).

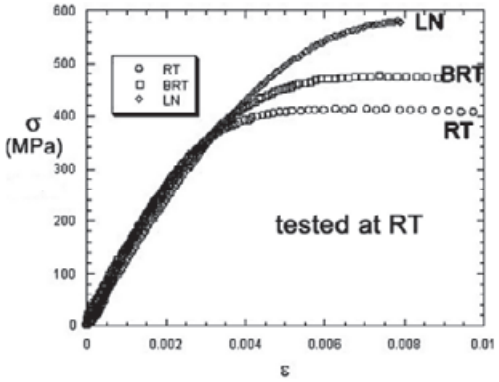


Figure I-4 Courbes contraintes-déformation pour du cuivre pur présentant η = 2,3 ; déformé à température ambiante (RT), à température inférieure à la température ambiante (BRT) et à 77K (LN) [36].

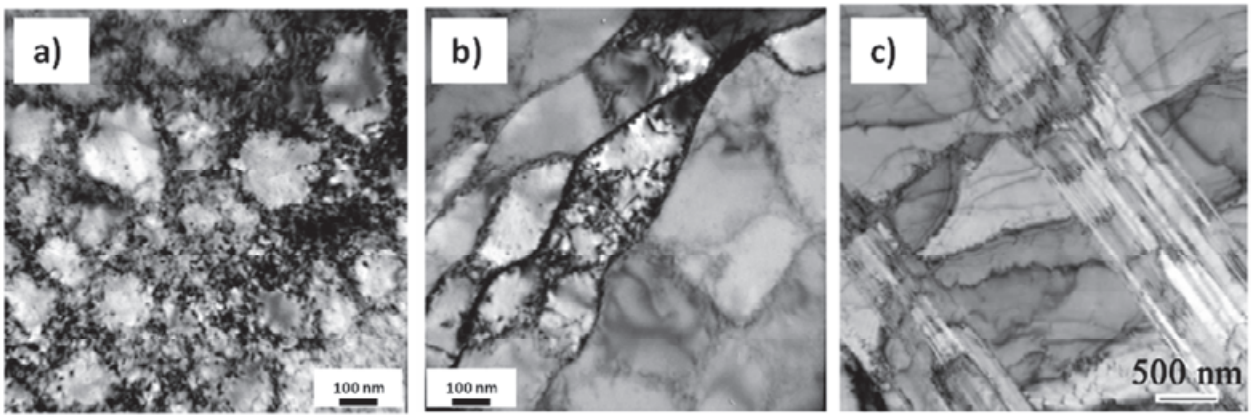


Figure I-5 Images de MET de coupes transversales de fils de cuivre a) η = 2,5 à 77K, b) à RT et c) η = 0,4 à 77K [36].

Cependant, une conductivité électrique considérablement abaissée suggère la formation de macles non cohérentes. Fait intéressant, des auteurs [39] ont observé qu'une microstructure initiale à gros grains donne une résistance mécanique légèrement inférieure pour des fils étirés à température ambiante tandis que la résistance en traction de fils étirés à 77K ne dépend pas de la microstructure initiale. La technique d'étirage à basse température avec l'utilisation d'azote liquide reste un frein à la mise en œuvre à l'échelle industrielle.

L'analyse de ces résultats nous conduit à plusieurs choix stratégiques dans notre objectif d'élaboration de fils à haute résistance mécanique et haute conductivité électrique :

1/ L'étirage sera fait à température ambiante, méthode largement employée dans la fabrication de fils de cuivre à l'échelle industrielle et serait donc aisément transférable.

2/ Il nous semble nécessaire que le précurseur de pré-tréfilage (le cylindre de cuivre) ait des grains d'un ordre de grandeur plus faible, c'est-à-dire de taille micrométrique, que les précurseurs classiques.

3/ Devant donc éviter l'augmentation de la taille de grain lors du frittage d'une poudre de cuivre, nous préparerons le cylindre par frittage flash, aussi appelé spark plasma sintering (SPS), méthode qui consiste en l'application d'un courant continu pulsé à une poudre pressée [40-43], et est potentiellement applicable à l'échelle industrielle.

I-4 Les nanotubes de carbone

I-4.1 Généralités

Iijima [44] a proposé en 1991 d'appeler "nanotubes de carbone" (NTC) des objets filamentaires creux, de diamètre nanométrique, dont chacune des parois cylindriques concentriques est composée d'atomes de carbone dans un environnement semblable à ce qui existe dans un plan graphène, c'est-à-dire un plan cristallographique (002) du graphite. Les NTC comprenant plusieurs parois concentriques sont nommés multi-parois (MNTC). Les NTC mono-paroi ont été observés pour la première fois en 1993 [45,46]. Ils sont notés 1NTC dans ce mémoire. Par la suite, et notamment depuis 1994 dans les travaux de l'équipe NNC du CIRIMAT [47–53], ont été mis en évidence des NTC à deux, trois, quatre, … parois, dont les mécanismes de formation sont semblables à ceux des 1NTC et différents de ceux des MNTC [54–56]. Nous utiliserons dans ce mémoire, la **notation xNTC où x est le nombre moyen de parois** si cette information est connue. Cette sélectivité est un des atouts de la méthode de dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD pour Catalytic Chemical Vapor Deposition), qui s'est imposée pour l'élaboration des NTC. Elle est basée sur la décomposition d'un composé carboné gazeux ou volatil catalysée par des nanoparticules métalliques qui servent de sites de nucléation pour la formation de NTC. Cette méthode présente aussi l'avantage de produire de grandes quantités de NTC et est donc employée par les producteurs industriels.

Les NTC ont un diamètre nanométrique et une longueur pouvant atteindre des dizaines de micromètres, et possèdent de ce fait un très grand facteur de forme (rapport longueur/diamètre) qui permet de les considérer comme des objets (quasi) uni-dimensionnels. Ils ont également une très grande surface spécifique, qui dépend principalement du nombre de parois et du diamètre externe (Fig. I-6a) [57]. Dans le cas des MNTC, une règle empirique approximative est qu'un NTC de diamètre externe Y nm a Y parois (Fig. I-6b) [58]. Ceci n'est plus vrai pour les plus petits NTC (1-5 parois).

Ces caractéristiques de base (nombre de parois et diamètre interne ou externe) ont une grande influence sur la masse d'un NTC [59]. La Figure I-7a présente la masse de différents NTC (normalisée à celle d'un 1NTC de 1 nm de diamètre et de même longueur). Par exemple, un 2NTC (d_{int} = 1 nm) pèse 80 :2,5 = 32 fois moins qu'un 10NTC (d_{int} = 5 nm), et donc pour une même masse de carbone, le nombre de 2NTC sera 32 fois plus grand que le nombre de 10NTC (Fig. I-7a). Ce fait est trop souvent négligé, notamment dans les travaux portant sur des matériaux composites, où le terme "teneur en NTC" est généralement utilisé au lieu de "teneur en carbone". D'autre part, il est important d'utiliser

dans les calculs la masse volumique correspondant aux NTC utilisés (Fig. I-7b). Une attention particulière doit donc être apportée lors des comparaisons de différents travaux.

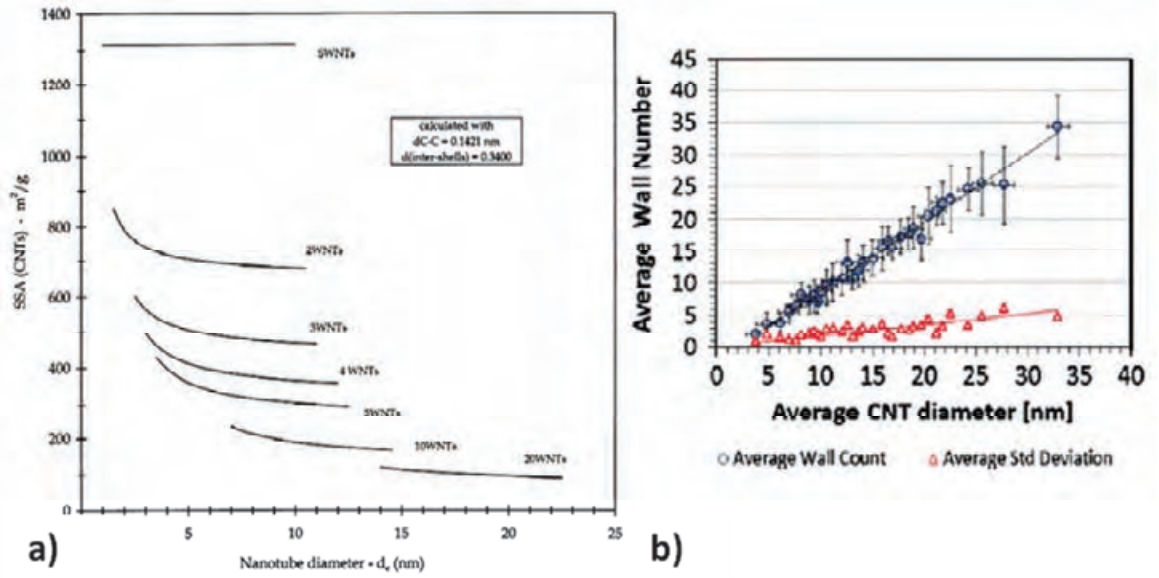


Figure I-6 a) Surface spécifique des NTC en fonction du diamètre externe et du nombre de parois [57]; b) nombre de parois en fonction du diamètre moyen d'un NTC [58].

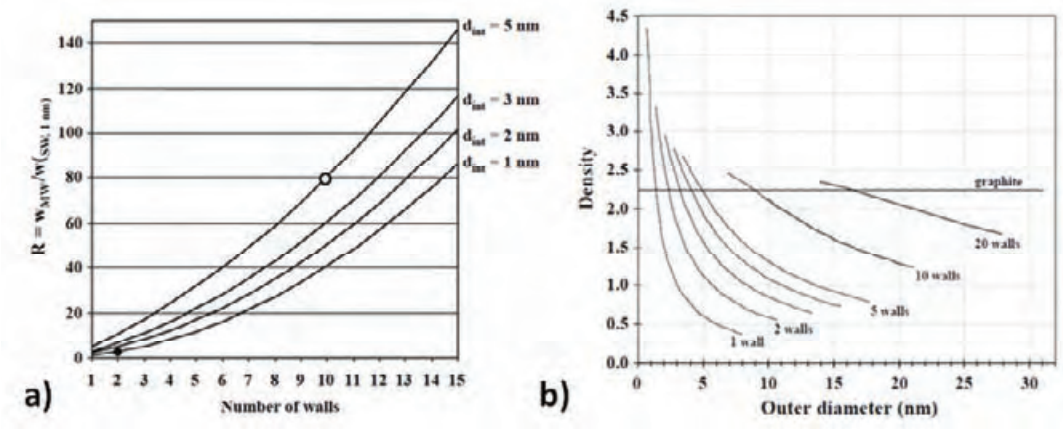


Figure I-7 a) Rapport de la masse d'un MNTC de diamètre interne d_{int} et de longueur L à la masse d'un 1NTC de 1 nm de diamètre et de même longueur, en fonction du nombre de parois, pour différentes valeurs de d_{int} ; b) masse volumique des NTC en fonction du diamètre externe et du nombre de parois [59].

I-4.2 Propriétés électriques et mécaniques des NTC

Les propriétés électriques des NTC dépendent d'un grand nombre de facteurs. Les 1NTC peuvent, suivant leur hélicité représentée par les composantes (n, m) du vecteur chiral, présenter des propriétés électriques similaires soit aux métaux (si 2n+m = 3q, avec q entier) soit aux semi-conducteurs (dans les autres cas). Seulement 1/3 des 1NTC sont donc métalliques. La présence de défauts structuraux, une lacune par exemple, diminue fortement la conductivité. On peut observer une modification des propriétés électriques d'une paroi du fait de l'interaction avec les parois adjacentes. Une des conséquences de ces interactions est **le caractère métallique de la plupart des 2NTC** [60–62]. L'influence du nombre de parois a été longuement discutée [63]. Si la conduction est possible entre deux parois métalliques adjacentes, elle se fera par autant de parois qu'il y a de tubes métalliques successifs depuis l'extérieur. Si la résistance inter-parois est trop grande, seule la paroi externe participe à la conduction [64, 65]. L'influence de la température sur la conduction des NTC dépend également de très nombreux paramètres, car des effets antagonistes peuvent apparaître. De plus, la modification de la nature de l'environnement de la paroi externe (environnement solide dans le cas d'un NTC dispersé dans une matrice) change la réponse électrique des NTC.

Les propriétés mécaniques des NTC ont été largement étudiées. La liaison particulièrement forte entre les atomes de carbone des cylindres rend les NTC particulièrement stables face aux déformations. De nombreuses études impliquant de la simulation et de la modélisation, mais aussi des mesures directes et indirectes, ont été effectuées. Les premiers travaux ont rapporté des résultats très différents pour plusieurs raisons: différences dans les méthodes expérimentales et de modélisation, mesures sur NTC individuels ou en faisceaux, et utilisation de différents types de NTC. Il est maintenant admis que le module d'Young d'un 1NTC est de l'ordre de 1000 GPa [66–70]. Le nombre de parois a peu d'influence et le module d'Young mesuré pour des 2NTC et 3NTC est dans la gamme 730 -1330 GPa [71], comparable à certaines fibres de carbone de taille micrométrique. Pour des faisceaux, des effets de cisaillement dus à la faiblesse de la cohésion inter-NTC donnent lieu à une diminution d'environ un ordre de grandeur, soit environ 100 GPa pour des 1NTC [67, 72] et 50 à 115 GPa pour des 2NTC [73]. Des résultats divers (270-950 GPa [69], 1000 GPa [74]) ont été rapportés pour des MNTC, reflétant l'influence probable de défauts ou l'émergence d'un mode de flexion différente, correspondant à une ondulation de la face interne du MNTC plié [75]. Il est intéressant de noter que les NTC, qui sont si rigides, sont également capables de grandes déformations à partir d'une contrainte critique [76]. La flexion peut être entièrement réversible jusqu'à un angle critique aussi grand que 110° pour un 1NTC [77].

L'allongement d'un 1NTC sans défaut est de l'ordre de 10 à 30% [78-80] et la résistance à la traction peut être aussi élevée que 100 GPa [81, 82]. Toutefois, avec des faisceaux de 1NTC, ces valeurs sont seulement respectivement de 6% [83, 84] et 45 GPa [83]. Il est toutefois intéressant de noter que c'est sept fois plus élevé que les meilleures fibres de carbone à haute résistance [85]. Pour des 2NTC et 3NTC individuels, les valeurs mesurées sont respectivement 2,8% (et 20 GPa) et 4,9% (et 46 GPa) [71], alors que la résistance à la traction de faisceaux de 2NTC est dans la gamme 3-13 GPa [73]. C'est la défaillance progressive des NTC qui diminue la résistance des faisceaux et par conséquent il est important, pour des applications composites, que les NTC dans un faisceau soient semblables [71]. Pour des MNTC individuels, les valeurs mesurées sont respectivement 12% (et 63 GPa) [69]. Les valeurs de résistance à la traction allant jusqu'à 150 GPa [86] et 110 GPa [87] ont été mesurées pour MNTC «sans défaut ». Les valeurs de module d'Young, allongement à rupture et résistance à la traction mentionnées ci-dessus sont résumées dans le Tableau I.2.

Tableau I-2 Propriétés mécaniques mesurées de divers échantillons de NTC.
E : module d'Young; ε : allongement à rupture; UTS : résistance maximale en traction.

Echantillon	Référence	E (GPa)	ε (%)	UTS (GPa)
1NTC individuels	[66-70]	1000	-	-
1NTC en faisceaux	[83,84]	100	-	-
1NTC individuels	[78-80]	-	10-30	100
1NTC en faisceaux	[83,84]	-	6	45
2NTC individuels	[71]	730-1330	2,8	20
2NTC en faisceaux	[71]	-	-	3-13
2NTC en faisceaux	[73]	50-115	-	-
3NTC individuels	[69]	730-1330	12	636
MNTC individuels	[69]	270-950	-	-
MNTC individuels	[74]	1000	-	110
MNTC « sans défauts »	[86]	-	-	150
MNTC « sans défauts »	[87]	-	-	110

Les caractéristiques et propriétés des NTC les rendent très intéressants pour des applications en tant que dispersoïdes dans des matériaux composites, à matrice polymère, céramique ou métallique.

Nous avons choisi de travailler avec des 2NTC et des 8NTC. Les 2NTC sont majoritairement métalliques et peuvent faciliter le maintien d'une conductivité électrique proche de celle du cuivre mais leur grande longueur (environ une dizaine de micromètres) peut être un obstacle à leur dispersion homogène dans le matériau composite. Les 8NTC ont l'avantage d'être plus courts (1,5 µm).

Bien que les composites NTC-métal aient été à ce jour relativement moins étudiés que les autres composites contenant des NTC, il n'est pas possible de résumer ici tous ces travaux (voir les revues [88-89]). N**ous nous concentrerons, pour les seuls composites NTC-Cu, sur les aspects qui intéressent ce travail.**

I-5 Les composites NTC-Cu

Les composites NTC-Cu sont élaborés en deux étapes principales : élaboration de la poudre composite, qui peut être préparée de multiples façons, puis consolidation, généralement par Spark Plasma Sintering (SPS) car cette technique permet un frittage rapide limitant le grossissement de grains de cuivre. Des post-traitements tels que recuits, pressage ou laminage peuvent également être employés. Peu de publications présentent une étude approfondie permettant de mettre en lumière l'impact des NTC sur les propriétés des nanocomposites NTC-Cu. De plus, les échantillons sont élaborés à partir de poudres composites différentes et les propriétés mécaniques sont étudiées soit en traction, soit en compression. Seules les publications présentant des essais en tractions seront étudiées en détail ici car l'essai de traction correspond à l'état de sollicitation du fil conducteur renforcé dans les bobines de champs pulsés.

Outre l'équipe NNC du CIRIMAT, trois équipes (celles de Hong, Fei et Chen) ont été identifiées. Nous allons passer en revue leurs travaux, détaillant tous les aspects connus de l'élaboration (poudre de cuivre, type de NTC, fonctionnalisation, méthode de dispersion, consolidation, post-traitements, …), de la microstructure et de résultats des essais mécaniques et des mesures électriques. Après des tableaux intermédiaires (I-3 et I-4), le Tableau I-5 présenté en fin de section regroupe les informations essentielles de ces publications.

I-5.1 Equipe NNC du CIRIMAT

Les composites NTC-Cu ont été étudiés dans le cadre de la thèse de Guiderdoni [90]. Différents NTC ont été utilisés : des 2NTC, 3NTC et 4NTC préparés par l'équipe ainsi que des 8NTC et 20NTC commerciaux. Ils n'ont pas été fonctionnalisés afin de ne pas les endommager. La poudre de cuivre est une poudre micrométrique commerciale. Les poudres composites NTC-Cu ont été élaborées en faisant varier la teneur en carbone de deux manières : soit en augmentant la quantité de 2NTC (0,5-16% vol. de carbone) [91] soit en augmentant le nombre de parois des NTC pour une quantité de carbone donnée (5% vol.) [92]. La poudre de NTC est mélangée avec la poudre de cuivre en suspension en milieu aqueux à l'aide d'une sonotrode. La suspension NTC-Cu obtenue est congelée puis lyophilisée. Les poudres composites NTC-Cu sont frittées par SPS (700°C, 5 min, 8 MPa, 4 min).

Les propriétés des différents composites densifiés ont été déterminées, principalement le coefficient de frottement et la résistance à l'usure (que nous ne détaillerons pas ici) et la microdureté. Bien que les composites ne soient pas totalement denses, une augmentation significative de la dureté peut être obtenue. Un composite contenant 5% vol. de carbone (2NTC) présente une dureté de 103 HV, double de celle du cuivre pur recuit (50 HV). Pour cette même teneur, la microdureté est de 77 HV avec des 8NTC. De plus, des essais d'extrusion ont montré que l'alignement des NTC est possible si les faisceaux et agglomérats de faisceaux ne sont pas trop gros. Dans la dernière partie de la thèse de Guiderdoni [90], pour la première fois à notre connaissance, des éprouvettes dites « os-de-chien » ont été élaborées en une seule étape par SPS. L'analyse des courbes de traction (Fig. I-8a) montre que, même pour une faible teneur en carbone (5% vol.), il n'y a pas de déformation plastique sur les éprouvettes composites (sauf pour un essai sur l'une des éprouvettes). Ce résultat est expliqué par l'agglomération excessive des NTC aux joints de grains (Fig. I-8b). La décohésion des NTC de la matrice de cuivre entraine un report de la charge sur la matrice de cuivre qui se rompt car la résistance en traction de celle-ci est dépassée.

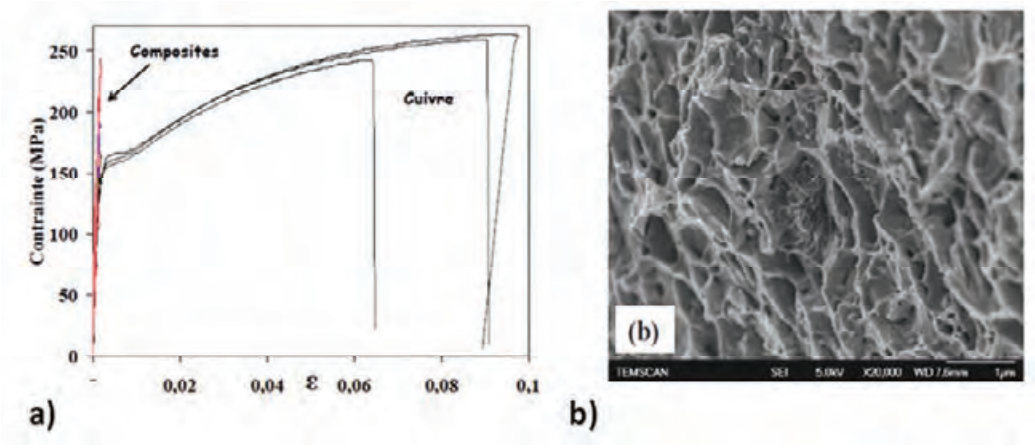


Figure I-8 a) Courbes contrainte-déformation du cuivre et des composites NTC-Cu ; b) image de MEB de la surface de rupture d'un composite 5% vol. 20NTC-Cu [90].

Une des conclusions de Guiderdoni [90] est que la méthode d'élaboration des poudres composites n'était convenable, pour assurer une dispersion des NTC homogène au sein de la matrice, que pour des quantités de l'ordre de 1-2 g, correspondant aux échantillons des essais de microdureté et de tribologie. **Pour les quantités plus importantes dont nous aurons besoin (la masse d'un cylindre précurseur de tréfilage est voisine de 14 g), il semble indispensable d'utiliser initialement non pas une poudre de NTC mais une suspension stable de NTC fonctionnalisés.**

I-5.2 Equipe de Hong (Korea Advanced Institute of Science and Technology)

L'équipe de Hong (KAIST, Daejon, Corée du Sud) est la plus active sur le sujet, ayant notamment proposé plusieurs méthodes d'élaboration des poudres composites NTC-Cu, dont celle dite du « mélange moléculaire ». Des essais en traction et en compression ont été rapportés ainsi qu'une réflexion sur la nature et le rôle de l'interface NTC/Cu.

I-5.2.1 Composites NTC-Cu élaborés par mélange mécanique, SPS, laminage et post-traitement

Kim *et al.* [93] ont utilisé une poudre de cuivre (« spray drying », 200-300 nm) et des MNTC (CCVD, diamètre de l'ordre de 40 nm, longueur : quelques micromètres, masse volumique moyenne =1,8 $g.cm^{-3}$) qui ont été mélangés au broyeur planétaire. Les NTC sont localisés en surface des grains de cuivre. Pour atteindre un niveau de dispersion suffisant, la durée du mélange doit être de l'ordre de 24h. Des temps excessifs entraînent la coalescence des grains de cuivre ainsi que le raccourcissement et l'endommagement des NTC. Les poudres NTC-Cu (5 et 10% vol.) sont pré-compactées et frittées par SPS (700°C, 1 min, sous vide, 50 MPa, 100°C/min.). Les échantillons frittés subissent un laminage à froid avec une réduction d'épaisseur de 50% puis un recuit (650°C, 3h, atmosphère non précisée). Ces échantillons présentent deux zones distinctes (Fig. I-9) : une zone sans NTC (donc constituée uniquement de cuivre), qui correspond à l'intérieur des grains, et une zone riche en NTC, qui correspond aux joints de grains. La répartition des NTC est considérée homogène. Le laminage allonge et réoriente les zones riches en NTC parallèlement à la direction de laminage (Fig. I-9). Aucune information n'indique l'influence du recuit sur la microstructure mais on peut supposer qu'elle permet de relâcher les contraintes internes créées par le laminage à froid.

Des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes composites NTC-Cu (zone utile 9 mm x 2,5 mm, vitesse de déplacement 0,2 mm/min.). La limite d'élasticité augmente de 135 MPa (cuivre pur) à 197 MPa (10% vol. NTC) (Fig. I-10a). De même, la résistance à la rupture augmente de 175 à 281 MPa. En revanche, l'allongement à la rupture diminue de 14% à 6%. Plus précisément, la courbe présente une allure particulière qui peut être divisée en trois domaines délimités par deux limites d'élasticité (Fig. I-10b).

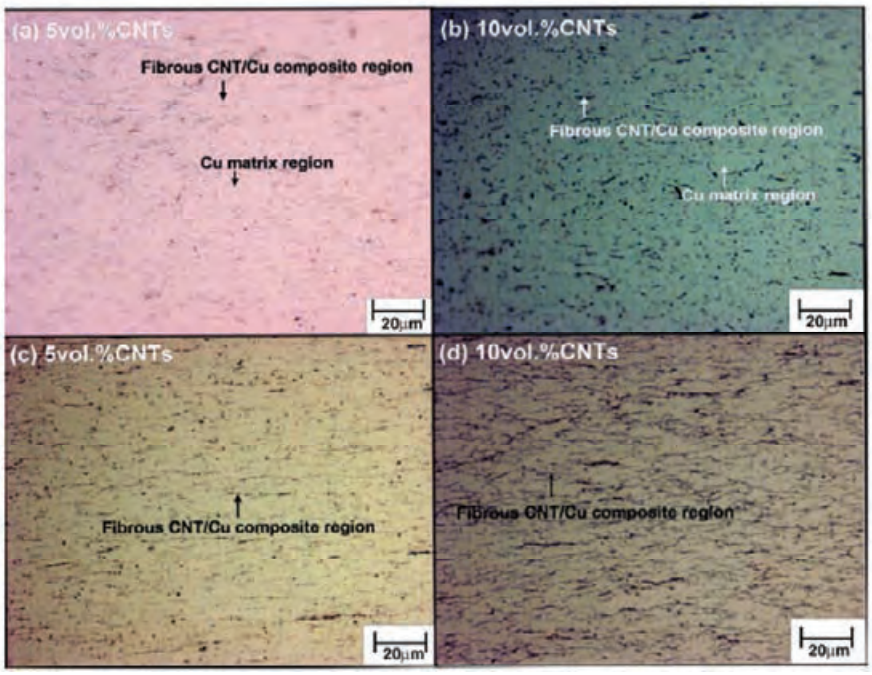


Figure I-9 Images de microscopie optique longitudinales de composites NTC-Cu après SPS a) 5% vol. b) 10% vol. et après laminage et recuit c) 5% vol. d) 10% vol. [93].

Le premier domaine est celui correspondant à la déformation élastique globale du composite NTC-Cu. Dans le deuxième domaine, les zones les plus pauvres en NTC, correspondant approximativement à du cuivre pur, subissent une déformation plastique tandis que les zones où se situent la majorité des NTC sont toujours sous déformation élastique. Enfin, dans le troisième domaine, toutes les zones du composite NTC-Cu, avec ou sans NTC, plastifient. L'allure de la courbe de traction traduit donc l'hétérogénéité du composite NTC-Cu.

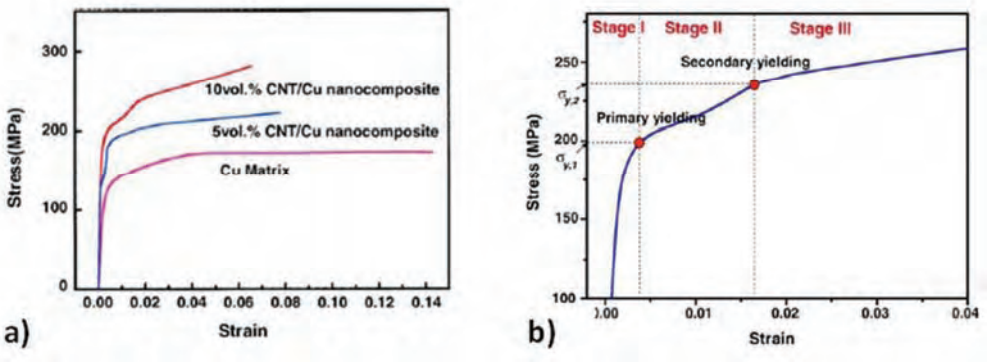


Figure I-10 a) Courbes contrainte-déformation en traction de composites NTC-Cu; b) courbe contrainte-déformation schématisant les différents phénomènes de déformation durant l'essai de traction pour le composite 10% vol. NTC-Cu [93].

I-5.2.2 Composites NTC-Cu élaborés par dépôt de cuivre sur les NTC, SPS

Daoush *et al.* [94] utilisent des MNTC (diamètre 10-15 nm, longueur 10-50 µm, surface spécifique 200 m^2/g) qu'ils fonctionnalisent dans une solution aqueuse de H_2SO_4/HNO_3 (3:1) sous sonication (10 h) avant de filtrer et sécher les NTC sous vide. Une particularité de ce travail est que les auteurs n'utilisent pas de poudre de cuivre. En effet, le cuivre est préparé par dépôt autocatalytique (electroless) sur les MNTC. Une solution acide de chlorure d'étain (2% mass.) permet de sensibiliser les NTC en créant des sites catalytiques. Des particules sphériques d'étain (3-5 nm) sont déposées à la surface des NTC. Un traitement catalytique est, par la suite, appliqué aux NTC, sous agitation, dans une solution contenant le sel de cuivre ($CuSO_4$ $5H_2O$). Les ions de cuivre sont réduits par le formaldéhyde. Après réaction, les NTC sont nettoyés et séchés. Une fois les nanoparticules de cuivre (20 nm) déposées, elles permettent la suite du dépôt de cuivre et un revêtement uniforme (100-200 nm) est obtenu sur toute la surface des NTC (Fig. I-11). Les auteurs arrivent à produire une quantité de cuivre suffisante pour obtenir des échantillons de diamètre 10, 15 et 20 mm sur 3 mm d'épaisseur après frittage. Ils ne précisent pas clairement comment ils contrôlent la teneur en carbone dans les composites.

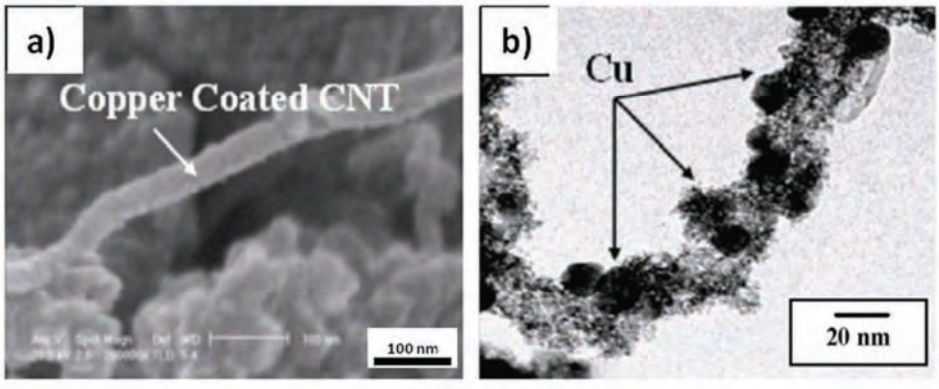


Figure I-11 a) Image de MEB et b) image de MET d'un dépôt « electroless » de cuivre sur des NTC [94].

Les NTC revêtus de cuivre sont frittés par SPS (550°C, 1 min, sous vide, 50 MPa, 100°C/min). Pour des teneurs en carbone de 5 et 10% vol., la distribution des NTC est homogène (Fig. I-12b). Pour des teneurs plus élevées (15 et 20% vol.), la présence de pores dans la matrice est observée (Fig. I-12c, I-12d). En effet, l'agglomération des NTC aux joints de grains du cuivre engendre une mauvaise densification du matériau. De plus, la proportion d'étain augmente avec la teneur en carbone, ce qui peut favoriser la formation de particules intermétalliques aux joints de grains, néfastes du point de vue mécanique.

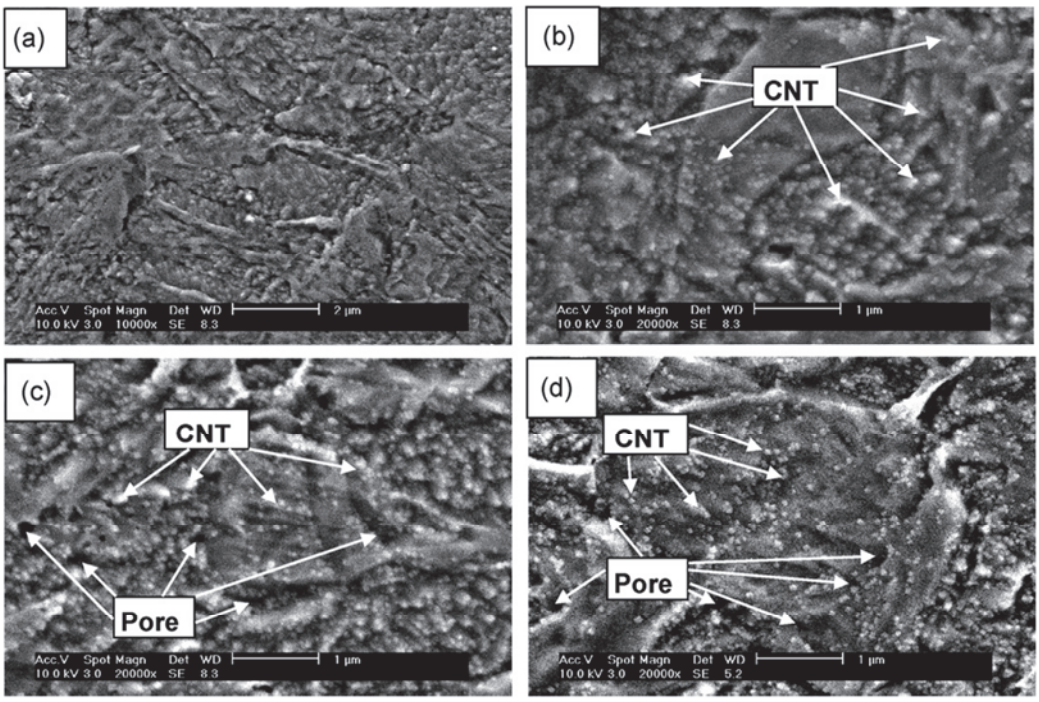


Figure I-12 Images de MEB d'échantillons frittés de a) cuivre, b) 5% vol. NTC-Cu, c) 15% vol. NTC-Cu et d) 20% vol. NTC-Cu [94].

L'observation de cupules sur des images de MEB des surfaces de rupture (Fig. I-13) révèle une rupture ductile pour le cuivre pur et pour le composite 10% vol., les auteurs disent observer du « pull-out » de NTC.

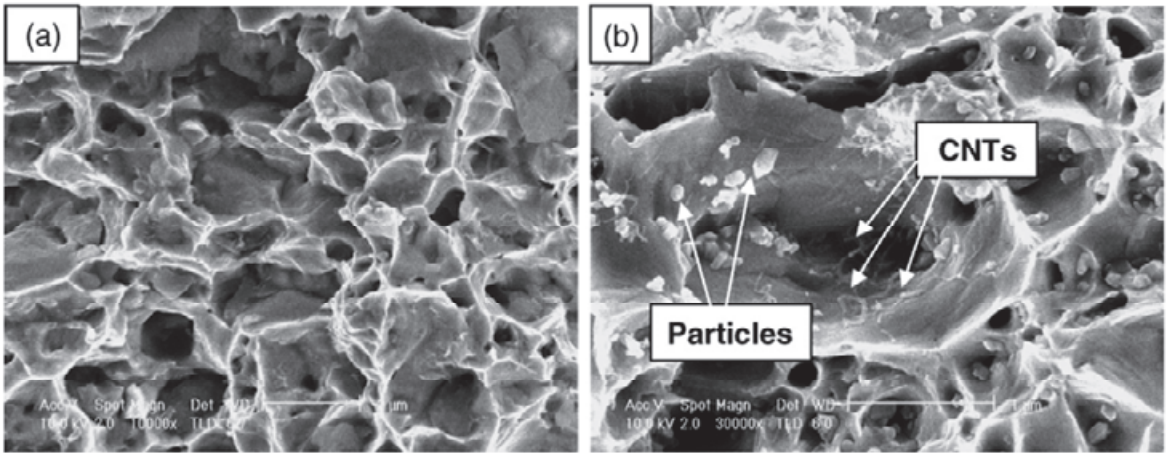


Figure I-13 Images de MEB de la surface de rupture pour a) le cuivre pur, b) 10% vol. NTC-Cu [94].

Des essais de traction ont été réalisés pour des composites 5, 10, 15, 20% vol. NTC-Cu (os de chien, zone utile 9 mm x 2,5 mm, vitesse 0,2 mm/min) (Fig. I-14, Tableau I-3). La direction de chargement de l'essai de traction est parallèle à la direction de compaction. La limite d'élasticité des composites augmente lorsque la teneur en carbone augmente jusqu'à 15% vol. La limite d'élasticité du composite 15% vol. (341 MPa) est 3 fois plus élevée que celle du cuivre (110 MPa). En revanche, pour

20% vol., elle est seulement de 250 MPa. Le module d'Young augmente progressivement, passant de 52 GPa (cuivre) à 106 GPa (15% vol.). L'allongement à la rupture diminue progressivement avec l'introduction de NTC passant de 19,2% (cuivre) à 1,2% (15% vol.). Nous pouvons noter que les courbes ne sont pas présentées dans leur intégralité. Une rupture fragile est observée pour le composite 20% vol. NTC-Cu, ce qui est attribué à l'agglomération des NTC aux joints de grains.

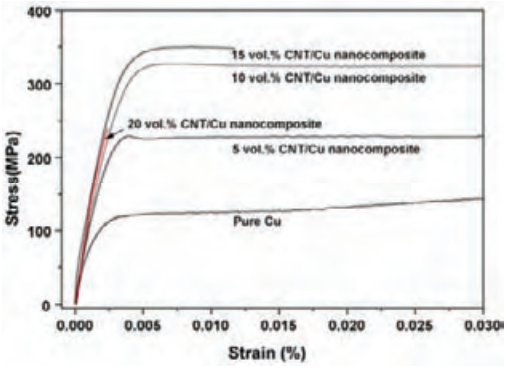


Figure I-14 Courbes contrainte-déformation pour des nanocomposites NTC-Cu obtenues par un essai de traction [94].

Nota : l'axe des abscisses n'est, en réalité, pas exprimé en pourcentage.

Tableau I-3 Densité relative et propriétés mécaniques de nanocomposites NTC-Cu :
Re : limite d'élasticité, E : module d'Young, A : allongement à rupture ; HV : dureté Vickers [94].

Echantillon	Densité relative (%)	Re (MPa)	E (GPa)	A (%)	HV
Cuivre	-	110	52	19,2	78
5% vol. NTC-Cu	99,7	225	80	10,2	80
10% vol. NTC-Cu	99,1	330	90	2,5	82
15% vol. NTC-Cu	97,1	341	106	1,2	110
20% vol. NTC-Cu	96,5	250	-	-	130

Il est intéressant de noter que le module d'Young du cuivre pur rapporté par les auteurs (52 GPa) est très faible par rapport à du cuivre standard (environ 100 GPa). N'ayant pas d'information sur la densité du cuivre, il est difficile de commenter la seule influence des NTC. De plus, la microdureté du cuivre ainsi que celles des composites 5 et 10% vol. sont semblables.

Les auteurs [94] ont aussi montré qu'une diminution de la conductivité électrique est observée avec l'augmentation de la teneur en carbone, de 97% IACS (cuivre) à 48% IACS (20% vol. NTC). Cela est attribué à la résistivité intrinsèque des NTC (de l'ordre de 10^{-3} Ω.cm) ainsi qu'à leur agglomération aux joints de grains, à la présence de pores (pour 20% vol.) et à la présence d'intermétalliques à base d'étain.

I-5.2.3 Composites NTC-Cu : « mélange moléculaire », SPS et pressage à chaud

L'équipe de Hong a également proposé une méthode d'élaboration des poudres NTC-Cu, qu'ils appellent « mélange moléculaire » [95], afin d'obtenir une dispersion des NTC la plus homogène possible et une meilleure adhésion des NTC à la matrice. Des NTC fonctionnalisés (HF, H_2SO_4) sont mis en suspension dans de l'éthanol (Fig. I-15a). Un sel de cuivre est ajouté à la suspension (Fig. I-15b), formant des ions Cu^{2+} qui s'attachent aux groupes fonctionnels des NTC. L'éthanol est évaporé entre 100 et 250 °C sous agitation à l'air libre, de manière à ne pas décomposer les groupements hydroxyles (-OH).

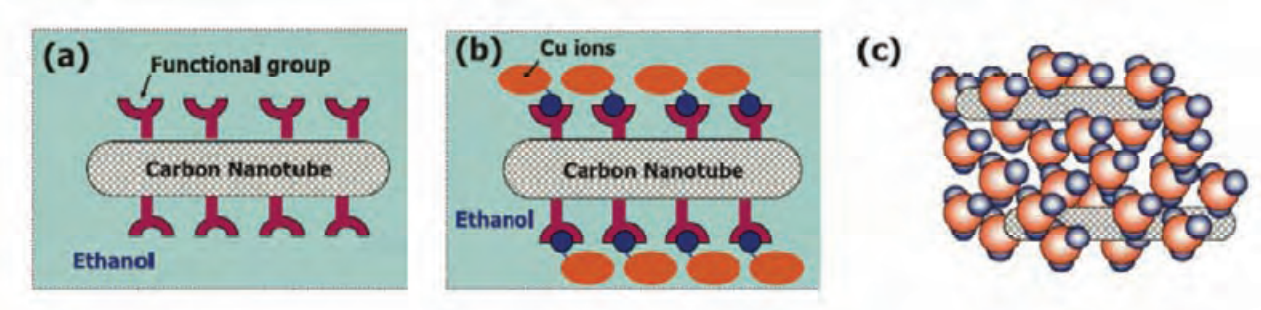


Figure I-15 a) Fixation de groupements fonctionnels à la surface des NTC pour une suspension stable dans l'éthanol, b) greffage des ions cuivre sur les groupements fonctionnels à la surface des NTC, c) NTC recouverts de groupements à base de cuivre après évaporation de l'éthanol [95].

La poudre obtenue est ensuite calcinée pour former une poudre NTC-CuO (Fig. I-16a) qui est réduite sous H_2 pour former la poudre NTC-Cu (Fig. I-16b). La Figure I-16c donne une représentation schématique d'une poudre composite NTC-Cu, mettant en évidence que cette méthode permet aux NTC d'être dispersés au cœur des grains de cuivre et non simplement déposés en surface.

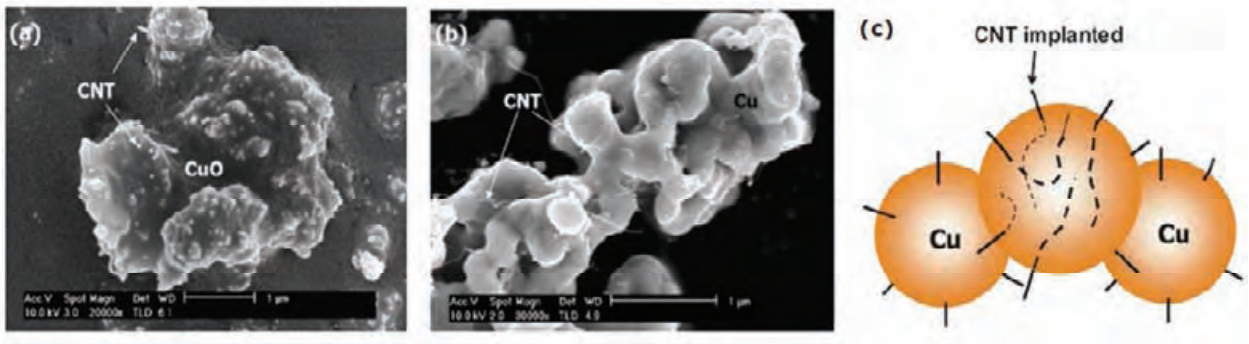


Figure I-16 Images de MEB des poudres composites a) NTC-CuO et b) NTC-Cu dans lesquelles les NTC sont incorporés de manière homogène dans la matrice de cuivre, c) représentation schématique d'une poudre composite NTC-Cu [95].

Lim *et al.* [96] utilisent une variante de cette méthode. Les MNTC (diamètre moyen 20 nm, longueur quelques micromètres, masse volumique 2,05 $g.cm^{-3}$) ont été fonctionnalisés dans une solution acide H_2SO_4/HNO_3 (groupements carboxyles -COOH). Ils sont ensuite séchés sous vide puis dispersés dans de l'eau distillée par sonication. L'acétate de cuivre monohydrate est mis en solution dans de l'eau distillée (agitation magnétique, 30 min). Les MNTC et l'acétate sont mélangés (sonication, 3h). Du D-glucose ainsi qu'une solution de NaOH 2M sont ajoutés lentement sous agitation magnétique. Pendant le chauffage à 80°C, une poudre de couleur brune NTC-Cu_2O apparaît (seule la phase Cu_2O est présente). La poudre NTC-Cu_2O présente une distribution de taille de grains uniforme (1-2 µm) contrairement aux poudres obtenues par un mélange moléculaire « classique » où les grains sont non uniformes. La poudre NTC-Cu_2O est ensuite réduite (300°C, 6 h, H_2) en NTC-Cu et frittée (SPS, 550°C, sous vide (1 Pa), 50 MPa, 50°C/min). Il semble qu'il y ait une légère tendance à ce que les NTC forment des agglomérats aux joints de grains lorsque la teneur en carbone augmente (10% vol.).

Les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes 5 et 10% vol. NTC-Cu (« os-de-chien », 9 mm x 2,5 mm, vitesse de déplacement 0,2 mm/min). La résistance à la rupture augmente de 159 MPa (cuivre) à 442 MPa (5% vol.) puis diminue (206 MPa pour 10% vol.). De plus, la déformation plastique diminue très fortement, de 34 % (cuivre) à 0,8% (5% vol.) et 0,2% (10% vol.) La rupture des composites est fragile. Un pressage à chaud (550°C, 60% de réduction de la surface) post-SPS permet d'augmenter modérément la déformation plastique et aussi la résistance à la rupture des composites (mais pas celle du cuivre) (Tableau I-4). Cela est attribué au grossissement des grains de cuivre et à l'alignement des NTC provoqués par le pressage à chaud. Une étude de cette équipe rapportant des essais en compression [97] a mis en évidence une synergie entre l'influence des NTC et la diminution de taille des grains de cuivre, de 4 à 1,5 µm (effet Hall-Petch).

Les auteurs [96] montrent aussi que la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone, de 100% IACS (cuivre) à 65% IACS (10% vol. après SPS) mais est partiellement restaurée après pressage à chaud (80% IACS pour 10% vol.).

Tableau I-4 : Résistance à la rupture, module d'Young et allongement à la rupture [96].

Echantillon	Consolidation	Résistance à la rupture (MPa)	Module d'Young (GPa)	Allongement à la rupture (%)
Cuivre	SPS	159	101	34,0
5% vol. NTC-Cu	SPS	442	105	0,8
10% vol. NTC-Cu	SPS	206	112	0,2
Cuivre	SPS + pressage à chaud	134	99	38,0
5% vol. NTC-Cu	SPS + pressage à chaud	467	111	2,9
10% vol. NTC-Cu	SPS + pressage à chaud	395	126	0,7

L'équipe de Hong a mené une réflexion sur la nature et le rôle de l'interface NTC/Cu, en particulier le rôle de la présence de l'élément oxygène [98]. La méthode de « mélange moléculaire » met en jeu des NTC fonctionnalisés et des ions cuivre, permettant de former des liaisons Cu-oxygène-NTC, et assurant une dispersion homogène des NTC. L'oxygène se retrouve ainsi localisé en deux endroits au sein des poudres composites NTC-CuO (Fig. I-17a). La réduction sous H_2 réduit aisément CuO en Cu mais pas les ions oxydes des fonctions carboxyliques interfaciales, trop fortement liés au carbone des NTC (Fig. I-17b). Cette interface n'est pas non plus détruite par le traitement SPS et sa force permet un transfert de charge considérable entre le cuivre et les NTC, résultant en un important renforcement mécanique. Cependant, il a été montré qu'une teneur en oxygène trop forte conduit à une trop faible ductilité du composite [96]. De plus, les auteurs [98] notent qu'une diminution de la conductivité électrique est inévitable, du fait de la diffusion des électrons à l'interface Cu-O-NTC.

Il est donc préférable de ne pratiquer qu'une « oxydation ménagée » (c'est-à-dire éliminer les étapes de séchage et de calcination de la méthode de « mélange moléculaire ») pour former seulement Cu_2O, et non plus CuO, et ne pas trop oxyder les NTC [96].

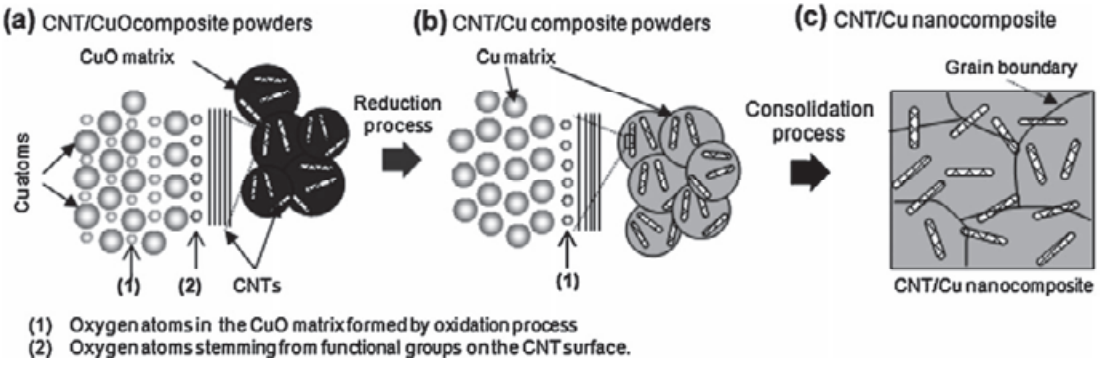


Figure I-17 Schémas montrant a) les deux types d'atomes d'oxygène 1) et 2) présents dans la poudre composite NTC-CuO ; b) l'oxygène résiduel après réduction en NTC-Cu ; c) le composite consolidé avec une dispersion homogène de NTC [98].

I-5.3 Equipe de Fei (Harbin Institute of Technology)

Xue *et al.* [99] utilisent une variante du « mélange moléculaire », suivie de SPS et de laminage à chaud. Les MNTC (diamètre 20-30 nm, longueur 0,5-2 µm) purifiés et fonctionnalisés (H_2O_2, 100°C, 2h) sont dispersés par sonication dans de l'éthanol. En parallèle, l'acétate de cuivre monohydrate $Cu(CH_3COO)_2\ H_2O$ est dissous dans une solution d'ammoniaque. Les deux préparations sont mélangées et l'éthanol est évaporé (agitation magnétique, 100°C). S'ensuit une étape de calcination (300°C) puis une réduction (250°C, 2h, H_2) produisant la poudre NTC-Cu. L'observation au MEB (Fig. I-18) montre des NTC recouverts de particules de cuivre de taille inférieure à 100 nm.

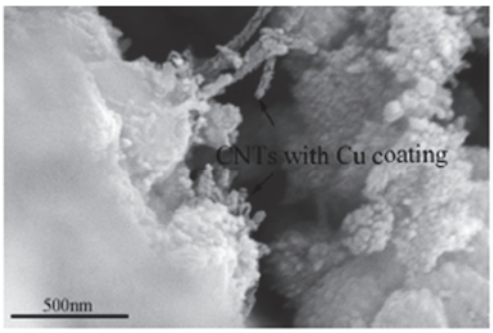


Figure I-18 Image de MEB d'une poudre composite NTC-Cu [99].

Les échantillons massifs sont préparés par SPS (550°C, sous vide, 50 MPa, 5 min, 100°C/min) et laminage à chaud (650°C, réduction d'épaisseur de 50%). Sur la surface de rupture de l'échantillon laminé, il y a présence de zones de cupules que l'on associe à une rupture ductile (Fig. I-19). De nombreux NTC sont visibles à la surface de la rupture, révélant une faible résistance à l'interface NTC-Cu.

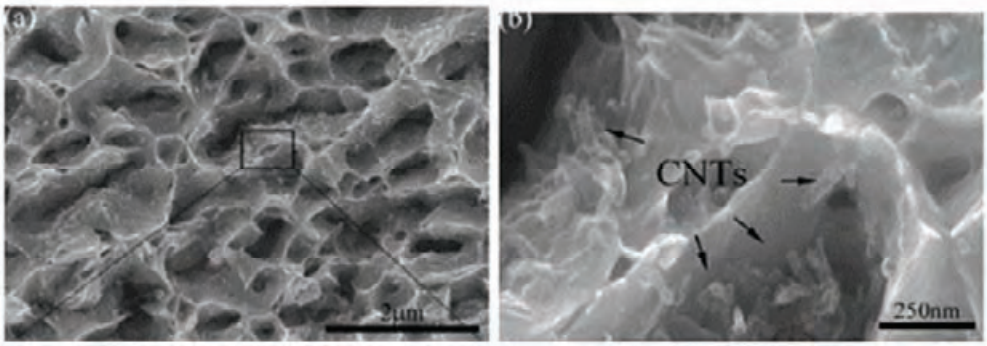


Figure I-19 Images de MEB de la surface de rupture du composite 5% vol. NTC-Cu. D'après [99].

Un essai de traction (« os-de-chien » : 15 mm x 3 mm, vitesse 0,5 mm/min) a été réalisé sur un échantillon 5% vol. NTC-Cu avec une direction de chargement parallèle à la direction de laminage. La contrainte à la rupture est de 380 MPa, la limite d'élasticité de 328 MPa et le module d'Young de l'ordre de 110 GPa. Les auteurs [99] comparent leurs résultats à ceux de Kim *et al.* [93] que nous avons présentés précédemment et concluent que le « mélange moléculaire » améliore le degré de dispersion des NTC et l'étendue de l'interface NTC/cuivre, ce qui favorise le transfert de charge et augmente la résistance mécanique, la limite d'élasticité et le module d'Young. Ils proposent que lorsque la teneur en carbone est faible, le phénomène de glissement de dislocations permettant d'assurer la ductilité du matériau est prédominant. A partir d'une certaine quantité de carbone, la présence de NTC bien dispersés bloque le glissement des dislocations, qui s'accumulent à l'interface matrice/renfort, lors de l'essai de traction. La déformation plastique diminue donc fortement avec l'augmentation de la teneur en carbone et avec la mauvaise dispersion des NTC dans la matrice.

I-5.4 Equipe de Chen (University of Central Florida)

Contrairement aux autres travaux, ceux de l'équipe de Chen [100, 101] ne portent pas sur des matériaux de dimensions macroscopiques mais sur de petites éprouvettes « os-de-chien » préparées par des techniques utilisées en microélectronique. Une petite éprouvette de cuivre sur silicium est recouverte d'un dépôt composite NTC-Cu par électrodéposition sous courants pulsés. La teneur en carbone de l'échantillon n'est pas précisée et aucune information n'est rapportée sur un possible contrôle [100]. Les MNTC (diamètre 8-15 nm, longueur 500 nm) semblent dispersés de manière uniforme individualisés dans la matrice.

Les essais de traction (« os-de-chien » : 4 mm x 200-600 µm, épaisseur 40 µm, vitesse 1,5 x 10^{-4} mm/min) révèlent que la présence des MNTC favorise l'augmentation de la résistance à la rupture (de 230 à 710 MPa) et de a limite élastique (de 75 à 420 MPa) et la diminution de l'allongement à la rupture (de 24 à 4%) (Fig. I-20a). Les surfaces de rupture du cuivre pur et du composite sont différentes (Fig. I-20b). Une texture est apparente pour le composite, chaque « pointe » étant formée d'un MNTC totalement inclus dans le cuivre déformé, révélant une interface forte (Fig. I-20c). Ce résultat est attribué à la méthode de co-dépôt.

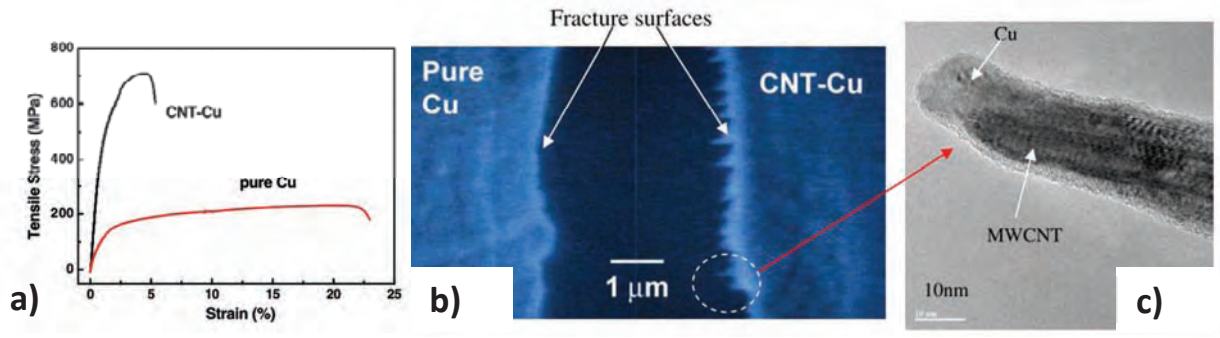


Figure I-20 a) Courbes contrainte-déformation; b) image de MEB de la morphologie des ruptures après un essai de traction de nanocomposite NTC-Cu, c) image de MEB d'une « pointe ». D'après [100].

Sun *et al.* [101] ont étudié l'influence du diamètre des NTC sur les propriétés mécaniques des composites. Quels que soient les NTC utilisés (cinq échantillons différents), ils sont ajoutés avec une concentration massique en carbone identique (150 $mg.L^{-1}$). Il y aura donc moins de NTC dans le composite lorsque le diamètre de ceux-ci est plus élevé. Les micro-éprouvettes (4 mm x 400 µm x 40 µm) ont été fabriquées par co-déposition sous courants pulsés directement dans un moule en silicone. La taille moyenne des grains de Cu (2-5 µm) est contrôlée par les conditions du co-dépôt sous courants pulsés et n'influence pas le résultat des essais de traction (chargement de 50 mN/s, lots de 5 échantillons). La résistance à la rupture du cuivre pur est de 230 MPa. Elle augmente avec l'ajout des NTC, et ce d'autant plus que leur diamètre externe est petit (Fig. I-21a), dépassant 650 MPa avec les

2NTC (1,5-3 nm). Cela est attribué à la forte liaison interfaciale favorisée par le procédé de dépôt électrochimique, les 2NTC présentant une aire interfaciale totale plus grande. Les images de MET des surfaces de rupture (Fig. I-21b) indiquent que les NTC sont dispersés de façon homogène et toujours emprisonnés dans la matrice. Aucun effet de « pull-out » n'est observé, ce qui atteste d'une interface forte entre les NTC et le cuivre. De plus, comme noté plus haut, il y a moins de NTC dans le composite lorsque leur diamètre est plus élevé. Les auteurs ne justifient pas clairement le fait que l'allongement à la rupture augmente, par rapport au cuivre, puis diminue. Nous pouvons noter cependant que l'allongement de leur cuivre pur semble plutôt faible.

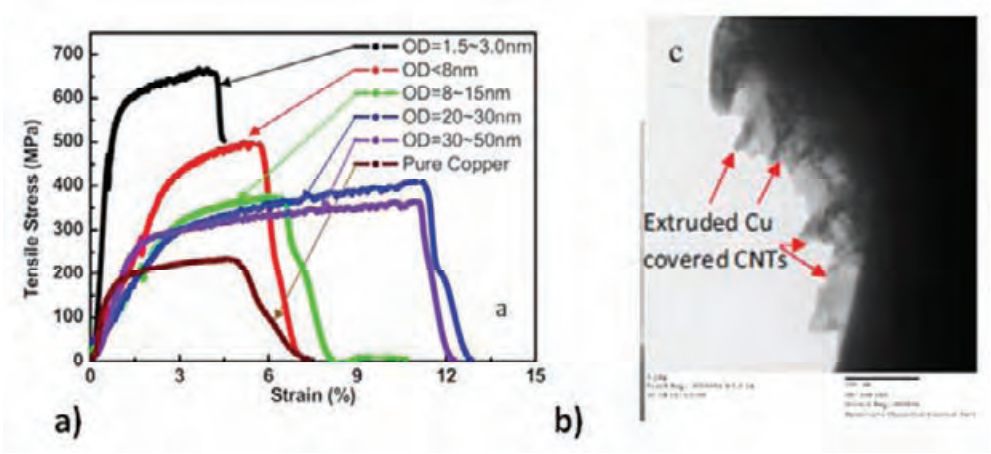


Figure I-21 a) Courbes contrainte-déformation pour du cuivre pur et des composites NTC-Cu contenant des NTC de différents diamètres ; b) Image de MET de la surface de rupture montrant les NTC emprisonnés dans le cuivre [101].

Le Tableau I-5 regroupe les informations essentielles des publications présentées dans cette section.

Le mélange mécanique endommage les NTC et le « mélange moléculaire » fait appel à de trop nombreuses étapes qui ne permettent pas un transfert industriel. C'est pourquoi nous préférons tenter d'améliorer la méthode de l'équipe NNC (mélange en milieu aqueux, cryogénisation, lyophilisation), pour passer de 1,5 à 14 g de poudre composite avec des NTC bien dispersés. Pour cela, il nous semble indispensable de fonctionnaliser les NTC, mais de manière modérée pour ne pas endommager les NTC mais aussi pour des raisons concernant la ductilité et la conductivité électrique du composite, suivant en cela les résultats de l'équipe de Hong.

De plus, l'analyse des résultats nous conforte dans notre idée initiale d'avoir un matériau le plus proche possible du cuivre, et c'est pourquoi nous nous limiterons à de très faibles teneurs en carbone (de l'ordre de 1%) dans le composite NTC-Cu.

Tableau I-5 Informations essentielles des publications présentées dans cette section.

Elaboration des poudres	% vol. NTC	Types et dimension des NTC (Ø,l,Sspé,ρ)	Fonctionnalisation/ Suspension	Précurseur de cuivre	Autres étapes	Technique de frittage	Traitement post-frittage	Essai de traction	Re MPa	UTS MPa	E GPa	A (%)	d (%)	Réf
Mélange sous sonication, cryogénisation et lyophilisation	0	MNTC 8 parois 5,1-10,2 nm 242 m^2/g	/ eau pendant 30 s de sonication	poudre de Cu 0,5-1,5 µm	mélange de la poudre de Cu, sonication (1 min), cryogénisation, lyophilisation	SPS, 700°C, 5 min 50 MPa (50°C/min)	-	1x10^{-3} mm/min 20 x 3 mm; e = 2 mm	-	253	218	9	-	[90]
	5								-	180	230	0,4	-	
Mélange mécanique	0	MNTC : 40 nm ; 0,5-2 µm; 1,8g/cm^3	-	Cu (200,300 nm) 8,9 g/cm^3	mélange en broyeur planétaire 24h, 150 rpm	pré compactage 10 MPa, SPS, 700°C sous vide, 50 MPa, 5 min (100°C/min)	laminage à froid (50%) recuit à 650°C, 3 h	0,2mm/min, 9 x 2,5 mm	135	175	70	14	99	[93]
	5								150	220	130	8	99,3	
	10								197	281	137	6	99,1	
Dépôt electroless	0	15-10 nm 10-50 µm 200 m^2/g	fonctionnalisation acide, lavage à HCl (65%), 5h agitation; repos 12h et séchage à 80°C; H_2SO_4/HNO_3 (1:3) 10h US, séchage 80°C sous vide, 2h	bain de sulphate de cuivre. 5H_2O (100-200 nm)	étapes de sensibilisation des NTC (bain d'étain) et d'activation (palladium)	SPS, 550°C sous vide 50 MPa, 1 min (100°C/min)	-	0,2 mm/min, 9 x 2,5 mm	110		52	19,2	-	[94]
	5								225		80	10,2	99,7	
	10								330	-	90	2,5	99,1	
	15								341		106	1,2	97,1	
	20								250		-	-	96,5	
Mélange « moléculaire»	0	MNTC : 20 nm quelques µm 2,05 g/cm^3	H_2SO_4/HNO_3, séchage à 80°C sous vide 3h, suspension dans l'eau sous US	$Cu(CH_3COO)_2$. H_2O dans H_2O,agitation 30 min	mélange des 2 précurseurs et US 2h, ajout D-glucose et NaOH 2M, réduction 300°C, 6h (H_2)	SPS, 550°C sous vide, 50 MPa, 1 min (50°C/min)	-	0,2 mm/min, 9 x 2,5 mm (// à la direction de laminage)	-	159	101	34	98	[96]
	5									442	105	0,8	98	
	10									206	112	0,2	98,4	
	0*						*pressage à chaud : 550°C			134	99	38	99	
	5 *									467	111	2,9	98,7	
	10*									395	126	0,7	99,2	
Mélange « moléculaire »	5	MNTC : 20-30 nm 0,5-2 µm	H_2O_2 100°C (2h), suspension éthanol, US: 30 min	$Cu(CH_3COO)_2$. H_2O dans une solution de NH_3 (40%)	mélange des 2 précurseurs et US 30 min, séchage 100°C agitation, calcination 300°C, réduction 250°C,2h,H_2	SPS, 550°C sous vide, 50 MPa, 5 min (100°C/min)	laminage à chaud 650°C, (50%)	0,5mm/min, 15 x 3 mm (// à la direction de laminage à chaud)	328	380	110	1,2	-	[99]
Electrodéposition par courants pulsés	0	-	-	-	bain électrolytique	-	-	1,5x10^{-4} mm/min, 4 mm; 200-600 µm; e= 40 µm	75	200	-	24	-	[100]
	-	8-15 nm 500 nm							420	600	-	4	-	
Electrodéposition par courants pulsés	0	-	-	-	bain électrolytique : $CuSO_4$ (150/l), H_2SO_4 98 % (100 ml/l) HCl (0,13 ml/l et NTC 150 mg/l	-	-	50 mN/s, 4 mm x 400 µm; e= 40 µm	190	250	-	7	-	[101]
	-	1,5-3 nm ; 2 µm							550	670		4		
		< 8 nm;10-30 µm							350	500		6		
		8-15 nm, 10-50 µm							300	370		12		
		20-30 nm, 10-30 µm							270	400		11		
		30-50 nm, 10-20 µm							250	350		12		

I-6 Conclusions du chapitre I

A notre connaissance, aucun fil conducteur (Cu-Ag, Cu-acier inoxydable, Cu-Nb…) ne permet à l'heure actuelle d'obtenir un champ magnétique non-destructif pulsé supérieur à 100 T dans des conditions conservant un échauffement limité, une durée d'impulsion importante et une résistance mécanique élevée. Une conductivité trop faible ou des propriétés mécaniques insuffisantes pour résister aux forces de Lorentz, ne permettent pas de lever ce verrou technologique. Ce travail vise donc à proposer une solution pour obtenir des fils à haute résistance mécanique et haute conductivité électrique. Elle est basée sur la combinaison de la nanostructuration du cuivre et sur la présence de NTC dans un fil composite. L'analyse de la bibliographie nous a amené à faire plusieurs choix stratégiques :

Nous tenterons d'améliorer la méthode de l'équipe NNC (mélange en milieu aqueux, cryogénisation, lyophilisation), pour préparer des lots de 14 g de poudre composite avec des NTC bien dispersés. Pour cela, il nous semble indispensable de fonctionnaliser les NTC, mais de manière modérée pour ne pas endommager les NTC mais aussi pour des raisons concernant la ductilité et la conductivité électrique du composite.

- Nous utiliserons des 2NTC et des 8NTC. Les 2NTC sont majoritairement métalliques et peuvent faciliter le maintien d'une conductivité électrique proche de celle du cuivre mais leur grande longueur (environ une dizaine de micromètres) peut être un obstacle à leur dispersion homogène dans le matériau composite. Les 8NTC ont l'avantage d'être plus courts (1,5 µm).
- Il semble indispensable, pour avoir une conductivité électrique suffisamment élevée, d'avoir un matériau le plus proche possible du cuivre, et nous nous limiterons donc à de très faibles teneurs en carbone (de l'ordre de 1%) dans le composite NTC-Cu.
- Les fils de Cu et NTC-Cu seront préparés en deux grandes étapes : 1/ un barreau sera consolidé par SPS, pour limiter l'augmentation de la taille des grains de cuivre à une taille micrométrique, c'est-à-dire 10 fois plus petite que les précurseurs classiques ; 2/ l'étirage (tréfilage) du barreau sera fait à température ambiante, méthode largement employée dans la fabrication de fils de cuivre à l'échelle industrielle et serait donc aisément transférable.

Le chapitre II présentera l'élaboration des barreaux et fils de cuivre ainsi que leurs caractéristiques mécaniques et électriques. L'étude microstructurale des barreaux et des fils permettra de mieux comprendre les mécanismes de déformation qui sont mis en jeu lors de l'étirage. Ce travail va servir de référence pour identifier les effets dus à la mise en forme et la nanostructuration du cuivre.

L'étude des composites NTC-Cu sera détaillée au chapitre III. Des poudres composites NTC-Cu seront élaborées puis nous préparerons des fils composites et présenterons leur microstructure et leurs propriétés mécaniques et électriques.

Un précurseur sous forme non plus de barreau mais de plaque pouvant être laminée serait intéressant pour des aimants DC de type Bitter. Nous n'avons pas tenté de préparer des plaques simples mais nous avons mené une étude, détaillée dans le chapitre IV, sur la mise en forme d'éprouvettes de traction de type « os-de-chien » directement par SPS, en une seule étape, permettant ainsi d'éviter par la suite de coûteuses étapes d'usinage. Ce potentiel offert par le SPS est encore peu exploré et nos travaux étudient notamment l'importance du matériau du moule utilisé (graphite ou WC/Co). Une étude de modélisation thermo-électrique va permettre de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent durant le cycle SPS.

Références du Chapitre I

[1] Askénazy S. Coilin and Coilex: A route for 100 T non-destructive magnets. Phys B 1996;216:221–5.

[2] Freudenberger J, Lyubimova J, Gaganov A, Witte H, Hickman AL, Jones H, *et al.* Non-destructive pulsed field CuAg-solenoids. Mater Sci Eng A 2010;527:2004–13.

[3] Sakai Y, Schneider-Muntau HJ. Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires. Acta Mater 1997;45:1017–23.

[4] Kawecki A, Knych T, Sieja-Smaga E, Mamala A, Kwasniewski P, Kiesiewicz G, *et al.* Fabrication, properties and microstructures of high strength and high conductivity copper-silver wires. Arch Metall Mater 2012;57:1261–70.

[5] Sakai Y, Hori Y. Cu-Ag alloy wire having high strength and high conductivity and method for manufacture thereof. Brevet WO 2007046378 A1 20070426, 2007.

[6] Hong SI, Hill MA. Microstructural stability and mechanical response of Cu-Ag microcomposite wires. Acta Mater 1998;46:4111–22.

[7] Liu JB, Meng L, Zeng YW. Microstructure evolution and properties of Cu-Ag microcomposites with different Ag content. Mater Sci Eng A 2006;435-436:237–44.

[8] Dupouy F, Askénazy S, Peyrade JP, Legat D. Composite conductors for high pulsed magnetic fields. Phys B 1995;211:43–5.

[9] Jones H, Herlach F, Lee JA, Whitworth HM, Day AG, Jeffrey DJ, *et al.* 50 tesla pulsed magnets using a copper conductor externally reinforced with stainless steel. IEEE Trans Magn 1988;24:1055–8.

[10] Pantsyrnyi V, Shikov A, Vorobieva A, Khlebova N, Potapenko I, Silaev A, *et al.* High strength, high conductivity macro- and microcomposite winding wires for pulsed magnets. Phys B Condens Matter 2001;294-295:669–73.

[11] Spencer K, Lecouturier F, Thilly L, Embury JD. Established and emerging materials for use as high-field magnet conductors. Adv Eng Mater 2004;6:290–7.

[12] Grünberger W, Heilmaier M, Schultz L. High-strength, high-nitrogen stainless steel-copper composite wires for conductors in pulsed high-field magnets. Mater Lett 2002;52:154–8.

[13] Lecouturier F, Spencer K, Thilly L, Embury JD. Perspectives for Cu/SS macrocomposite and Cu/X nanofilamentary conductors used in non-destructive high-field pulsed magnets under cryogenic conditions. Phys B Condens Matter 2004;346-347:582–8.

[14] Billette J, Lecouturier F, Portugall O. Identification of aging mechanisms for non-destructive pulsed magnets operating in the 60 T range. IEEE Trans Appl Supercond 2004;14:1237–40.

[15] Misra A, Thilly L. Structural metals at extremes. MRS Bull 2010;35:965–72.

[16] Krotz PD, Spitzig WA, Laabs FC, Division C. High temperature properties of heavily deformed Cu-20 % Nb and Cu-20 % Ta composites 1989:37–47.

[17] Hong S, Hill M. Microstructure and conductivity of Cu-Nbmicrocomposites fabricated by the bundling and drawing process. Scripta Mater 2001;44:2509–15.

[18] Vidal V, Thilly L, Lecouturier F, Renault P-O. Cu nanowhiskers embedded in Nb nanotubes inside a multiscale Cu matrix: The way to reach extreme mechanical properties in high strength conductors. Scripta Mater 2007;57:245–8.

[19] Dubois J-B. Conducteurs nanocomposites métalliques élaborés par déformation plastique sévère : formation et stabilité thermo-mécanique des nanostructures, propriétés induites. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2010.

[20] Vidal V. Optimisation des propriétés mécaniques des conducteurs nanofilamentaires Cu/X (X=Nb ou Ta) par l'étude des mécanismes élémentaires de déformation. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[21] Schiøtz J, Jacobsen KW. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. Science 2003;301:1357–9.

[22] Champion Y, Langlois C, Guérin-Mailly S, Langlois P, Bonnentien J-L, Hytch MJ. Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper. Science 2003;300:310–1.

[23] Valiev R, Islamgaliev R, Alexandrov I. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. Prog. Mater. Sci. 45 (2000) 103-189.

[24] Valiev R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. Nat Mater 2004;3:511–6.

[25] Zhao Y-H, Bingert JF, Liao X-Z, Cui B-Z, Han K, Sergueeva A. V, *et al.* Simultaneously Increasing the Ductility and Strength of Ultra-Fine-Grained Pure Copper. Adv Mater 2006;18:2949–53.

[26] Raabe D, Choi PP, Li Y, Kostka A, Sauvage X, Lecouturier F, *et al.* Metallic composites processed via extreme deformation: Toward the limits of strength in bulk materials. MRS Bull 2010;35:982–91.

[27] Estrin Y, Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. Acta Mater 2013;61:782–817.

[28] Lu L, Shen Y, Chen X, Qian L, Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. Science 2004;304:422–6.

[29] Chen XH, Lu L. Work hardening of ultrafine-grained copper with nanoscale twins. Scripta Mater 2007;57:133–6.

[30] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper. Science 2009;323:2007–10.

[31] Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale. Science 2009;324:349–52.

[32] Niu R, Han K. Strain hardening and softening in nanotwinned Cu. Scripta Mater 2013;68:960–3.

[33] Chen J, Ma X, Yan W, Xia F, Fan X. Effect of transverse grain boundary on microstructure, texture and mechanical properties of drawn copper wires. J Mater Sci Technol 2014;30:184–91.

[34] Hanazaki K, Shigeiri N, Tsuji N. Change in microstructures and mechanical properties during deep wire drawing of copper. Mater Sci Eng A 2010;527:5699–707.

[35] Brandao L, Walsh RP, Han K, Embury JD, Van Sciver SW. New cryogenic processing for the development of high strength copperwWire for magnet applications. Adv Cryog Eng Mater 2000;46A:89–96.

[36] Han K, Walsh RP, Ishmaku A, Toplosky V, Brandao L, Embury JD. High strength and high electrical conductivity bulk Cu. Philos Mag 2004;84:3705–16.

[37] Zhang Y, Li YS, Tao NR, Lu K. High strength and high electrical conductivity in bulk nanograined Cu embedded with nanoscale twins. Appl Phys Lett 2007;91:1–3.

[38] Kauffmann A, Freudenberger J, Geissler D, Yin S, Schillinger W, Sarma VS, *et al.* Severe deformation twinning in pure copper by cryogenic wire drawing. Acta Mater 2011;59:7816–23.

[39] Kauffmann A, Freudenberger J, Klauß H, Klemm V, Schillinger W, Subramanya Sarma V, *et al.* Properties of cryo-drawn copper with severely twinned microstructure. Mater Sci Eng A 2013;588:132–41.

[40] Tokita M. Industrial applications of advanced Spark Plasma Sintering. Am Ceram Soc Bull 2006;85:32–4.

[41] Orrù R, Licheri R, Locci AM, Cincotti A, Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Mater Sci Eng R 2009;63:127–287.

[42] Munir ZA, Quach DV, Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process. J Am Ceram Soc 2011;94:1–19.

[43] Estournes C. Mise en forme de matériaux par frittage flash. Tech L'ingénieur 2006;33:IN 56.

[44] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991;354:56–8.

[45] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature 1993;363:603–5.

[46] Bethune DS, Kiang CH, De Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature 1993;363:605–7.

[47] Peigney A, Laurent Ch, Dobigeon F, Rousset A. Carbon nanotubes grown in-situ by a novel catalytic method. J Mater Res 1997;12:613–5.

[48] Laurent Ch, Peigney A, Rousset A. Synthesis of carbon nanotube-Fe-Al_2O_3 nanocomposite powders by selective reduction of different $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ solid solutions. J Mater Chem 1998;8:1263–72.

[49] Flahaut E, Peigney A, Laurent Ch, Rousset A. Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes. J Mater Chem 2000;10:249–52.

[50] Flahaut E, Bacsa RR, Peigney A, Laurent Ch. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. ChemComm 2003:1442–3.

[51] Flahaut E, Peigney A, Bacsa WS, Bacsa RR, Laurent Ch. CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg, Co, Mo)O catalysts : influence of the proportions of cobalt and molybdenum. J Mater Chem 2004;14:646–53.

[52] Flahaut E, Laurent Ch, Peigney A. Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. Carbon 2005;43:375–83.

[53] Cordier A, Resende VG De, Weibel A, Grave E De, Peigney A, Laurent Ch. Catalytic chemical vapor deposition synthesis of double-walled and few-walled carbon nanotubes by using a MoO_3 -supported conditioning catalyst to control the formation of iron catalytic particles within an α-$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ self-supported foam. J Phys Chem C 2010;114:19188–93.

[54] Peigney A, Coquay P, Flahaut E, Vandenberghe RE, Grave E De, Laurent Ch. A Study of the Formation of single- and double-walled carbon nanotubes by a CVD method. J Phys Chem B 2001;105:9699–710.

[55] Flahaut E, Peigney A, Laurent Ch. Double-walled carbon nanotubes in composite powders. J Nanosci Nanotechnol 2003;3:151–8.

[56] Kasperski A, Weibel A, Datas L, De Grave E, Peigney A, Laurent Ch. Large-diameter single-wall carbon nanotubes formed alongside small-diameter double-walled carbon nanotubes. J Phys Chem C 2015;119:1524–35.

[57] Peigney A, Laurent Ch, Flahaut E, Bacsa RR, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. Carbon 2001;39:507–14.

[58] Chiodarelli N, Richard O, Bender H, Heyns M, De Gendt S, Groeseneken G, *et al.* Correlation between number of walls and diameter in multiwall carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition. Carbon 2012;50:1748–52.

[59] Laurent Ch, Flahaut E, Peigney A. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. Carbon 2010;48:2994–6.

[60] Pfeiffer R, Simon F, Kuzmany H, Popov V, Zolyomi V, Kurti J. Tube-tube interaction in doublewall carbon nanotubes. Phys Status Solidi B Basic Res 2006;243:3268–72.

[61] Zolyomi V, Rusznyak A, Karti J, Galia, Simon F, Kuzmany H, *et al.* Semiconductor-to-metal transition of double walled carbon nanotubes induced by inter-shell interaction. Phys Status Solidi 2006;243:3476–9.

[62] Zolyomi V, Koltai J, Rusznyak A, Kürti J, Gali A, Simon F, *et al.* Intershell interaction in double walled carbon nanotubes: Charge transfer and orbital mixing. Phys Rev B 2008;77:245403.

[63] Bourlon B, Miko C, Orro L, Glattli DC, Bachtold A. Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes. Phys Rev Lett 2004;93:176806.

[64] Frank S, Poncharal P, Wang ZL, Heer WAD. Carbon nanotube quantum resistors. Science 1998;280:1744–6.

[65] Collins PG, Hersam M, Arnold M, Martel R, Avouris P. Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. Phys Rev Lett 2001;86:3128.

[66] Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature 1996;381:678–80.

[67] Salvetat J-P, Briggs G, Bonard J-M, Bacsa R, Kulik A, Stöckli T, *et al.* Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. Phys Rev Lett 1999;82:944–7.

[68] Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T, Yianilos P, Treacy M. Young's modulus of single-walled nanotubes. Phys Rev B 1998;58:14013–9.

[69] Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science (80-) 2000;287:637–40.

[70] Tombler TW, Zhou C, Alexseyev L, Kong J, Dai H, Liu L, *et al.* Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. Nature 2000;405:769–72.

[71] Wei X, Chen Q, Peng L-M, Cui R, Li Y. Tensile loading of double-walled and triple-walled carbon nanotubes and their mechanical properties. J Phys Chem C 2009;113:17002–5.

[72] Li F, Cheng HM, Bai S, Su G, Dresselhaus MS. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. Appl Phys Lett 2000;77:3161.

[73] Li Y, Wang K, Wei J, Gu Z, Wang Z, Luo J, *et al.* Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands. Carbon 2005;43:31–5.

[74] Muster J, Burghard M, Roth S, Duesberg G., Hernandez E, Rubio A. Scanning force microscopy characterization of individual carbon nanotubes on electrode arrays. J Vac Sci Technol B 1998;16:2796–801.

[75] Poncharal P, Wang ZL, Ugarte D, de Heer W. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. Science 1999;283:1513–6.

[76] Després JF, Daguerre E, Lafdi K. Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes. Carbon 1995;33:87–92.

[77] Iijima S, Brabec C, Maiti A, Bernholc J. Structural flexibility of carbon nanotubes. J Chem Phys 1996;104:2089–92.

[78] Buongiorno-Narelli M, Yakobson BI, Bernholc J. Mechanism of strain release in carbon nanotubes. Phys Rev B 1998;57:4277–80.

[79] Zhao QZ, Buongiorno-Narelli M, Bernholc J. Ultimate strength of carbon nanotubes: a theoretical study. Phys Rev B 2002;65:144105/1–144105/6.

[80] Belytschko T, Xiao SP, Schatz GC, Ruoff R. Atomistic simulations of nanotube fracture. Phys Rev B 2002;65:235430/1–235430/8.

[81] Ogata S, Shibutani Y. Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes. Phys Rev B 2003;68:165409/1–165409/4.

[82] Mielke SL, Troya D, Zhang S, Li JL, Xiao S, Car R, *et al.* The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes. Chem Phys Lett 2004;390:413–20.

[83] Walters DA, Ericson LM, Casavant MJ, Liu J, Colbert DT, Smith KA, *et al.* Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. Appl Phys Lett 1999;74:3803–5.

[84] Yu M, Files B, Arepalli S, Ruoff R. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. Phys Rev Lett 2000;84:5552–8.

[85] Monthioux M. Carbon meta-nanotubes: Synthesis, properties and applications 2011.

[86] Bachtold A, Strunk C, Salvetat J, Bonard J, Forro L, Nussbaumer T, *et al.* Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes. Nature 1998;397:673–5.

[87] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li S, Mielke S., Schatz GC, *et al.* Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. Nat Nanotechnol 2008;3:626–31.

[88] Bakshi SR, Lahiri D, Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review. Int Mater Rev 2010;55:41–64.

[90] Guiderdoni Ch. Nanocomposites nanotubes de carbone-cuivre : Elaboration des poudres, consolidation par Spark Plasma Sintering et études de propriétés. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, 2011.

[91] Guiderdoni Ch, Estournès C, Peigney A, Weibel A, Turq V, Laurent Ch. The preparation of double-walled carbon nanotube / Cu composites by spark plasma sintering, and their hardness and friction properties. Carbon 2011;49:4535–43.

[92] Guiderdoni Ch, Pavlenko E, Turq V, Weibel A, Puech P, Estournès C, Peigney A, Bacsa W, Laurent Ch. The preparation of carbon nanotube (CNT)/copper composites and the effect of the number of CNT walls on their hardness, friction and wear properties. Carbon 2013;58:185–97.

[93] Kim KT, Cha S Il, Hong SH, Hong SH. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. Mater Sci Eng A 2006;430:27–33.

[94] Daoush WM, Lim BK, Mo CB, Nam DH, Hong SH. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. Mater Sci Eng A 2009;513-514:247–53.

[95] Cha BSI, Kim KT, Arshad SN, Mo CB, Hong SH. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing. Adv Mater 2005;17:1377–81.

[96] Lim BK, Mo CB, Nam DH, Hong SH. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/Cu nanocomposites by molecular-level mixing and controlled oxidation process. J Nanosci Nanotechnol 2010;10:78–84.

[97] Kim KT, Eckert J, Menzel SB, Gemming T, Hong SH. Grain refinement assisted strengthening of carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites. Appl Phys Lett 2008;92:121901.

[98] Kim KT, Cha SI, Gemming T, Eckert J, Hong SH. The role of interfacial oxygen atoms in the enhanced mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites. Small 2008;4:1936–40.

[99] Xue ZW, Wang LD, Zhao PT, Xu SC, Qi JL, Fei WD. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites with molecular-level dispersion. Mater Des 2012;34:298–301.

[100] Chai G, Sun Y, Sun J, Chen Q. Mechanical properties of carbon nanotube–copper nanocomposites. J Micromechanics Microengineering 2008;18:035013.

[101] Sun Y, Chen Q. Diameter dependent strength of carbon nanotube reinforced composite. Appl Phys Lett 2009;95:021901.

Chapitre II

Fils de cuivre élaborés par SPS et étirage

Notation adoptée dans la thèse et exemples :

- Poudre de cuivre polyédrique non réduite frittée à 700°C :

PNR700

- Poudre composite 8NTC- cuivre sphérique réduite cohésive frittée à 600°C :

8SR600

- Fil de diamètre 0,506 mm issu d'une poudre composite 2NTC - cuivre sphérique réduite cohésive frittée à 700°C :

2SR700/F0,506

Nombre de parois des NTC : 8 parois (1% vol.), 2 parois (0,5% vol.)

Type de poudre de cuivre : P polyédrique, S sphérique, B sphérique bimodale

NR : poudre non réduite, R : poudre réduite cohésive et Φ : poudre réduite fluide

Température de frittage SPS

Les fils sont notés /F suivi du diamètre en mm.

II-1 Introduction

Ce Chapitre porte sur l'élaboration de fils de cuivre pur. Les poudres de cuivre sont caractérisées et consolidées par SPS sous forme de barreaux destinés à l'étirage. Des barreaux témoins sont élaborés dans les mêmes conditions. Ceux-ci vont servir à la caractérisation de la microstructure et de la texture ainsi qu'à la mesure de la microdureté Vickers. La microdureté Vickers des fils, leur résistance en traction à 293K et 77K et leur résistivité électrique à 293K et 77K ont été mesurées. La microstructure et la texture des fils de diamètre 0,506 mm ont été caractérisées.

Cette étude, préalable indispensable au travail sur les fils NTC-Cu (Chapitre III), permettra de mettre en évidence les effets de la combinaison du SPS et de l'étirage sur la nanostructuration des fils de cuivre et l'influence que celle-ci peut avoir sur leurs propriétés mécaniques et électriques.

II-2 Les poudres de cuivre

II-2.1 Les poudres commerciales brutes

Nous avons choisi une poudre de cuivre micrométrique commerciale, pour ne pas compliquer un éventuel transfert d'échelle du procédé dans son ensemble. Cependant, durant les trois années de la thèse, il a été nécessaire de commander plusieurs lots de poudre et, bien que commandant toujours la même référence au même fournisseur (Alfa Aesar), les fiches accompagnant les lots et les études de contrôle présentées ci-dessous (MEB-FEG et DRX) ont révélé que les poudres livrées étaient sensiblement différentes. Renseignement pris auprès du vendeur Alfa Aesar, il apparait que celui-ci change régulièrement de fournisseur de poudres et ne garantit (et n'annonce) qu'une taille de grains moyenne de l'ordre de 1 µm, sans aucune exigence sur la distribution de taille ou la morphologie.

L'observation au MEB-FEG (Annexe A-4.2) a révélé que la première poudre présente une morphologie polyédrique (Fig. II-1a, II-1b). **Elle sera notée P**. La taille des grains est comprise entre 0,5 et 1,5 µm, en accord avec les données (d_{10}, d_{50}, d_{90}) fournies par Alfa Aesar (Tableau II-1). La deuxième poudre présente une morphologie sphérique (Fig. II-1c, II-1d). **Elle sera notée S.** La taille des grains est assez uniforme et semble un peu plus faible que pour la poudre P. Certains grains semblent fortement oxydés en surface (Insert Fig. II-1d). La troisième poudre présente également une morphologie sphérique mais la taille des grains est bimodale (Fig. II-1e, II-1f) (**poudre notée B**), avec la présence de gros grains (> 4 µm) et de grains beaucoup plus fins (< 0,2 µm).

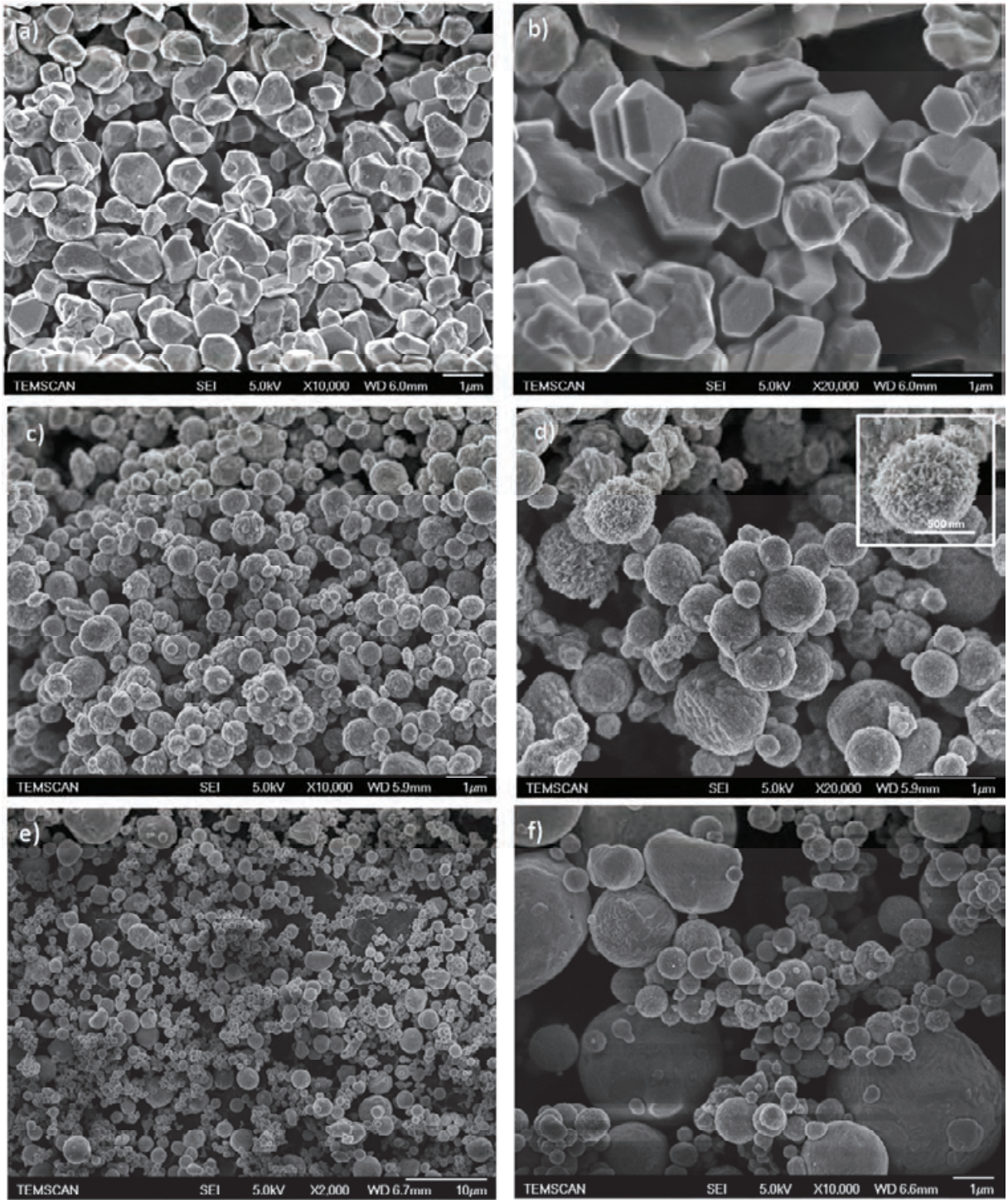


Figure II-1 Images de MEB-FEG des poudres de cuivre commerciales : a), b) poudre polyédrique (P); c), d) poudre sphérique (S); insert montrant un grain oxydé en surface; e), f) poudre sphérique bimodale (B).

L'analyse des diagrammes de DRX (Annexe A-4.1) révèle bien évidement les pics du cuivre, mais un grossissement révèle aussi la présence de Cu_2O et parfois CuO (Fig. II-2 et Tableau II-1). Pour la poudre P (Fig. II-2a), le rapport d'intensité des pics 111 Cu_2O et 111 Cu permet d'évaluer une teneur en cuprite Cu_2O de l'ordre de 0,5% vol. La poudre P est considérée comme faiblement oxydée. Pour la poudre S (Fig. II-2b), on détecte environ 2% vol. de Cu_2O et 0,6% vol. de CuO. Pour la poudre B

(Fig. II-2c), on détecte environ 0,9% vol. de Cu_2O et 0,4% vol. de CuO. La présence de CuO dans les poudres S et B se traduit d'ailleurs par leur teinte plus foncée (Fig. II-3).

Tableau II-1 Caractéristiques des poudres de cuivre: d_{10}, d_{50}, d_{90} : données Alfa Aesar. Teneurs volumiques en oxydes de cuivre évaluées sur les diagrammes de DRX. Pour la conversion en teneur massique, les masses volumiques utilisées sont les suivantes : $\rho_{Cu} = 8,96$ g/cm^3, $\rho_{Cu2O} = 6,11$ g/cm^3, $\rho_{CuO} = 6,31$ g/cm^3.

	Morphologie	Granulométrie	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)	Cu_2O % vol.	Cu_2O % m.	CuO % vol.	CuO % m.
P	polyédrique	unimodale	0,62	1,16	2,04	0,5	0,4	-	-
S	sphérique	unimodale	0,45	0,76	1,36	2,0	1,4	0,6	0,4
B	sphérique	bimodale	0,63	1,33	4,15	0,9	0,7	0,4	0,3

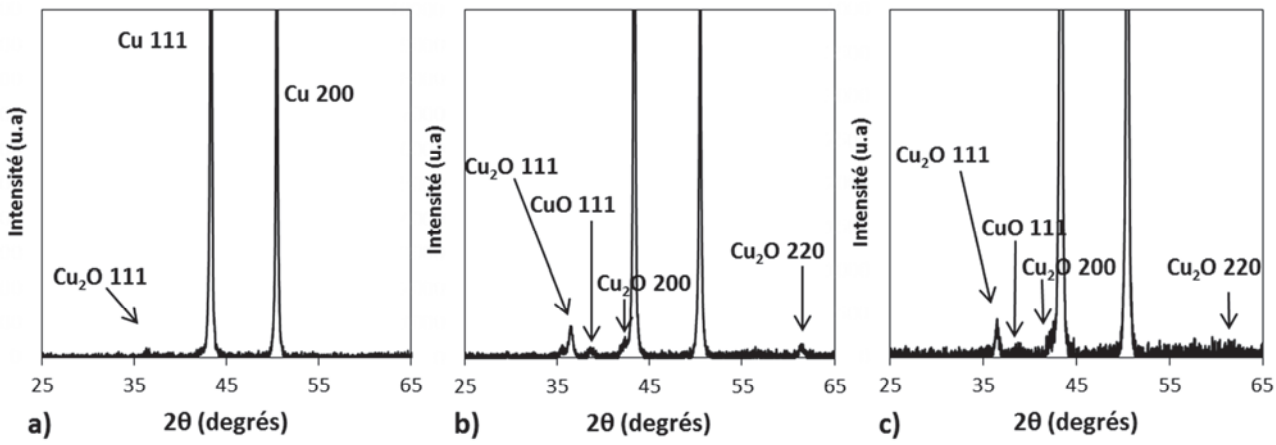


Figure II-2 : Diagrammes de DRX des poudres de cuivre commerciales : a) poudre polyédrique (P); b) poudre sphérique (S); c) poudre sphérique bimodale (B). Fiches JCPDS utilisées: Cu: 00-004-0836; Cu_2O: 01-071-3645; CuO: 01-073-6023.

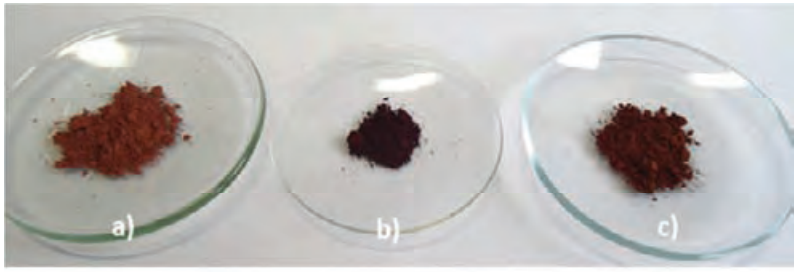


Figure II-3 : Poudres de cuivre a) polyédrique (P); b) sphérique (S) c) sphérique bimodale (B).

Nous avons aussi demandé au vendeur les certificats d'analyse chimique mais ceux qu'il fournit ne sont pas satisfaisants : seule la teneur en oxygène est indiquée pour la poudre P, alors qu'elle n'est pas rapportée pour les poudres S et B (Tableau II-2). Nous avons été amené (Chapitre II) à demander une analyse chimique (société Evans Analytical Group SAS) sur des barreaux préparés à partir de la poudre P. La quantité d'oxygène a été évaluée par analyse instrumentale des gaz (IGA) à l'aide d'un détecteur

infrarouge et les autres éléments ont été dosés à l'aide d'un spectromètre de masse à décharge plasma haute résolution (GDMS) (Tableau II-3). Ces analyses révèlent en particulier que la teneur en élément oxygène dans les barreaux (environ 700 ppm) est plus faible que dans la poudre P (4600 ppm) et que le fer est présent en quantité relativement élevée (140 ppm). Nous reviendrons au Chapitre II sur ce point.

Tableau II-2 Composition chimique (ppm mass.) des différents lots de poudres (fournis par Alfa Aesar).

	O_2 (ppm)	Ag (ppm)	Al (ppm)	C (ppm)	Cu	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Si (ppm)	Sn (ppm)	Zn (ppm)
P	4600	-	-	-	balance	-	-	-	-	-	-
S		20	< 10	60	balance	< 20	20	< 20	< 20	< 10	< 10
B		10	< 20	47	balance	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20

Tableau II-3 Composition chimique (ppm mass.) de barreaux préparés à partir de la poudre P (IGA pour l'oxygène et GDMS pour les autres éléments).

	O_2 (ppm)	Fe (ppm)	S (ppm)	Cr (ppm)	Ca (ppm)	Si (ppm)
PNR700	680	130	80	27	38	13
PR700	700	140	67	30	48	14

La présence d'oxydes en surface des grains de cuivre pourra gêner la densification au cours du frittage par SPS. En effet, Wen *et al.* [1] ont étudié une poudre de cuivre (44-149 µm), broyée sous azote liquide, qui présente une teneur en oxygène de 0,2-0,5% m. Ils ont observé que lors du frittage par SPS, la décomposition des oxydes Cu_2O et CuO provoque la formation de gaz qui sont à l'origine de porosité. Monnier *et al.* [2] ont montré que pour des nanoparticules de cuivre (50 nm), la couche d'oxyde représente 20% en volume d'une particule et que son élimination par réduction sous hydrogène permet de diminuer la température de frittage par SPS de 650 à 260°C.

Nous avons donc soumis les poudres brutes à un traitement de réduction sous H_2.

II-2.2 Réduction des poudres sous H_2

Les poudres de cuivre P et B ont été réduites sous H_2 (15 L/h) pendant 1h à 100°C. Ces poudres réduites sont fluides (notées Φ) et l'observation au MEB-FEG a révélé que certains grains sont encore oxydés en surface (Fig. II-4). De plus, lors de nos travaux préliminaires, les tentatives d'étirage de barreaux préparés à partir de poudres fluides ont été des échecs, les fils cassant tous en début du processus d'étirage. Nous avons donc augmenté la température de réduction pour réduire totalement

les oxydes de cuivre et obtenir des poudres présentant une certaine cohésion (Fig. II-5), ce qui par la suite s'est révélé bénéfique pour l'étirage. Nous n'avons cependant pas approfondi cette question.

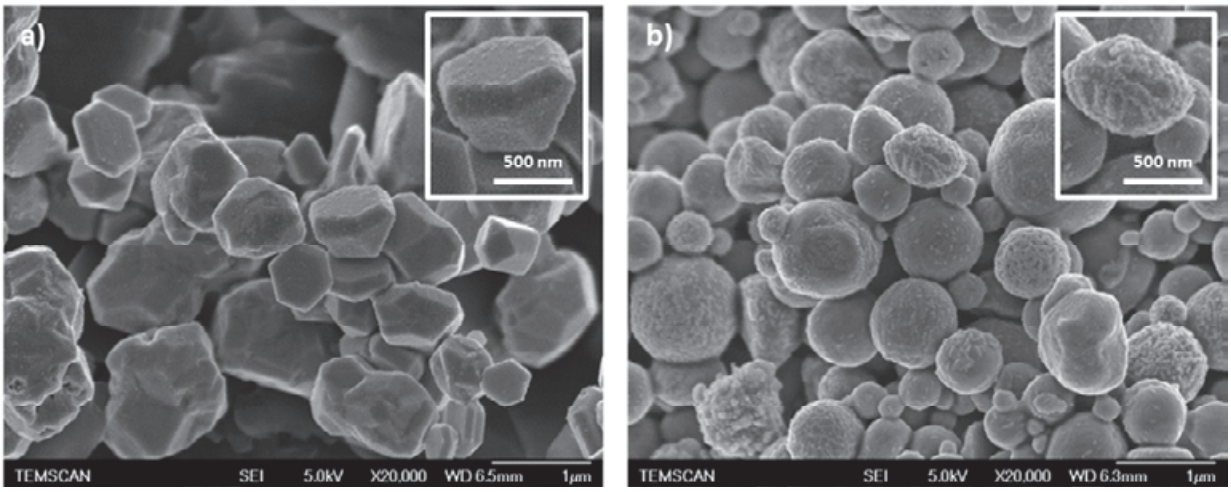


Figure II-4 Images de MEB-FEG des poudres réduites à 100°C, présentant un aspect fluide: **a)** PΦ et **b)** BΦ; inserts : grandissements mettant en évidence l'oxydation de surface de certains grains.

Figure II-5 Photographie d'une poudre réduite présentant une certaine cohésion.

Il a fallu augmenter la température de réduction jusqu'à 340, 160 et 230°C, respectivement pour les poudres P, S et B (poudres notées **PR, SR et BR**). Les poudres sont sorties du four après une purge sous N_2 lorsque la température est inférieure à 30°C et sont stockées en dessiccateur afin de limiter leur ré-oxydation. De plus, elles sont réduites seulement un jour ou deux avant l'étape de densification. La température de 340°C pour obtenir une poudre PR cohésive est relativement élevée et pourrait s'expliquer par la présence de soufre (80 ppm en masse), révélée par l'analyse du barreau (section II-2.1), élément qui augmente la température de recristallisation du cuivre dès 10 ppm [3]. La cohésion de la poudre de cuivre résulte de la formation de cous de frittage, ce qui est confirmé par l'observation au MEB-FEG des poudres avant et après réduction (Fig. II-6). La poudre PR présente un aspect beaucoup plus lisse que la poudre P et les facettes tendent à s'estomper, ce qui traduit une sphéroïdisation des grains (Fig. II-6a, II-6b). La poudre S est initialement très oxydée (Fig. II-6c), mais la poudre SR présente des grains lisses (Fig. II-6d). Les mêmes observations sont faites pour les poudre B (Fig. II-6e) et BR (Fig. II-6f).

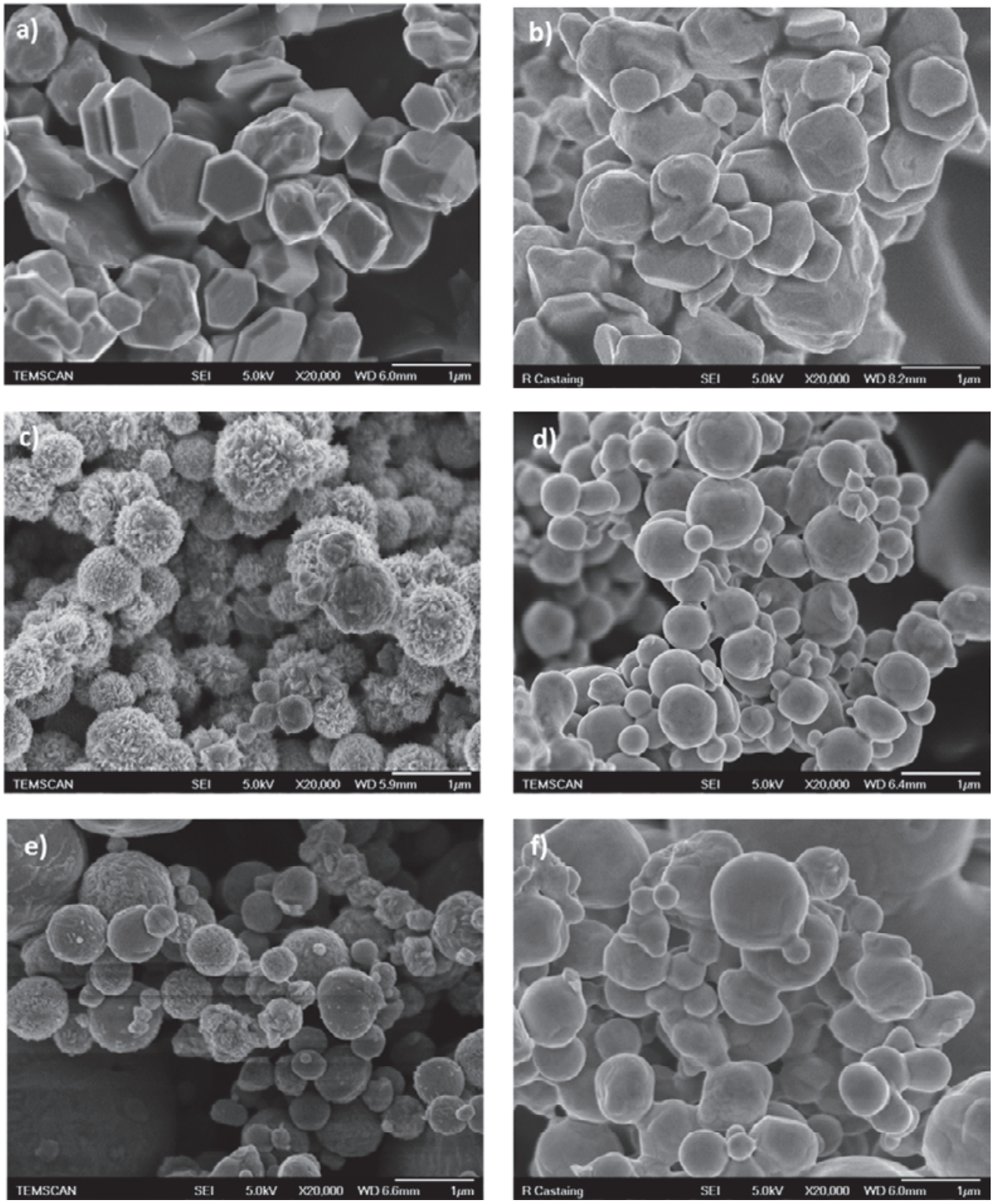


Figure II-6 Images de MEB-FEG des poudres de cuivre avant et après réduction sous H_2: a) P; b) PR; c) S; d) SR; e) B; f) BR.

II-3 Barreaux de cuivre préparés par SPS

II-3.1 Elaboration des barreaux par SPS

II-3.1.1 Cycles de frittage

Le cycle SPS a été choisi en se référant à la thèse de Guiderdoni [4] ayant mis en évidence une densité maximale (99%) pour des pastilles (diamètre 8 mm, épaisseur 3 mm) à une température de 700°C et une pression de 100 MPa. Dans notre cas, les poudres de cuivre sont consolidées par SPS (Annexe 2) sous forme de **barreaux** avec un rapport longueur/diamètre supérieur à 4. La poudre est placée dans une matrice en WC/Co (93,5% m. WC et 6,5% m. Co), et non en graphite, pour résister aux contraintes radiales exercées sur toute la hauteur de poudre initiale (environ 50 mm) et qui impose une pression maximale de 25 MPa.

Une feuille de graphite (Papyex®) laminée (0,2 mm) est placée entre la matrice (diamètre interne 8,4 mm, hauteur 90 mm) et la poudre pour faciliter le démoulage de l'échantillon. Cette feuille de graphite permet aussi de réduire ou bloquer toute interaction chimique entre la matrice et la poudre. Le frittage est effectué sous vide (pression résiduelle < 10 Pa). Les paramètres d'impulsions par défauts de la machine, 12 On : 2 Off, sont utilisés. La température est contrôlée au moyen d'un thermocouple placé dans un trou (5 mm de profondeur et 1,8 mm de diamètre) centré et localisé à la surface externe de la matrice (Fig. II-7).

Figure II-7 Photographie de la matrice WC/Co et du thermocouple lors de la mise en place dans le SPS.

Le traitement SPS est réalisé en deux cycles. En effet, un piston (WC/Co) ainsi qu'un galet (WC/Co) sont introduits (Fig. II-8a) à chaque extrémité de l'échantillon et la longueur du piston est insuffisante pour assurer la totalité de la course correspondant au retrait du cuivre. Pour éviter un blocage (Fig.II-8b), un premier cycle est effectué pour amorcer le retrait de la poudre: chauffage de la température

ambiante jusqu'à 350°C (25°C/min) et refroidissement (50°C/min) jusqu'à une température inférieure à 100°C, sous une charge minimale correspondant à la pression de contact (1 MPa). L'air est réintroduit dans la chambre pendant le temps très court nécessaire à l'insertion d'une paire de galets supplémentaire (Fig. II-8c).

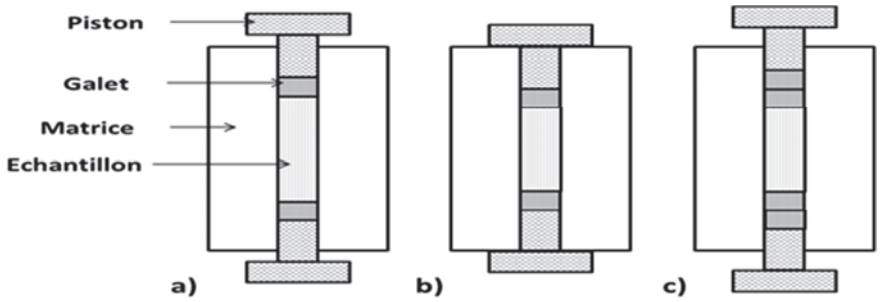


Figure II-8 Schémas montrant la situation a) juste après le chargement de la poudre avec la 1ère paire de galets; b) après le 1er cycle SPS; c) après l'ajout de la 2ème paire de galets à la fin du 1er cycle SPS.

Pour le deuxième cycle, l'échantillon est chauffé jusqu'à 350°C (25°C/min) puis 600°C ou 700°C (50°C/min) où un palier de 5 minutes est appliqué. Une pression uniaxiale (25 MPa) est appliquée progressivement pendant la première minute du palier et est maintenue pendant 4 minutes. Un refroidissement (100°C/min) est appliqué jusqu'à la température ambiante et la pression est relâchée progressivement durant le refroidissement. Les cycles de température et de pression du traitement SPS sont rapportés sur la Figure II-9. La poudre PNR (donc sans réduction préalable) et les poudres PR et BR ont été frittées à 700°C, la poudre SR à 600°C.

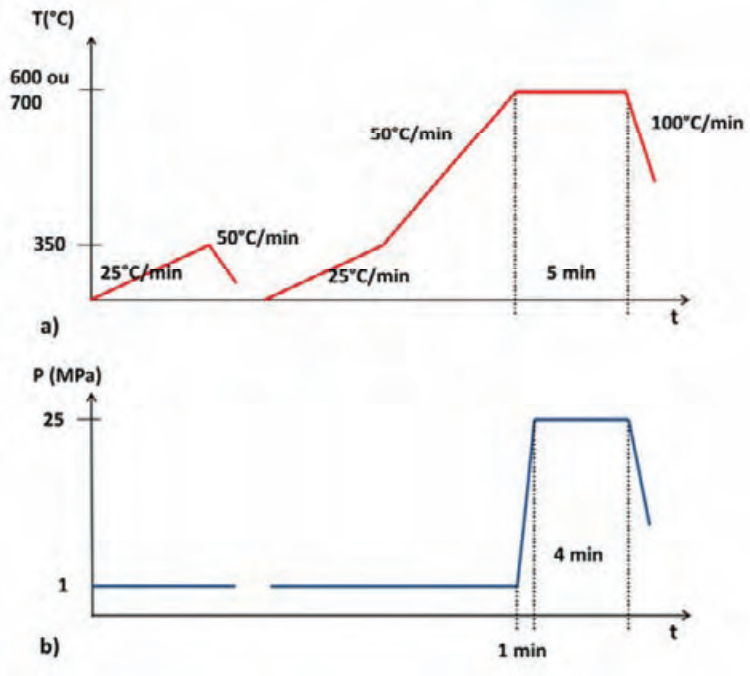


Figure II-9 Cycles de température et de pression du traitement SPS.

Les barreaux ont après démoulage un diamètre de 8 mm et une longueur moyenne de 33 mm. Afin d'éliminer totalement le Papyex® en surface, il faut les usiner jusqu'à atteindre un diamètre de 7,46 mm (Fig. II-10).

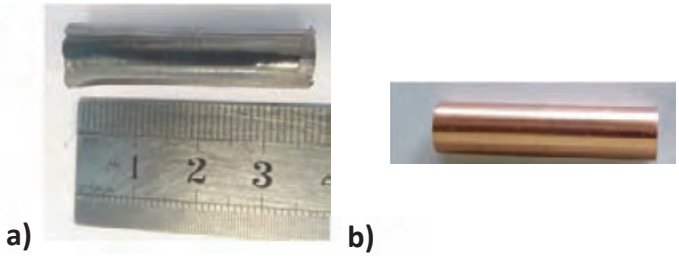


Figure II-10 Photographies a) du barreau au démoulage et b) après élimination du Papyex® par usinage.

II-3.1.2 Densification

Les courbes de densification ont été calculées à partir du déplacement enregistré (mm), de la densité relative finale mesurée, ainsi que des dimensions finales du barreau. Le déplacement enregistré comprend le retrait du cuivre ainsi que la dilatation thermique des éléments en graphite du montage, de la matrice et des pistons en WC/Co. Un traitement SPS avec un barreau déjà fritté a permis de mettre en évidence le déplacement lié aux différents éléments du montage. Le déplacement maximal (en valeur absolue) lié à la dilatation thermique du montage est de 0,12 mm ce qui représente une erreur maximale de 1% sur les densités calculées pour les courbes de densification.

Pour des questions de simplification de traitements de données, le déplacement lié au montage a donc été conservé. La densité finale a été évaluée par la méthode d'Archimède sur les barreaux de cuivre usinés pour éliminer la surface irrégulière provenant du Papyex®.

Pour les barreaux PNR700-1 et PR700-1, les courbes de densification du premier cycle (Fig. II-11a) montrent que le réarrangement commence à 100°C pour PNR700-1 et à 50°C pour PR700-1. A la fin de ce cycle, le barreau PNR700-1 présente une densité moins élevée (61%) que le barreau PR700-1 (66%), ne reflétant pas l'écart de densité en cru (respectivement 53 et 49%). L'écart est conservé après le deuxième cycle de frittage (respectivement 86 et 90%) (Fig. II-11b et Tableau II-4). Ces différences peuvent ne pas être significatives et simplement traduire la différence de tassement lors du chargement de la poudre à la presse manuelle et lors de l'application de la pression de contact dans le SPS. Elles pourraient aussi refléter la plus grande aptitude à la consolidation de la poudre réduite [2]. En effet, lors du deuxième cycle, la densification de PR700-1 a lieu à une température plus basse (600°C) et n'est ensuite encore augmentée que du fait de l'augmentation de la pression de 1 à 25 MPa à 700°C. La densification finale est reproductible pour les 3 barreaux PNR700-1, -2 et -3, mais une différence significative est mesurée (90 et 96%) sur les barreaux PR700-1 et -2 (Tableau II-4). Par ailleurs, il est intéressant de noter que la teneur en oxygène est identique (environ 700 ppm) pour PNR700-1 et PR700-1, comme cela a été mentionné plus haut (Tableau II-3). Le compact PR700-1 pourrait être oxydé dans le premier cycle (poudre non dégazée) ou lors de la transition sous air entre les deux cycles. La courbe de densification de PNR700-1 présente dans le second cycle (Fig. II-11b) des étapes successives entre 500°C et 700°C (entre 1000s et 1350s), qui pourraient avoir un lien avec la réduction *in situ* des oxydes de cuivre (poudre initialement non réduite) et mettre en jeu différents phénomènes [2,5,6]. Nous n'avons pas poussé plus loin nos recherches à ce sujet.

La densification des barreaux SR600-1 et SR600-2 est différente de 6% en fin de premier cycle (Fig. II-11c) ce qui dans ce cas ne peut être imputable qu'à des différences de chargement. L'écart n'est pas conservé après le deuxième cycle de frittage et les deux barreaux atteignent 94% de densité relative (Fig. II-11d et Tableau II-4).

La densification des barreau BR700-1 et BR700-2 dépasse 85% dès le premier cycle à 350°C (Fig. II-11e), ce qui pourrait refléter la distribution bimodale des tailles de grains dans la poudre. Ceci a aussi été observé sur les échantillons NTC-Cu correspondants (Chapitre III). Aucun gain en densification n'est observé après le second cycle (Fig. II-11f et Tableau II-4).

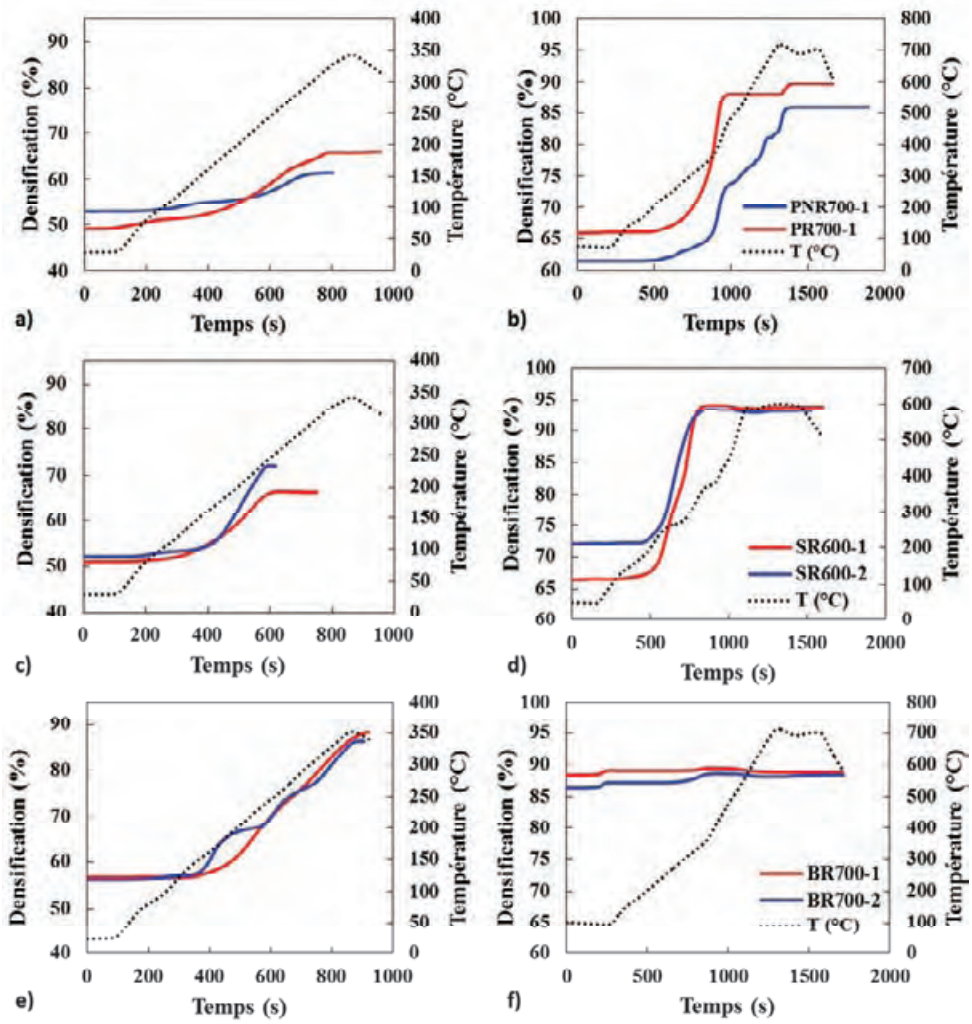


Figure II-11 Courbes de densification et température en fonction du temps pour les premier et deuxième cycles de frittage: barreaux PNR700-1 et PR700-1: a) premier cycle; b) deuxième cycle; barreaux SR600-1 et SR600-2: c) premier cycle; d) deuxième cycle; barreaux BR700-1 et BR700-2: e) premier cycle; f) deuxième cycle.

Tableau II-4 Température de frittage SPS, densité relative et diamètre d'usinage des barreaux de cuivre.

Echantillon	T SPS (°C)	Densité relative (%) ± 1%	Diamètre après usinage (mm)
PNR700-1	700	86	7,56
PNR700-2	700	87	7,90
PNR700-3	700	85	7,46
PR700-1	700	90	7,46
PR700-2	700	96	7,46
SR600-1	600	94	7,46
SR600-2	600	93	7,46
BR700-1	700	89	7,46
BR700-2	700	89	7,46

Un barreau présentant une hauteur de 33 mm, il est légitime de se demander s'il est homogène sur toute sa hauteur. Un barreau PNR700, présentant une densité relative de 85%, a été découpé en sept morceaux. Toutes les valeurs de densité relative étant égales à 85 ± 1% (Tableau II-5), nous considérons que les barreaux sont homogènes.

Tableau II-5 Densité relative en fonction de la localisation du prélèvement dans un barreau PNR700.

Zone	Localisation	Densité relative (%) ± 1%
1	Extrémité	86
2		85
3		85
4	Milieu	84
5		84
6		85
7	Extrémité	86

II-3.2 Microdureté Vickers des barreaux

La microdureté Vickers (Annexe A-5.2), augmente de 60 à 110 HV, avec la densité relative des barreaux (Fig. II-12). La microdureté d'un cuivre recuit standard est de l'ordre de 45-50 HV.

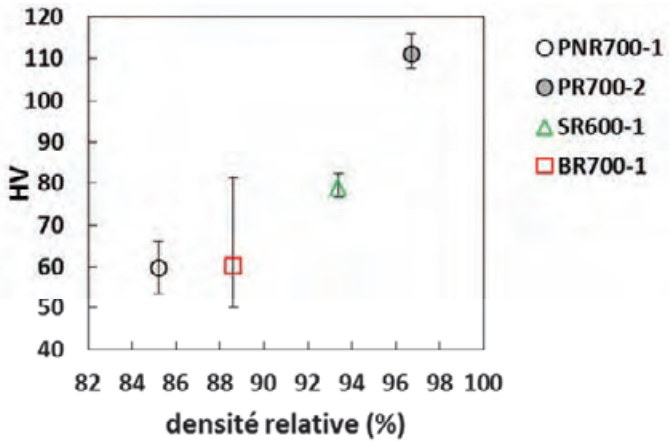


Figure II-12 Microdureté Vickers en fonction de la densité relative pour les barreaux de cuivre PNR700-1, PR700-2, SR600-1, BR700-1 (diamètre 7,46 mm). Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales.

II-3.3 Microstructure et texture des barreaux

Des essais de polissage, puis d'attaque chimique et de polissage électrolytique, ont été effectués afin d'obtenir des informations sur la microstructure par observation au MEB-FEG. Cependant, ils n'ont pas été concluants. La caractérisation a donc été réalisée pour certains échantillons par observations de lames minces en MET (Annexe A-4.4) et pour d'autres par EBSD réalisée avec un MEB-FEG (Annexe A-4.2). La mise au point du polissage, le déménagement du service commun de microscopie électronique (service commun TEMSCAN devenu en 2014 le Centre de microcaractérisation Raimond Castaing, UMS 3623) et la réception tardive du détecteur EBSD n'ont pas permis de réaliser toutes les caractérisations. Tous les barreaux n'ont donc pu être observés et analysés en coupe transversale et en coupe longitudinale en MET et en EBSD.

Les barreaux PNR700-3, PR700-2 et SR600-1 ont été observés en MET. Une attention particulière a été apportée à la préparation des lames minces. Une optimisation de la méthode de préparation a été nécessaire pour améliorer les conditions du bombardement ionique pour amincir la lame en limitant l'arrachement des grains de cuivre.

Les images de MET d'une coupe transversale des barreaux PNR700-3 (Fig. II-13a, II-13b), PR700-2 (Fig. II-13c, II-13d) et SR600-1 (Fig. II-13e) montrent des grains d'une taille comprise entre 0,5 µm et 1,5 µm pour les deux premiers et entre 0,5 µm et 2 µm pour le troisième, c'est-à-dire une taille similaire à celle de la poudre correspondante. Il n'y a donc pas eu de croissance de grains significative lors du traitement SPS. Des macles d'une largeur de 60 à 100 nm espacées d'environ 200 nm ont pu être observées. Zhang *et al.* [7] ont observé une large proportion de nano-macles de différentes largeurs (entre 60 nm et moins de 2 nm) dans du cuivre consolidé par SPS mais dans des conditions (300°C, 600 MPa) très différentes des nôtres. Ils observent que la largeur des nano-macles augmente avec la température. Les macles que nous observons pourraient donc probablement provenir d'un maclage thermique lié au traitement SPS. Aucune nano-macle de largeur très fine n'est observée car la pression uniaxiale que nous appliquons est très faible par rapport à ces auteurs (25 *vs* 600 MPa). La vue en coupe longitudinale de SR600-1(Fig. II-13f) est semblable à celle en coupe transversale, montrant que la pression modérée (25 MPa) appliquée lors du palier n'induit pas de déformation des grains.

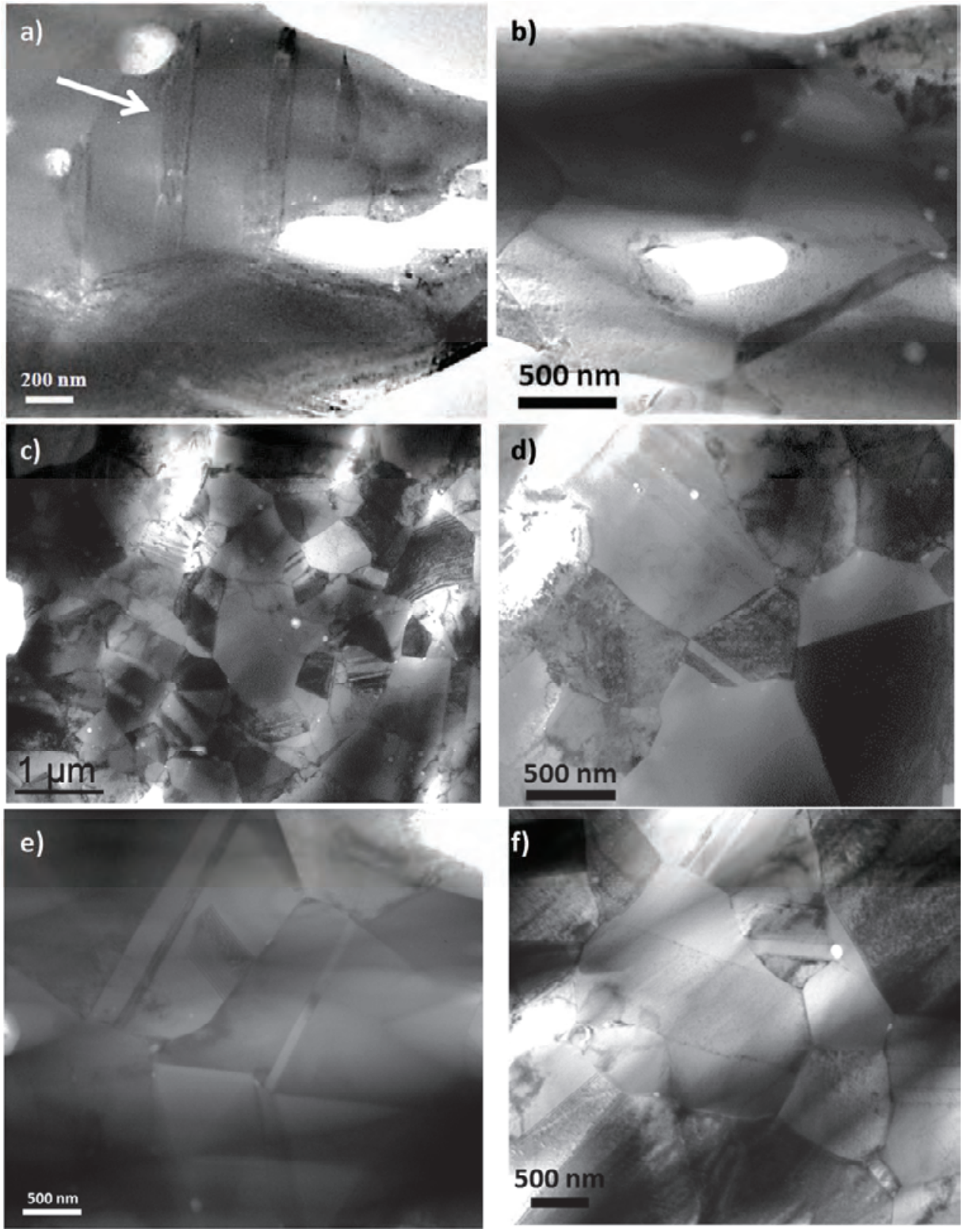


Figure II-13 Images de MET de coupes transversales des barreaux: a) et b) PNR700-3; c) et d) PR700-2; e) SR600-1; f) image d'une coupe longitudinale du barreau SR600-1.

Le barreau BR700-3 a été étudié en EBSD. Les images en contraste de bandes vont être présentées car elles permettent d'évaluer la taille de grains. Le traitement des données par le logiciel d'analyse ne permet pas une reconnaissance des grains systématique pour chaque analyse car la présence de rayures peut engendrer des artefacts dans l'identification des joints de grains.

Le contraste de bande représente un indice de qualité des clichés de Kikuchi. Les zones sombres ou noires correspondent à des diagrammes de Kikuchi qui n'ont pas pu être analysés, notamment aux joints de grains où deux clichés de Kikuchi sont superposés ou encore dans le cas de fort relief (par exemple les rayures). La représentation cartographique d'orientation est utilisée dans le but d'identifier une texturation du matériau. La couleur représente une orientation en indice de Miller et une cartographie donne accès aux familles de plans perpendiculaires à la direction d'orientation. Or, l'indexation du diagramme indique l'orientation cristalline, soit la position du cristal dans toutes les directions de l'espace. Il est donc nécessaire de représenter au moins deux cartographies selon deux directions d'observation différentes pour avoir l'information complète sur l'orientation des grains.

De même, l'exigence de la préparation des échantillons destinés à l'analyse EBSD a nécessité une amélioration du protocole de polissage, décrit dans l'Annexe A-4.3, afin d'obtenir un état de surface avec le moins de rayures possible. En effet, une qualité élevée du signal de diffraction est nécessaire pour obtenir les lignes de Kikuchi et une indexation facilitée.

Les images EBSD du barreau BR700-1, en coupe transversale (Fig. II-14a) et en coupe longitudinale (Fig. II-14b), ont révélé la présence de grains très fins (< 1 µm), entourés de grains dont la taille est de l'ordre de 2 µm mais pouvant atteindre 6 µm. On retrouve bien le caractère bimodal de la distribution observé dans la poudre B.

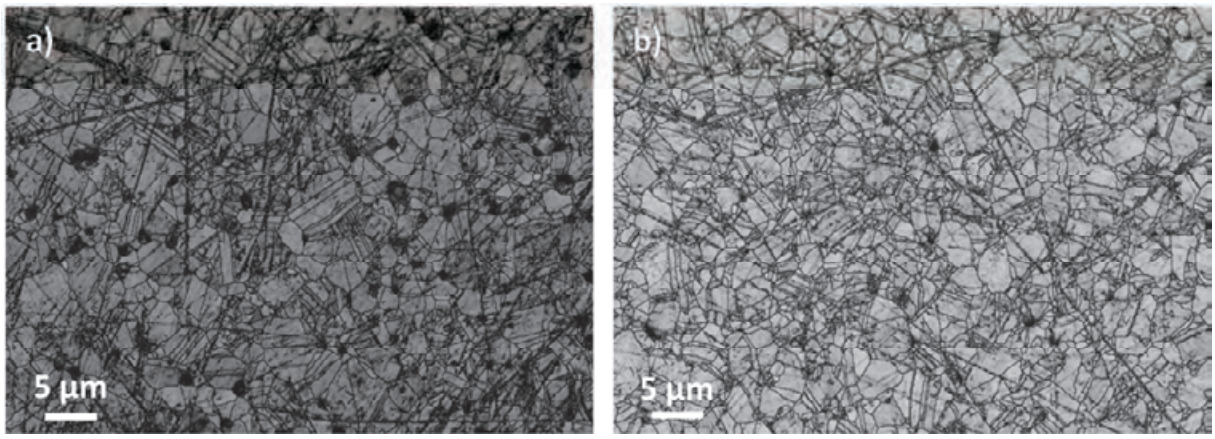


Figure II-14 Images EBSD (contraste de bande) du barreau BR700-1 a) en coupe transversale; b) en coupe longitudinale.

De nombreuses macles dont la largeur varie entre 100 nm et 800 nm sont présentes mais aucune texture préférentielle n'est observée (Fig. II-15), ce qui traduit que les grains sont isotropes à l'issue du frittage SPS. De nombreuses rayures sont encore présentes à la surface de l'échantillon et elles ne permettent pas d'analyses statistiques poussées.

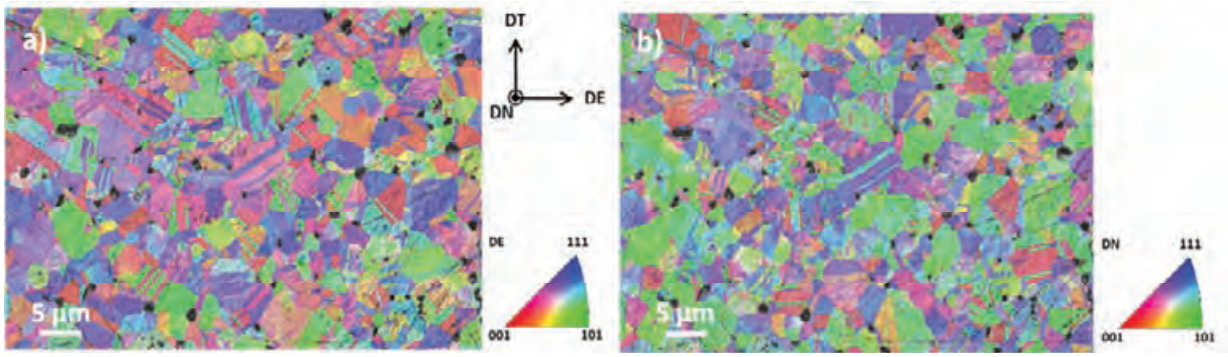


Figure II-15 Cartographies d'orientation, obtenues par EBSD, du barreau BR700-1 en coupe transversale: a) suivant la direction DE; b) suivant la direction DN.

Nous avons élaboré des barreaux de cuivre par SPS (600°C ou 700°C, 25 MPa) à partir des différentes poudres de cuivre (P, S et B). Leur densification est comprise entre 85 et 96% et nous n'avons pas tenté de l'augmenter. Nous avons considéré qu'une porosité résiduelle non négligeable pouvait faciliter la déformation du barreau lors de l'étape d'étirage, en favorisant la rotation et le réarrangement des grains. En effet, des essais préliminaires ont révélé qu'un barreau trop dense est très difficile à étirer.

La taille des grains de cuivre dans les barreaux est semblable à celle observée dans les poudres correspondantes : 0,5-1 µm pour les barreaux PNR700, PR700 et SR600 et distribution bimodale (2 µm et jusqu'à 6 µm) pour les barreaux BR700.

Les grains sont isotropes et présentent des macles d'origine thermique. Aucune texturation n'est observée dans les barreaux.

II-4 Elaboration de fils de cuivre par étirage

II-4.1 Conditions d'étirage

L'étirage est une méthode de mise en forme des métaux mettant en jeu la déformation plastique du métal. Le principe de base est la réduction de la section des échantillons par passage à travers une filière calibrée qui présente un angle de travail α calibré, optimisé lors d'une étude précédente [8]. Elle permet de mettre facilement en forme les conducteurs au diamètre souhaité et de contrôler leur écrouissage. Le taux de réduction de section par passe (RA%) est défini par la formule suivante:

$$RA\ (\%) = \frac{S_i - S_f}{S_i} \times 100 = \left(1 - \left(\frac{\emptyset f}{\emptyset i}\right)^2\right) \times\ 100$$

Avec S_i la section initiale du fil, S_f la section finale du fil après son passage dans la filière, $\emptyset_i$ diamètre initiale du fil et $\emptyset_f$ diamètre final du fil après son passage dans la filière (Fig. II-16).

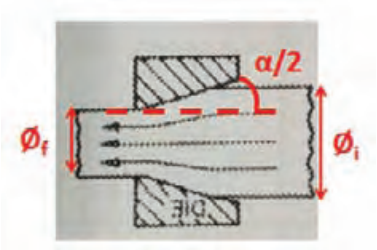


Figure II-16 Schéma d'une filière d'étirage représentant les grandeurs importantes à identifier : $\emptyset_i$, $\emptyset_f$ et α.

Le taux de déformation vraie η appliqué au cours du procédé d'étirage est défini de la manière suivante :

$$\eta = \ln\frac{A_i}{A_f}$$

Avec A_i la section initiale du fil et A_f la section finale du fil à la fin du procédé d'étirage. Lorsque η est supérieur à 5, on considère le procédé d'étirage comme une technique de déformation plastique sévère (SPD) [9].

L'étirage a été réalisé au LNCMI sur un banc d'étirage, par M. Nelson Ferreira (Technicien CNRS), développant une force de traction maximale de 100 kN et ayant une longueur de 16 mètres (Fig. II-17).

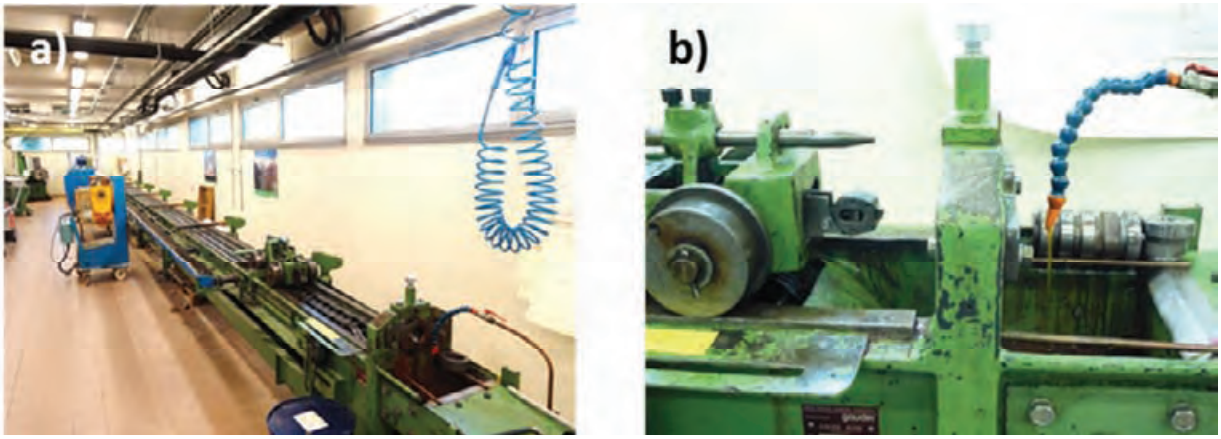


Figure II-17 Photographies du a) banc d'étirage du LNCMI et b) de la filière et des mors fixés au chariot mobile.

Le barreau de cuivre fritté par SPS, d'un diamètre de 8 mm et d'une longueur de 33 mm (trop court pour être étiré directement) est introduit dans une gaine en acier inoxydable (SS304L) de diamètre 20 mm et de longueur 210 mm, qui a préalablement subi un traitement thermique de recristallisation, sous atmosphère neutre.

L'ensemble gaine en acier inoxydable/barreau de cuivre est étiré jusqu'à obtenir une longueur d'échantillon suffisante, de l'ordre de 100 mm, pour permettre l'étirage de l'échantillon seul. L'étirage se déroule à une vitesse constante de 3 m/min. Un lubrifiant adapté à l'étirage est utilisé afin d'éviter le grippage de l'acier inoxydable lors du passage dans la filière en WC. Lors de chaque passe, la gaine d'acier inoxydable est « appointée » c'est-à-dire que l'on forme une pointe sur l'extrémité afin qu'elle puisse traverser la filière. Cette pointe est ensuite fixée, par l'intermédiaire d'un mors, au chariot mobile qui est entraîné par la chaîne du banc de traction pour réaliser l'étirage. La gaine d'acier est réduite d'un diamètre de 20 mm à un diamètre de 10 mm et à ce stade, l'acier inoxydable présente un taux d'écrouissage de l'ordre de 75%. L'acier est ensuite éliminé par usinage, afin de récupérer l'échantillon qui présente une longueur suffisante pour être étiré seul ; le fil obtenu a un diamètre de 4 mm et une longueur de 100 mm (Fig. II-18a). Le lubrifiant est changé au profit d'un lubrifiant adapté au cuivre pour la suite de l'étirage jusqu'à un diamètre de 0,198 mm (Fig. II-18b).

Nous avons également, à titre de comparaison étiré un barreau "classique" de cuivre OFHC dont la taille de grains est de l'ordre de 10 µm, significativement plus élevée que pour nos barreaux.

Les différentes étapes mises en jeu lors de l'étirage sont résumées sur le diagramme de la Figure II-19. Le taux de déformation vraie associé au diamètre des fils est donné dans le Tableau II-6.

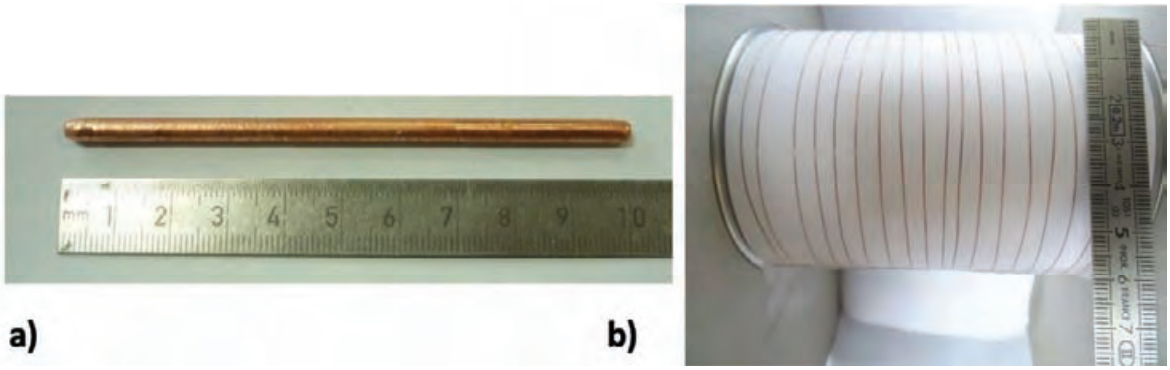


Figure II-18 Photographies a) d'un fil de diamètre de 4 mm après élimination de la gaine en acier inoxydable; b) d'un fil de diamètre 0,198 mm.

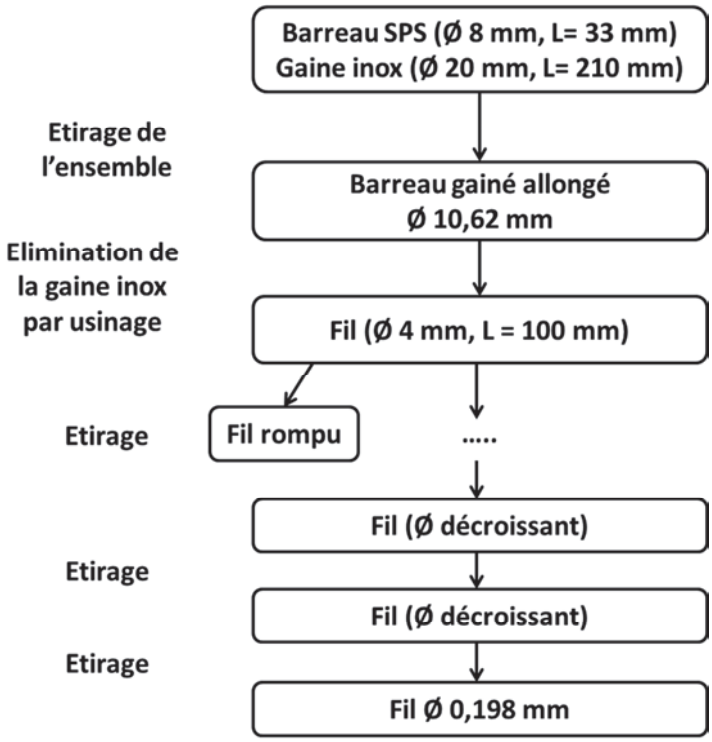


Figure II-19 Procédé d'étirage de fils de cuivre.

Tableau II-6 Taux de déformation vraie et diamètre des fils.

Diamètre (mm)	7,46	4	3,3	2,064	1,511	0,809	0,625	0,592	0,547	0,506	0,401	0,293	0,251	0,198
η	0	1,25	1,63	2,57	3,19	4,44	4,96	5,07	5,23	5,38	5,85	6,47	6,78	7,26

Il ne sera présenté ici que les résultats sur les fils issus de barreaux ayant subi l'étirage sans rupture jusqu'à des diamètres inférieurs ou égal à 0,506 mm (Tableau II-7). Des échantillons de fil ont été prélevés (typiquement longs de 70 ou 150 mm), avant de passer à l'étape d'étirage suivante, de manière à pouvoir étudier l'influence du diamètre sur les propriétés. On peut noter que l'élimination

de la gaine d'acier inoxydable par usinage est une étape révélatrice de la qualité du barreau. En effet, les barreaux préparés à partir de poudres réduites fluides ont cassé lors de cette étape.

La notation adoptée pour mentionner les fils sera semblable à celle utilisée pour les barreaux avec le suffixe /F, par exemple PR700/F. Le diamètre du fil pourra être précisé de la manière suivante : PR700/F0,506 pour le fil de diamètre 0,506 mm.

Tableau II-7 Barreaux (diamètre 7,46 mm) ayant supporté l'étirage sans rupture jusqu'à des diamètres inférieurs ou égal à 0,506 mm ; d : diamètre minimal atteint, η : taux de déformation vraie correspondant.

Barreaux	d (mm)	η
PNR700-1	0,198	7,26
PNR700-2	0,506	5,38
PR700-1	0,198	7,26
SR600-1	0,251	6,78
BR700-1	0,198	7,26

II-4.2 Densité relative des fils

La densité relative des fils, évaluée par la méthode d'Archimède, augmente significativement par rapport à celle des barreaux (Fig. II-20). L'étirage met en jeu des mécanismes de déformation qui permettent, par l'intermédiaire du mouvement des grains et de leur déformation, d'éliminer la porosité restante dans les barreaux. La densité relative est probablement encore plus élevée pour les fils de diamètre inférieur à 0,506 mm mais la masse du prélèvement est alors trop faible pour permettre des mesures fiables.

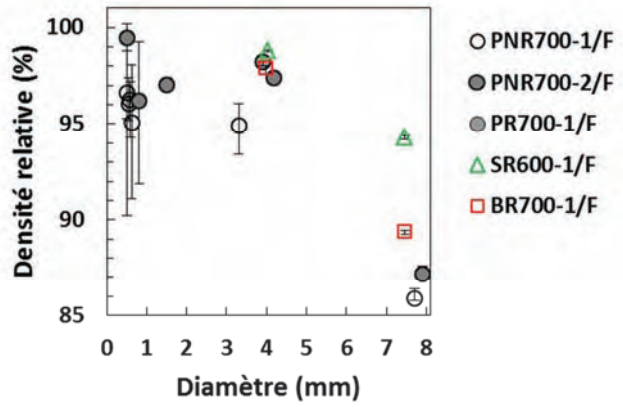


Figure II-20 Densité relative des fils en fonction du diamètre. Les barres représentent les valeurs minimales et maximales.

II-4.3 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,506 mm

L'étude de la microstructure (MET) et de la texture (EBSD) est réalisée sur des coupes longitudinales et/ou transversales de fils de diamètre "intermédiaire" (0,506 mm), mais correspondant à un fort taux d'écrouissage (A = 99,94%) et un taux de déformation vraie η égal à 5,38.

Une image de MEB d'une section transversale du fil PNR700-1/F0,506 (Fig. II-21a), obtenue après avoir révélé les grains par bombardement ionique, montre des grains isotropes. La distribution de la taille de grains (Fig. II-21b) est dans l'intervalle 50-400 nm, trois quarts d'entre eux étant d'une taille inférieure ou égale à 260 nm.

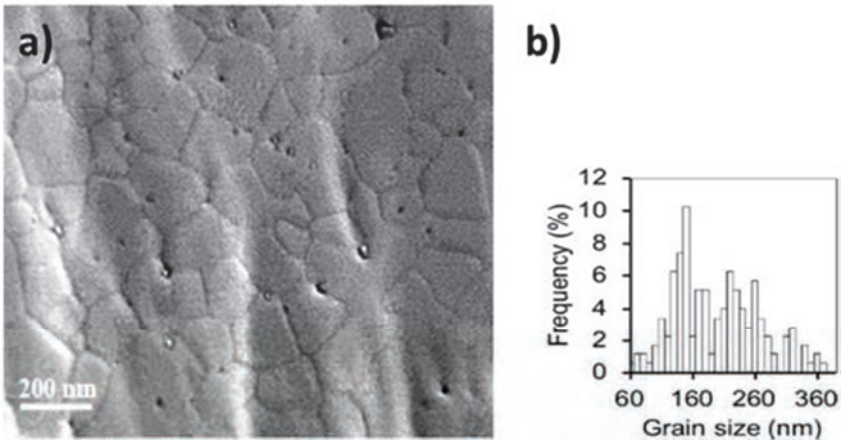


Figure II-21 a) Image de MEB du fil de cuivre PNR700-1/F0,506; b) distribution de la taille de grains.

Cela est confirmé par l'observation en MET (Fig. II-22a, II-22b). Des grains de taille supérieure à 500 nm sont très rarement observés. En coupe longitudinale, les images de MET Fig. II-22c, II-22d) montrent des grains fortement allongés, dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres. On n'observe pas de macles alors qu'elles étaient présentes dans le barreau. Peu de dislocations sont visibles et des boucles de dislocations unitaires peuvent être identifiées (Fig. II-22d).

Les images de MET d'une coupe longitudinale du fil SR600-1/F0,506 (Fig. II-22e, II-22f) montrent une microstructure similaire. Les grains allongés contiennent peu de dislocations. Aucune macle n'a été observée.

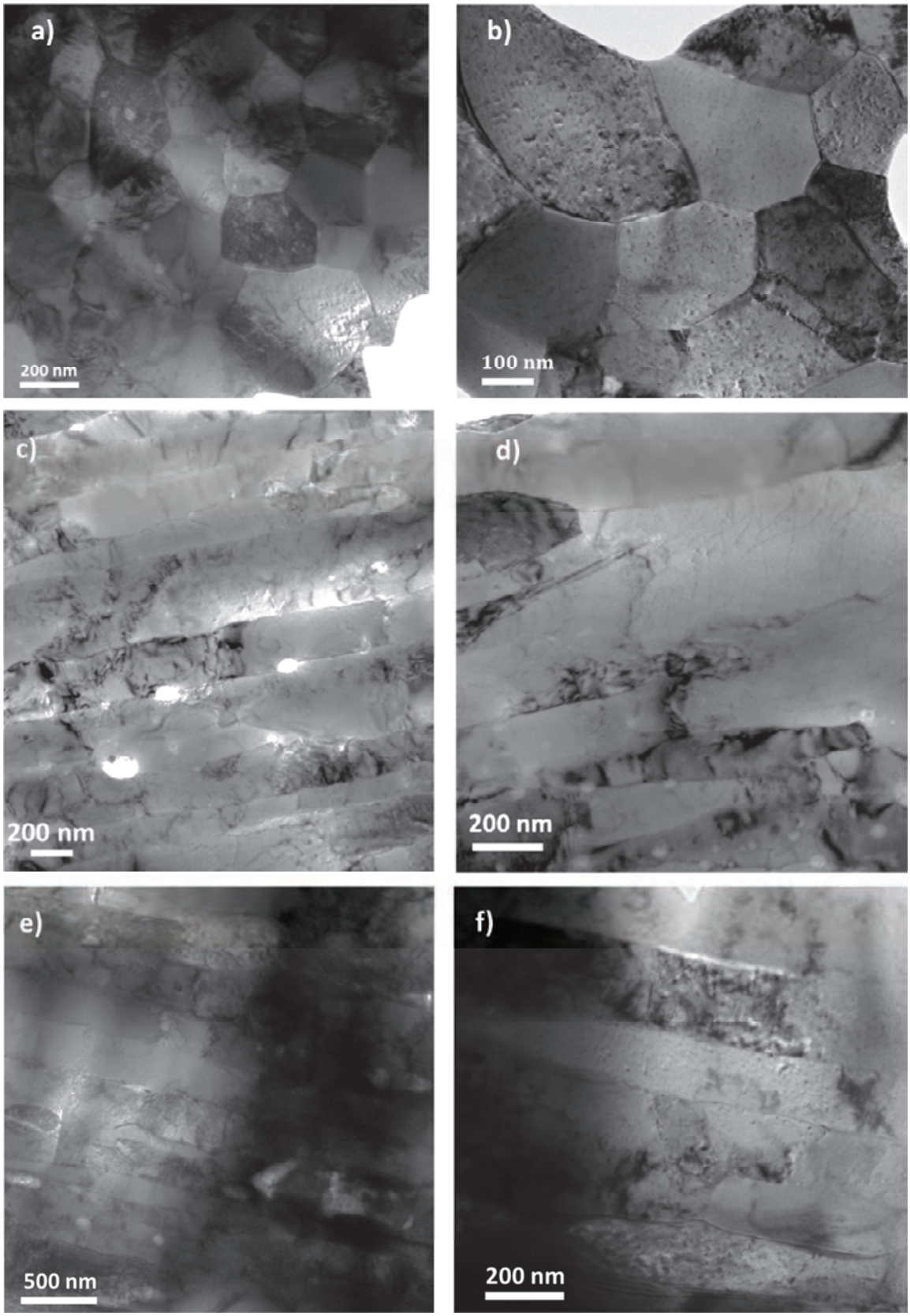


Figure II-22 Images de MET: a) et b) du fil de cuivre PNR700-1/F0,506 en coupe transversale; c) et d) du fil de cuivre PNR700-1/F0,506 en coupe longitudinale ; e) et f) du fil de cuivre SR600-1/F0,506 en coupe longitudinale.

Le fil PR700-1/F0,506 a été étudié par EBSD. La préparation des fils est une étape très délicate, qui a nécessité d'apporter à la préparation beaucoup de soin. Néanmoins, quelques rayures sont encore visibles en EBSD mais ne gêne pas l'acquisition. Cependant, elles ne permettent pas une étude statistique poussée au niveau du comptage des grains. La majorité des observations ont été réalisées, en coupe longitudinale, pour avoir des informations sur la taille et la géométrie des grains et la texture des fils. Pour les coupes transversales, la méthode de l'enrobage à chaud dans une résine conductrice, n'est pas suffisante pour limiter la dérive lors de l'acquisition sur les coupes transversales car le fil est extrêmement fin et des moyens d'amélioration et d'optimisation de la préparation sont en cours de tests.

Les fils ont été placés à l'intérieur du MEB de telle sorte que la direction d'étirage, notée DE, soit alignée avec l'axe de tilt de l'appareil pour permettre l'inclinaison à 70° pour l'analyse EBSD. Les directions transversale et normale sont notées respectivement DT et DN.

Afin de déterminer la distribution des tailles de grains, nous avons choisi un angle de désorientation de 5° pour définir les joints de grains.

L'image de contraste de bande du fil PR700-1/F0,506 en coupe transversale (Fig. II-23a) révèle des grains dont la taille varie entre 150 à 300 nm pour la majorité des grains. En coupe longitudinale (Fig. II-23b) des grains très allongés, longs de plusieurs micromètres, sont observés.

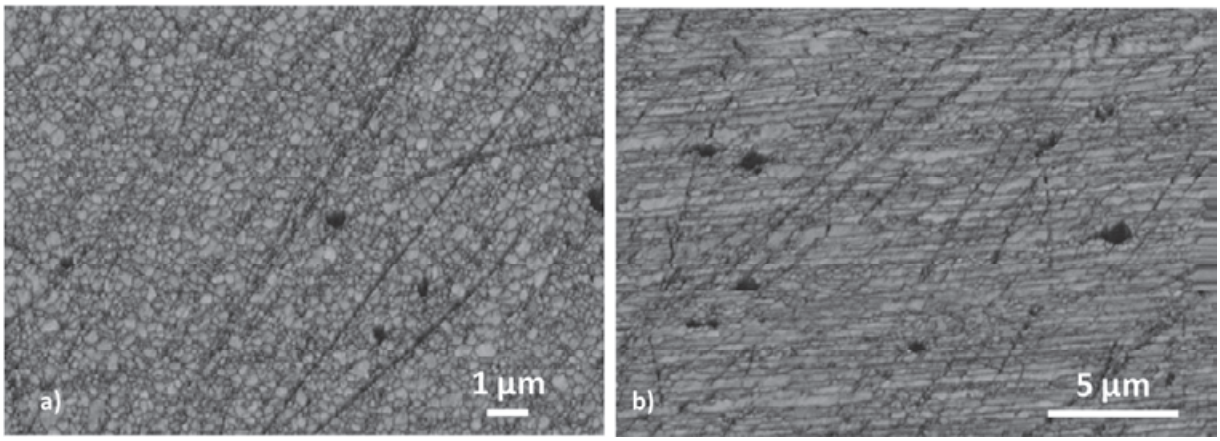


Figure II-23 Images EBSD (contraste de bande) du fil de cuivre PR700-1/F0,506: a) en coupe transversale; b) en coupe longitudinale.

Pour les fils SR600-1/F0,506 (Fig. II-24) et BR700-1/F0,506 (images non montrées), des résultats semblables sont observés: diamètre des grains 100-600 nm, 75 % des grains ayant une taille inférieure

à 300 nm (Fig. II-24b), longueur plusieurs micromètres (Fig. II-24c), confirmant les observations en MET présentées plus haut (Fig. II-22e, II-22f). Les grains contiennent peu de dislocations et aucune macle n'a été observée.

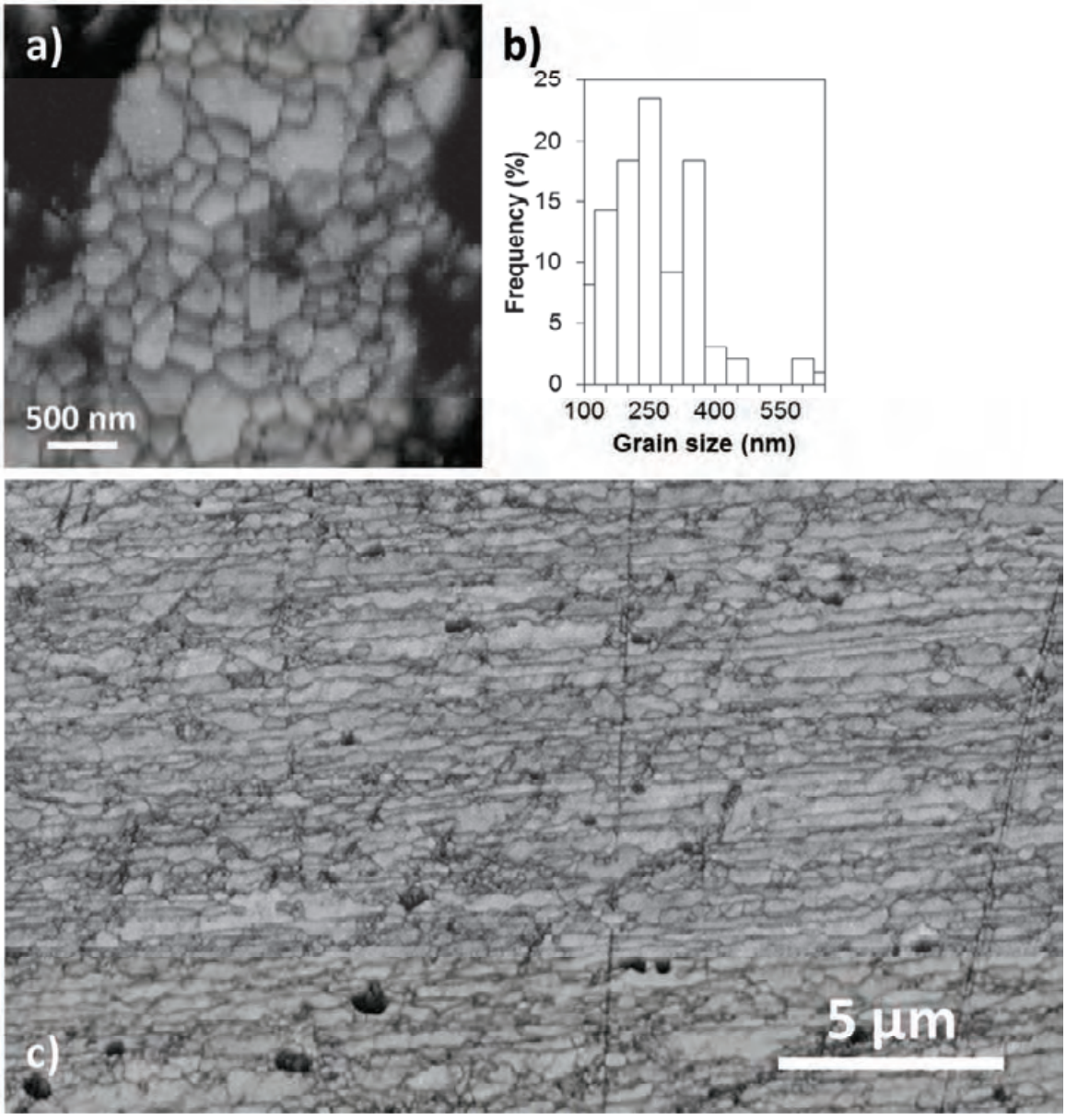


Figure II-24 a) Image EBSD (contraste de bande) du fil de cuivre SR600-1/F0,506 en coupe transversale, b) distribution granulométrique ; c) image en coupe longitudinale.

Les cartographies d'orientation EBSD, en coupe longitudinale, suivant la direction d'étirage (DE) (Fig. II-25a, II-25c, II-25e) montrent deux orientations principales : <111> et <001>. Suivant la direction normale (DN), la direction <101> semble prédominer (Fig. II-25b, II-25d, II-25f).

Les orientations <111> et <001> correspondent aux textures préférentielles obtenues lors de la déformation par étirage des métaux à structure cubique à faces centrées.

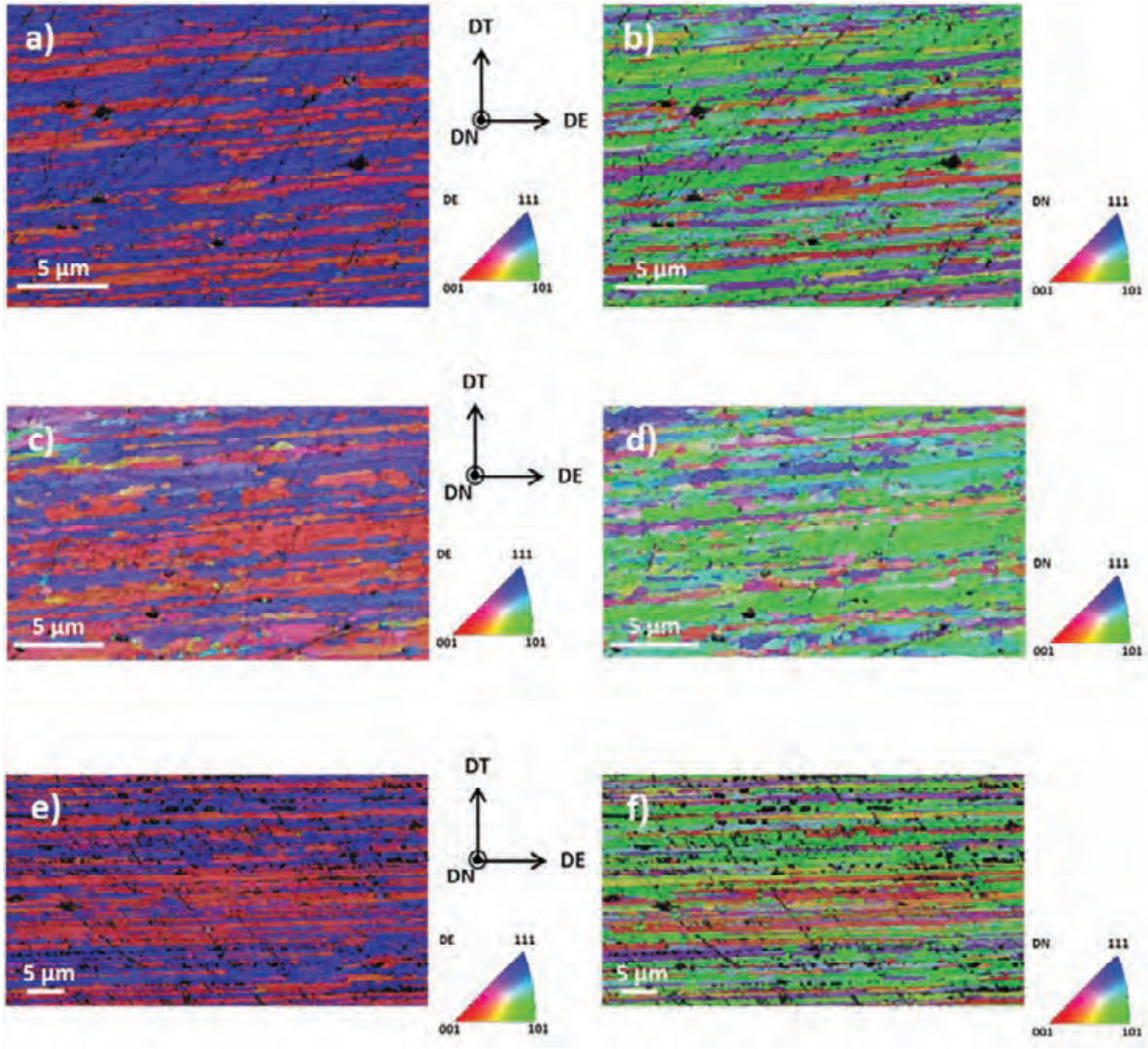


Figure II-25 Cartographies d'orientation (EBSD) en coupe longitudinale suivant: (a, c, e) la direction d'étirage (DE) (b, d, f) la direction normale (DN)

pour les fils : a,b) PR700-1/F0,506 ; c, d) SR600-1/F0,506 ; e,f) BR700-1/F0,506.

Nous avons étudié la microstructure des fils de cuivre, de diamètre 0,506 mm, étirés à partir des barreaux consolidés par SPS (600°C ou 700°C, 25 MPa) à partir des différentes poudres de cuivre (P, S, B) réduites.

Tous les fils présentent des grains fortement allongés (plusieurs micromètres) dans la direction de l'étirage. La largeur des grains est comprise entre 100 et 600 nm avec cependant une majorité de grains de largeur inférieure à 300 nm.

Tous les fils présentent une texture caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc avec deux orientations préférentielles <111> et <001>.

Aucune macle n'a été observée contrairement au cas des barreaux.

II-4.4 Propriétés mécaniques des fils

II-4.4.1 Microdureté Vickers

L'évolution de la microdureté Vickers en fonction du diamètre des fils est présentée sur la Figure II-26.

Les fils PNR700-1/F présentent une augmentation de la microdureté Vickers de 125 à 150 HV avec la diminution du diamètre de 4 à 0,506 mm. Ces résultats sont en accord avec l'affinement de la microstructure observé au cours de l'étirage.

En revanche, pour les fils SR600-1/F et BR700-1/F, la microdureté n'augmente pas lorsque le diamètre diminue. Ces résultats paraissent étonnants et ne peuvent pas être attribués à des inhomogénéités locales de microstructure car la taille de la diagonale de l'empreinte varie entre 30 à 40 µm ce qui est bien supérieur à la taille de grain dans les fils. Aucune explication n'a, pour l'instant, été formulée et une étude approfondie sur ce point devra être réalisée.

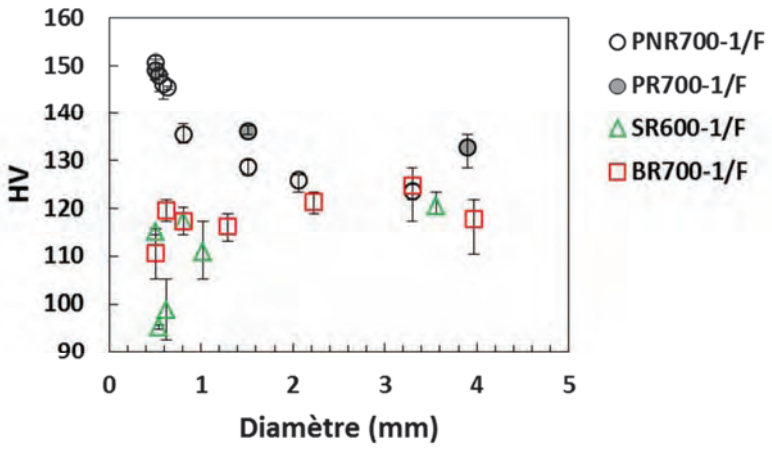


Figure II-26 Microdureté en fonction du diamètre des fils de cuivre PNR700-1/F, SR600-1/F, BR700-1/F. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales.

II-4.4.2 Résistance en traction

Les essais de traction, sur les fils de différents diamètres, ont été réalisés avec une vitesse de déplacement de la traverse fixée à 1,6 x 10^{-5} $m.s^{-1}$ (Annexe A-5.3.1). L'incertitude sur les contraintes maximales à la rupture est de 2%. Les contraintes maximales à la rupture à 293K en fonction du diamètre des fils, pour les trois échantillons de cuivre ainsi que pour le cuivre OFHC, sont reportées sur la Figure II-27.

Les fils en cuivre OFHC ont une contrainte à la rupture de l'ordre de 450 MPa, proche de la valeur (460 MPa) rapportée par Hanazaki *et al*. pour des fils comparables [10]. Les fils PNR700-1/F possèdent une contrainte maximale à la rupture proche de 600 MPa quel que soit le diamètre. Pour tous les autres fils, nous observons une augmentation de la contrainte à la rupture lorsque leur diamètre diminue. Les fils PR700-1/F présentent une contrainte à la rupture variant de 593 MPa (0,809 mm) à 669 MPa (0,198 mm). Il est important de faire remarquer que le fil PR700-1/F0,198 présente une rupture fragile, ce qui laisse présager d'une contrainte à la rupture maximale qui pourrait être plus élevée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, à notre connaissance, seuls les films de cuivre élaborés par électrodéposition ont des contraintes à la rupture plus élevées de l'ordre de 1068 MPa [11–14]. Comme cela a été expliqué, cette contrainte à la rupture élevée est liée à la haute densité de nanomacles cohérentes. La contrainte à la rupture des fils SR600-1/F et BR700-1/F augmente avec la diminution du diamètre, de 463 MPa (1,023 mm) à 542 MPa (0,251 mm) pour SR600-1/F et de 438 MPa (0,809 mm) à 549 MPa (0,271 mm) pour BR700-1/F.

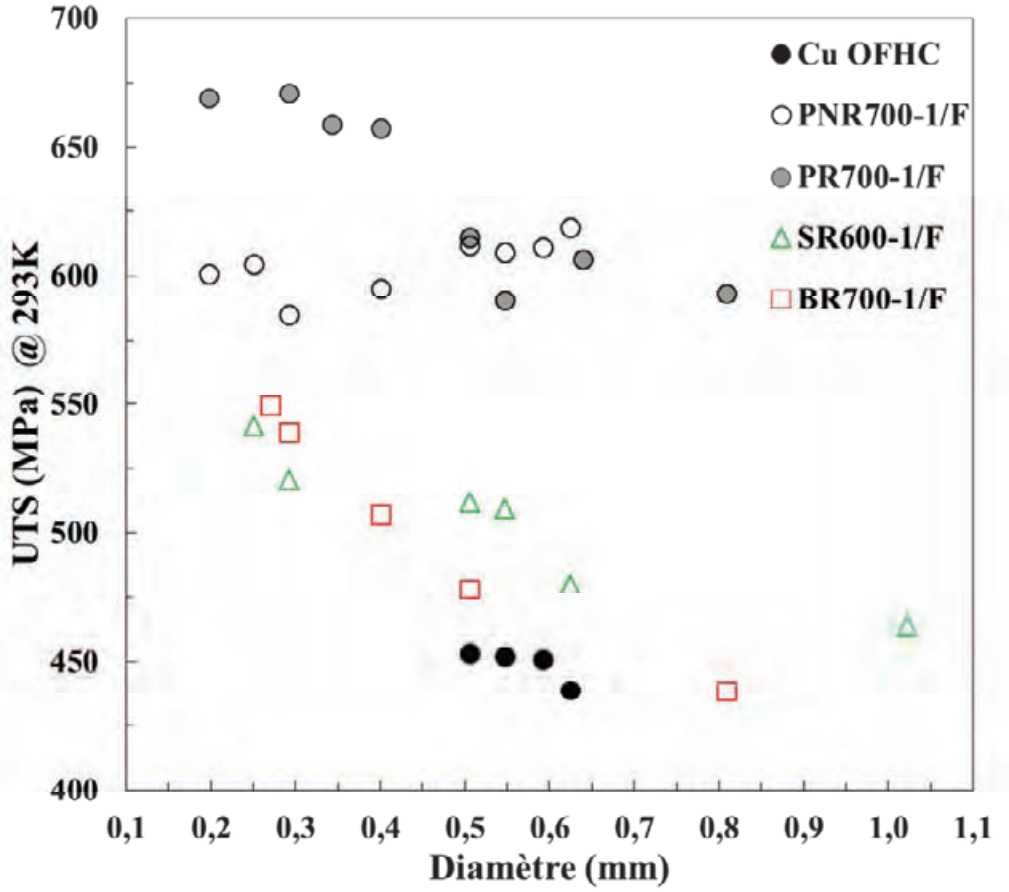


Figure II-27 Contrainte maximale à la rupture à 293K des fils de cuivre en fonction du diamètre.

Les essais de traction ont aussi été réalisés à 77K afin de se placer dans des conditions proches du fonctionnement des bobines lors des tirs de champs magnétiques intenses. A 77K, Nous attendons des valeurs de contraintes à la rupture d'environ 20% supérieures aux valeurs obtenues à 293K car le mouvement des dislocations est d'autant plus difficile à basse température [15].

Le fil PNR700-1/F0,251 possède, à 77K, une contrainte maximale à la rupture de 809 MPa, 32% supérieure à celle des fils OFHC (550 MPa) (Fig. II-28). L'évolution de la contrainte maximale à la rupture avec la diminution du diamètre du fil est quasiment inexistante. En revanche pour tous les autres fils, nous observons une forte augmentation de la contrainte maximale à la rupture lorsque le diamètre diminue. Le fil PR700-1/F0,198 possède une contrainte maximale à la rupture de 924 MPa ce qui est 40% supérieur au cuivre standard OFHC (550 MPa). La contrainte à la rupture des fils SR600-1/F et BR700-1/F augmente avec la diminution du diamètre:

- de 607 MPa (1,023 mm) à 700 MPa (0,293 mm) pour SR600-1/F
- de 554 MPa (1,023 mm) à 712 MPa (0,271 mm) pour BR700-1/F.

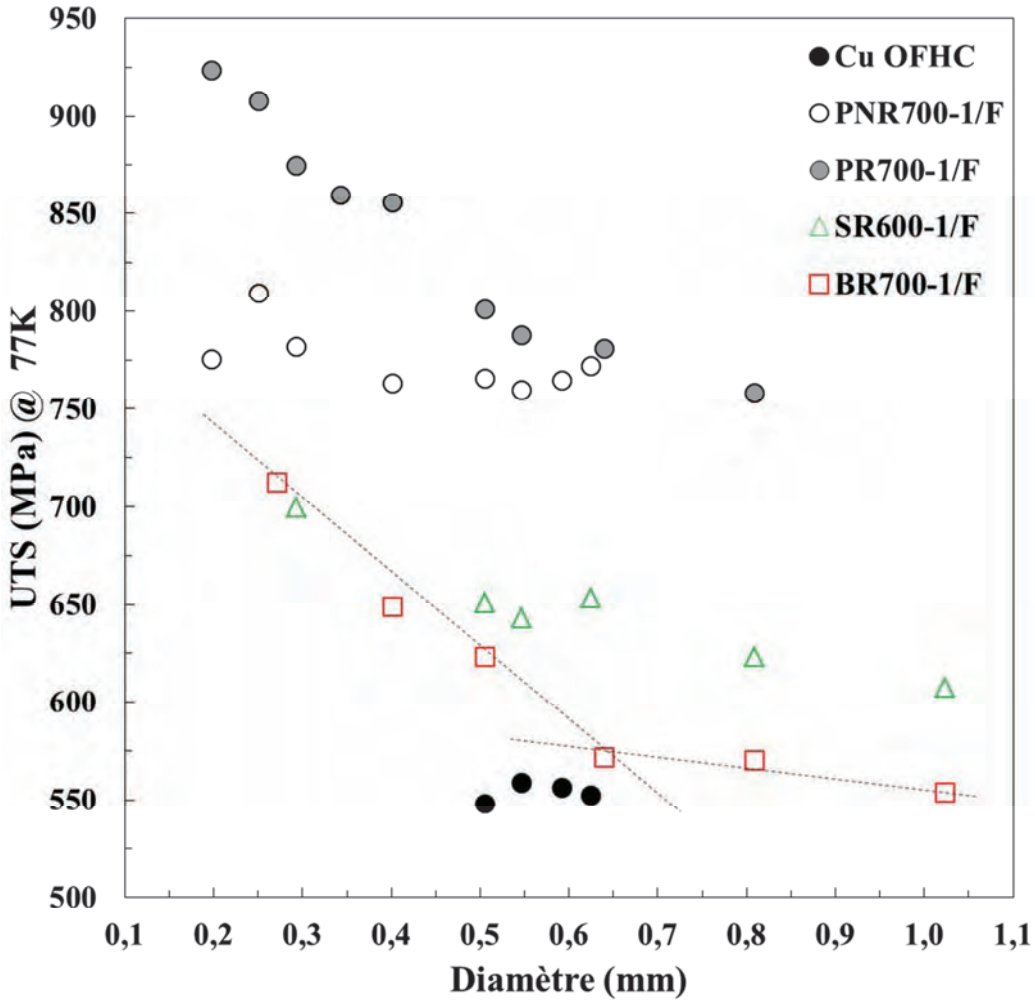


Figure II-28 Contrainte maximale à la rupture à 77K des fils de cuivre en fonction du diamètre. Lignes pointillées représentant la rupture de pente pente ΔUTS/Δd

Tous les fils de cuivre présentent des propriétés mécaniques supérieures voire même très supérieures au cuivre standard OFHC. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer de telles propriétés mécaniques.

Le cuivre PNR700-1 et le cuivre SR600-1 présentent des tailles de grains du même ordre de grandeur comme nous l'avons vu précédemment. Nous supposerons que la déformation des grains au cours de l'étirage est homothétique et que la taille minimale d'une cellule de dislocation est de 200 nm. Nous pouvons schématiser le mécanisme de déformation et de renforcement de la façon suivante (Fig. II-29).

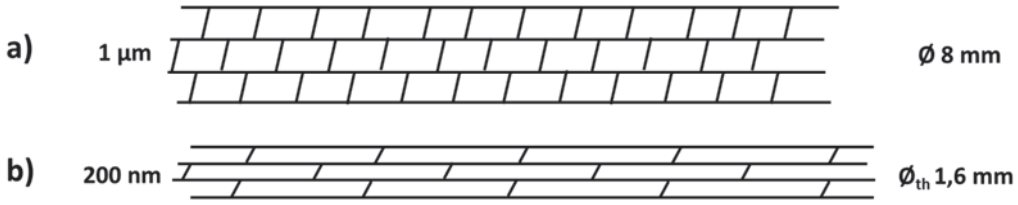


Figure II-29 Schéma représentant l'évolution de la taille de grain de PNR700-1/F, SR600-1/F lors de l'étirage a) barreau de diamètre 8 mm b) fil de diamètre 1,6 mm.

Les mécanismes de déformation plastique pendant l'étirage pour le cuivre PNR700-1/F peuvent être de type boucles unitaires d'Orowan [16,17] car la largeur des grains de cuivre (en coupe transversale) est de l'ordre de la taille des cellules de dislocations. La contrainte maximale (UTS) du fil PNR700-1/F0,506 a été modélisée en prenant en compte les contributions liées à l'écrouissage du cuivre et au mécanisme d'Orowan [18]. Notons que les lois de comportement que nous allons utiliser sont reliées à la limite d'élasticité. Néanmoins dans ces matériaux fortement écrouis, la limite élastique et la contrainte maximale sont très proches. La limite élastique (σ) est calculée en utilisant $\sigma = \sigma_{écrouissage} + \sigma_{Orowan}$.

On suppose que la contribution de $\sigma_{écrouissage}$ = 450 MPa [19] et $\sigma_{Orowan} = \mathrm{M}\frac{1{,}2\mu b}{2\pi d} \times \ln(\frac{d}{b})$

avec M = 3,16, facteur de Taylor ; µ = 42,5 GPa, module de cisaillement

b= 0,256 nm, vecteur de Burger pour le cuivre <111> ; d, la taille de grain

Dans le cas du cuivre PNR700-1/F0,506, deux populations de taille de grains sont prise en compte (comme présenté dans la partie II-5.3) 150 nm (40% vol.) et 250 nm (60% vol.). Le calcul donne σ = 670 MPa. En prenant en compte la densité relative, nous obtenons une valeur de 650 ± 20 MPa, ce qui est proche de la valeur expérimentale de 610 MPa.

Par analogie avec les fils PNR700-1/F et SR600-1/F, nous pouvons pour les fils BR700-1/F schématiser l'affinement de la microstructure comme présenté sur la Figure II-30. Au diamètre 8 mm, les grains de cuivre sont considérés comme étant quasi-identiques à ceux de la poudre initiale (B).

Nous distinguons deux populations de taille 1 µm et 4 µm (Fig. II-30a). Au cours de la déformation les grains de 1 µm vont atteindre une taille théorique qui correspond à la taille d'une cellule de dislocation (200 nm). Le diamètre théorique du fil (1,6 mm) est calculé en supposant que la déformation est homothétique. Les gros grains initiaux (4 µm) ont atteint une taille théorique de 800 nm et ils ont donc encore la possibilité de se déformer (Fig. II-30b) jusqu'à la taille d'une cellule de dislocation (200 nm). La taille théorique du fil à laquelle les grains sont les plus fins est alors de 0,64 mm (Fig. II-30c).

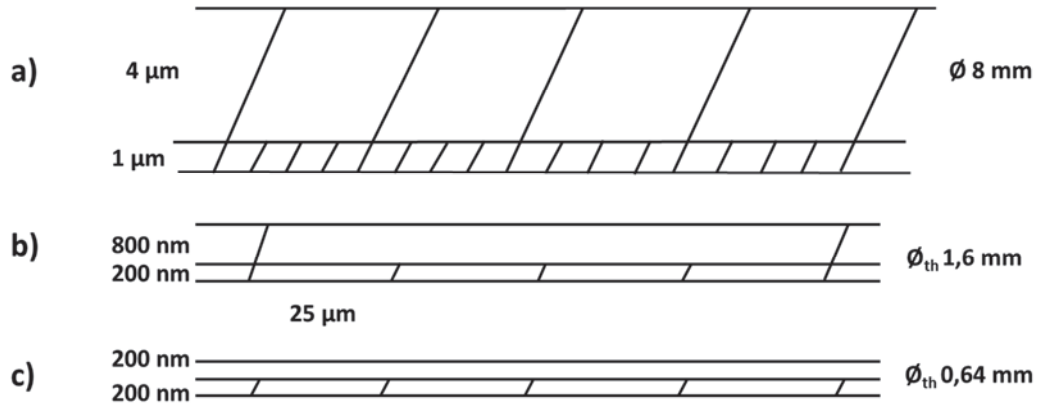


Figure II-30 Schéma représentant l'évolution théorique de la taille de grain de BR700-1/F lors de l'étirage a) barreau de diamètre 8 mm b) fil de diamètre 1,6 mm c) fil de diamètre 0,64 mm .

Pour les fils BR700-1/F, à 77K, on observe une rupture de pente $\Delta UTS/\Delta d$ aux alentours du diamètre 0,6 mm (Fig. II-28). En s'appuyant sur la répartition de la taille de grains, nous pouvons envisager qu'il y ait une contribution prédominante, dans la contrainte à la rupture, des grains les plus fins pour des fils ayant un diamètre supérieur à 0,6 mm ce qui correspond à un taux de déformation vraie inférieur à $\eta = 5$. Pour les fils de diamètre inférieur à 0,6 mm, les gros grains sont devenus assez fins pour contribuer à un durcissement supplémentaire et atteindre ainsi le même niveau de contrainte que les fils SR600-1/F.

L'écart important de contrainte à la rupture entre les fils de type P et S ne peux pas se justifier par l'influence de la morphologie initiale de la poudre sur les barreaux. Nous avons vu qu'aucune différence de microstructure n'est observable entre les fils d'autant plus que la taille de grains initiale des poudres polyédrique et sphérique est très proche. De plus, les étapes successives de réduction, de frittage par SPS puis étirage tendent à atténuer les différences. Cet écart ne peut être expliqué que par la présence d'impuretés de Fe dans la poudre P.

Dans le cas de la poudre B, la microstructure bimodale est observable dans le barreau précurseur, mais aussi dans les fils. Les étapes successives n'influencent pas cette distribution de taille de grain.

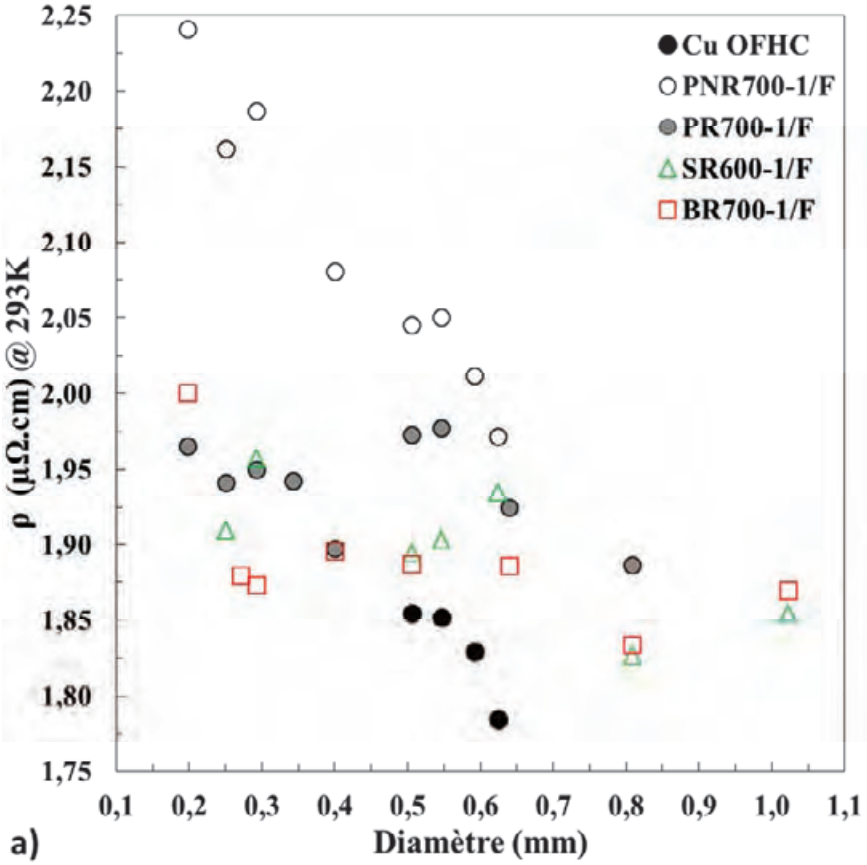
II-4.5 Résistivité électrique des fils

Les mesures de résistivité (ρ) ont été réalisées par la méthode des quatre pointes avec un courant maximal de 100 mA afin d'éviter l'échauffement des fils (Annexe A-5.1). L'incertitude de mesure sur la résistivité est de 5%.

A 293K, pour tous les fils, la résistivité augmente avec la diminution du diamètre (Fig. II-31). Le fil OFHC/F0,506 (η=7,26) présente une résistivité inférieure à 1,85 μΩ.cm. Cette valeur est en accord avec la résistivité du cuivre OFHC écroui [10].

Les fils PNR700-1/F ont une résistivité qui varie entre 1,97 μΩ.cm (0,625 mm, η=4,96) et 2,24 μΩ.cm (0,198 mm, η=7,26). Les fils PR700-1F présentent des valeurs de résistivité plus faibles (1,89-1,96 μΩ.cm). Les fils SR600-1/F, a une résistivité qui semble plus stable, avec une tendance à l'augmentation avec la diminution du diamètre plus légère (Δρ = 0,13 μΩ.cm). Le cuivre BR700-1, a une résistivité qui varie entre 1,83 μΩ.cm (0,809 mm, η=4,44) et 2,00 μΩ.cm (0,198 mm, η=7,26). La résistivité semble aussi plus stable avec la diminution du diamètre (Δρ = 0,13 μΩ.cm). De même, les résultats des mesures expérimentales de résistivité à 77K des trois échantillons de cuivre et du cuivre OFHC sont présentés sur la Figure II-45 en fonction du diamètre.

Les tendances observées à 293K sont aussi visibles à 77K mais la dispersion des valeurs est beaucoup plus faible.



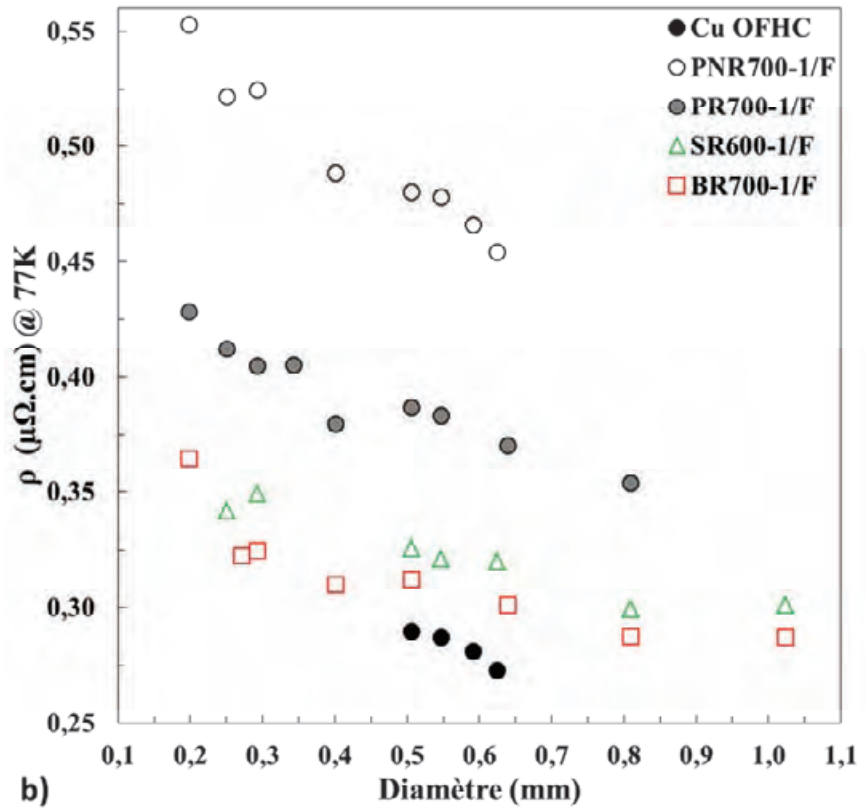


Figure II-31 Résistivité électrique des fils de cuivre en fonction du diamètre: a) à 293K; b) à 77K.

Nous allons discuter des phénomènes contribuant à l'évolution de la résistivité des fils. Nous avons observé, pour tous les fils, une augmentation de la résistivité lorsque le diamètre diminue. Cette tendance observée à 293K est aussi visible à 77K mais avec une dispersion des valeurs beaucoup plus faible. En effet, le temps moyen parcouru par un électron entre deux collisions (τ : temps de relaxation) dépend des phonons, des impuretés et des défauts cristallins. Il obéit à l'équation (1) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{phonons}} + \frac{1}{\tau_{impuretés}} + \frac{1}{\tau_{défauts}} \quad (1)$$

Mais lorsque la température diminue, le nombre de phonons décroît est le terme $\frac{1}{\tau_{phonons}}$ devient négligeable. A 77K, il ne reste plus que les effets de collisions électroniques sur les défauts (dans notre cas les impuretés sont négligeables) ce qui explique une plus grande stabilité des valeurs de résistivité. Notons que la présence de défauts locaux peut aussi expliquer l'augmentation de la résistivité plus importante pour certains diamètres comme par exemple dans le cas du cuivre SR600-1/F0,625 pour lequel ρ = 1,93 μΩ.cm à 293K.

L'étude des mesures de résistivité à 293K et 77K conduit aux deux observations suivantes. La résistivité augmente lorsque la température croît. A température fixée, l'augmentation du taux d'écrouissage provoque une augmentation de la résistivité. Cette augmentation, lorsque le diamètre du fil diminue, est due à l'introduction progressive, lors de la déformation, d'un réseau de dislocations de plus en plus dense qui tend à former des sous-joints de grains et par la suite des joints de grains qui sont autant de centres de diffusion pour les électrons libres [20,21]. Cela provoque une diminution du libre parcours moyen électronique, lpm, qui est directement lié à la résistivité du matériau (cf Equation (2)) ;

$$\frac{1}{\rho_{bulk}} = lpm\, n^{2/3} e^2 \,(3\pi^2)^{-1/3} \frac{1}{\hbar} \quad (2)$$

avec ρ_{bulk} : résistivité du matériau (μΩ.cm),
lpm : libre parcours moyen (nm),
n : densité d'électrons de conduction (n= 8,5 10^{22} cm^{-3} pour du cuivre monovalent),
e : charge de l'électron,
ħ : constante de Planck réduite.

Par conséquent, pour une température fixée, le libre parcours moyen des électrons peut être exprimé en fonction de la résistivité du cuivre OFHC recuit qui est bien connue, comme suit :

$$lpm_{Cu\ fil} = \frac{\rho_{OFHC\ recuit}}{\rho_{Cu\ fil}} \times\ lpm_{OFHC\ recuit} \quad (3)$$

avec $\rho_{OFHC\ recuit}$ = 0,200 µΩ.cm et $lpm_{OFHC\ recuit}$ = 330 nm à 77K,

$\rho_{OFHC\ recuit}$ = 1,724 µΩ.cm et $lpm_{OFHC\ recuit}$ = 40 nm à 293K [22].

Tableau II-8 Calcul du libre parcours moyen des électrons pour les fils au diamètre 0,506 mm, à partir de la résistivité à 77K et 293K en prenant le cuivre OFHC recuit comme référence.

	PNR700-1/F0,506		**PR700-1/F0,506**		**SR600-1/F0,506**		**BR700-1/F0,506**	
	ρ (µΩ.cm)	***lpm* (nm)**	**ρ (µΩ.cm)**	***lpm* (nm)**	**ρ (µΩ.cm)**	***lpm* (nm)**	**ρ (µΩ.cm)**	***lpm* (nm)**
T = 77K	0,48	138	0,43	153	0,33	200	0,31	213
T = 293K	2,05	34	1,96	35	1,89	36,5	1,89	36,5

Le libre parcours moyen des électrons, à 293K, est très petit, environ 35 nm, par rapport à la majorité des grains (200 nm) quel que soit le fil de cuivre (Tableau II-8). Ce sont donc les interactions phonons-électrons qui contrôlent de façon majoritaire la résistivité à 293K ainsi que les interactions électrons-défauts. En revanche, à 77K, le libre parcours moyen (compris entre 138 et 213 nm) est proche de la taille de grains (200 nm) (PNR700-1/F0,506 de l'ordre de 200 nm, PR700-1/F0,506 compris entre 150 et 300 nm, SR600-1/F0,506 de l'ordre de 250 nm, BR700-1/F0,506 compris entre 100 à 600 nm) ce qui explique l'augmentation importante de la résistivité pour les diamètres les plus fins (ex : BR700/F1,023 ρ=0,29 µΩ.cm et BR700/F0,198 ρ=0,36 µΩ.cm).

A 77K, l'effet des dimensions s'ajoute donc à celui des défauts (dislocations). L'effet des dimensions devient non négligeable lorsque la taille de grain est inférieure à 3 fois le libre parcours moyen électronique [22,23], ce qui correspond à environ :

- 400 nm pour le fil PNR700-1/F0,506
- 450 nm pour le fil PR700-1/F0,506
- 600 nm pour le fil SR600-1/F0,506
- 640 nm pour le fil BR700-1/F0,506

Les fils de cuivre PNR700-1/F présentent une résistivité élevée pouvant être corrélée avec:

- une taille de grains très fine
- la présence d'oxydes
- la présence d'impuretés en solution solide. Rappelons que la présence de Fe (130 à 140 ppm en masse) a été mise en évidence par analyse chimique. Or le fer présent en solution solide dans le cuivre a pour effet d'augmenter la résistivité de façon non négligeable ($\Delta\rho$ = 0,1 μΩ.cm/100ppm) [24].

Les fils de cuivre BR700-1/F présentent, quel que soit le diamètre, une résistivité:

- proche de celle du cuivre OFHC, dans le même état d'écrouissage
- légèrement inférieure à celle des fils de cuivre SR600-1/F, dans le même état d'écrouissage.

En effet, c'est la présence des gros grains (qui correspond à la population initiale de grains à 4 μm) qui va permettre aux électrons de conduction de circuler avec moins de diffusion (comme nous l'avons vu dans le schéma (Fig. II-30) présenté dans la discussion des propriétés mécaniques).

Toutes les valeurs présentées dans la section II-5 sont reportées dans le Tableau II-9.

Tableau II-9 Contrainte maximale à la rupture (UTS) et résistivité électrique des fils de Cu à 293K et 77K.

Fils	Ø (mm)	UTS_{293K} (MPa)	UTS_{77K} (MPa)	P_{293K} (μΩ.cm)	ρ_{77K} (μΩ.cm)
PNR700-1	0,625	618	772	1,97	0,45
	0,592	611	764	2,01	0,47
	0,547	609	759	2,05	0,48
	0,506	612	766	2,05	0,48
	0,401	595	763	2,08	0,49
	0,293	585	782	2,19	0,52
	0,251	604	810	2,16	0,52
	0,198	601	776	2,24	0,55
PR700-1	0,809	593	758	1,89	0,35
	0,640	606	781	1,92	0,37
	0,547	590	788	1,98	0,38
	0,506	615	801	1,97	0,39
	0,401	657	856	1,90	0,38
	0,343	659	859	1,94	0,41
	0,293	671	875	1,95	0,40
	0,251	-	908	1,94	0,41
	0,198	669	924	1,96	0,43
SR600-1	1,023	464	607	1,85	0,30
	0,809	-	623	1,83	0,30
	0,625	480	653	1,93	0,32
	0,547	509	643	1,90	0,32
	0,506	512	651	1,89	0,33
	0,293	521	700	1,96	0,35
	0,251	542	653	1,91	0,34
BR700-1	1,023	373	554	1,87	0,29
	0,809	438	570	1,83	0,29
	0,640	383	572	1,89	0,30
	0,506	478	623	1,89	0,31
	0,401	507	649	1,90	0,31
	0,293	539	-	1,87	0,32
	0,271	549	712	1,88	0,32
	0,198	-	-	2,00	0,36

II-5 Conclusions du Chapitre II

Nous avons élaboré des barreaux de cuivre par SPS (600°C ou 700°C, 25 MPa) à partir des différentes poudres de cuivre (P, S et B) généralement réduites sous H_2. Leur densification est comprise entre 85 et 96% et nous n'avons pas tenté de l'augmenter. Nous avons considéré qu'une porosité résiduelle non négligeable pouvait faciliter la déformation du barreau lors de l'étape d'étirage, en favorisant la rotation et le réarrangement des grains. En effet, des essais préliminaires ont révélé qu'un barreau trop dense est très difficile à étirer.

La taille des grains de cuivre dans les barreaux est semblable à celle observée dans les poudres correspondantes : 0,5-1 µm pour les barreaux PNR700, PR700 et SR600 et distribution bimodale (2 µm et jusqu'à 6 µm) pour les barreaux BR700. Les grains sont isotropes et présentent des macles d'origine thermique. Aucune texturation n'est observée dans les barreaux.

Les barreaux de cuivre ont été étirés, sans rupture, sous forme de fils de diamètre décroissant (jusqu'à 0,198 mm). La microstructure des fils de cuivre de diamètre 0,506 mm a été étudiée :

- ils sont constitués de grains fortement allongés (plusieurs micromètres) dans la direction de l'étirage. La largeur des grains est comprise entre 100 et 600 nm avec cependant une majorité de grains de largeur inférieure à 300 nm,
- ils présentent une texture caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc avec deux orientations préférentielles <111> et <001>,
- aucune macle n'a été observée, contrairement au cas des barreaux.

Pour tous les fils, quel que soit le diamètre, la résistance à la rupture est supérieure à celle du cuivre OFHC écroui.

La résistance à la rupture des fils :

PNR700/F0,198 atteint 600 MPa à 293K et 776 MPa à 77K,

PR700/F0,198 atteint 669 MPa à 293K et 924 MPa à 77K,

SR600/F0,251 atteint 542 MPa à 293K et 653 MPa à 77K,

BR700/F0,271 atteint 549 MPa à 293K et 712 MPa à 77K.

Pour tous les fils, la résistance à la rupture augmente lorsque le diamètre diminue. Une des hypothèses émises pour expliquer le durcissement obtenu par déformation plastique au cours de l'étirage est basée sur la combinaison de l'écrouissage et des mécanismes d'Orowan avec la propagation de boucles de dislocation unitaire.

Pour les fils de type B de diamètre supérieur à 0,6 mm, il y a une contribution prédominante des grains de cuivre les plus fins. Pour les fils de diamètre inférieur à 0,6 mm, les gros grains ont été suffisamment affinés pour contribuer à un durcissement supplémentaire et les fils atteignent ainsi une résistance à la rupture semblable à celles des fils de type S. Les valeurs élevées pour les fils de type P ne peuvent être justifié par ces seuls mécanismes. Elles proviennent très probablement de la présence d'impuretés de Fe (140 ppm).

La résistivité électrique des fils :

PNR700/F0,198 est de 2,24 μΩ.cm à 293K et 0,55 μΩ.cm à 77K,

PR700/F0,198 est de 1,96 μΩ.cm à 293K et 0,43 μΩ.cm à 77K,

SR600/F0,251 est de 1,91 μΩ.cm à 293K et 0,34 μΩ.cm à 77K,

BR700/F0,271 est de 1,88 μΩ.cm à 293K et 0,32 μΩ.cm à 77K.

Pour tous les fils, la résistivité électrique augmente lorsque le diamètre diminue. Les fils de cuivre de type P présentent une résistivité élevée pouvant être corrélée avec :

- une taille de grains très fine
- la présence d'oxydes
- la présence d'impuretés en solution solide : la présence de Fe, à faible teneur, ayant pour effet d'augmenter la résistivité de façon non négligeable.

Les fils de cuivre de type B présentent, quel que soit le diamètre, une résistivité

- proche de celle du cuivre OFHC, dans le même état d'écrouissage
- légèrement inférieure à celle des fils de cuivre de type S, dans le même état d'écrouissage. La présence des gros grains dans la distribution bimodale, va permettre aux électrons de conduction de circuler avec moins de diffusion.

Références du Chapitre II

[1] Wen H, Zhao Y, Zhang Z, Ertorer O, Dong S, Lavernia EJ. The influence of oxygen and nitrogen contamination on the densification behavior of cryomilled copper powders during spark plasma sintering. J Mater Sci 2010;46:3006–3012.

[2] Monnier J, Champion Y, Perrière L, Villeroy B, Godart C. Spark plasma sintering and hydrogen pre-annealing of copper nanopowder. Mater Sci Eng A 2015;621:61–7.

[3] Jakani S. Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé. Thèse de Doctorat, Université Paris XI, 2004.

[4] Guiderdoni Ch. Nanocomposites Nanotubes de carbone-cuivre : Elaboration des poudres, consolidation par Spark Plasma Sintering et études de propriétés. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, 2011.

[5] Zhaohui Z, Fuchi W, Lin W, Shukui L, Osamu S. Sintering mechanism of large-scale ultrafine-grained copper prepared by SPS method. Mater Lett 2008;62:3987–90.

[6] Guyot P. Frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques : étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique. Thèse de Doctorat, Université Limoges, 2013.

[7] Zhang ZH, Wang FC, Lee SK, Liu Y, Cheng JW, Liang Y. Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process. Mater Sci Eng A 2009;523:134–8.

[8] Vidal V, Thilly L, Lecouturier F. Elaboration by severe plastic deformation, microstructural and mechanical study of Cu/X (X=Ta or Nb) nanofilamentary wires for use in high field magnet. Mater Sci Forum 2006;503-504:639–44.

[9] Misra A, Thilly L. Structural metals at extremes. MRS Bull 2010;35:965–72.

[10] Hanazaki K, Shigeiri N, Tsuji N. Change in microstructures and mechanical properties during deep wire drawing of copper. Mater Sci Eng A 2010;527:5699–707.

[11] Lu L, Shen Y, Chen X, Qian L, Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. Science 2004;304:422–6.

[12] Chen XH, Lu L. Work hardening of ultrafine-grained copper with nanoscale twins. Scr Mater 2007;57:133–6.

[13] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper. Science (80-) 2009;323:2007–10.

[14] Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale. Science 2009;324:349–52.

[15] Brandao L, Walsh RP, Han K, Embury JD, Van Sciver SW. New cryogenic processing for the development of high strength copperwWire for magnet applications. Adv Cryog Eng Mater 2000;46:89–96.

[16] Thilly L, Ludwig O, Véron M, Lecouturier F, Peyrade JP, Askénazy S. High-strength materials: in-situ investigations of dislocation behaviour in Cu-Nb multifilamentary nanostructured composites. Philos Mag A 2002;82:925–42.

[17] Huang M, Rivera-Díaz-del-Castillo PEJ, Bouaziz O, van der Zwaag S. Modelling the strength of ultrafine-grained and nanocrystalline fcc metals. Scr Mater 2009;61:1113–6.

[18] Embury JD, Hirth JP. On dislocation storage and the mechanical response of fine scale microstructures. Acta Mater 1994;42:2051–6.

[19] Zhao Y-H, Bingert JF, Liao X-Z, Cui B-Z, Han K, Sergueeva a. V, *et al.* Simultaneously Increasing the Ductility and Strength of Ultra-Fine-Grained Pure Copper. Adv Mater 2006;18:2949–53.

[20] Wu W, Brongersma SH, Van Hove M, Maex K. Influence of surface and grain-boundary scattering on the resistivity of copper in reduced dimensions. Appl Phys Lett 2004;84:2838–40.

[21] Brown R. N. J Phys F Met Phys 1977;7:1282.

[22] Thilly L. Exploration théorique et expérimentale de fils “nanocomposites continus” présentant des propriétés extrêmes de conductivité électrique et de limite élastique. Application future : coilin 100 T. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2000.

[23] Vidal V. Optimisation des propriétés mécaniques des conducteurs nanofilamentaires Cu/X (X=Nb ou Ta) par l’étude des mécanismes élémentaires de déformation. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[24] Les propriétés du cuivre et de ses alliages. Ed Centre d’information du Cuivre Laitons Alliages 1992.

Chapitre III

Fils composites

NTC-Cu

III-1 Introduction

L'élaboration des fils NTC-Cu s'effectue en 3 étapes principales : l'élaboration de la poudre composite NTC-Cu, la consolidation par SPS sous forme de barreaux et enfin l'étirage.

L'élaboration des poudres composites est réalisée en améliorant la méthode de l'équipe NNC (mélange de NTC et d'une poudre de cuivre en milieu aqueux, cryogénisation, lyophilisation) qui permet de limiter les risques d'endommagement des NTC et d'avoir une dispersion homogène des NTC au sein de la poudre. Ces poudres sont consolidées par SPS sous forme de barreaux qui seront caractérisés (densité relative, microdureté Vickers, microstructure). Les fils obtenus par étirage sont caractérisés mécaniquement et électriquement. La microstructure et la texture des fils de diamètre 0,506 mm sont étudiées. Nous comparerons avec les résultats obtenus pour les fils de cuivre (Chapitre II).

III-2 Caractéristiques des NTC

Nous avons utilisé deux échantillons de NTC déjà bien connus de l'équipe NNC [1, 2]. Le premier échantillon contient majoritairement des NTC biparois et sera noté **2NTC**. Les lots de 2NTC ont été élaborés par la méthode de l'équipe NNC [3]. Le matériau catalytique (poudre $Mg_{0,99}(Co_{0,75}Mo_{0,25})_{0,01}O$) est soumis à un traitement CCVD (1000°C, H_2-CH_4, 18% mol. CH_4) pour former une poudre composite NTC-Co/Mo_2C-MgO. La magnésie (MgO) et la plupart des particules de Co et de Mo_2C sont dissoutes dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 37% [4]. La suspension de 2NTC est ensuite lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralisation avant filtration à l'éthanol puis remise en suspension dans l'eau. Le deuxième échantillon est un échantillon commercial (Nanocyl, Belgique), également élaboré par CCVD, qui contient majoritairement des NTC à 8 parois et sera noté **8NTC**.

Des images de MET-HR typiques des échantillons 2NTC et 8NTC sont présentées sur la Figure III-1.

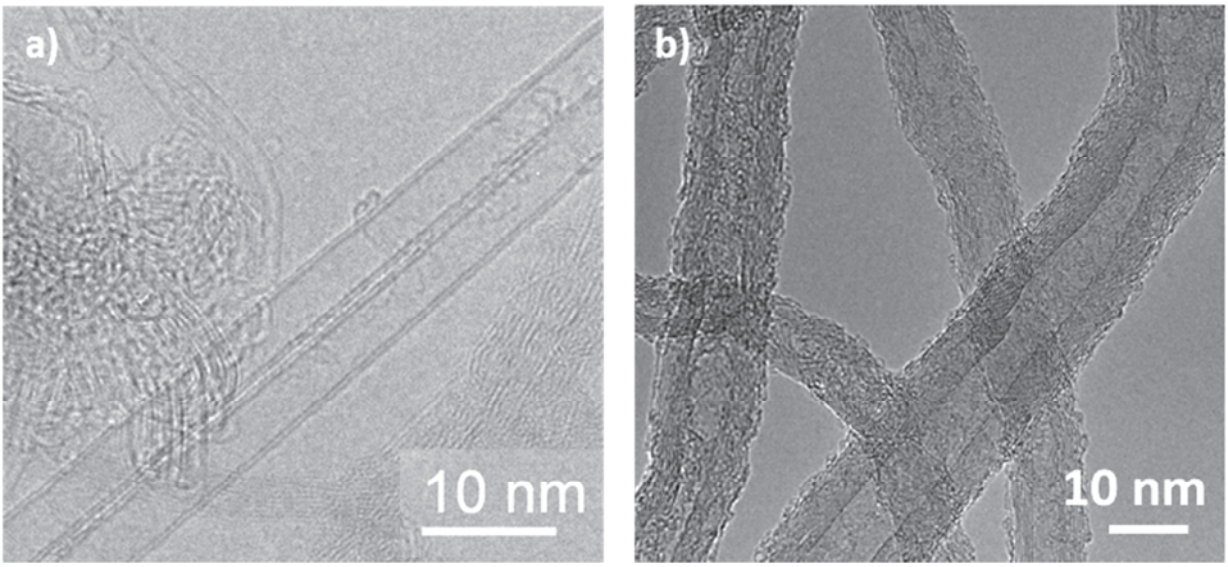


Figure III-1 Images de MET-HR typiques des échantillons : a) 2NTC et b) 8 NTC.

La distribution du nombre de parois et celles des diamètres internes et externe ont été déterminées à partir de la mesure d'une centaine de NTC sur de telles images [1, 2]. Pour les 8NTC, les NTC ont pour la plupart deux (80%), une (15%) ou trois parois (5%) (Fig. III-2a), soit un nombre de parois moyen de 1,7 (arrondi à 2). Le diamètre extérieur est compris entre 1 et 3 nm (diamètre moyen 2,6 nm) et le diamètre intérieur entre 0,5 et 2,5 nm (diamètre moyen 1,8 nm) (Fig. III-2b). La masse volumique calculée des 2NTC est égale à 1,87 g/cm^3 [5]. Les études antérieures [1, 2] ont révélé que la longueur des 2NTC varie d'une dizaine à une centaine de micromètres [2] et qu'ils tendent à former des faisceaux du fait de leur petit diamètre, de leur facteur de forme (rapport longueur / diamètre) élevé et des interactions de van der Waals. La présence de défauts structuraux et de carbone non tubulaire parfois observés sur les images de MET pourrait principalement résulter la dégradation des NTC sous le faisceau électronique.

Pour les 8NTC, les distributions des nombres de parois et des diamètres internes et externe sont plus larges (Fig. III-2c, III-2d). Les 8NTC présentent un nombre de parois moyen de 8,5 (arrondi à 8), un diamètre interne moyen de 5,1 nm et un diamètre externe moyen de 10,2 nm. La masse volumique des 8NTC est de 1,83 g/cm^3 [5]. Les 8NTC ont une longueur moyenne de 1,5 µm, ce qui les rend plus faciles à disperser que les 2NTC. Ils n'ont pas tendance à former des faisceaux. Il est important de noter que la plupart des 8NTC présentent d'importants défauts structuraux (parois incomplètes, décrochements, bambous, variations de diamètre) le long de l'axe, ce qui d'une manière générale ne favorise pas une conductivité électrique élevée.

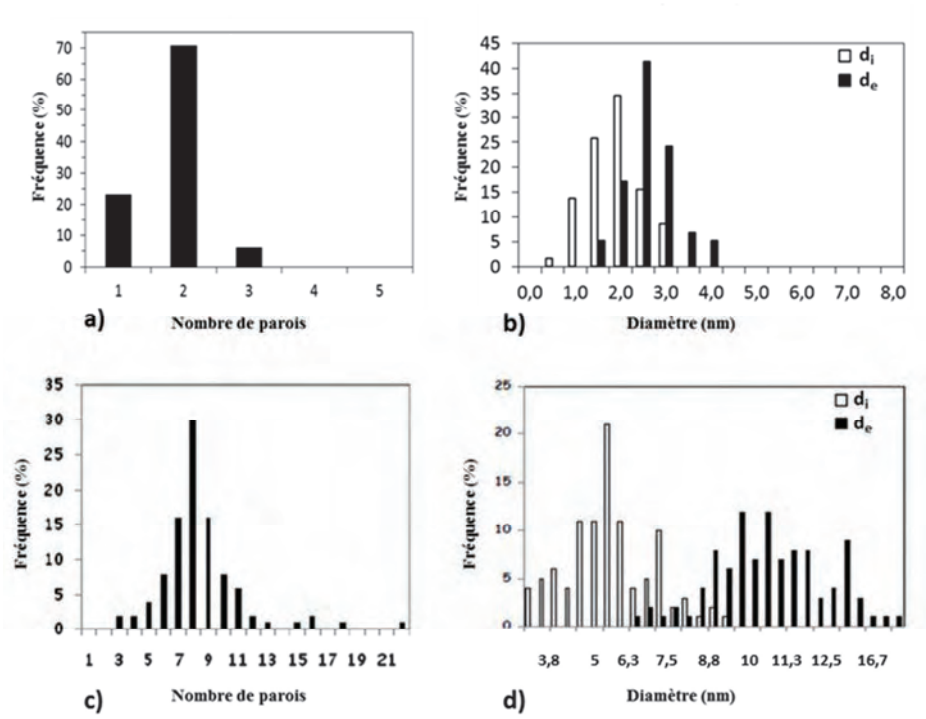


Figure III-2 Distribution du nombre de parois a) des 2NTC et c) des 8NTC; distribution des diamètres interne et externe b) des 2NTC et d) des 8NTC [1, 2].

Les principales caractéristiques des 2NTC et des 8NTC (ainsi que la surface spécifique mesurée pour l'échantillon sec) sont rassemblées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 Caractéristiques des différents NTC et échantillons de NTC utilisés.

Echantillon	Nb parois	Nb parois moyen	d_{int} moyen (nm)	Longueur (µm)	d_{ext} moyen (nm)	ρ calculée (g/cm^3)	$S_{spé}$ calculée (m^2/g)	$S_{spé}$ mesurée (m^2/g)
2NTC	1-3	1,8 # 2	1,5	5-50	2,0	1,87	810	980
8NTC	3-21	8,5 # 8	5,1	1,5	10,2	1,83	214	242

III-3 Elaboration des poudres NTC-Cu

Les poudres de cuivre polyédrique (P), sphérique (S) et sphérique bimodale (B) ont été présentées dans le chapitre II. Les échantillons de poudres composites sont nommés selon l'exemple suivant: 8NTC-Cu (P) est une poudre composite élaborée avec des 8NTC et la poudre P.

Comme indiqué dans le Chapitre I, il était indispensable de modifier la méthode d'élaboration des poudres NTC-Cu pour passer des lots de 1-2 g à des lots de 14 g. La **première modification** a été **d'utiliser initialement non pas une poudre de NTC mais une suspension stable de NTC fonctionnalisés.** Les NTC ont été fonctionnalisés (Annexe A-1.1) de façon modérée pour limiter la destruction des parois externes des NTC et la formation de résidus carbonés qui pourraient être, une

fois dans le composite NTC-Cu, néfastes à la conductivité. Des suspensions aqueuses de 2NTC (1,1g.L^{-1}) et de 2NTC (2,5g.L^{-1}) ont été préparées. Les quantités requises sont ajoutées à l'aide d'une micropipette (1-10 mL) dans un flacon en polypropylène. Dans le cas des poudres 2NTC-Cu, la teneur en carbone est choisie égale à 0,5% vol. Pour les poudres 8NTC-Cu, la teneur en carbone est choisie égale à 1% vol.

Les NTC et le cuivre présentant des masses volumiques très différentes (ρ_{2NTC} = 1,87 g/cm^3; ρ_{8NTC} = 1,83 g/cm^3; ρ_{Cu} = 8,96 g/cm^3), il faut éviter la sédimentation du cuivre lors du mélange. Le mélange est fait sous agitation ultrasonore (un dispositif de sonde à ultrasons a été utilisé - Annexe A-1.2). Pour éviter ensuite une agglomération des NTC au séchage, le bécher contenant la suspension est plongé à l'aide d'une pince en bois dans de l'azote liquide (77K) pendant 2 min pour congeler la suspension aqueuse qui est ensuite lyophilisée (appareil Christ Alpha 2-4 LSC plus, pression résiduelle 0,20 Pa, -82°C, 48h).

Auparavant [2], l'ajout du cuivre s'effectuait en une seule fois, et si nous reprenons ce protocole pour nos plus grandes quantités (14 *vs* 1,5 g) nous n'observons pas une dispersion homogène des NTC au sein de la poudre. Notre **deuxième modification** de la méthode a consisté à ajouter les 14 g de poudre de cuivre gramme par gramme, toutes les 5 minutes, toujours sous agitation ultrasonore. La suspension est refroidie avec un cristallisoir d'eau froide, changée régulièrement, afin d'éviter un échauffement excessif. Une dispersion homogène des NTC dans la poudre 1% vol. 8NTC-Cu (P) est obtenue (Fig. III-3a). Toutefois, des amas de 8NTC sont observés si on augmente la teneur en carbone à 2% vol. (Fig. III-3b), ce qui révèle les limites de notre méthode.

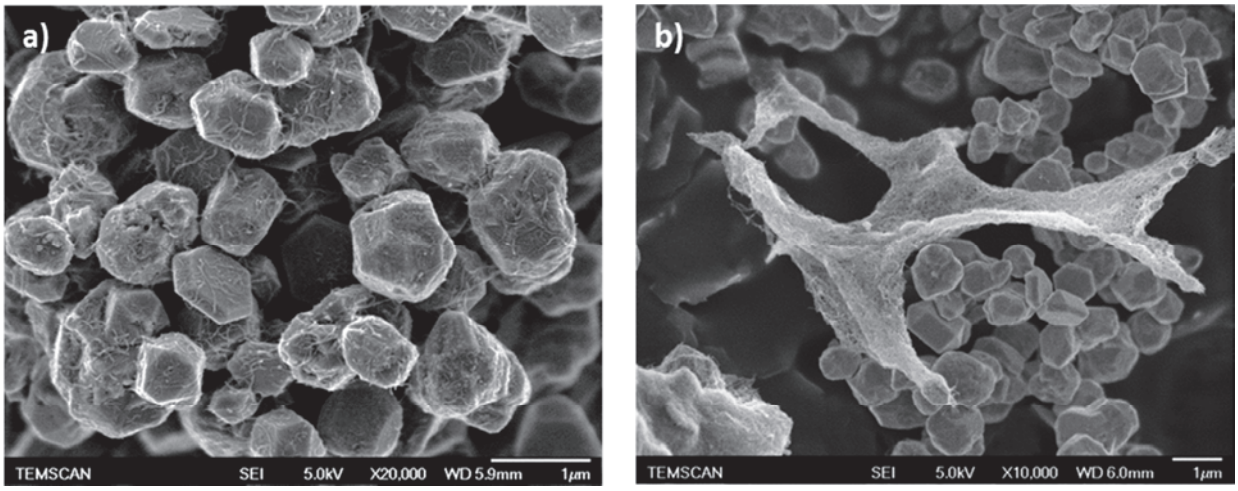


Figure III-3 Images de MEB-FEG, de poudres composites 8NTC-Cu (P) avec ajout du cuivre g/g toutes les 5 minutes a) 1% vol. et b) 2% vol.

Les poudres composites 8NTC-Cu (P) et 8NTC-Cu (S) présentent une distribution des NTC homogène à la surface des grains de cuivre (Fig. III-4a, III-4c). De rares amas sont observés (Fig. III-4b, III-4d). En revanche, la distribution est moins satisfaisante pour la poudre 8NTC-Cu (B) (Fig. III-4e, III-4f), les NTC étant principalement localisés à la surface des grains de taille inférieure à 1 µm et pas du tout à la surface des plus gros grains (> 4 µm).

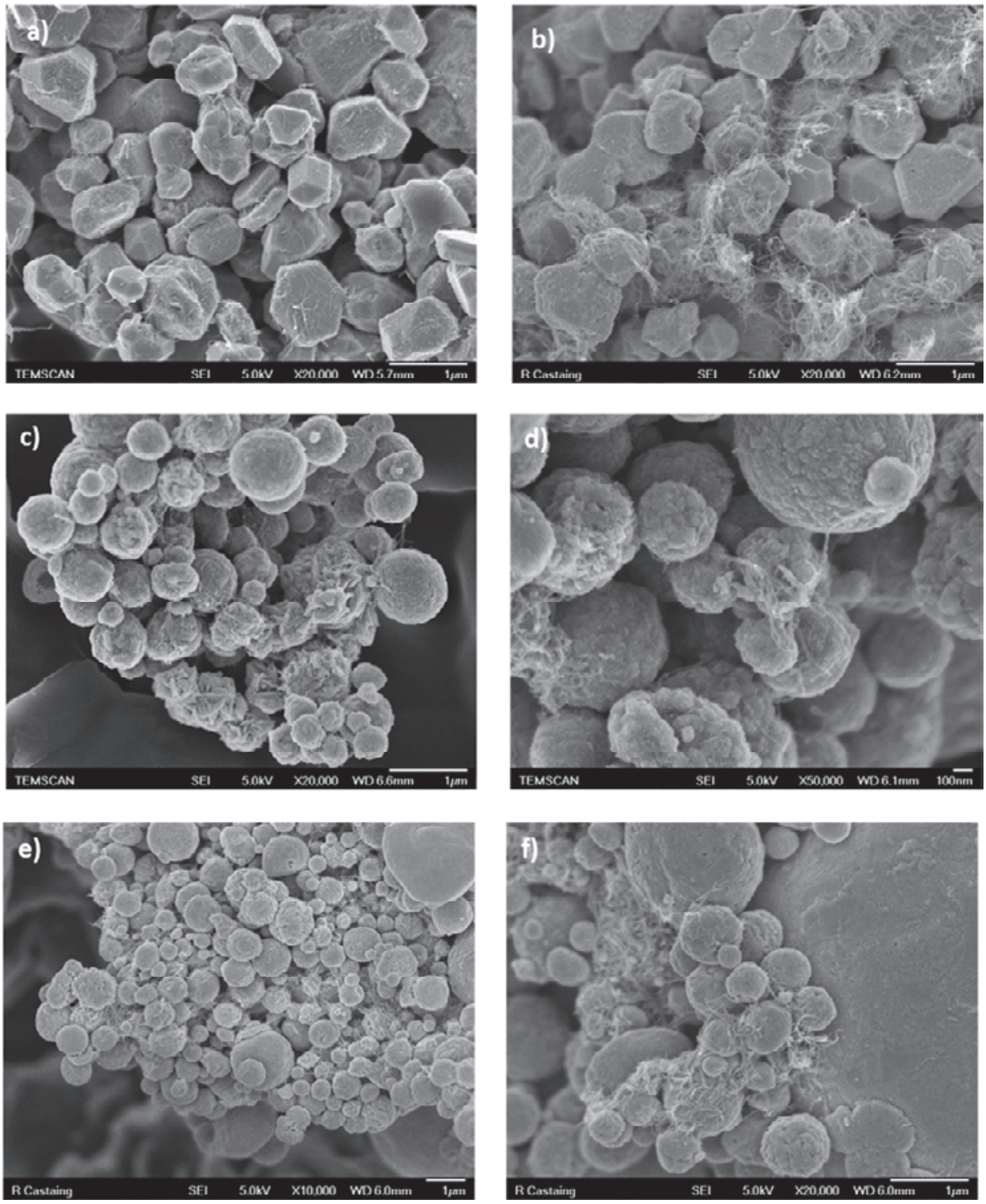


Figure III-4 Images de MEB-FEG des poudres: a) et b) 8NTC-Cu (P); c) et d) 8NTC-Cu (S); e) et f) 8NTC-Cu (B).

III-4 Réduction des poudres NTC-Cu sous H_2

L'analyse des diagrammes des DRX des poudres NTC-Cu indique la présence de Cu_2O et parfois de CuO, avec des teneurs légèrement supérieures à celles détectées pour les poudres de cuivre brutes (Chapitre II) du fait du séjour en suspension aqueuse. Notons également que du fait de la présence des NTC, de grande surface spécifique et fonctionnalisés, la poudre composite contient l'élément oxygène sous diverses formes (O_2 de l'air, groupements carboxyles -COOH et hydroxyles -OH) comme l'ont rapporté d'autres auteurs [6, 7].

Nous avons donc également réduit les poudres sous H_2, ce qui permet également, si la température est assez élevée, de leur conférer une certaine cohésion du fait de la formation de nombreux cous de frittage. En effet, comme pour le cuivre pur, il a fallu des poudres cohésives pour préparer des barreaux qui ne rompent pas lors de l'étirage.

Cependant, par rapport aux poudres de cuivre pur P et S, il est nécessaire de monter plus haut en température pour cela : 360°C (au lieu de 290°C) pour P, 214°C (au lieu de 160°C) pour S. En revanche, la température est la même (230°C) dans le cas de la poudre NTC-Cu (B). La présence des NTC semble donc défavorable à la formation des cous de frittage dans les poudres à granulométrie unimodale (P et S). Que cela soit perceptible avec des teneurs en carbone aussi faibles (0,5% vol. pour les 2NTC et 1% vol. pour les 8NTC) semble un bon indicateur de la bonne homogénéité de la répartition des NTC au sein de ces poudres.

Les modifications que nous avons apportées à la méthode d'élaboration des poudres composites NTC-Cu nous permettent de préparer des lots de 14 g, correspondant à la masse d'un barreau préparé par frittage SPS de ces poudres.

La distribution des NTC est homogène pour les poudres NTC-Cu (P) et NTC-Cu (S), qui ont une granulométrie unimodale. Elle l'est moins dans les poudres NTC-Cu (B), les NTC ayant tendance à se concentrer autour des plus petits grains de cuivre.

III-5 Barreaux NTC-Cu préparés par SPS

III-5.1 Densification et microdureté Vickers des barreaux NTC-Cu

Les poudres composites NTC-Cu (S) et NTC-Cu (B) ont été consolidées par SPS sous forme de barreaux selon le protocole présenté pour les barreaux de cuivre au Chapitre II. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de préparer les barreaux et les fils à partir de poudres NTC-Cu (P) et cela reste à faire en priorité, les fils de cuivre correspondants ayant une très haute contrainte à la rupture (Chapitre II).

Les barreaux composites sont identifiés avec le chiffre du nombre de parois (2 ou 8), suivi de la notation de la poudre (S ou B), de la lettre R pour réduite cohésive, de la température de frittage SPS (600 ou 700°C) et éventuellement d'un tiret et d'un chiffre pour différentier les échantillons réalisés dans les mêmes conditions. Par exemple : 8SR700-1. Le Tableau III-2 résume les conditions d'élaboration et de consolidation des barreaux NTC-Cu ainsi que leur densité relative (86-95%) et les valeurs de microdureté (70-75 HV).

Les courbes de densification du premier cycle et du second cycle SPS (Fig. III-5) ne présentent pas de différences significatives avec celles obtenues pour le cuivre pur (Fig. II-11). Le maximum de densification (avant l'augmentation de la pression uniaxiale) étant atteint avant 600°C, il n'y pas de différence significative sur la densification finale atteinte entre les barreaux frittés à 600°C et ceux frittés à 700°C. Comme cela avait été observé pour les barreaux BR700 (Fig. II-11e), la densification des barreaux 8BR dépasse 85% dès le premier cycle à 350°C (Fig. III-5e, III-5g), ce qui pourrait refléter la distribution bimodale des tailles de grains dans la poudre. La densité relative des barreaux, usinés pour éliminer les restes de Papyex®, est dans l'intervalle 88-95% (Tableau III-2). Nous avons également vérifié, en effectuant cinq prélèvements sur un barreau 2SR700, qu'ils avaient tous la même densité relative (90 ± 1 %) que le barreau entier.

La microdureté Vickers est de l'ordre de 70-75 HV (Tableau III-2) ce qui est compatible avec les valeurs obtenues sur des pastilles (et non des barreaux) 5% vol. 2NTC-Cu (96%, 82 HV) et 5% vol. 8NTC-Cu (82%, 77 HV) [1, 2].

Tableau III-2 Teneur volumique en carbone, température de réduction des poudres, température de frittage SPS, densité relative et microdureté Vickers des barreaux composites NTC-Cu.

Barreaux	Teneur en carbone (% vol.)	Temp. réduction de la poudre (°C)	Température SPS (°C)	Densité relative (%)	Microdureté (HV)
2SR700-1	0,5	214	700	90	75
2SR700-2	0,5	214	700	94	-
8SR600	1	214	600	95	-
8SR700	1	214	700	94	-
8BR600-1	1	230	600	92	-
8BR600-2	1	230	600	92	74
8BR700-1	1	230	700	86	-
8BR700-2	1	230	700	88	70

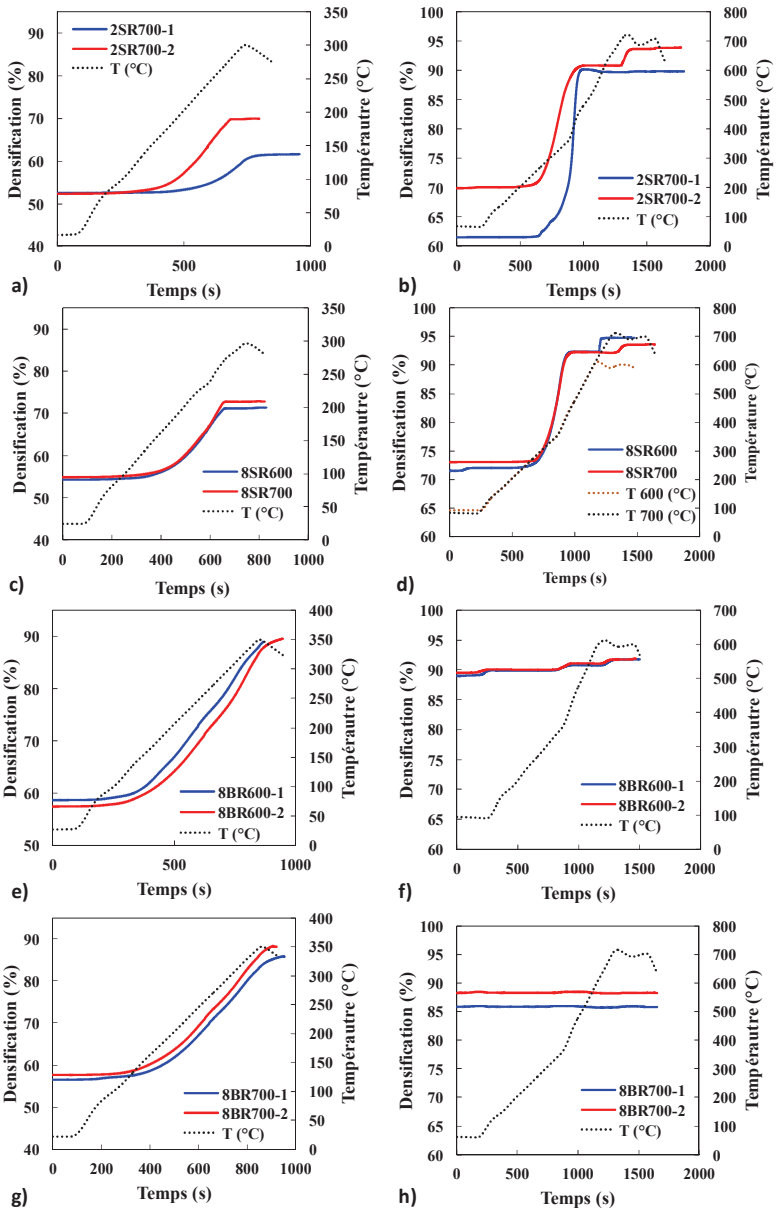


Figure III-5 Courbes de densification et température en fonction du temps pour les 1er et 2nd cycles de frittage: barreaux 2SR700-1 et 2SR700-2: a) 1er cycle; b) ^{2nd} cycle; barreaux 8SR600 et 8SR700: c) 1er cycle; d) 2nd cycle; barreaux 8BR700-1 et 8BR700-2 : e) 1er cycle; f) 2nd cycle ; barreaux 8BR600-1 et 8BR600-2 : e) 1er cycle; f) 2nd cycle.

III-5.2 Microstructure et texture des barreaux

Nous avons étudié par MET les barreaux 2SR700-1 et 8BR600-1 et le barreau 8BR700-1 par EBSD. Il y a peu de différences par rapport aux barreaux de cuivre pur. L'observation d'une coupe transversale de 2SR700-1 (Fig. III-6a) montre que les grains de cuivre ont peu grossi au frittage (0,3-2 µm) et contiennent des macles thermiques (largeur 50-200 nm). La taille de grains est similaire en coupe longitudinale et des macles d'environ 50 à 300 nm de largeur sont observées (Fig. III-6b). Certains contrastes (Fig. III-6c) nous semblent révélateurs de la présence de 2NTC, en accord avec les observations de Koppad *et al.* [8] dont nous rapportons une image (Fig. III-6d).

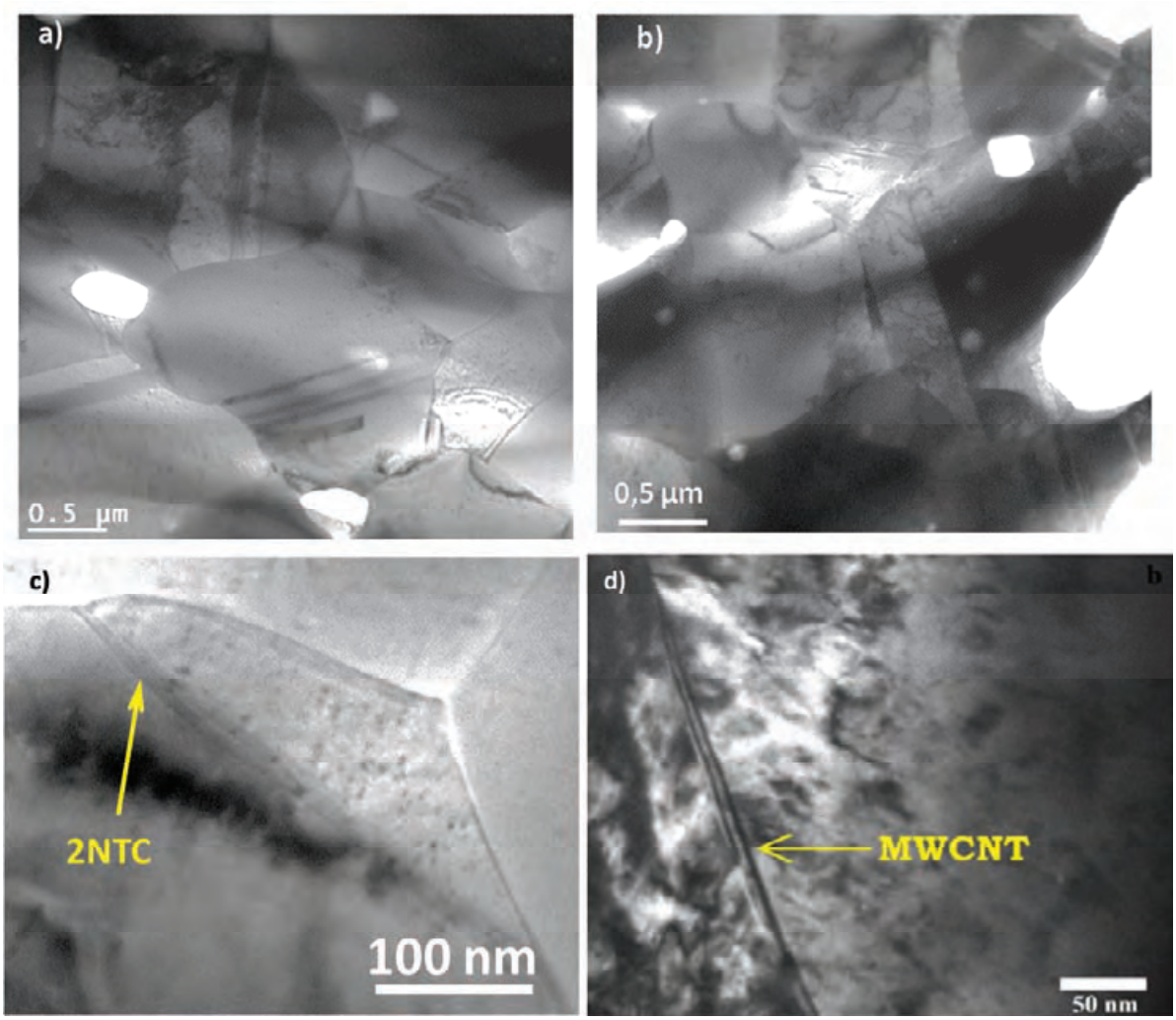


Figure III-6 Images de MET typiques du barreau 2SR700-1: a) en coupe transversale; b) en coupe longitudinale; c) en coupe longitudinale, la présence possible de 2NTC est indiquée ; d) image de MET d'un composite NTC-Cu où les auteurs [8] indiquent la présence possible d'un NTC.

L'observation d'une coupe transversale du barreau 8BR600-2 (Fig. III-7a) montre que les petits grains de cuivre ont peu grossi au frittage (0,5-2 µm) et contiennent des macles thermiques (largeur 50- 200 nm). Il est plus difficile d'observer les plus gros grains (4-6 µm) à cette échelle. Des amas de 8NTC ont été observés (Fig. III-7b).

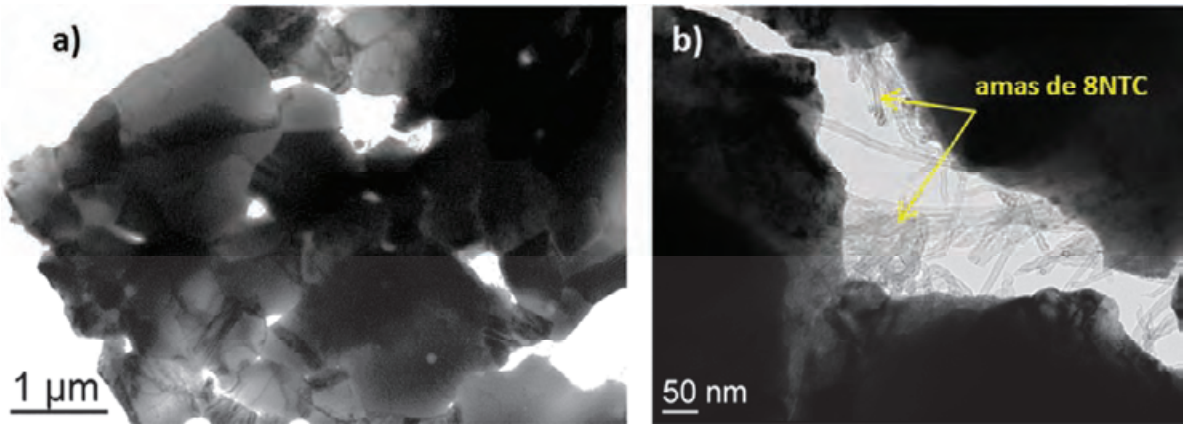


Figure III-7 a) Image de MET typiques d'une coupe transversale du barreau 8BR600-2 ; b) amas de 8NTC.

L'identification des joints de grains a été effectuée en choisissant un angle de désorientation de 5° sur les images EBSD (contraste de bandes) d'une coupe transversale du barreau 8BR700-2 (Fig. III-8). On retrouve bien le caractère bimodal de la distribution granulaire avec des grains très fins (0,5-1 µm) et des grains plus gros (2-5 µm). D'autre part, des macles (représentées en rouge sur la Figure III-8) ont été identifiées en choisissant un angle de désorientation de 60° autour de la direction <111> du cuivre.

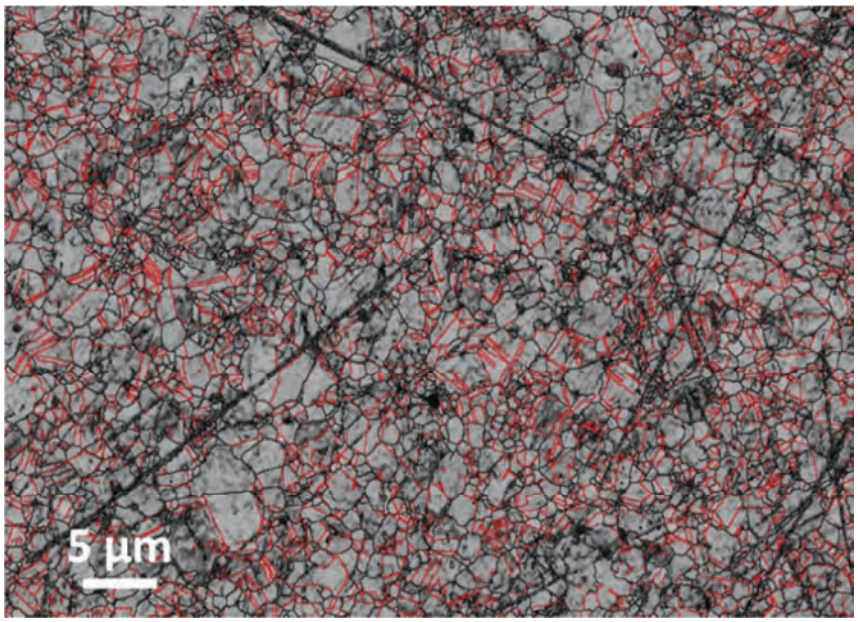


Figure III-8 Image EBSD (contraste de bande) du barreau 8BR700-2 en coupe transversale révélant les joints de grains (noir) et les joints de macles (rouge).

III-6 Elaboration de fils NTC-Cu par étirage

III-6.1 Etirage et densité relative des fils

Les barreaux composites NTC-Cu (diamètre 8 mm, longueur 33 mm) sont étirés dans les mêmes conditions que les barreaux de cuivre (Chapitre II). Ils sont insérés dans une gaine d'acier inoxydable, puis l'ensemble est étiré jusqu'à ce que cette gaine ait un diamètre de 10,62 mm. L'étape d'usinage, pour éliminer la gaine est tout aussi déterminante pour les barreaux composites NTC-Cu, les barreaux NTC-Cu préparés à partir de poudres réduites fluides ont cassé lors de cette étape. La notation utilisée pour les fils reprend le code du barreau suivi de /F et éventuellement du diamètre (en mm). Par exemple 8BR600-1/F0,506 pour le fil au diamètre 0,506 mm formé par étirage du barreau 8BR600-1.

La densité des fils d'environ 4 mm de diamètre a été mesurée par la méthode d'Archimède. Elle correspond à une densité relative de 99 ± 1%. La densité relative est probablement encore plus élevée pour les fils de diamètre inférieur à 0,506 mm mais la masse du prélèvement est alors trop faible pour permettre des mesures fiables.

III-6.2 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,506 mm

La préparation des fils composites NTC-Cu, pour l'EBSD, est identique à celle des fils de cuivre (section II-4.3). Des essais d'amélioration de la préparation sont en cours. Les images (contraste de bande) en coupe longitudinale des fils 2SR700-2/F0,506 (Fig. III-9a) et 8SR700/F0,506 (Fig. III-9a) révèlent des grains très allongés (plusieurs micromètres). Leur largeur de ces grains varie entre 200 et 750 nm, la majorité étant plus petite que 300 nm. Ces observations sont confirmées par les images de MET (Fig. III-8c, III-8d) qui révèlent des grains présentant peu de dislocations. D'autre part, aucune macle n'a pu être observée. Des résultats semblables sont obtenus pour le fil 8SR600/F0,506 (Fig. III-9e, III-9f). Pour les fils 8BR600-1/F0,506 (Fig. III-9g, III-9h)et 8BR700-1/F0,506, il semble qu'il y ait encore un caractère bimodal, bien que peu marqué, dans la distribution de taille de grains du cuivre. Nous manquons d'éléments de comparaison avec les fils 2SR/F et 8SR/F pour lesquels les coupes transversales n'ont pu encore être étudiées.

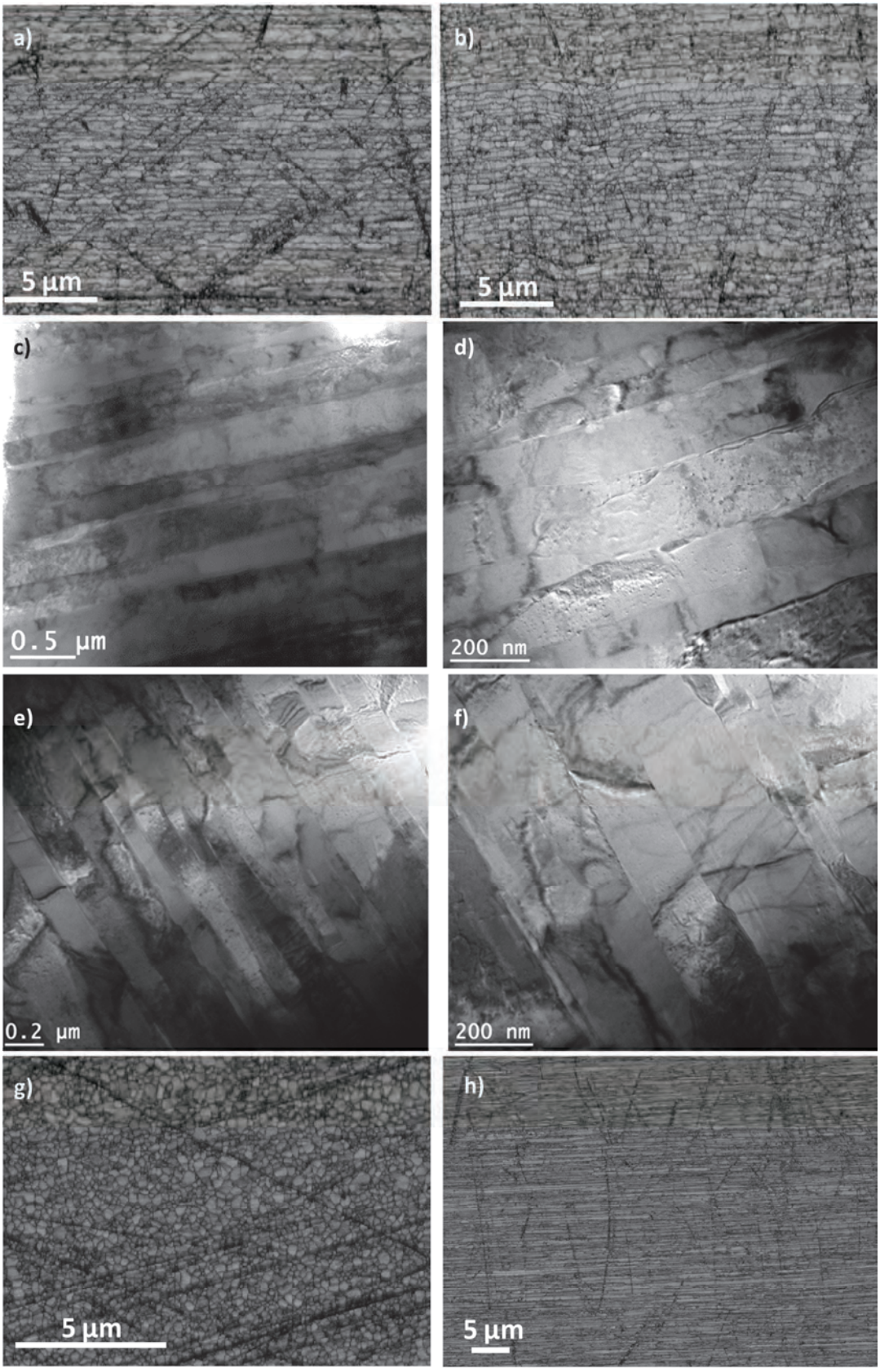


Figure III-9 Images EBSD (contraste de bande) a) du fil 2SR700-2/F0,506 en coupe longitudinale; b) du fil 8SR700/F0,506 en coupe longitudinale; c) et d) images de MET du fil 8SR700/F0,506 en coupe longitudinale; e) et f) images de MET du fil 8SR600/F0,506 en coupe longitudinale; g) images EBSD du fil 8BR600-1/F0,506 en coupe transversale; h) en coupe longitudinale.

Les coupes longitudinales des fils ont été placées à l'intérieur du MEB de telle sorte que la direction d'étirage, notée DE, soit alignée avec l'axe de tilt de l'appareil pour permettre l'inclinaison à 70° pour l'analyse EBSD. Les directions transverse et normale sont notées respectivement DT et DN. Les cartographies EBSD (Fig. III-10) mettent en évidence les orientations principales des grains, <111> et <001> suivant DE et <101> suivant DN, caractéristiques des métaux cfc déformés par étirage.

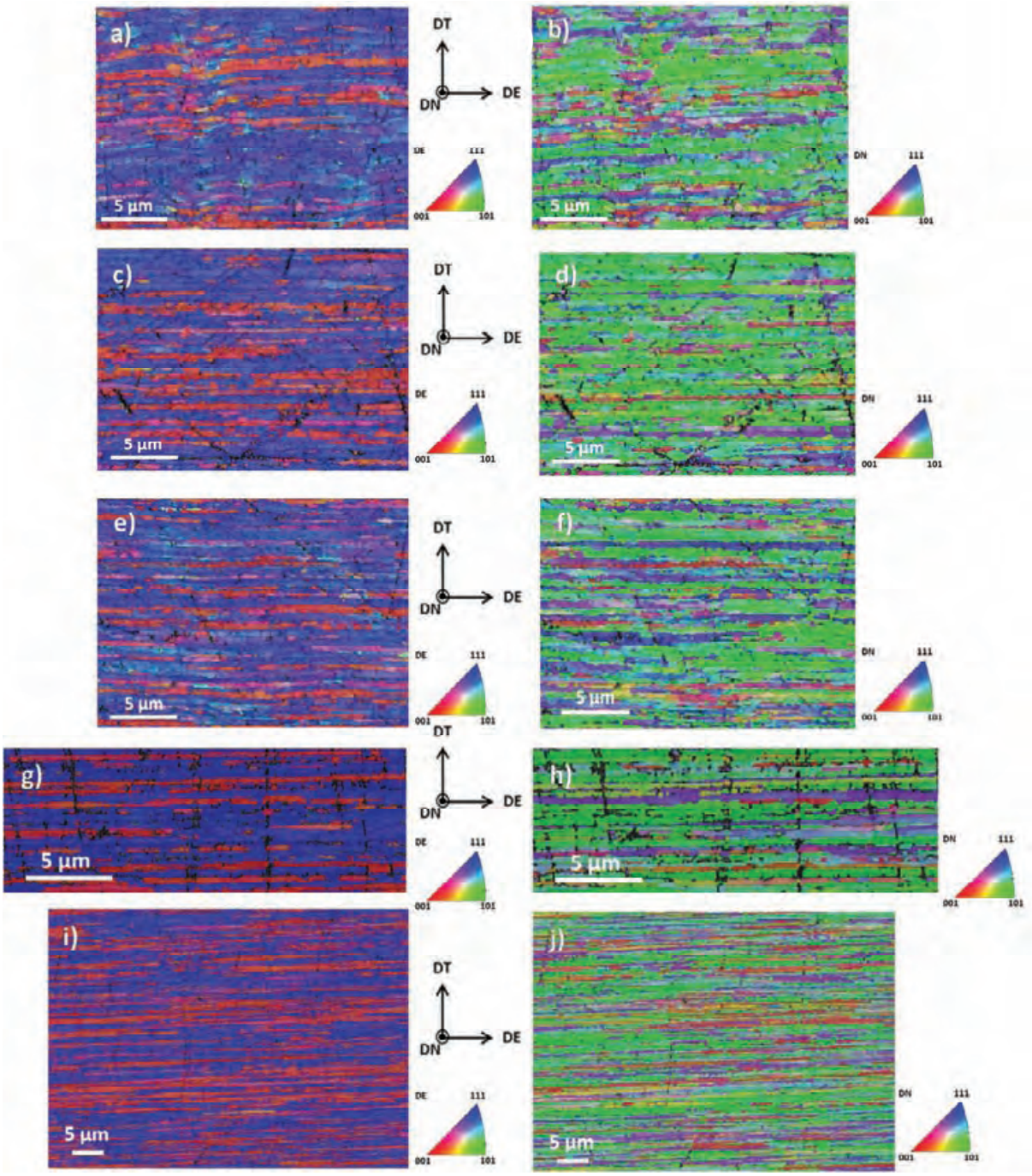


Figure III-10 Cartographies d'orientation (EBSD), en coupe longitudinale suivant: (a, c, e, g, i) la direction d'étirage (DE) et (b, d, f, h, j) la direction normale (DN) pour les fils : a, b) 2SR700-2/F0,506 ; c, d) 8SR700/F0,506 ; e, f) 8SR600/F0,506; g, h) 8BR700-1/F0,506; i, j) 8BR600-1/F0,506.

III-6.3 Propriétés mécaniques des fils

III-6.3.1 Microdureté Vickers

La microdureté Vickers augmente (de 110-130 HV à 145-160 HV) lorsque le diamètre des fils diminue (Fig. III-11), ce qui reflète l'affinement progressif de la taille des grains de cuivre lors de la déformation produite par l'étirage. Seul le fil 8BR700/F-1 présente des valeurs nettement inférieures aux autres (avec aussi un point aberrant).

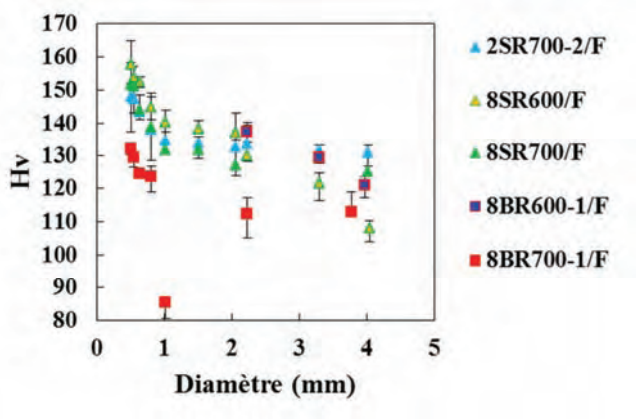


Figure III-11 Microdureté en fonction du diamètre des fils NTC-Cu. Les barres représentent les valeurs minimales et maximales.

III-6.3.2 Résistance en traction

Notons que d'une manière générale, la contrainte à la rupture mesurée à 77K est 21% plus élevée que celle mesurée à 293K. La contrainte maximale à la rupture des fils 2SR700-2/F (Fig. III-12) augmente lorsque le diamètre diminue jusqu'à environ 0,6 mm puis se stabilise à 560 MPa (293K) et 700 MPa (77K).

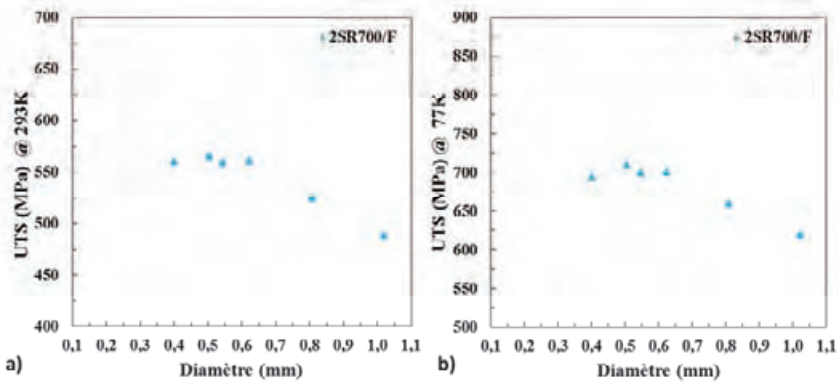


Figure III-12 Contrainte maximale à la rupture (UTS) en fonction du diamètre des fils 2SR700-2 a) à 293K; b) à 77K.

La Figure III-13 permet de comparer les fils 8SR600/F et 8SR700/F (Fig. III-13a, III-13b) et les fils 8BR600/F et 8BR700/F (Fig. III-13c, III-13d). La seule différence (deux à deux) est donc la température de frittage SPS (600 ou 700°C) et son influence est peu marquée. L'ampleur de l'augmentation de la contrainte maximale à la rupture lorsque le diamètre diminue semble plus grande avec les fils 8BR (Fig. III-13c, III-13d).

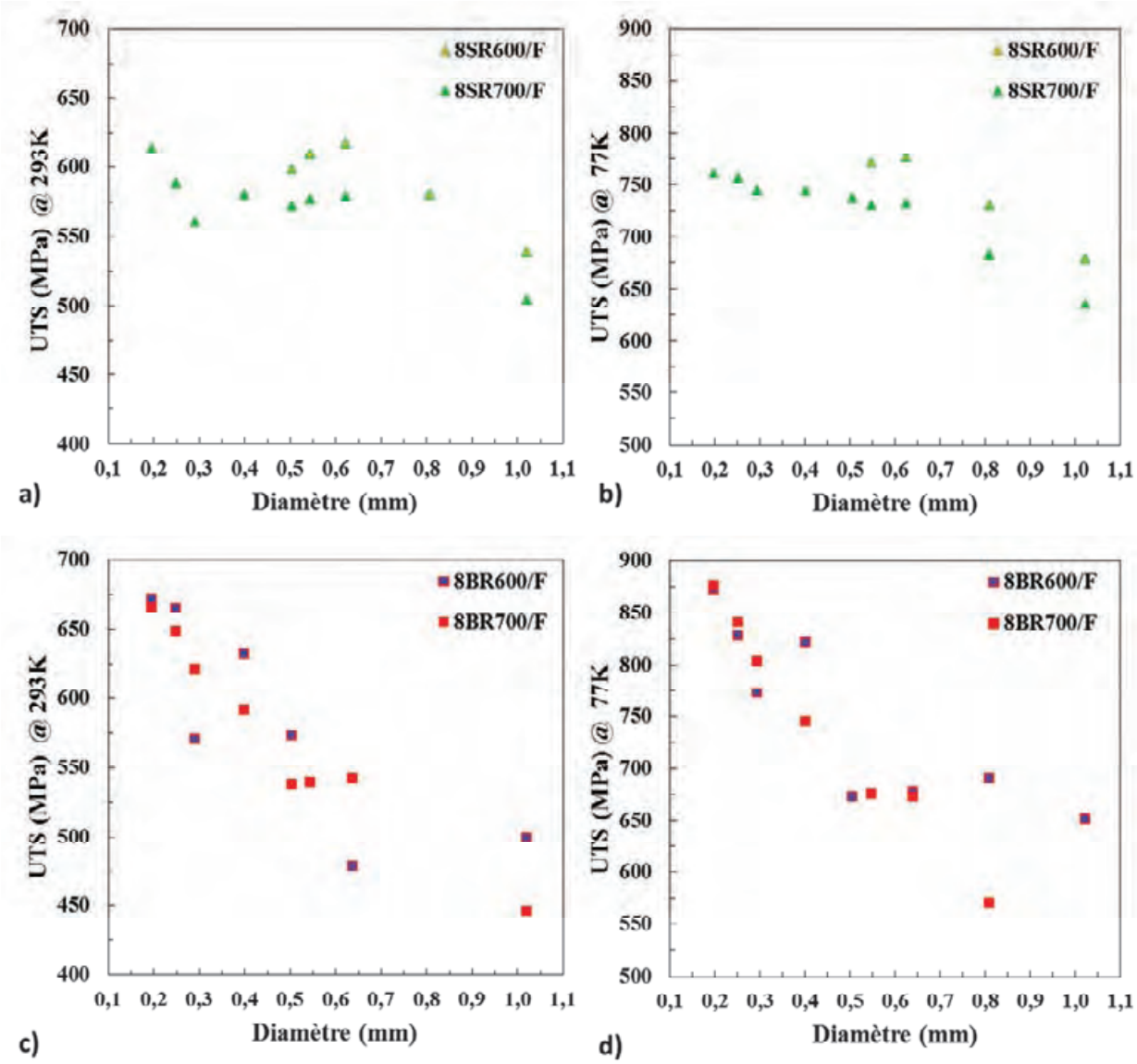


Figure III-13 Contrainte maximale à la rupture (UTS) en fonction du diamètre des fils 8SR600/F et 8SR700/F a) à 293K; b) à 77K et des fils 8BR600-1/F et 8BR700-1/F c) à 293K; d) à 77K.

La Figure III-14 permet de comparer les fils 8SR600/F et 8BR600-1/F (Fig. III-14a, III-14b) et les fils 8SR700/F et 8BR700-1/F (Fig. III-14c, III-14d). La seule différence (deux à deux) est donc la poudre de cuivre utilisée (S ou B). Les fils 8BR des plus petits diamètres ont des contraintes maximales à la rupture relativement élevées : 672 et 873 MPa respectivement à 293 et 77K pour le fil 8BR600/F0,198 ; 666 et 876 MPa respectivement à 293 et 77K pour le fil 8BR700/F0,198. Dans ce dernier cas, ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues pour les fils 8SR700/F correspondants. Elles sont aussi bien plus élevées que pour les fils 2SR (Fig. III-12).

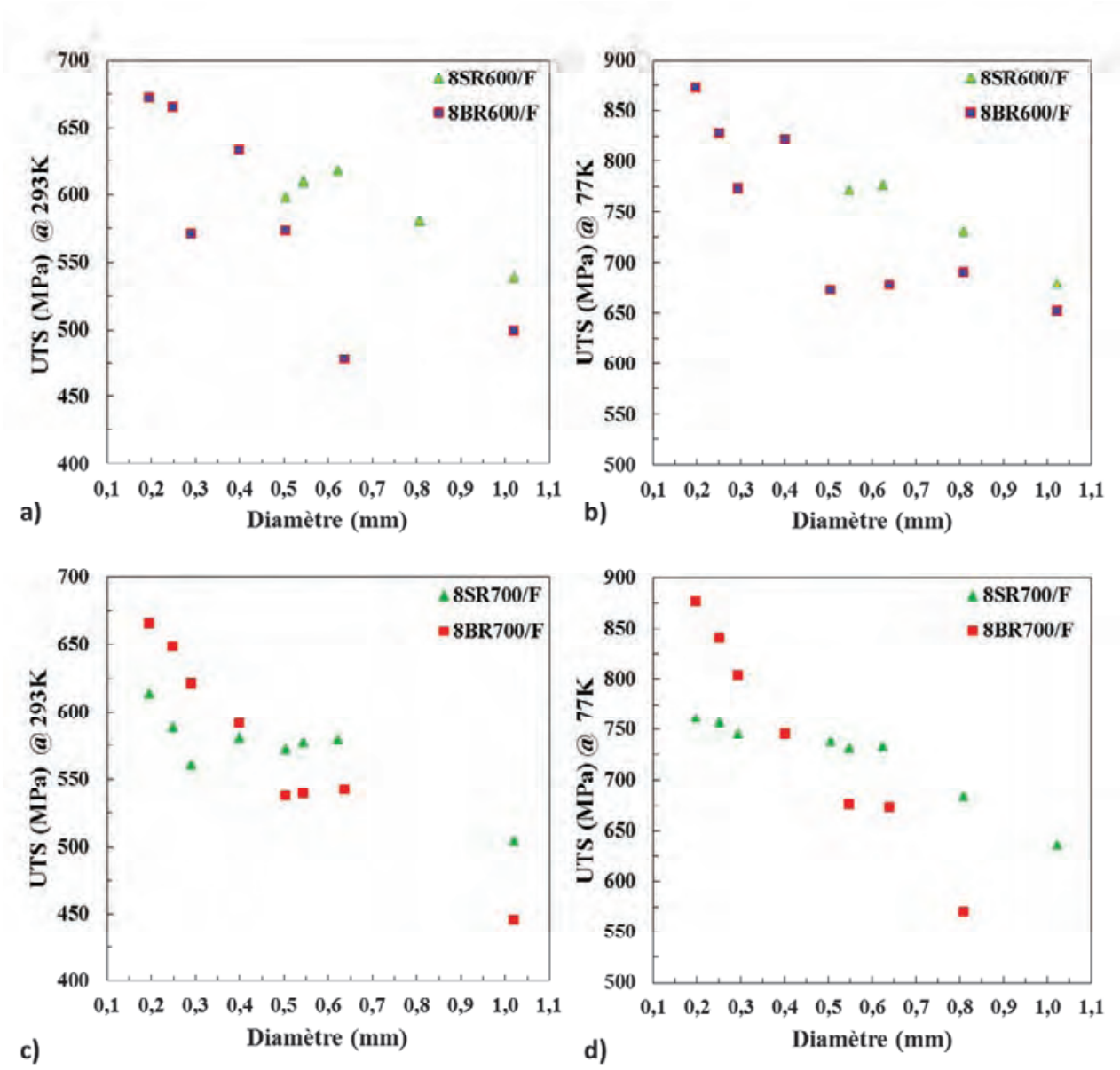


Figure III-14 Contrainte maximale à la rupture (UTS) en fonction du diamètre des fils 8SR600/F et 8BR600-1/F a) à 293K; b) à 77K et des fils 8SR700/F et 8BR700-1/F c) à 293K; d) à 77K.

III-6.4 Résistivité électrique des fils

Les mesures de résistivité sont réalisées sur les différents fils à 293K et 77K. L'incertitude de mesure est de l'ordre de 5%. Comme pour le cuivre pur (Chapitre II), la dispersion des valeurs pour les mesures à 293K reflète la contribution des phonons. Pour tous les fils, la résistivité augmente avec la diminution du diamètre.

Les fils 2SR700/F présentent une résistivité faible qui augmente avec la diminution du diamètre en surtout en dessous de 0,625 mm (Fig. III-15). La résistivité varie entre 1,83 µΩ.cm (2SR700-2/F 0,625) et 2,03 µΩ.cm (2SR700-2/F 0,251) à 293K et entre 0,33 µΩ.cm (2SR700-2/F 1,023) et 0,41 µΩ.cm (2SR700-2/F 0,251) à 77K.

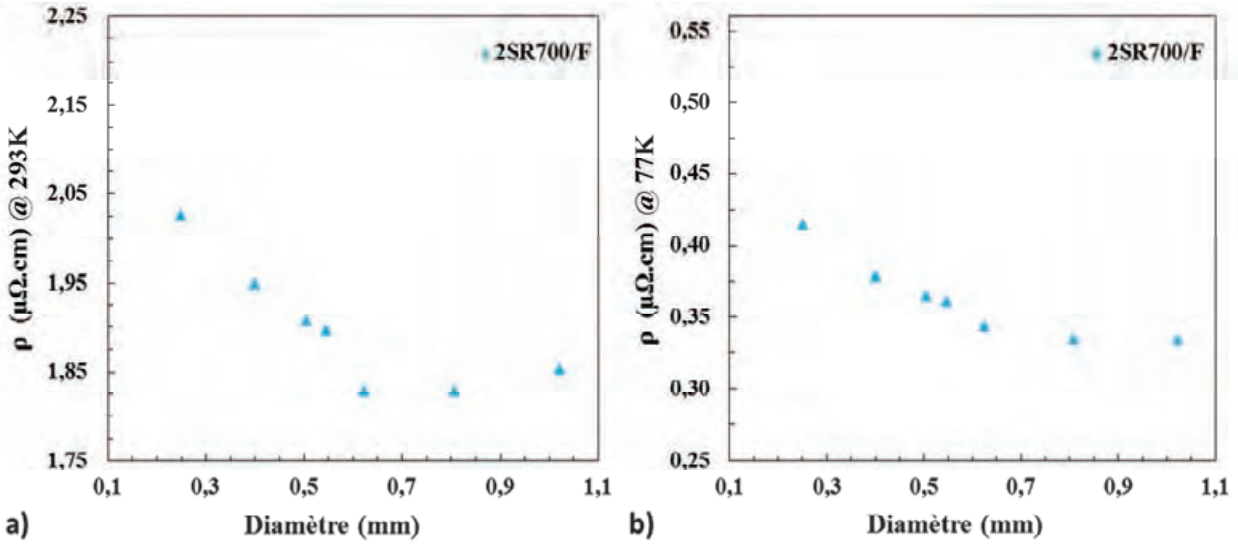


Figure III-15 Résistivité électrique en fonction du diamètre des fils 2SR700/F en fonction du diamètre: a) à 293K; b) à 77K.

Il n'y a aucune influence de la température de frittage SPS (600 ou 700°C) sur la résistivité des fils 8SR600/F et 8SR700/F (Fig. III-16a, III-16b). En revanche, la résistivité des fils 8BR700/F semble sensiblement plus faible que celle des fils 8BR600/F (Fig. III-16c, III-16d) et elle est semblable, à 77K, à celle des fils 2SR700/F (Fig. III-15d).

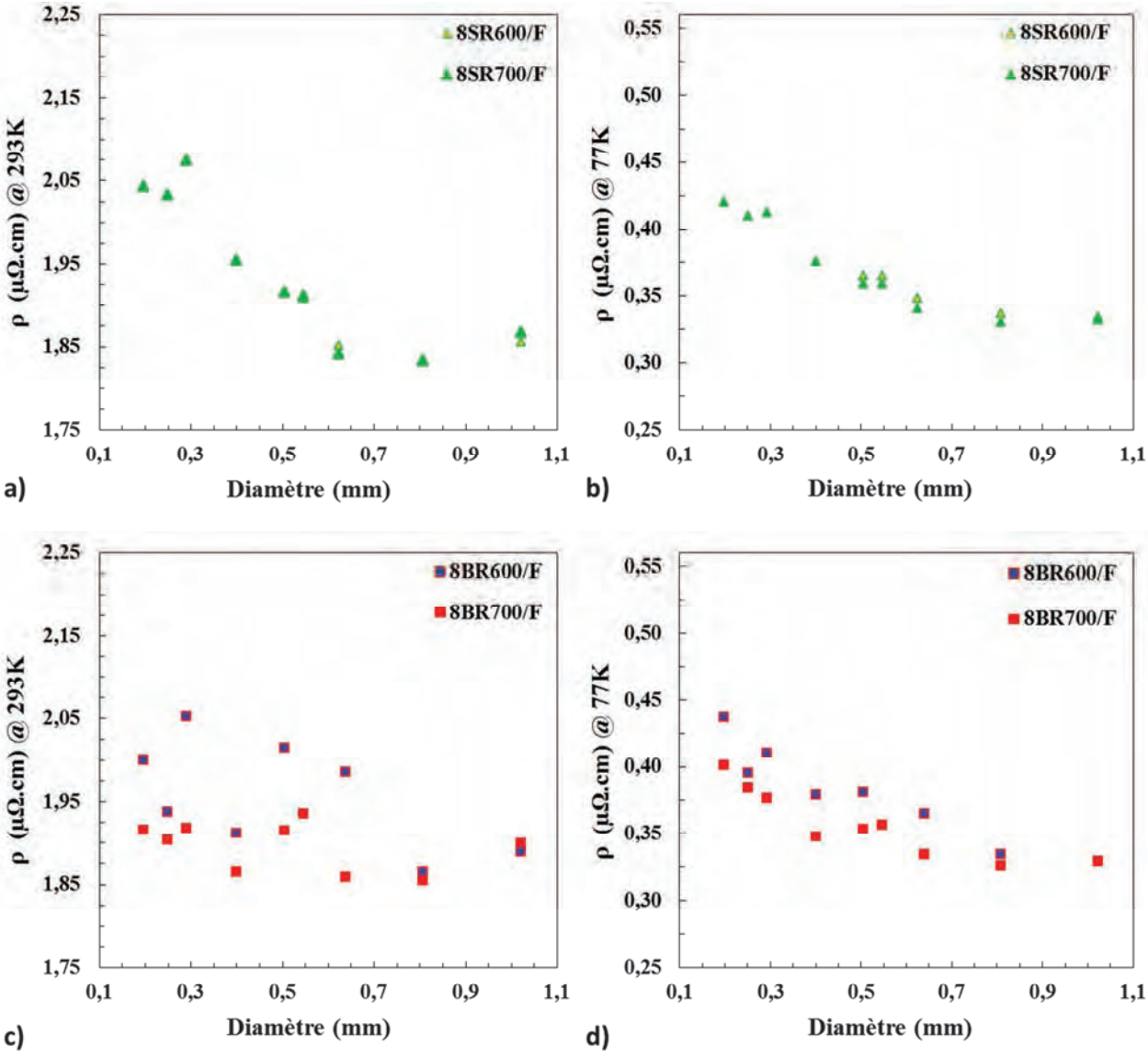


Figure III-16 Résistivité électrique en fonction du diamètre des fils 8SR600/F et 8SR700/F a) à 293K; b) à 77K et des fils 8BR600-1/F et 8BR700-1/F c) à 293K; d) à 77K.

La dispersion des valeurs ne permet pas de mettre en évidence une influence de la poudre de cuivre utilisée (S ou B) (Fig. III-17).

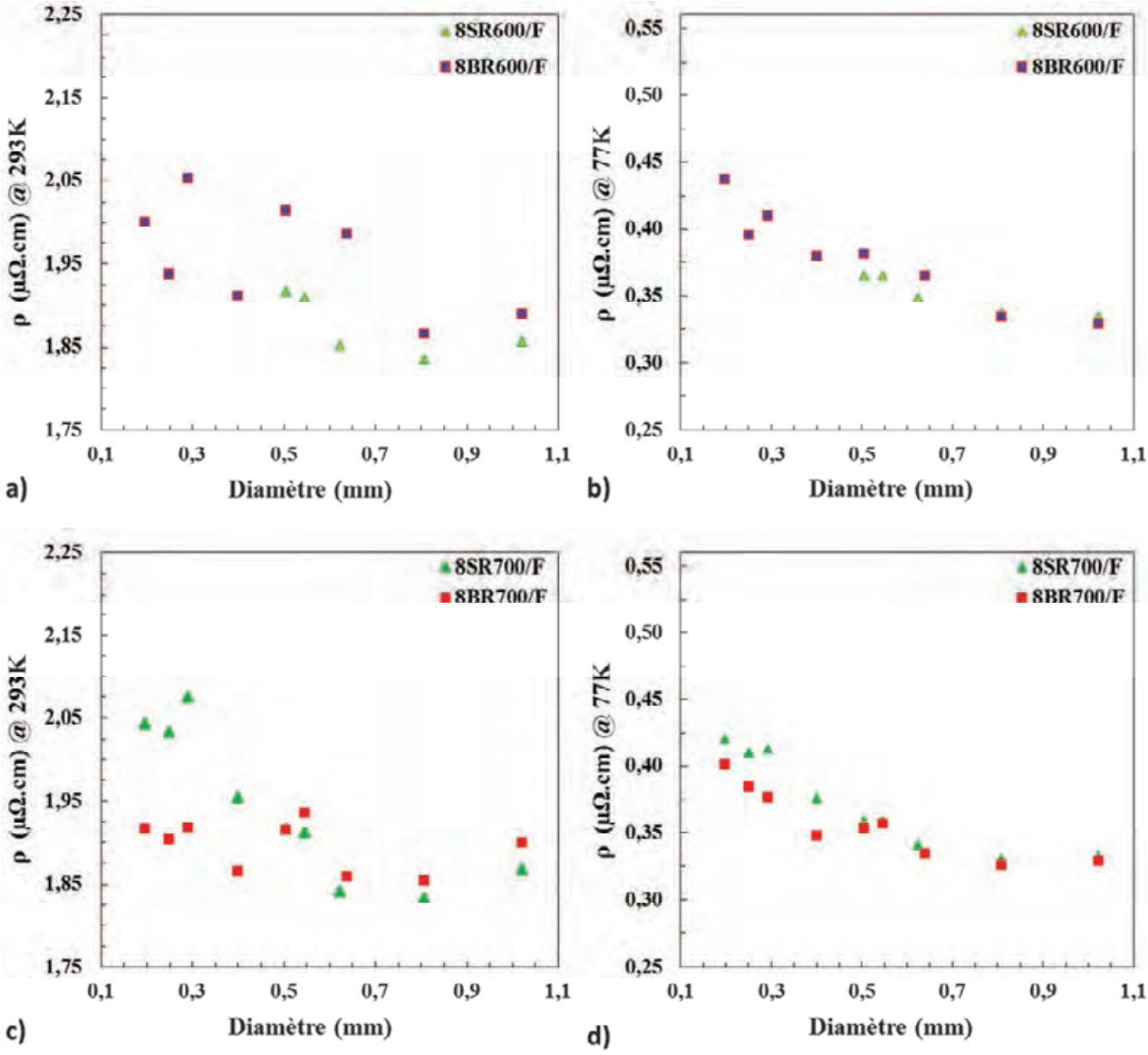


Figure III-17 Résistivité électrique en fonction du diamètre des fils 8SR600/F et 8BR600-1/F a) à 293K; b) à 77K et des fils 8SR700/F et 8BR700-1/F c) à 293K; d) à 77K.

III-7 Discussion sur l'influence des NTC

III-7.1 Comparaison des fils NTC-Cu entre eux

Toutes les valeurs présentées dans la section III.6 sont reportées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 Contrainte maximale à la rupture (UTS) et résistivité électrique des fils composites NTC-Cu à 293K et 77K.

Fils	Diamètre (mm)	UTS_{293K} (MPa)	UTS_{77K} (MPa)	ρ_{293K} (μΩ.cm)	ρ_{77K} (μΩ.cm)
2SR700-2	1,023	489	619	1,85	0,33
	0,809	525	659	1,83	0,33
	0,625	561	701	1,83	0,34
	0,547	559	700	1,90	0,36
	0,506	565	710	1,91	0,37
	0,401	561	694	1,95	0,38
	0,251	-	-	2,03	0,41
8SR600	1,023	539	679	1,86	0,33
	0,809	580	730	1,83	0,34
	0,625	617	776	1,85	0,35
	0,547	609	771	1,91	0,37
	0,506	598	-	1,92	0,37
8SR700	1,023	504	635	1,87	0,33
	0,809	-	682	1,83	0,33
	0,625	579	731	1,84	0,34
	0,547	577	730	1,91	0,36
	0,506	571	737	1,92	0,36
	0,401	580	743	1,95	0,38
	0,293	561	744	2,07	0,41
	0,251	588	756	2,03	0,41
	0,198	614	760	2,04	0,42
8BR600-1	1,023	499	652	1,89	0,33
	0,809	-	690	1,87	0,33
	0,640	478	678	1,99	0,37
	0,506	573	672	2,01	0,38
	0,401	633	822	1,91	0,38
	0,293	570	772	2,05	0,41
	0,251	665	829	1,94	0,40
	0,198	672	873	2,00	0,44
8BR700-1	1,023	448	-	1,90	0,33
	0,809	-	570	1,85	0,33
	0,640	541	672	1,86	0,33
	0,547	539	676	1,94	0,36
	0,506	537	-	1,91	0,35
	0,401	591	745	1,87	0,35
	0,293	621	803	1,92	0,38
	0,251	648	840	1,90	0,38
	0,198	665	876	1,92	0,40

Les valeurs de contrainte maximale à la rupture tendent à être plus élevées pour les fils contenant des 8NTC que pour ceux contenant des 2NTC. Cela reflète l'augmentation de la résistance à la traction des NTC avec le nombre de parois, d'autant plus que la distribution du nombre de parois dans l'échantillon de 8NTC (Fig. III-2c) est assez large: en effet, pour des 2NTC, 3NTC et MNTC individuels, les valeurs mesurées de résistance à la traction sont respectivement 20, 46 et 63 GPa [9, 10]. Des résistances à la traction allant jusqu'à 110 GPa [11] et 150 GPa [12] ont été mesurées pour des MNTC "sans défaut".

De plus, les 8NTC ne forment pas de faisceaux, contrairement aux 2NTC. La résistance à la traction des faisceaux de 2NTC (3-13 GPa) est inférieure à celles de 2NTC individuels [13]. Il serait intéressant de couper les 2NTC pour pouvoir mieux les disperser et éviter dans une certaine mesure la formation de faisceaux.

Les valeurs de contrainte maximale à la rupture sont plus élevées lorsque la poudre B, à granulométrie bimodale, a été utilisée. On retrouve là l'influence du cuivre, décrite dans le Chapitre II : il y a une contribution prédominante, des grains les plus fins pour des diamètres supérieurs à 0,6 mm. Dans le cas des diamètres inférieurs à 0,6 mm, les gros grains se sont suffisamment affinés pour contribuer à un durcissement supplémentaire et atteindre ainsi le même niveau de contrainte que les fils de type S. De plus, comme l'ont noté Kim *et al.* [14], il existe un domaine où les zones les plus pauvres en NTC, correspondant approximativement aux gros grains, subissent une déformation plastique tandis que les zones où se situent la majorité des NTC (autour des petits grains) sont toujours sous déformation élastique avant le domaine où toutes les zones du composite NTC-Cu subissent une déformation plastique. Cela pourrait favoriser le transfert de charge entre la matrice et les NTC.

Quels que soient les fils NTC-Cu, les différences de valeurs de résistivité électrique ne sont pas significatives.

III-7.2 Comparaison des fils NTC-Cu et des fils de cuivre

Les contraintes à la rupture à 293K et à 77K des fils de type S sont reportées sur les Figures III-18a et III-18b et celles des fils de type B sont reportées sur les Figures III-18c et III-18d. Les valeurs obtenues pour le cuivre OFHC, dont la microstructure est significativement plus grosse et qui sont toutes inférieures, sont également reportées.

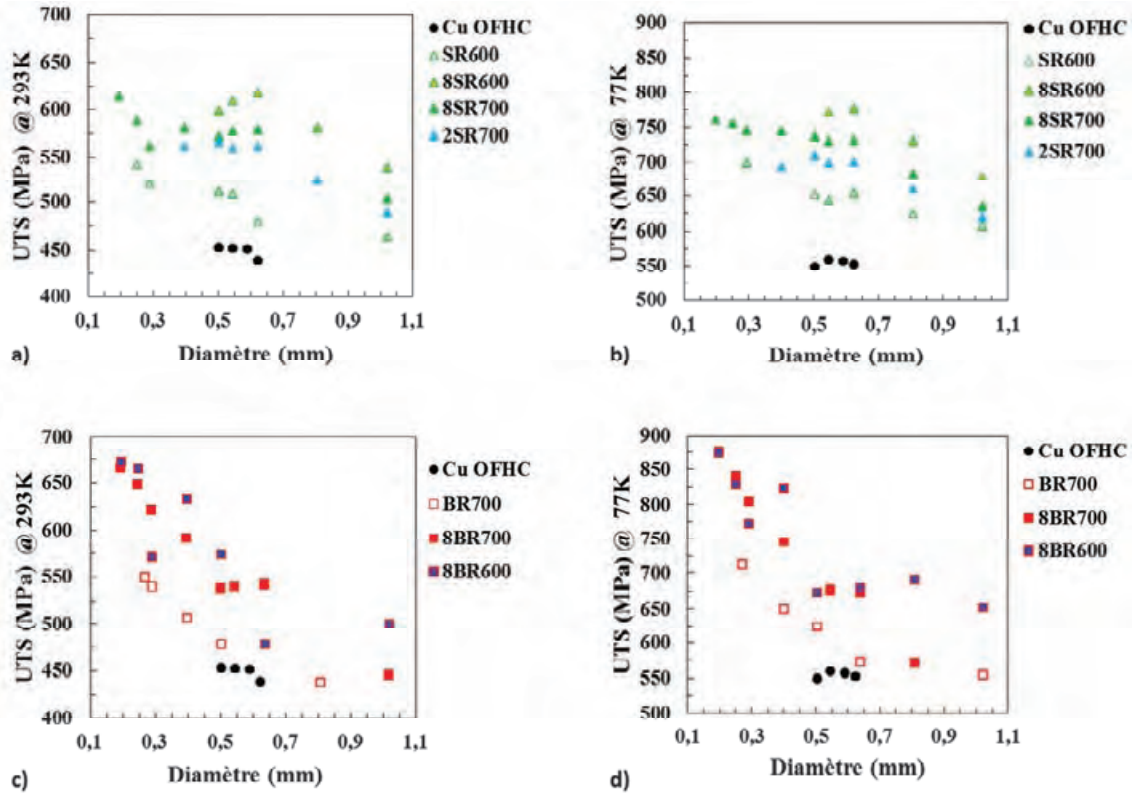


Figure III-18 Comparaison des contraintes maximales à la rupture à 293K et à 77K: a, b) des fils composites 2SR700/F, 8SR600/F, 8SR700/F avec le cuivre SR600; c, d) des fils composites 8BR600/F et 8BR700/F avec le cuivre BR700. Les valeurs obtenues pour le cuivre OFHC sont reportées.

Dans tous les cas, la contrainte maximale à la rupture des fils NTC-Cu est supérieure à celle des fils de cuivre correspondants, de 10-15% et parfois de 25%. Etant donné le peu d'influence que semble avoir la présente des NTC sur la microstructure du cuivre, nous proposons que cela traduit leur influence directe. Les NTC sont probablement majoritairement localisés aux joints de grains du cuivre et allongés selon l'axe du fil, et de ce fait parallèles à la direction de sollicitation en traction, contribuant au renforcement (Fig. III-19). Leur présence bloque le glissement des dislocations, qui s'accumulent à l'interface NTC/Cu lors de l'essai de traction, diminuant la déformation plastique. Leur alignement permet de bénéficier de leur haute résistance en traction. La rupture des NTC pourrait avoir lieu selon le mode épée-fourreau [15], au moins pour les 8NTC, car il est probable que les deux parois des 2NTC cassent en même temps. Cependant, cela suppose un bon transfert de charge du

cuivre vers les NTC. Outre un blocage mécanique provenant de la déformation du cuivre, il est possible qu'un certain degré de liaison chimique apporté par les ions oxydes provenant des fonctions carboxyliques présents en surface des NTC et fortement liés aux atomes de carbone, qui supportent la réduction sous H_2 et le traitement SPS [16], permette aussi un transfert de charge considérable entre le cuivre et les NTC. Une caractérisation fine de la microstructure, et notamment des interfaces est une priorité de tout travail futur sur ce sujet.

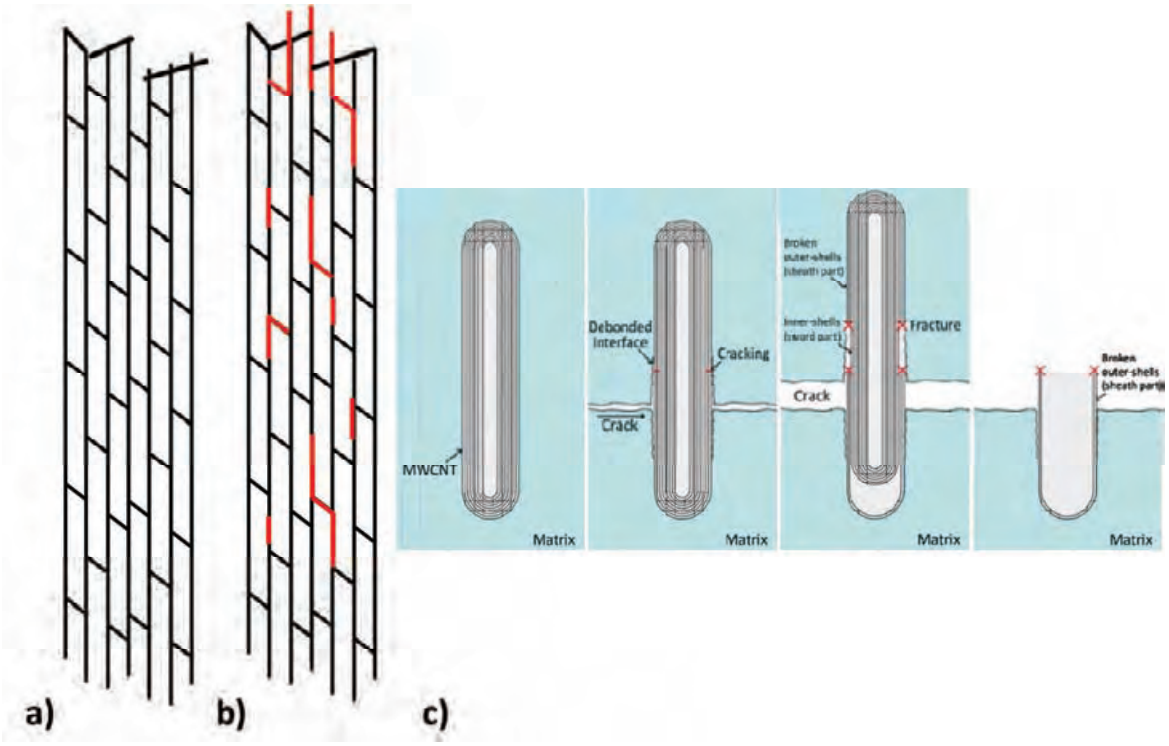


Figure III-19 Représentation très schématique de la contribution possible des NTC au renforcement: a) fil de cuivre; b) fil NTC-Cu; c) rupture selon le mode épée-fourreau, d'après [15].

Les résistivités électriques à 293K et à 77K des fils de type S sont reportées sur les Figures III-20a et III-20b et celles des fils de type B sont reportées sur les Figures III-20c et III-20d. Les valeurs obtenues pour le cuivre OFHC, dont la microstructure est significativement plus grosse et qui sont toutes inférieures, sont également reportées.

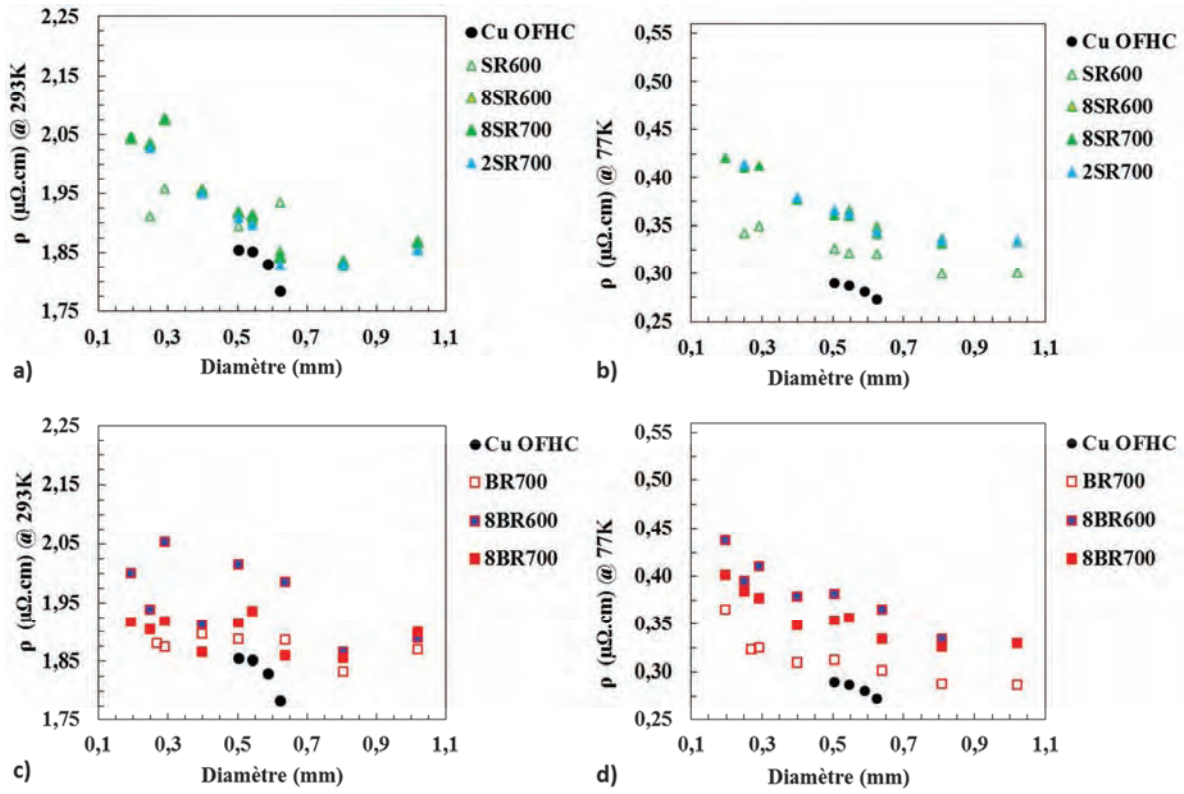


Figure III-20 Comparaison des résistivités électriques à 293K et à 77K: a, b) des fils composites 2SR700/F, 8SR600/F, 8SR700/F avec le cuivre SR600; c, d) des fils composites 8BR600/F et 8BR700/F avec le cuivre BR700. Les valeurs obtenues pour le cuivre OFHC sont reportées.

La résistivité des fils NTC-Cu est supérieure à celle des fils de cuivre correspondants. A 293K, la différence est parfois très faible à 293K, et même si nous considérons seulement les mesures à 77K, moins dispersées du fait de la moindre contribution des phonons, elle est de l'ordre de 15%. Parmi les causes possibles, le possible degré de liaison chimique évoqué plus haut induirait une augmentation de la résistivité, du fait de la diffusion des électrons à l'interface Cu-O-NTC [16].

Cet écart de 15% est stable lorsque le diamètre des fils diminue pour les fils B, mais tend à augmenter pour les fils S. La gêne apportée par les NTC est moins sensible lorsqu'il reste des grains de cuivre un peu plus gros, et surtout probablement des zones très pauvres en NTC.

III-8 Conclusions du Chapitre III

Ce Chapitre, qui constitue le cœur de la thèse, a présenté la préparation de fils composites NTC-Cu par combinaison des techniques de SPS et d'étirage à température ambiante. Cela permet de disposer d'éprouvettes qui ne soient pas seulement des éprouvettes de laboratoire, mais aussi d'une forme et d'une taille permettant certaines applications.

A partir des différentes poudres de cuivre commerciales (P, S et B) et de lots de NTC majoritairement biparois (2NTC, CIRIMAT) et huit-parois (8NTC, commerciaux), nous avons préparé des poudres composites NTC-Cu où la distribution des NTC est satisfaisante. Les modifications que nous avons apportées à la méthode d'élaboration nous ont permis de préparer des lots de poudre de 14 g, correspondant à la masse d'un barreau préparé par frittage SPS. La teneur en carbone des poudres étant relativement faible (0,5% vol. pour 2NTC-Cu et 1% vol. pour 8NTC-Cu), la préparation des barreaux puis des fils par les méthodes employées pour le cuivre pur (Chapitre II) est possible sans modification. Les conclusions sont les mêmes :

- la poudre doit être cohésive pour donner des barreaux qui supporteront l'étirage sans rupture jusqu'à un diamètre de 0,198 mm;
- une densification des barreaux comprise entre 86 et 95% convient pour l'étirage;
- dans les barreaux, la taille des grains de cuivre, isotropes et présentant des macles d'origine thermique, est semblable à celle observée dans les poudres correspondantes;
- la microstructure des fils de NTC-Cu est semblable à celle des fils de cuivre: grains allongés (plusieurs micromètres), d'une largeur majoritairement inférieure à 300 nm, texture caractéristique <111> et <100> de la déformation par étirage des métaux cfc, aucune macle n'a été observée.

Pour tous les fils, la résistance à la rupture augmente lorsque le diamètre diminue.

La résistance à la rupture des fils :

2SR700/F0,506 atteint 565 MPa à 293K et 710 MPa à 77K,

8SR600/F0,640 atteint 617 MPa à 293K et 776 MPa à 77K,

8SR700/F0,198 atteint 614 MPa à 293K et 760 MPa à 77K,

8BR600/F0,198 atteint 672 MPa à 293K et 873 MPa à 77K,

8BR700/F0,198 atteint 666 MPa à 293K et 876 MPa à 77K.

Les valeurs de contrainte maximale à la rupture tendent à être plus élevées pour les fils contenant des 8NTC que pour ceux contenant des 2NTC. Cela reflète l'augmentation de la résistance à la traction des NTC avec le nombre de parois. De plus, les 8NTC ne forment pas de faisceaux, contrairement aux 2NTC. Il serait intéressant de couper les 2NTC pour pouvoir mieux les disperser et éviter dans une certaine mesure la formation de faisceaux.

Les valeurs de contrainte maximale à la rupture sont plus élevées lorsque la poudre B, à granulométrie bimodale, a été utilisée. On retrouve là l'influence du cuivre (Chapitre II) : il y a une contribution prédominante, des grains les plus fins pour des diamètres supérieurs à 0,6 mm. Dans le cas des diamètres inférieurs à 0,6 mm, les gros grains se sont suffisamment affinés pour contribuer à un durcissement supplémentaire et atteindre ainsi le même niveau de contrainte que les fils de type S.

Dans tous les cas, la contrainte maximale à la rupture des fils NTC-Cu est supérieure à celle des fils de cuivre correspondants, de 10-15% et parfois de 25%. Etant donné le peu d'influence que semble avoir la présente des NTC sur la microstructure du cuivre, nous proposons que cela traduit leur influence directe avec un probable alignement qui faciliterait le transfert de charge. Une caractérisation fine de la microstructure, et notamment des interfaces est une priorité de tout travail futur sur ce sujet pour confirmer l'alignement des NTC.

Pour tous les fils, la résistivité électrique augmente lorsque le diamètre diminue. Quels que soient les fils NTC-Cu, les différences ne sont pas significatives.

La résistivité électrique des fils :

2SR700/F0,506 est de 1,91 μΩ.cm à 293K et 0,37 μΩ.cm à 77K,
8SR600/F0,506 est de 1,92 μΩ.cm à 293K et 0,37 μΩ.cm à 77K,
8SR700/F0,198 est de 2,04 μΩ.cm à 293K et 0,42 μΩ.cm à 77K,
8BR600/F0,198 est de 2,00 μΩ.cm à 293K et 0,44 μΩ.cm à 77K,
8BR700/F0,198 est de 1,92 μΩ.cm à 293K et 0,40 μΩ.cm à 77K.

La résistivité des fils NTC-Cu est supérieure à celle des fils de cuivre correspondants. A 293K, la différence est parfois très faible à 293K, et de l'ordre de 15% à 77K. Parmi les causes possibles, le possible degré de liaison chimique évoqué plus haut induirait une augmentation de la résistivité, du fait de la dissipation des électrons à l'interface Cu-O-NTC. Cet écart de 15% est stable lorsque le diamètre des fils diminue pour les fils B, mais tend à augmenter pour les fils S. La gêne apportée par les

NTC est moins sensible lorsqu'il reste des grains de cuivre un peu plus gros, et surtout probablement des zones très pauvres en NTC.

Enfin, nous avons situé nos fils sur des graphes portant la contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique de cuivre nanostructuré éventuellement allié, à 293K (Figure III-21 d'après Champion et Bréchet [17]) et à 77K (Figure III-22 [18]).

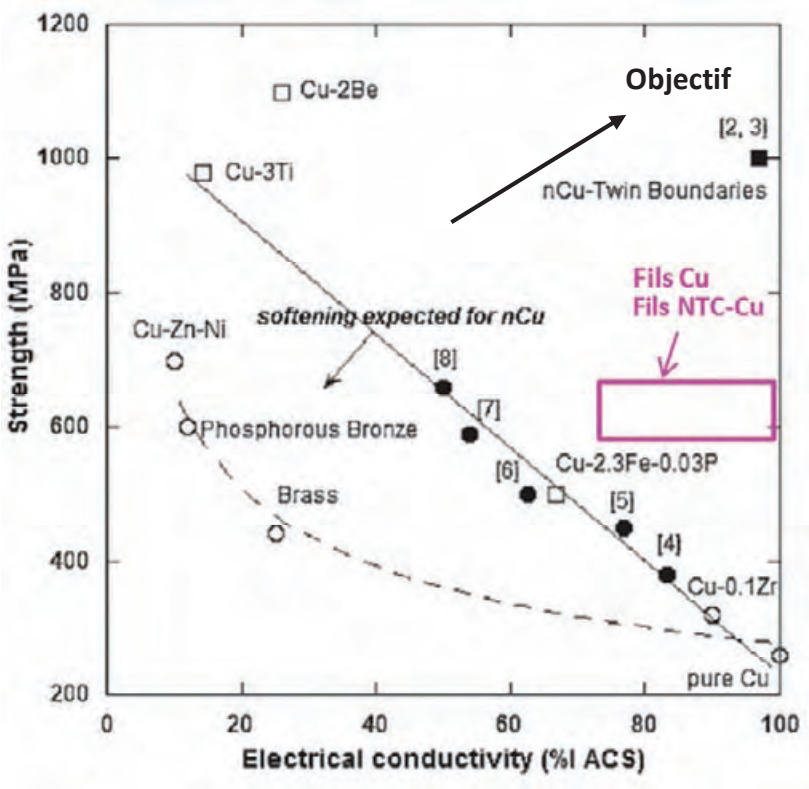


Figure III-21 Situation de nos fils sur un graphe portant la contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique de cuivre nanostructuré éventuellement allié à 293K; d'après [17].

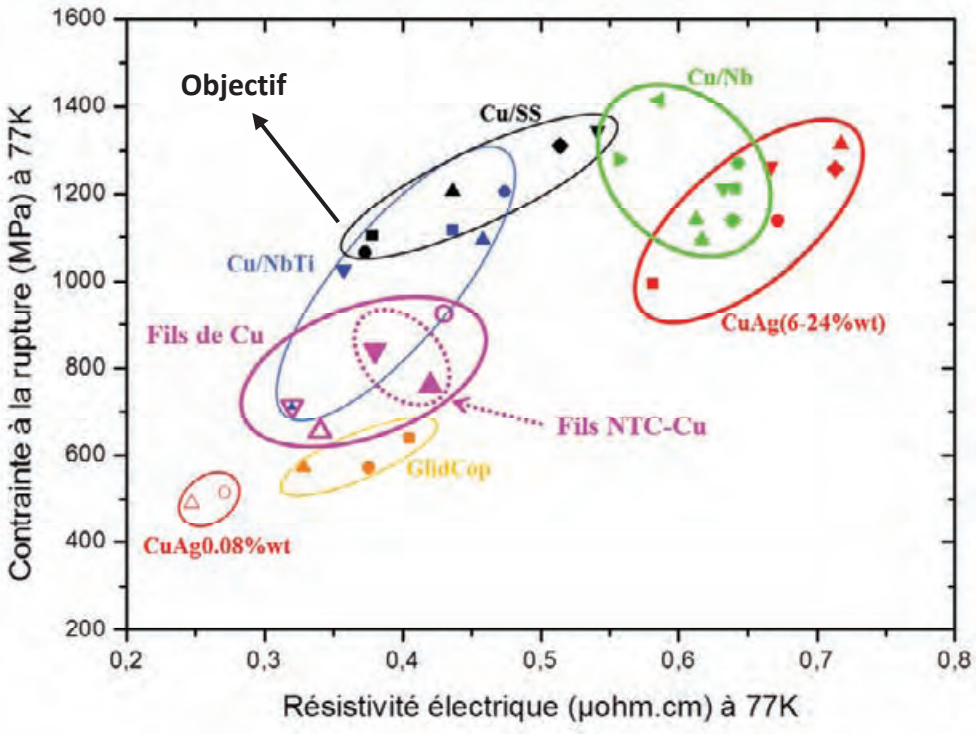


Figure III-22 Situation de nos fils sur un graphe portant la contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique de cuivre nanostructuré éventuellement allié à 77K; d'après [18].

Nous considérons que ces premiers résultats sont encourageants pour permettre l'utilisation des fils NTC-Cu dans des bobines de champs magnétiques pulsés.

Références du Chapitre III

[1] Guiderdoni Ch, Pavlenko E, Turq V, Weibel A, Puech P, Estournès C, *et al.* The preparation of carbon nanotube (CNT)/copper composites and the effect of the number of CNT walls on their hardness, friction and wear properties. Carbon 2013;58:185–97.

[2] Guiderdoni Ch. Nanocomposites nanotubes de carbone-cuivre : Elaboration des poudres, consolidation par Spark Plasma Sintering et études de propriétés. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, 2011.

[3] Flahaut E, Bacsa RR, Peigney A, Laurent C. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. ChemComm 2003:1442–3.

[4] Flahaut E, Peigney A, Laurent C, Rousset A. Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes. J Mater Chem 2000;10:249–52.

[5] Laurent Ch, Flahaut E, Peigney A. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. Carbon 2010;48:2994–6.

[6] Lim BK, Mo CB, Nam DH, Hong SH. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/Cu nanocomposites by molecular-level mixing and controlled oxidation process. J Nanosci Nanotechnol 2010;10:78–84.

[7] Daoush WM. Processing and characterization of CNT/Cu nanocomposites by powder technology. Powder Metall Met Ceram 2008;47:531–7.

[8] Koppad PG, Ram HRA, Ramesh CS, Kashyap KT, Koppad RG. On thermal and electrical properties of multiwalled carbon nanotubes/copper matrix nanocomposites. J Alloys Compd 2013;580:527–32.

[9] Wei X, Chen Q, Peng L-M, Cui R, Li Y. Tensile loading of double-walled and triple-walled carbon nanotubes and their mechanical properties. J Phys Chem C 2009;113:17002–5.

[10] Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science 2000;287:637–40.

[11] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li S, Mielke S., Schatz GC, *et al.* Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. Nat Nanotechnol 2008;3:626–31.

[12] Bachtold A, Strunk C, Salvetat J, Bonard J, Forro L, Nussbaumer T, *et al.* Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes. Nature 1998;397:673–5.

[13] Li Y, Wang K, Wei J, Gu Z, Wang Z, Luo J, *et al.* Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands. Carbon 2005;43:31–5.

[14] Kim KT, Cha S Il, Hong SH, Hong SH. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. Mater Sci Eng A 2006;430:27–33.

[15] Yamamoto G, Shirasu K, Hashida T, Takagi T, Suk JW, An J, *et al.* Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites. Carbon 2011;49;3709-3716.

[16] Kim KT, Cha SI, Gemming T, Eckert J, Hong SH. The role of interfacial oxygen atoms in the enhanced mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites. Small 2008;4:1936–40.

[17] Champion Y, Bréchet Y. Effect of grain size reduction and geometrical confinement in fine grained copper: potential applications as a material for reversible electrical contacts. Adv Eng Mater 2010;12;798-802.

[18] Dubois J-B. Conducteurs nanocomposites métalliques élaborés par déformation plastique sévère : formation et stabilité thermo-mécanique des nanostructures, propriétés induites. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2010.

Chapitre IV

Eprouvettes de traction « os-de-chien » préparées directement par SPS

IV-1 Introduction

Les travaux précédents ont porté sur des conducteurs sous forme de fils, mais d'autres géométries sont intéressantes pour des applications dans le domaine des champs magnétiques, par exemple des plaques en cuivre renforcé pour les aimants continus de type Bitter. De telles plaques pourraient être préparées par SPS et laminage. C'est pourquoi, nous présentons dans ce chapitre une étude préliminaire sur la consolidation de cuivre et de composites NTC-Cu sous forme plane. Toutefois, nous avons choisi une forme relativement complexe, celle de l'éprouvette « os-de-chien ». En effet, le concept de « near-net-shape » se développe rapidement et le SPS est potentiellement intéressant pour l'élaboration de formes complexes [1, 2]. L'idée est d'être au plus proche de la géométrie finale de la pièce afin de limiter l'usinage, qui est très couteux, et la production de déchets et ainsi d'économiser de la matière première.

Les quelques études théoriques et/ou expérimentales publiées sur cet aspect du SPS [3–5] étudient l'influence de la géométrie et de la taille de la pièce ainsi que des inhomogénéités de contraintes sur la répartition de la température, la densité relative et la distribution de taille de grain dans l'échantillon. Dans l'équipe NNC, Guiderdoni [6] avait élaboré des éprouvettes « os-de-chien » par SPS en une seule étape, pour la première fois à notre connaissance. Cependant, il n'observait pas de déformation plastique sur les éprouvettes composites lors des essais de traction. Cela avait été expliqué par l'agglomération excessive des NTC aux joints de grains du fait du manque d'homogénéité de la dispersion de NTC dans les poudres. Nous pensons avoir résolu ce problème, car, comme cela a été détaillé au Chapitre III, nous utilisons des teneurs en carbone bien plus faibles (1% vol *vs* 5% vol.) et nous soumettons les NTC à un traitement préalable de fonctionnalisation.

Nous allons donc préparer directement par SPS des éprouvettes de traction, de type « os-de-chien », en cuivre et en composite 8NTC-Cu. L'influence des NTC sur la microstructure et les propriétés mécaniques sera étudiée. Enfin, pour le cuivre pur, une étude présentera l'influence de la composition (graphite ou WC-Co) de la matrice utilisée en SPS. Nous ferons appel à une simulation thermo-électrique, réalisée par Charles Manière, doctorant dans l'équipe NNC travaillant sur la compréhension et la modélisation des phénomènes se produisant dans le SPS.

IV-2 Consolidation par SPS directement sous forme d'éprouvette « os-de-chien »

IV-2.1 Matériel spécifique

Les matrices et pistons SPS ont initialement [6] été conçus et usinés dans des blocs cylindriques de graphite (G2333-Mersen) (Fig. IV-1a, IV-1b). Les éprouvettes ont une longueur de 43 mm et une largeur de 10 mm au niveau des têtes qui sont de forme carrée. La zone utile (20 mm x 3 mm) a une épaisseur variant entre 1,7 et 2 mm après élimination du Papyex® par polissage. L'épaisseur de la matrice est faible au niveau des têtes de l'éprouvette et c'est pourquoi le cycle SPS était réalisé en plaçant la matrice contenant la poudre dans une autre matrice en graphite afin de limiter les risques de rupture. Cela induisait un gradient de température, fort et mal connu, entre la surface de la matrice externe (diamètre 60 mm) et l'intérieur de la poudre. Des barrières d'alumine étaient placées au-dessus et au-dessous de la matrice éprouvette afin de dévier les lignes de courant et d'éviter d'atteindre une température trop élevée [6].

Pour minimiser ces deux problèmes, nous avons modifié la géométrie de la matrice de l'éprouvette, en collaboration avec la PNF², en utilisant des blocs rectangulaires (Fig. IV-1c, IV-1d) dont l'épaisseur après usinage de la forme « os-de-chien » est suffisamment élevée partout. De plus, la tête d'éprouvette a une forme arrondie et non plus carrée, afin de réduire les concentrations de contraintes. Les éprouvettes ont une longueur de 53 mm de longueur et une largeur de 10 mm au niveau des têtes. La zone utile (16 mm x 3 mm) a une épaisseur variant entre 1,7 et 2 mm après élimination du Papyex® par polissage. La densification peut ainsi être réalisée en plaçant directement la matrice de l'éprouvette directement dans le SPS. Les pistons sont toujours en graphite mais les matrices ont été usinées dans deux matériaux, graphite et WC-Co (Pedersen, WC-Co 93.5 : 6.5%) pour permettre l'application d'une pression uniaxiale plus élevée.

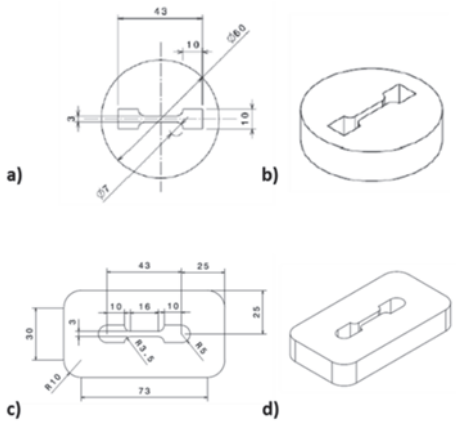


Figure IV-1 Géométrie initiale : pistons (a) et matrice (b) [6]; nouvelle géométrie : pistons (c) et matrice (d).

IV-2.2 Consolidation et densité relative

La poudre de cuivre polyédrique (P) et les 8NTC, décrits respectivement aux Chapitres II et III, ont été utilisés. L'élaboration des poudres composites 1 % vol. 8NTC-Cu est détaillée au chapitre III (la réduction sous H_2 est faite à 230°C).

Les parois intérieures de la matrice (graphite ou WC-Co) sont recouvertes de graphite (déposé par spray). La poudre est introduite dans la matrice. Du Papyex® isole la poudre des pistons pour faciliter le démoulage. Le cycle SPS (Fig. IV-2) est effectué sous vide (pression résiduelle < 10 Pa). Les paramètres d'impulsions par défaut de la machine (12 On : 2 Off) sont utilisés. La température est contrôlée au moyen d'un thermocouple (type K, DME31) placé dans un trou (3 mm de profondeur et 1,8 mm de diamètre) centré et localisé à la surface latérale externe de la matrice. L'échantillon est chauffé de la température ambiante à 700°C (50°C/min) où un palier de 6 minutes est appliqué. Une charge minimale (1 MPa) correspondant à la pression de contact est appliquée pendant la montée en température, puis est augmentée progressivement pendant la première minute du palier à 700°C pour atteindre une pression de 8, 20 ou 50 MPa pendant les 5 minutes restantes (8 ou 20 MPa avec la matrice en graphite, 8 ou 50 MPa avec la matrice en WC-Co). La pression est progressivement relâchée pendant la descente en température (100°C/min). Les éprouvettes sont polies afin d'éliminer le Papyex® résiduel.

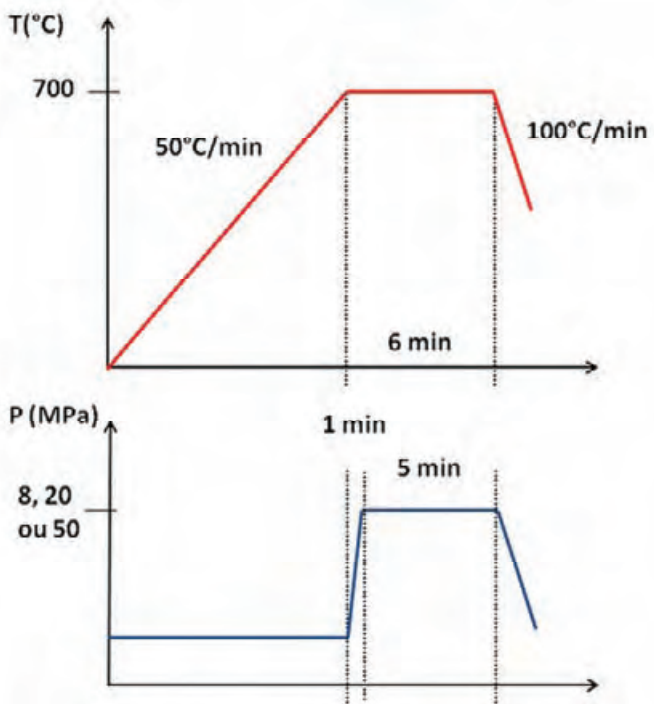


Figure IV-2 Cycle de frittage SPS des éprouvettes « os de chien ».

Notation : les éprouvettes « os-de-chien » sont notées de la façon suivante : G pour la matrice en graphite, WC pour la matrice en WC-Co en précisant ensuite la pression (8, 20 ou 50 MPa) et un numéro pour différentier les éprouvettes faites dans les mêmes conditions.

Par exemple, G-8-1 désigne une éprouvette de cuivre pur frittée dans une matrice en graphite avec une pression de 8 MPa. Pour les éprouvettes composites NTC-Cu, la mention NTC est précisée (éprouvette NTC-G-20-1).

La densité relative en cru était égale à 56% (épaisseur de poudre égale à 3,4 mm). La densité finale des éprouvettes a été mesurée par la méthode d'Archimède. La densité relative (Tableau IV-1 en fin de section IV-4) est dans l'intervalle 95,0 - 98,4%, sans influence apparente de la nature de la matrice, de la pression ni de la présence des NTC.

IV-3 Propriétés mécaniques

Les valeurs de microdureté Vickers moyenne, contrainte à la rupture maximale et allongement à rupture pour chaque éprouvette sont rapportées dans le Tableau IV-1 en fin de section IV-4.

IV-3.1 Microdureté Vickers des éprouvettes Cu et 8NTC-Cu

Les mesures de microdureté Vickers ont été réalisées le long de l'axe de l'éprouvette. Tout d'abord, nous allons examiner traiter les éprouvettes en cuivre élaborées à 8 MPa (matrice graphite et matrice WC-Co) puis nous comparerons les éprouvettes en cuivre élaborées à 20 MPa (matrice graphite) et 50 MPa (matrice WC-Co) et nous terminerons avec les éprouvettes NTC-Cu correspondantes.

A partir de la tête, la microdureté des éprouvettes G-8 et WC-8 diminue progressivement jusqu'à atteindre un minimum au niveau des zones concaves des têtes d'éprouvettes (Fig. IV-3). Puis elle augmente pour atteindre au milieu de la zone utile une valeur proche de la valeur initiale. Cela pourrait indiquer une variation dans la microstructure, qui pourrait être liée à une température différente atteinte lors du frittage. Les zones avec des grains fins présenteraient alors une microdureté plus élevée.

L'évolution de la microdureté est particulièrement prononcée pour G-8-2 et WC-8-2 mais il est à noter que les maxima sont les mêmes que pour G-8-1 et WC-8-1, respectivement. Nous avons calculé une microdureté moyenne pour ces deux éprouvettes (l'évolution est moins marquée pour G-8-1 que pour WC-8-1). G-8-1 présente une microdureté moyenne plus élevée (130 HV) que WC-8-1 (113 HV), ce qui pourrait indiquer une microstructure plus fine pour G-8-1. Pour comparaison, des échantillons de cuivre frittés par SPS présentant une taille de grain comprise entre 0,4 et 0,7 µm ont une microdureté de l'ordre de 120 HV [7, 8].

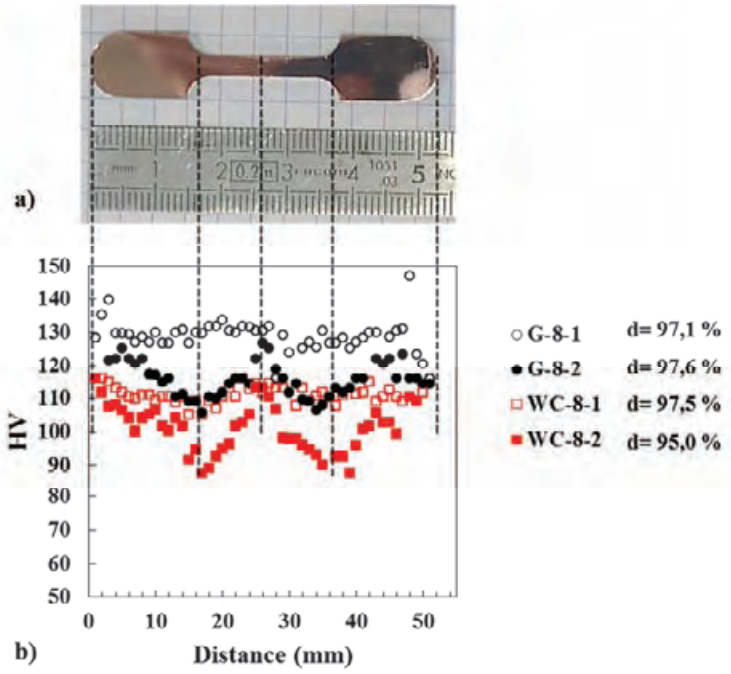


Figure IV-3 a) Photographie d'une éprouvette « os-de-chien » en cuivre; b) microdureté Vickers en fonction de la distance à partir d'un bord pour des éprouvettes frittées dans des matrice graphite (G) et WC-Co (WC) avec une pression de 8 MPa. Les lignes pointillées relient différentes zones de l'éprouvette aux valeurs de microdureté correspondantes.

Pour les éprouvettes G-20, les variations sont moins marquées (Fig. IV-4a) et la microdureté moyenne (128 HV) est semblable (130 HV pour G-8-1). Pour les éprouvettes WC-50 (Fig. IV-4b), l'amplitude des variations diminue également (par exemple, ΔHV = 15 HV pour WC-50-1 et ΔHV = 25 HV pour WC-8-2), mais cela est moins net que pour les éprouvettes G. Nous pouvons noter que l'application d'une pression plus élevée a peu d'influence sur les valeurs maximales de microdureté.

Pour les composites 8NTC-Cu (Fig. IV-4c, IV-4d), la variation de microdureté est très grande pour certaines éprouvettes (NTC-G-20-1, NTC-WC-50-1 et NTC-WC-50-2). Il est possible qu'aux variations de

microstructure (liées à une température différente atteinte lors du frittage) s'ajoutent les contributions néfastes de plusieurs facteurs : défaut d'homogénéité de certains échantillons de poudres, défaut d'homogénéité de la poudre lors du chargement et du tassement dans la matrice. Pour les autres éprouvettes, la variation de microdureté est comparable à ce qui a été observé pour G-20 et WC-50. Cependant, les valeurs moyennes sont plus faibles : 112 HV pour NTC-G-20 *vs* 128 HV pour G-20 et 90 HV pour NTC-WC-50 *vs* 95 HV pour WC-50.

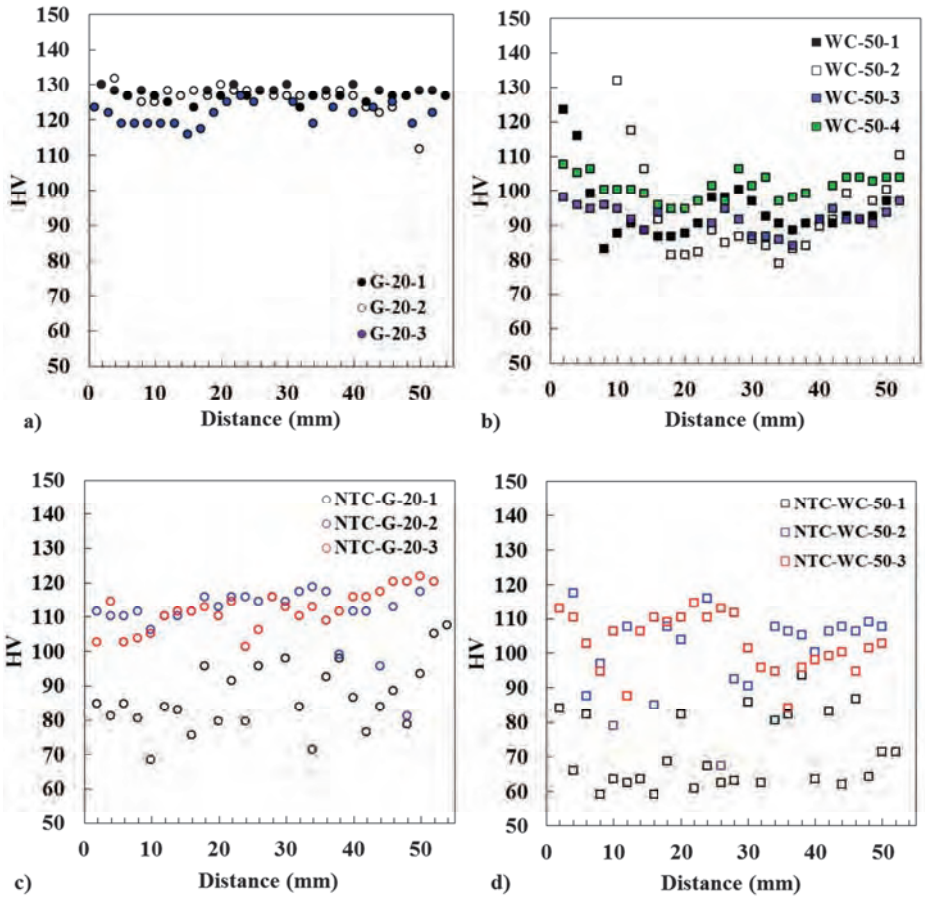


Figure IV-4 Microdureté Vickers en fonction de la distance à partir d'un bord pour des éprouvettes Cu frittées dans : a) une matrice graphite (20 MPa) et b) une matrice WC-Co (50 MPa); pour des éprouvettes 8NTC-Cu frittées dans : c) une matrice graphite (20 MPa) et d) une matrice WC-Co (50 MPa).

IV-3.2 Résistance en traction

IV-3.2.1 Eprouvettes Cu

Des essais de traction ont été réalisés à température ambiante. Les conditions sont détaillées dans l'Annexe A-5.3.2. Les courbes contrainte-déformation (ε en %) pour les éprouvettes G-8-1 et WC-

8-1 sont présentées sur la Figure IV-5a. Le module d'Young de G-8-1 et WC-8-1 est de l'ordre de 100 GPa, ce qui est proche de la valeur (115 GPa) mentionnée dans la bibliographie pour du cuivre standard [9]. La contrainte à la rupture maximale (UTS) est bien plus élevée pour G-8-1 (382 MPa) que pour WC-8-1 (322 MPa) et est comparable à celle du cuivre nanocristallin (26 nm, 400 MPa) [10, 11]. La chute dans la courbe de contrainte-déformation à la fin de la zone de déformation élastique est caractéristique du « yield point phenomenon » et n'est pas encore bien comprise actuellement [12]. L'allongement observé pour WC-8-1 (8%) est plus élevé que pour G-8-1 (5%) ce qui peut signifier que la taille de grain est plus faible pour ce dernier. Cette interprétation va dans le même sens que celle faite sur l'analyse des résultats de microdureté.

Pour les éprouvettes G-8-2 et WC-8-2 (Fig. IV-5a, IV-5b), la comparaison G/WC donne des résultats semblables [UTS pour G-8-2 (348 MPa) plus élevée que pour WC-8-2 (284 MPa) et allongement pour WC-8-2 (14%) plus élevé que pour G-8-2 (8%)] mais, par rapport aux éprouvettes 1, les UTS sont plus faibles et les allongements plus grands, ce qui pourrait correspondre à une taille de grains de cuivre plus élevée, en accord avec les microduretés plus faibles.

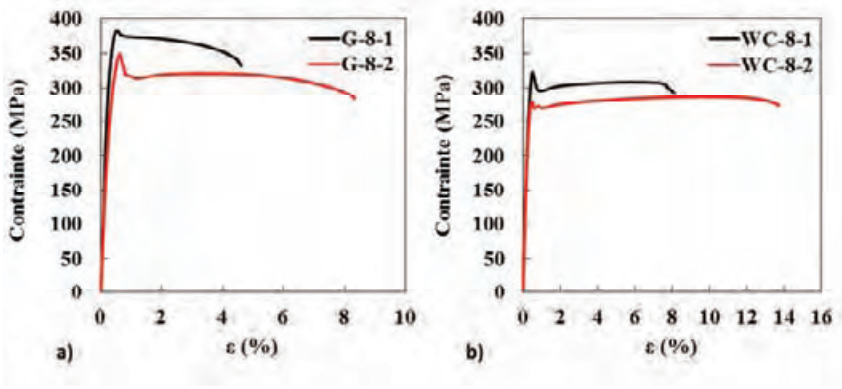


Figure IV-5 Courbes contrainte-déformation pour les éprouvettes a) G-8-1 et G-8-2 et b) WC-8-1 et WC-8-2.

Dans le cas de l'application d'une pression plus élevée, pour la matrice en graphite (20 MPa) et pour la matrice WC-Co (50 MPa), les courbes contraintes-déformation sont présentées sur la Figure IV-6. Une contrainte à la rupture de 373 MPa pour les éprouvettes G-20 est obtenue, ce qui reste du même ordre de grandeur que pour G-8. Les éprouvettes WC-50 présentent une contrainte proche de 250 MPa (sauf WC-50-4, 274 MPa), ce qui est un peu plus faible que pour WC-8. Cela pourrait s'expliquer par des hétérogénéités dans la microstructure. Nous pouvons noter que l'augmentation de pression, pour les deux matrices, n'est pas suffisante pour avoir un effet sur les

contraintes à la rupture. Nous pouvons aussi noter ici aussi un allongement très variable suivant l'éprouvette (de 2 à 8% pour G-20 et de 11 à 23 % pour WC-50).

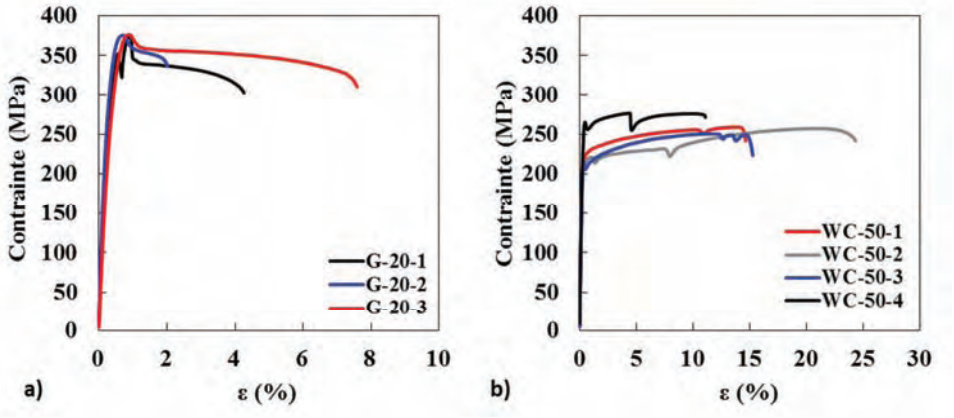


Figure IV-6 Courbes contrainte-déformation pour les éprouvettes a) G-20 et b) WC-50.

IV-3.2.1 Eprouvettes 8NTC-Cu

Les courbes contrainte-déformation des éprouvettes NTC-G-20 et NTC-WC-50 sont présentées sur la Figure IV-7. Quelle que soit la matrice, il y a un écart important entre les contraintes maximales à la rupture obtenues pour les éprouvettes NTC-Cu élaborées dans les mêmes conditions. Toutes les éprouvettes NTC-G-20 ont rompu de manière fragile. En revanche, les éprouvettes NTC-WC-50 présentent un allongement à la rupture compris entre 1 et 4%, ce qui est toutefois nettement plus faible que pour les éprouvettes WC-50.

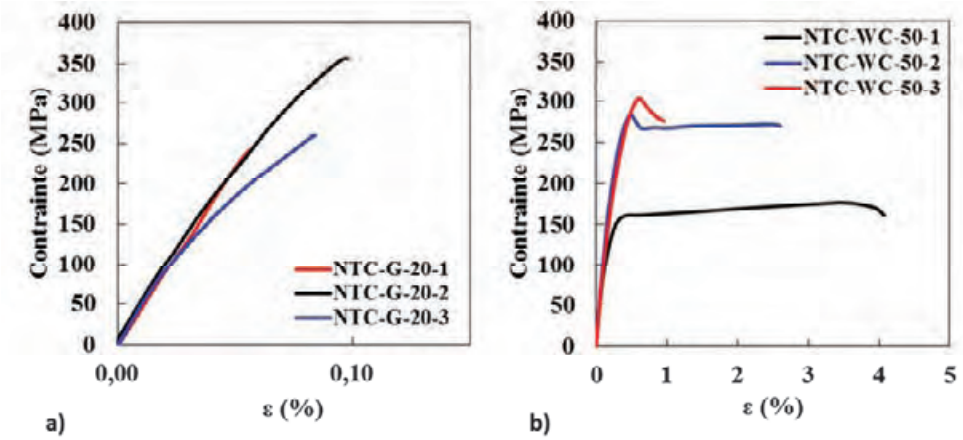


Figure IV-7 Courbes contrainte-déformation pour les éprouvettes a) NTC-G-20 et b) NTC-WC-50.

NTC-G-20-2 présente la contrainte maximale à la rupture la plus élevée (357 MPa) un peu plus faible que pour G-20 (373 MPa). NTC-G-20-1 et NTC-20-3 présentent une contrainte maximale à la rupture de l'ordre de 250 MPa. La même dispersion des valeurs de contrainte maximale à la rupture

est observée pour les éprouvettes NTC-WC-50 : NTC-WC-50-3 présente un UTS de 300 MPa, mais la valeur pour NTC-WC-50 est extrêmement faible, de l'ordre de 150 MPa, proche des valeurs obtenues pour du cuivre micrométrique [11], ce qui est en accord avec la faible microdureté (70 HV).

Nous avons observé les faciès de rupture des éprouvettes afin de tenter de mieux comprendre les dispersions sur les valeurs de microdureté, de contrainte maximale à la rupture et d'allongement, sur des éprouvettes élaborées dans les mêmes conditions.

IV-4 Faciès de rupture des éprouvettes

L'observation au MEB-FEG des faciès de rupture des éprouvettes G-8 et WC-8 révèle, dans les deux cas, des cupules caractéristiques de la rupture ductile. Les cupules sont de taille uniforme de l'ordre de 1 µm pour G-8-1 (Fig. IV-8a). Pour WC-8-1 (Fig. IV-8b), elles présentent une distribution bimodale : une population de l'ordre de 1 µm et une population supérieure à 2 µm (représentant 25-30% de la surface totale observée).

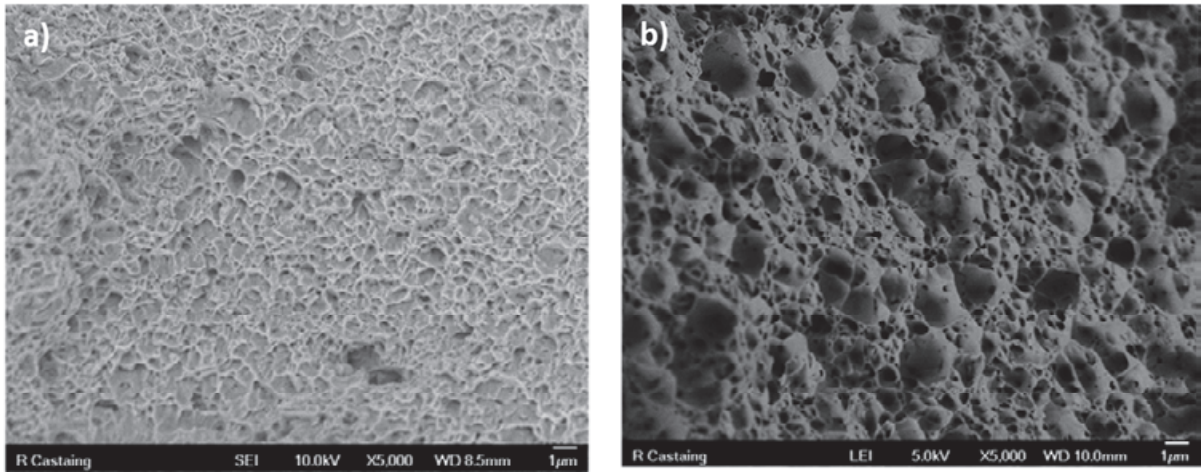


Figure IV-8 Images de MEB des faciès de rupture des éprouvettes a) G-8-1 et b) WC-8-1. Différents détecteurs des électrons secondaires ont été utilisés : respectivement, le détecteur situé dans la lentille objectif et le détecteur situé la chambre.

Nous supposons que la taille des cupules est indicative de la taille de grain dans les éprouvettes (Tableau IV-1 en fin de section IV-4). De même, la taille de grain pour les éprouvettes G-20 (0,5 - 1 µm) est inférieure à la taille de grain pour les WC-50 (2 - 3 µm) (Fig. IV-9). Des hétérogénéités de frittage (zones assez grandes où la poudre n'est pas consolidée) ont pu être observées sur l'éprouvette WC-50-4 (Figure IV-10).

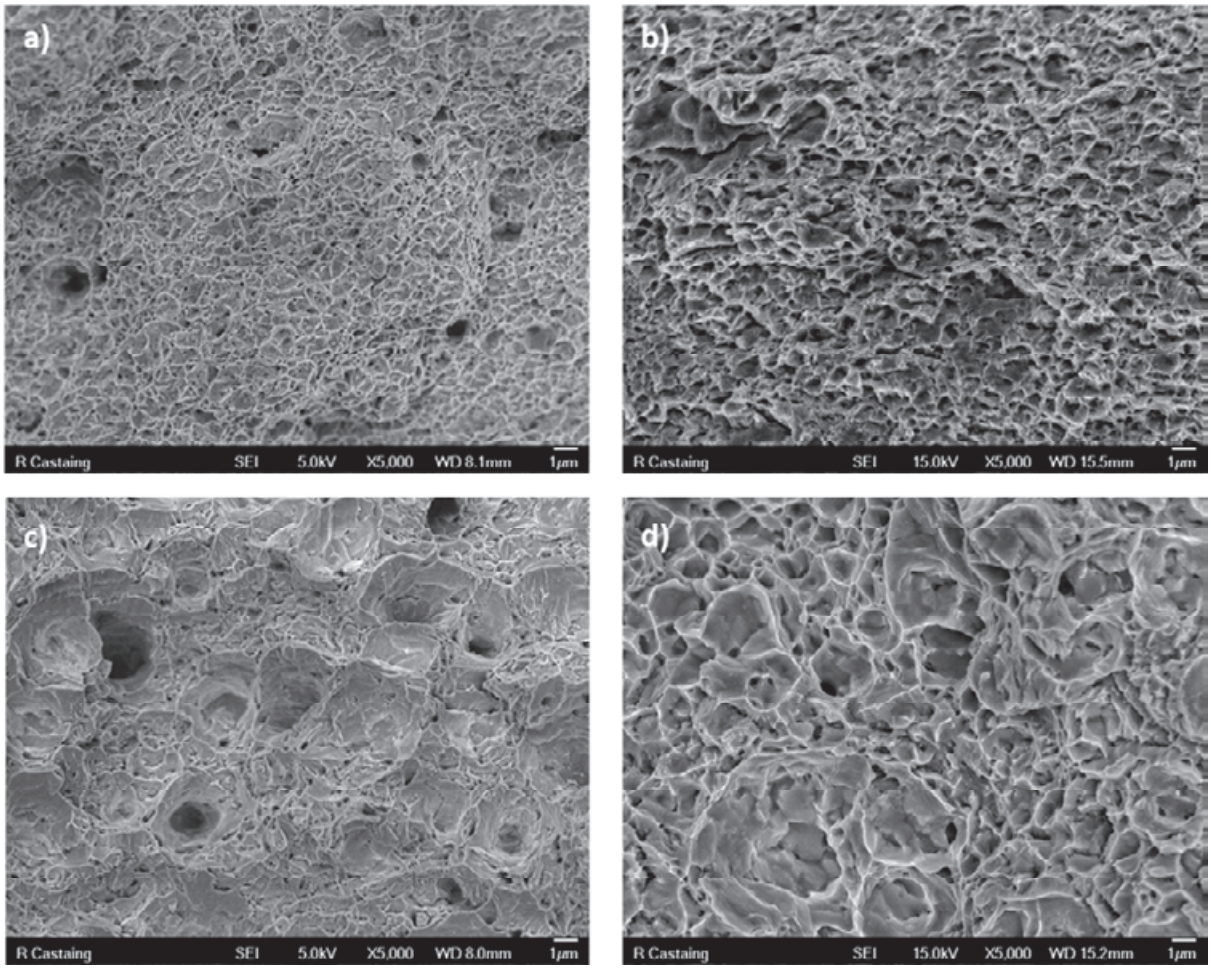


Figure IV-9 Images de MEB des faciès de rupture des éprouvettes: a) G-20-1 ; b) G-20-3 ; c) WC-50-1 ; d) WC-50-2.

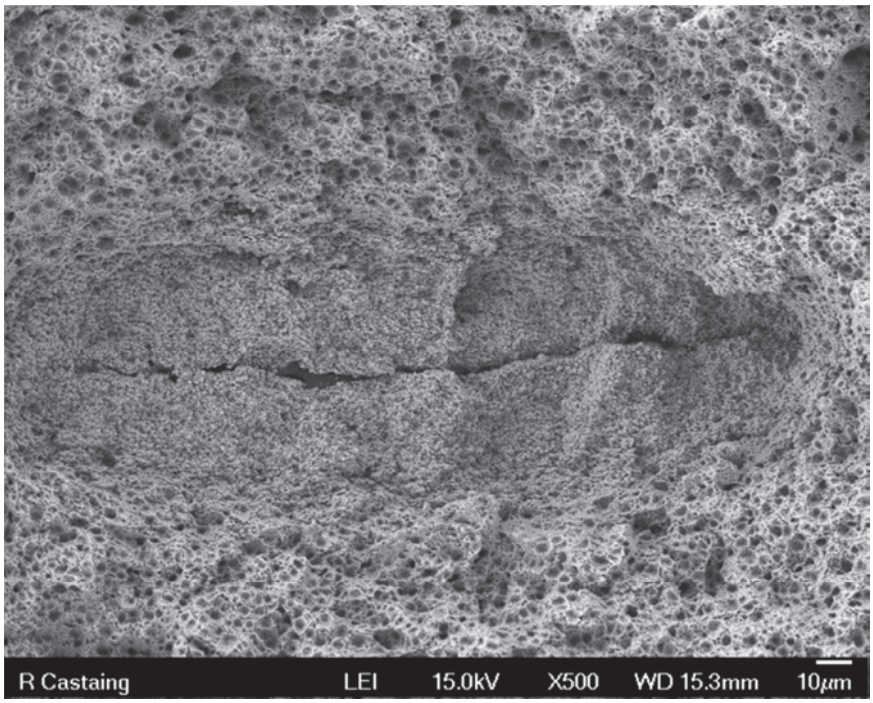


Figure IV-10 Image de MEB du faciès de rupture de l'éprouvette WC-50-4.

Zhang *et al.* [13] ont montré qu'en partant d'une poudre micrométrique, la taille moyenne des grains après un frittage SPS à 800°C est 3 fois plus élevée qu'après un frittage SPS à 750°C (respectivement 6,6 et 2,2 µm).

Nos observations, à savoir taille de grains plus élevée et propriétés mécaniques plus faibles, suggèrent donc que les éprouvettes WC atteignent une température supérieure à celle des éprouvettes G lors du cycle SPS. Or, la seule différence dans le protocole expérimental est le matériau de la matrice.

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes NTC-G-20 (Fig. IV-11) révèle une rupture fragile, en accord avec les résultats des essais de traction. Localement, des zones ductiles de l'ordre de 2 à 3 µm sont indentifiables mais elles ne suffisent pas à assurer une déformation plastique. La taille de grains est de l'ordre de 0,5 à 1 µm, comme pour les éprouvettes G-20. Les NTC semblent répartis de manière homogène (inserts dans Fig. IV-11). Parfois, on les distingue mieux dans des zones qui semblent moins bien frittées, ce qui pourrait aussi signifier que localement un excès de NTC gêne le frittage du cuivre. Toutefois, de gros amas de NTC ne sont observés qu'exceptionnellement (flèche - Fig. IV-11f).

Les faciès de rupture des éprouvettes NTC-WC-50 (Fig. IV-12) montrent une majorité de zones ductiles notamment pour NTC-WC-50-1 (Fig. IV-12a), en accord avec le grand allongement à rupture observé (ε = 14%). Dans ces zones, les NTC ne sont pas observés. Des zones de rupture fragile sont également observées et, comme pour les éprouvette NTC-G-20 (Fig. IV-11), des NTC sont observés (inserts dans la Fig. IV-12).

La taille de grains est de l'ordre de 1 à 3 µm et donc, comme pour les éprouvettes G et WC, nos observations suggèrent que les éprouvettes NTC-WC atteignent une température plus élevée que les éprouvettes NTC-G lors du cycle SPS. **Une modélisation thermo-électrique du frittage SPS a été faite pour détecter et identifier de possibles différences dues à la composition de la matrice.**

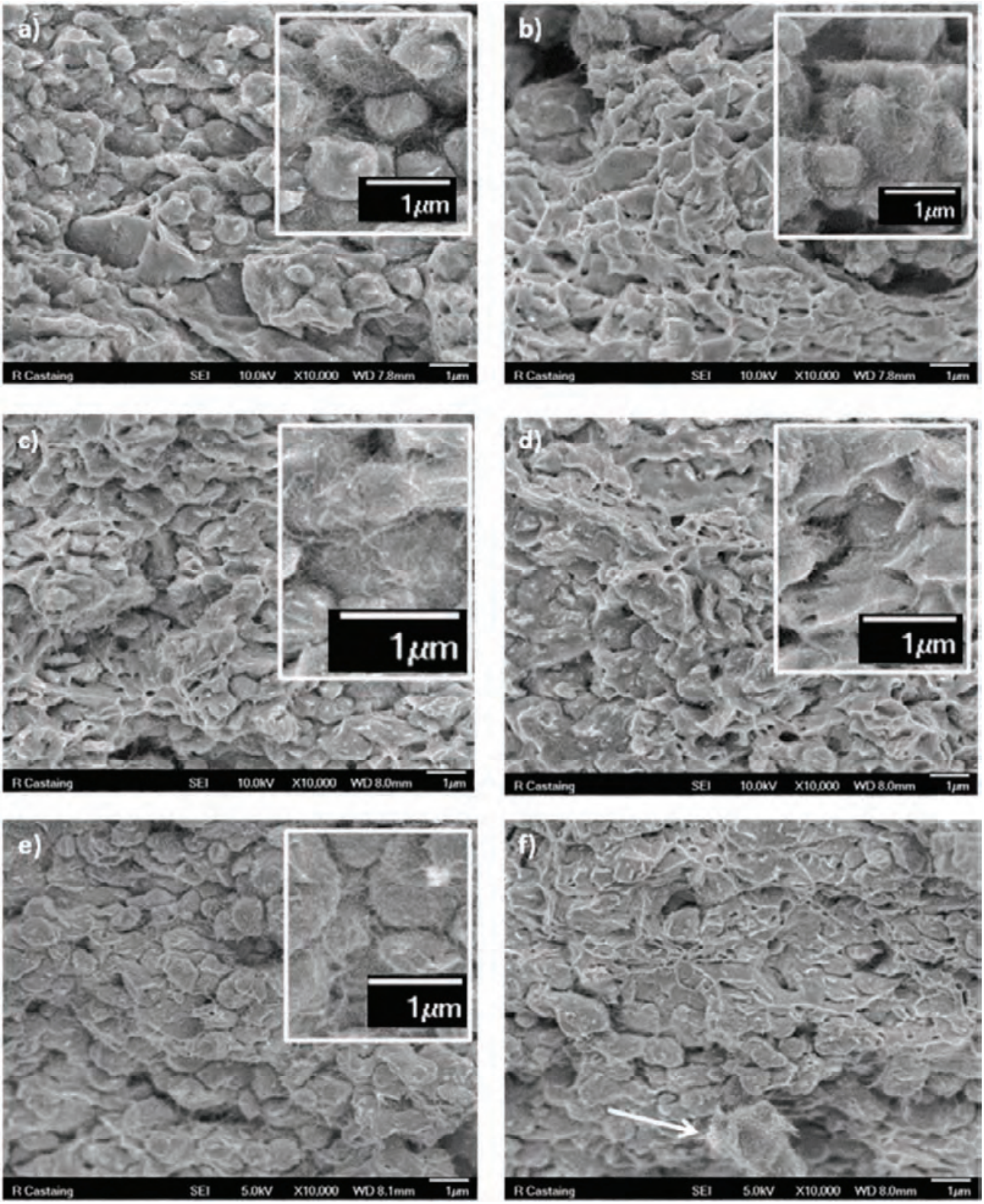


Figure IV-11 Images de MEB des faciès de rupture des éprouvettes: a, b) NTC-G-20-1 ; c, d) NTC-G-20-2 ; e, f) NTC-G-20-3.

Inserts: grandissements; flèche: amas de NTC.

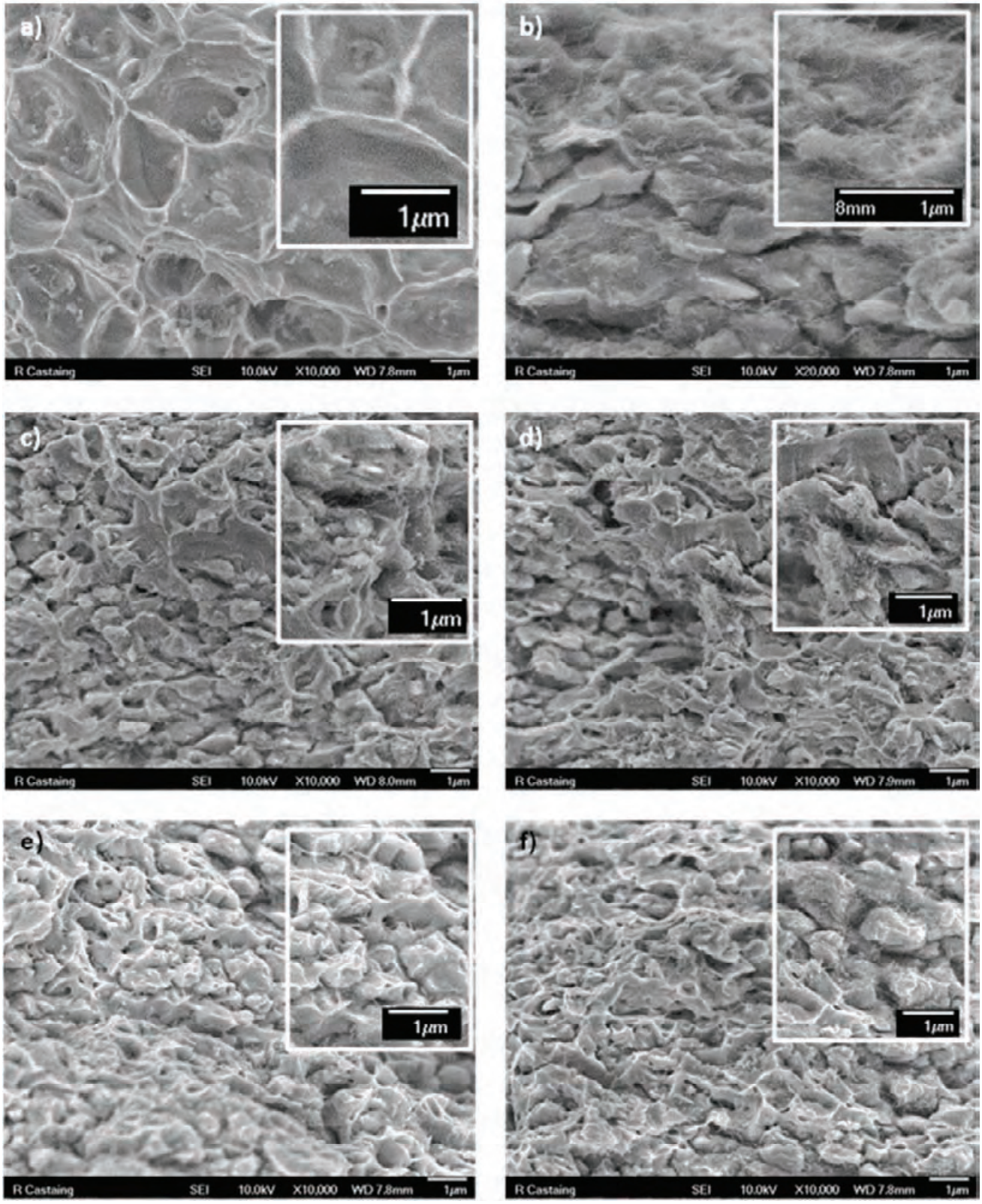


Figure IV-12 Images de MEB des faciès de rupture des éprouvettes: a, b) NTC-WC-50-1; c, d) NTC-WC-50-2; e, f) NTC-WC-50-3, Inserts: grandissements.

Tableau IV-1 Caractéristiques des éprouvettes « os de chien »: P pression appliquée pendant le cycle SPS ; ρ: densité relative; H_{moy} : microdureté Vickers moyenne; UTS: contrainte à la rupture maximale; ε: allongement à rupture; D: taille des grains de cuivre estimée à partir des observations au MEB des faciès de rupture.

Eprouvette	P (MPa)	ρ (%)	H_{moy} (Hv)	UTS (MPa)	ε (%)	D (µm)
G-8-1	8	97,6	130	382	5	1
G-8-2	8	97,1	128	348	8	-
WC-8-1	8	97,5	113	322	8	bimodal 1 et > 2
WC-8-2	8	95,0	-	284	14	-
G-20-1	20	98,0			2	
G-20-2	20	98,3	128	373	5	0,5 - 1
G-20-3	20	97,9			8	
WC-50-1	50	96,6		250	15	
WC-50-2	50	97,8	95	250	23	2 - 3
WC-50-3	50	97,0		248	15	
WC-50-4	50	97,4		274	11	
NTC-G-20-1	20	97,4		250	-	
NTC-G-20-2	20	98,2	112	357	-	0,5 - 1
NTC-G-20-3	20	97,3		250	-	
NTC-WC-50-1	50	97,4		150	4	
NTC-WC-50-2	50	98,3	90	280	2,5	1 - 3
NTC-WC-50-3	50	98,4		300	1	

IV-5 Etude de l'influence de la composition du matériel utilisé en SPS

IV-5.1 Modélisation thermo-électrique

En s'appuyant sur des travaux précédents menés en collaboration entre l'équipe NNC et le CEMES [14], une instrumentation spécifique a été développée à la PNF² pour mesurer simultanément la température à plusieurs endroits dans la colonne SPS ainsi que réaliser des mesures qui permettent d'avoir, en temps réel, les conditions thermiques et électriques lors du cycle. Cette étude a été menée pour les éprouvettes de cuivre notées G-8 et WC-8 (700°C, 8 MPa). Les interfaces entre chaque élément du montage (pistons, espaceurs, matrice et échantillon) sont autant de zones où les conditions de pression et de température peuvent varier et contribuer aux résistances électriques de contacts et aux résistances thermiques de contacts (Fig. IV-13).

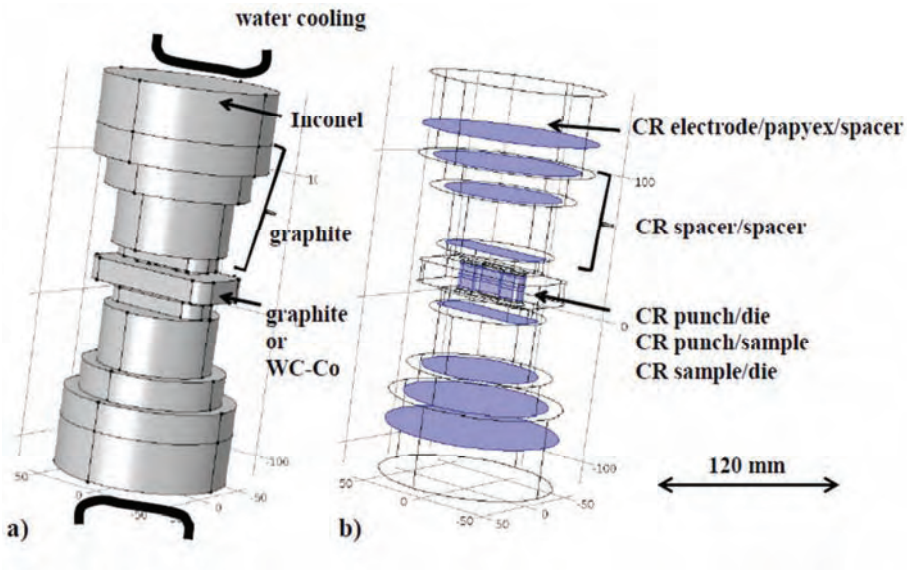


Figure IV-13 Représentation schématique: a) des éléments de la colonne SPS ; b) des interfaces qui contribuent aux résistances de contacts électrique et thermique (CR) (auteur : C. Manière).

IV-5.2 Montage expérimental

D'autres auteurs [15–17] ont montré que les résistances de contacts horizontales sont moins élevées que les résistances de contacts verticales car ces dernières ont une influence directe sur la différence de température entre le cœur de l'échantillon et la paroi externe de la matrice. Les résistances électriques et thermiques de contacts ont été étalonnées (Annexe A-3.1) utilisant les températures expérimentales de six thermocouples placés à différents endroits de la colonne SPS (Fig. IV-14). Un des thermocouples est introduit directement au niveau d'une tête d'éprouvette (Fig. IV-14c). Le courant RMS (root mean square = valeur efficace) utilisé comme entrée pour la densité de courant est mesuré expérimentalement par un capteur de Rogowski placé à la sortie du courant sous la chambre SPS. Ces données expérimentales sont utilisées comme données numériques d'entrée pour la simulation thermo-électrique.

Les conditions locales sont modélisées pour tenter d'obtenir des informations sur les différences qui pourraient exister suivant que l'on utilise la matrice en graphite ou la matrice en WC-Co (au niveau de l'asservissement, les cycles de température et de pression utilisés sont exactement les mêmes). Les équations utilisées pour l'échauffement par effet Joule (équation de la chaleur et équation du courant), pour le modèle thermique et pour les contacts électrique et thermique aux interfaces internes sont données en Annexe A-3.2, ainsi que les propriétés physiques (chaleur spécifique, conductivité thermique, résistivité électrique et masse volumique) des matériaux utilisés (Inconel, graphite, WC-Co et cuivre).

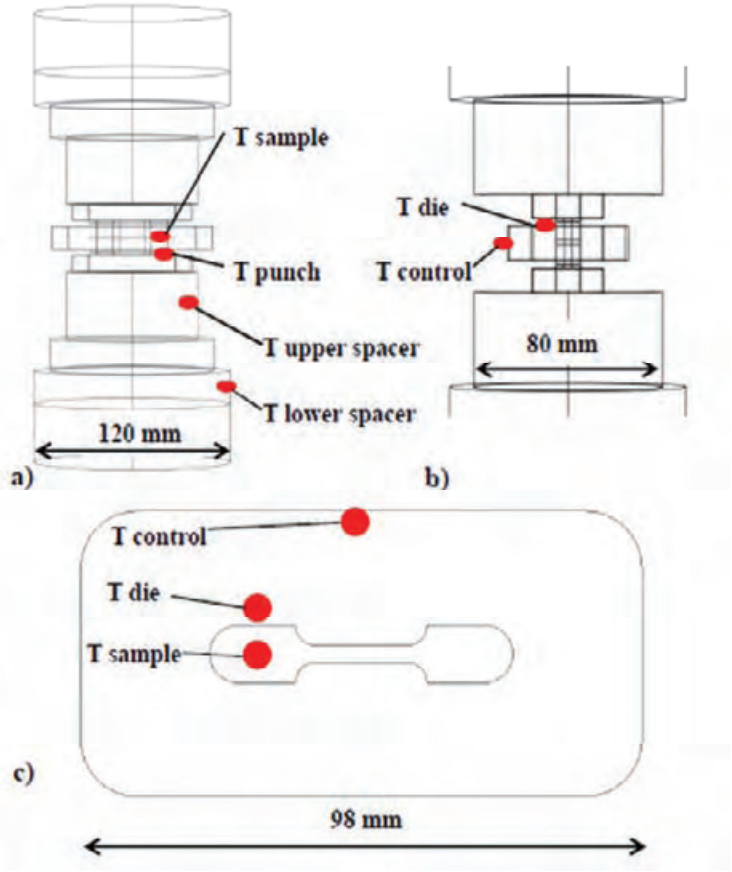


Figure IV-14 Position des six thermocouples: a) espaceur du bas, espaceur du haut, piston, échantillon; b) contrôle, matrice; c) vue en coupe horizontale : contrôle, matrice, échantillon.

IV-6 Comparaison entre la modélisation et les résultats expérimentaux

L'analyse des résultats obtenus par la simulation (détaillés en Annexe 3), pour une température de contrôle de 700°C, a permis de tracer l'évolution du courant efficace en fonction du temps pour les matrices en graphite (Fig. IV-15a) et en WC-Co (Fig. IV-15b). L'intensité de courant maximale est respectivement 1413 A (graphite) et 1746 A (WC-Co). La matrice en WC-Co semble avoir besoin d'une puissance de chauffe plus importante sans doute du fait de la conductivité électrique de WC-Co, plus élevée que celle du graphite. Des oscillations du courant efficace sont observées lors de la montée en température, particulièrement pour la matrice en WC-Co. Cela reflète un retard de la réponse thermique de la matrice par rapport au signal du courant. L'étalonnage des résistances de contact a été fait par une approche analytique inverse, très efficace pour déterminer assez rapidement des valeurs de résistances électriques et thermiques de contacts (Annexe 3). Les résistances électriques et thermiques de contact étalonnées sont reportées dans le Tableau A-2 de l'Annexe 3.

Au début du palier (844 s), la température expérimentale de l'échantillon est plus élevée que la température expérimentale de contrôle. L'écart est de 76°C pour la matrice en graphite (Fig. IV-15c) et de 125°C pour la matrice en WC-Co (Fig. IV-15d). L'échantillon dans la matrice en WC-Co atteint donc une température de 825°C (c'est-à-dire quasiment 50°C supérieure à celle de l'échantillon dans la matrice en graphite). Au cours du palier (1100 s), il y a une différence de 30°C, dans les deux cas, entre la température de contrôle expérimentale et la température de l'échantillon expérimentale. Ces résultats pourraient expliquer la taille de grains plus élevée pour l'échantillon dans la matrice en WC-Co. Comme indiqué plus haut, un écart « modéré » sur la température SPS (de 750 à 800°C) résulte en un triplement de la taille de grains (respectivement de 2,2 à 6,6 µm), bien que dans le cas de ces travaux [13], il soit probable que l'écart de température au niveau de l'échantillon soit encore plus grand que celui annoncé.

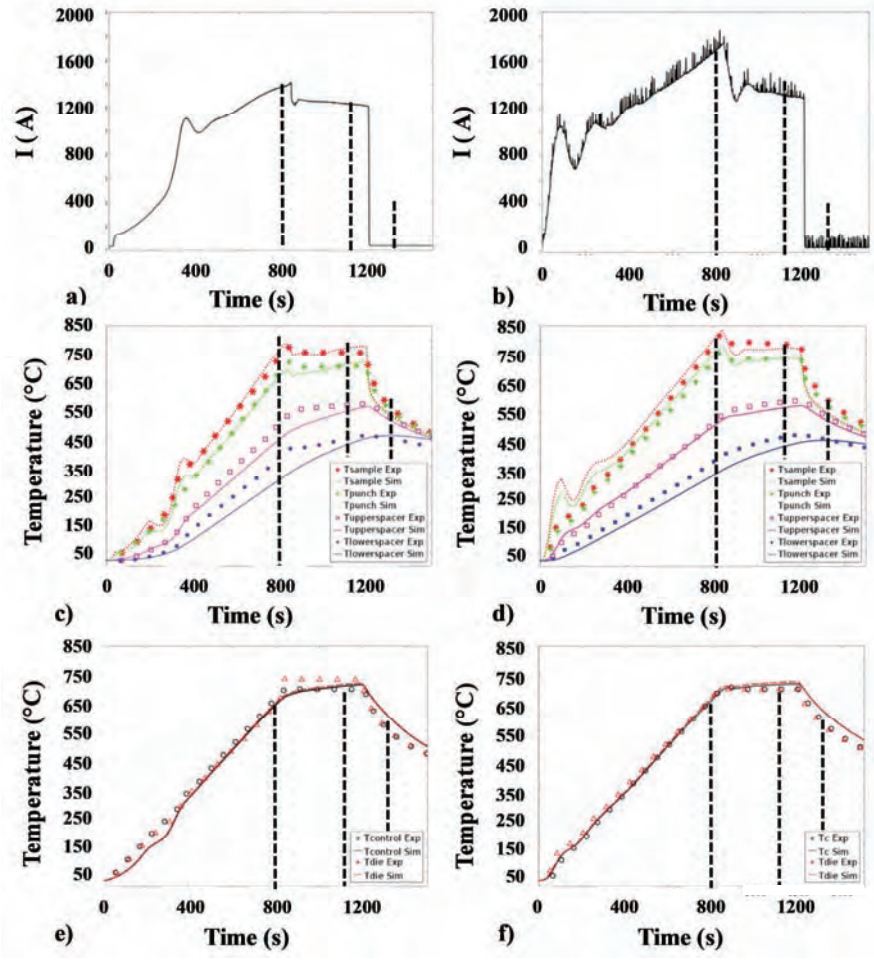


Figure IV-15 Profil du courant RMS pour la matrice en graphite (a, c, e) et la matrice en WC-Co (b, d, f). Profils de températures simulés et expérimentaux Les lignes verticales indiquent les temps 800 s, 1100 s, 1300 s.

L'étude de l'influence des résistances électriques et thermiques de contacts est approfondie dans l'Annexe 3 (Fig. A-3 et A-4). La simulation et les résultats expérimentaux montrent également que l'échantillon atteint une température plus élevée avec la matrice en WC-Co, ce qui pourrait expliquer

la taille de grain supérieure, et ainsi confirmer ce qui a été suspecté à partir des essais de microdureté et de traction.

La résistance électrique de contact piston/matrice et la résistance thermique de contact piston/matrice convergent respectivement vers 2 10^{-7} Ω.m² et 0,002 K.m²/W à 800 s, pour les deux matrice. La simulation montre que la densité de courant à 800 s augmente de façon significative dans l'échantillon avec la matrice en graphite (Fig. IV-16a) tandis qu'elle est maximale juste autour de l'échantillon avec la matrice WC-Co (Fig. IV-16b). La chaleur dissipée à l'interface piston/matrice est plus élevée pour WC-Co. De plus, pour WC-Co, les résistances électrique et thermique de contact piston/espaceurs sont plus élevées à haute température (1,67 10^{-8} Ω.m² et 2 10^{-4} K.m²/W) et contribuent à maintenir plus de chaleur dans la zone pistons-échantillon. Ce sont les principales causes de la différence de température de 50 °C observée entre les deux échantillons.

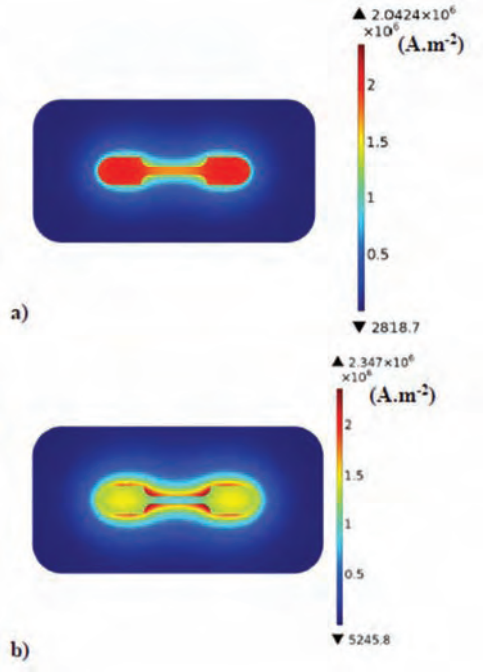


Figure IV-16 Simulation de la densité de courant en coupe horizontale de la colonne SPS dans le régime de chauffe (800 s) pour a) la matrice graphite et b) la matrice WC-Co.

Le flux élevé de densité de courant au travers de l'échantillon dans la matrice en graphite pourrait expliquer des différences de densité et de microstructure entre G-8-1 et WC-8-1. En effet, le taux de frittage du cuivre est significativement augmenté dans le cas des méthodes de frittage assistées par courant électrique, en comparaison avec les configurations où l'échantillon est isolé du courant [18]. Cela mériterait une étude plus approfondie. De plus, la grande résistance thermique de contact pour la matrice en WC-Co pourrait être responsable de la régulation difficile observée sur le profil du courant RMS (Fig. IV-14b).

IV-7 Conclusions du Chapitre IV

Il est possible d'élaborer directement par SPS des éprouvettes de traction de forme « os-de-chien » en cuivre et composite 8NTC-Cu. Contrairement à ce qui est observé pour les fils (Chapitre III), l'ajout des NTC n'augmente pas les caractéristiques mécaniques par rapport au cuivre pur. La dispersion des NTC semble pourtant homogène.

Nous montrons, que pour un même cycle de frittage, il y a une influence de la nature du matériau dans lequel est usinée la matrice (graphite ou WC-Co) sur la microstructure, la microdureté et la contrainte à la rupture. Les échantillons frittés avec la matrice en graphite tendent à avoir une microdureté Vickers plus élevée (110-130 HV) et une contrainte maximale à rupture plus élevée, bien que celle-ci reste relativement modeste (350-382 MPa), que les échantillons frittés avec la matrice en WC-Co. Ceci traduit que la taille des grains de cuivre dans ces derniers est plus élevée, ce qui a été attribué à une température réelle atteinte par l'échantillon plus élevée. Une modélisation électro-thermique s'appuyant sur une instrumentation spécifique de la colonne SPS a permis de montrer que la température expérimentale de l'échantillon est supérieure à la température expérimentale de contrôle (ΔT = 76°C pour la matrice en graphite et 125°C pour la matrice en WC-Co). L'échantillon dans la matrice en WC-Co atteint donc une température de 825°C, compatible avec une taille de grains plus élevée.

L'augmentation de la pression uniaxiale de 8 à 20 MPa (graphite) ou 50 MPa (WC-Co) ne semble pas avoir d'influence significative sur la microdureté et la contrainte à la rupture mais permet d'améliorer l'homogénéité de la microdureté le long de l'axe de l'éprouvette et la reproductibilité des essais de traction. Cependant, il est possible que cette absence apparente d'influence soit due à une température de frittage trop élevée (T contrôle = 700°C). Il serait intéressant de refaire des essais avec une température beaucoup plus faible.

Ces essais préliminaires constituent un guide pour d'autres études en géométrie plane, complexe telle la forme « os-de-chien » dans une tentative de frittage SPS « near-net-shape », ou plus simple, comme pour des plaques à laminer pour des applications dans le domaine des champs magnétiques (aimants continus de type Bitter).

Références du Chapitre IV

[1] Orrù R, Licheri R, Locci AM, Cincotti A, Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Mater Sci Eng R 2009;63:127-287.

[2] Munir ZA, Quach DV, Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process. J Am Ceram Soc 2011;94:1-19.

[3] Olevsky E, Khaleghi E, Garcia C, Bradbury W. Fundamentals of spark plasma sintering: applications to net-shaping of high strength temperature resistant components. Mater Sci Forum 2010;654-656:412-415.

[4] Chanthapan S, Rape A, Gephart S, Kulkarni AK, Singh J. Industrial scale field assisted sintering : an emerging disruptive manufacturing technology: applications. Adv Mater Proc 2011;169:25-28.

[5] McWilliams B, Yu J, Zavaliangos A. Fully coupled thermal-electric-sintering simulation of electric field assisted sintering of net-shape compacts. J Mater Sci 2015;50:519-530.

[6] Guiderdoni Ch. Nanocomposites Nanotubes de carbone-cuivre : Elaboration des poudres, consolidation par Spark Plasma Sintering et études de propriétés. Thèse de doctorat, Univ Toulouse III 2011.

[7] Ritasalo R, Cura ME, Liu XW, Söderberg O, Ritvonen T, Hannula SP. Spark plasma sintering of submicron-sized Cu-powder - influence of processing parameters and powder oxidization on microstructure and mechanical properties. Mater Sci Eng A 2010;527:2733-2737.

[8] Sule R, Olubambi PA, Sigalas I, Asante JKO, Garrett JC. Effect of SPS consolidation parameters on submicron Cu and Cu-CNT composites for thermal management. Powder Technol 2014;258:198-205.

[9] Robinson P. ASM Handbook Vol. 2, Properties and selection nonferrous alloys and special-purpose materials. ASM International 1990;267.

[10] Sanders PG, Eastman JA, Weertman JR. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. Acta Mater 1997;4019-4025.

[11] Champion Y, Langlois C, Guérin-Mailly S, Langlois P, Bonnentien J.L, Hytch M.J. Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper. Science 2003;300:310–311.

[12] Brindley BJ, Worthington PJ. Yield-point phenomena in substitutional alloys. Metal Rev 1970;15:101-114.

[13] Zhang ZH, Wang FC, Wang L, Li SK. Ultrafine-grained copper prepared by spark plasma sintering process. Mater Sci Eng A 2008;476:201-205.

[14] Pavia A, Durand L, Ajustron F, Bley V, Chevallier G, Peigney A, *et al.* Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device. J Mater Process Technol 2013;213:1327-1336.

[15] Zavaliangos A, Zhang J, Krammer M, Groza JR. Temperature evolution during field activated sintering. Mater Sci Eng A 2004;379:218-228.

[16] Maizza G, Grasso S, Sakka Y, Noda T, Ohashi O. Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder. Sci Technol Adv Mater 2007;8:644-654.

[17] Maizza G, Grasso S, Sakka Y. Moving finite-element mesh model for aiding spark plasma sintering in current control mode of pure ultrafine WC powder. J Mater Sci 2009;44:1219-1236.

[18] Li W, Olevsky EA, McKittrick J, Maximenko AL, German RM. Densification mechanisms of spark plasma sintering: multi-step pressure dilatometry. J Mater Sci 2012;47:7036-7046.

Conclusion générale

La production de champs magnétiques intenses (100 T) nécessite des fils conducteurs capables de résister aux forces de Lorentz. Ils doivent donc présenter une contrainte mécanique élevée (UTS) et une conductivité électrique la plus proche possible de celle du cuivre afin d'assurer le transport du courant. Depuis de nombreuses années, le LNCMI travaille sur l'élaboration de fils renforcés. Les alliages Cu-Ag, les macrocomposites Cu-acier inoxydable ou encore les nanocomposites Cu-Nb, actuellement employés, présentent cependant une conductivité trop faible provoquant l'échauffement dans les bobines et limitant donc la durée du champ magnétique.

Dans le cadre de cette thèse, de nouvelles solutions basées sur la combinaison de la nanostructuration du cuivre et sur la présence de NTC dans un fil composite ont été imaginées en collaboration avec l'équipe NNC du CIRIMAT. Plusieurs choix stratégiques ont été faits :

- préparer un matériau le plus proche possible du cuivre, pour avoir une conductivité électrique suffisamment élevée, et donc nous limiter à de très faibles teneurs en carbone (de l'ordre de 1%) dans les composites NTC-Cu.
- utiliser des NTC biparois (2NTC) et à huit parois (8NTC). Les 2NTC sont majoritairement métalliques et peuvent faciliter le maintien d'une conductivité électrique proche de celle du cuivre mais leur grande longueur (environ une dizaine de micromètres) peut être un obstacle à leur dispersion homogène dans le composite. Les 8NTC ont l'avantage d'être plus courts (1,5 µm).
- préparer les fils en deux grandes étapes : 1/ consolidation d'un barreau par SPS, pour limiter l'augmentation de la taille des grains de cuivre à une taille micrométrique; 2/ étirage (tréfilage) du barreau à température ambiante, méthode largement employée dans la fabrication de fils de cuivre à l'échelle industrielle et aisément transférable.

Trois poudres de cuivre commerciales ont été utilisées : polyédrique (P), sphérique (S) et sphérique bimodale (B). Nous avons élaboré des barreaux de cuivre par SPS (600°C ou 700°C, 25 MPa) à partir de ces poudres, généralement réduites préalablement sous H_2. La taille des grains de cuivre dans les barreaux est semblable à celle observée dans les poudres correspondantes (0,5-1 µm pour les barreaux P et S; 2 µm et jusqu'à 6 µm pour les barreaux B), c'est-à-dire 10 fois plus petite que les précurseurs de fils classiques. Les grains sont isotropes et présentent des macles d'origine thermique. Aucune texturation n'est observée. Une densification incomplète (85-96%) facilite la déformation lors de l'étirage, en favorisant la rotation et le réarrangement des grains.

Les barreaux de cuivre ont été étirés, sans rupture, sous forme de fils de diamètre décroissant (jusqu'à 0,198 mm). Plusieurs mètres ou dizaines de mètres de fils sont obtenus par ce procédé mettant en jeu un quarantaine d'étapes successives.

La microstructure des fils de cuivre de diamètre 0,506 mm consiste en des grains fortement allongés (plusieurs micromètres) dans la direction de l'étirage, de largeur comprise entre 100 et 600 nm (principalement inférieure à 300 nm). Leur texture (orientations préférentielles <111> et <001>) est caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc. Aucune macle n'a été observée, contrairement au cas des barreaux.

Tous nos fils de cuivre présentent une résistance à la rupture en traction (à 293K et 77K) nettement supérieure à celle des fils que nous avons préparés à partir d'un précurseur de cuivre OFHC classique (taille de grains de l'ordre de 10 µm), qui ont une résistance semblable à celle couramment obtenue (environ 550 MPa à 77K). Pour tous les fils, la résistance à la rupture en traction augmente lorsque le diamètre diminue. Par exemple, elle atteint 669 MPa (293K) et 924 MPa (77K) pour le fil PR700/F0,198 et 549 MPa (293K) et 712 MPa (77K) pour le fil BR700/F0,271.

Ces résultats sur les fils de cuivre pur permettent de valider à la fois notre méthode de préparation des fils et nos essais mécaniques.

Une des hypothèses émises pour expliquer le durcissement obtenu par déformation plastique au cours de l'étirage est basée sur la combinaison de l'écrouissage et des mécanismes d'Orowan avec la propagation de boucles de dislocation unitaire. Lorsque la distribution de taille des grains de cuivre est initialement bimodale (fils B), il faut un diamètre de fil inférieur à 0,6 mm pour que les gros grains soient suffisamment affinés et que la résistance à la rupture soit semblable à celles des fils où la distribution de taille des grains est initialement unimodale (fils S et P). Cependant, les valeurs élevées pour les fils de type P ne peuvent être justifiées par ces seuls mécanismes. Elles proviennent très probablement de la présence bénéfique d'impuretés de Fe (140 ppm).

Ces impuretés, ainsi qu'une taille de grains trop fine, ne permettent pas aux fils P d'avoir une résistivité électrique suffisamment faible (1,96 µΩ.cm (293K) et 0,43 µΩ.cm (77K) pour le fil PR700/F0,198). En revanche, la résistivité des fils S et B (qui augmente lorsque le diamètre diminue) est seulement environ 12% plus élevée que celle des fils de cuivre OFHC : 1,91 µΩ.cm (293K) et 0,34 µΩ.cm (77K) pour le fil SR600/F0,251 et 1,88 µΩ.cm (293K) et 0,32 µΩ.cm (77K) pour le fil BR700/F0,271.

Nous avons ensuite préparé, caractérisé et testé des fils nanocomposites NTC-Cu contenant une teneur en carbone relativement faible (0,5% vol. pour 2NTC-Cu et 1% vol. pour 8NTC-Cu).

Dans un premier temps, une adaptation du protocole d'élaboration des poudres composites NTC-Cu (fonctionnalisation des NTC, mélange en milieu aqueux, cryogénisation, lyophilisation, réduction sous H_2) a permis de produire des lots de 14 g (anciennement 1,5 g) en ayant une dispersion homogène des NTC. Du fait de la faible teneur en carbone, la préparation des barreaux puis des fils par les méthodes employées pour le cuivre pur est possible sans modification.

Comme pour le cuivre pur, la poudre doit être cohésive (et non fluide) pour donner des barreaux qui supporteront l'étirage sans rupture jusqu'à un diamètre de 0,198 mm. Cette observation mérite des études plus poussées. La microstructure des fils NTC-Cu est semblable à celle des fils de cuivre: grains allongés (plusieurs micromètres) d'une largeur majoritairement inférieure à 300 nm, texture <111> et <100>, aucune macle observée.

Pour tous les fils, la résistance à la rupture augmente lorsque le diamètre diminue. Dans tous les cas, la contrainte maximale à la rupture des fils NTC-Cu est supérieure à celle des fils de cuivre correspondants, de 10-15% et parfois de 25%. Par exemple, elle atteint :

565 MPa (293K) et 710 MPa (77K) pour le fil 2SR700/F0,506
614 MPa (293K) et 760 MPa (77K) pour le fil 8SR700/F0,198
672 MPa (293K) et 873 MPa (77K) pour le fil 8BR600/F0,198
666 MPa (293K) et 876 MPa (77K) pour le fil 8BR700/F0,198

Les valeurs de contrainte maximale à la rupture tendent à être plus élevées pour les fils contenant des 8NTC que pour ceux contenant des 2NTC. Cela reflète l'augmentation de la résistance à la traction des NTC avec le nombre de parois. De plus, les 8NTC ne forment pas de faisceaux, contrairement aux 2NTC. Il serait intéressant de couper les 2NTC pour pouvoir mieux les disperser.

Etant donné le peu d'influence que semble avoir la présence des NTC sur la microstructure du cuivre, nous proposons que cela traduit leur influence directe. Un probable alignement permettrait de bénéficier de leur grande résistance à la traction. De plus, la fonctionnalisation des NTC favoriserait la formation de liaisons Cu-O-C à l'interface (comme l'a montré l'équipe de Hong) ce qui faciliterait le

transfert de charge. Une caractérisation fine de la microstructure, et notamment des interfaces est une priorité de tout travail futur sur ce sujet pour confirmer l'alignement des NTC.

Pour tous les fils NTC-Cu, la résistivité électrique augmente lorsque le diamètre diminue. Elle est de l'ordre de 1,9-2,0 μΩ.cm (293K) et 0,37-0,42 μΩ.cm (77K), les différences entre les différents types de fils composites n'étant pas significatives. Elle est supérieure à celle des fils de cuivre correspondants, mais parfois très faiblement à 293K et de l'ordre de 15% à 77K.

La comparaison des résistances à rupture et résistivités électriques de nos fils NTC-Cu avec celles de fils de cuivre nanostructuré éventuellement allié est encourageante. Soulignons aussi que la géométrie et la taille de ces éprouvettes leur permettraient d'être directement utilisables pour certaines applications, alors que les travaux précédemment rapportés sur les composites NTC-Cu concernent des éprouvettes de laboratoire (de type os-de-chien).

Plusieurs perspectives se dégagent aussi bien à un niveau appliqué qu'à un niveau fondamental.

Outre l'utilisation de 2NTC courts, une fonctionnalisation non-covalente des NTC pourrait être envisagée afin de limiter leur endommagement.

Pour l'élaboration des poudres composites, la quantité de 14 g semble être la limite de notre méthode de mélange de NTC et de cuivre. Une alternative consisterait à utiliser de l'oxyde de cuivre, dont la masse volumique deux fois plus faible que celle du cuivre devrait faciliter le mélange en évitant la sédimentation.

Il est important de comprendre l'influence de la formation de cous de frittage, lors de la réduction des poudres, sur la microstructure des barreaux SPS et étudier l'influence de cette microstructure sur celle du fil, notamment en consolidant les barreaux à température plus basse que 600°C. Il faut aussi étudier finement les mécanismes de déformation lors de l'étirage.

Des études de microscopie électronique à haute résolution sont indispensables pour bien localiser les NTC, confirmer leur alignement dans les fils, et évaluer leur endommagement ou état de déformation.

Une étude faisant varier les vitesses de déformation lors des essais de traction permettrait de se rapprocher des conditions réelles de sollicitations en champs magnétiques intenses.

Enfin, la dernière partie de la thèse a été consacrée à la préparation d'éprouvettes « os-de-chien » en cuivre et composite NTC-Cu directement par SPS. Nous avons mis en évidence l'influence de la nature du matériau dans lequel est usinée la matrice (graphite ou WC-Co) sur la microstructure, la microdureté et la contrainte à la rupture, pour un même cycle de frittage. Les éprouvettes frittées avec une matrice en graphite présentent une microdureté Vickers et une contrainte maximale à la rupture plus élevée que les éprouvettes frittées dans une matrice en WC-Co. Dans ces dernières, une taille de grains plus importante a été observée, ce qui s'explique par une température réelle plus élevée. Une modélisation électro-thermique a permis de montrer que la température expérimentale de l'échantillon lors du frittage SPS est supérieure à la température expérimentale de contrôle.

Cette étude servira de base à d'autres études en géométrie plane, ayant des formes complexes dans une tentative de frittage SPS « near-net-shape », ou pour des formes simples comme des plaques à laminer pour des application en champs continus (bobine de type Bitter).

Annexes

Annexe 1 - Techniques d'élaboration

A-1.1 Fonctionnalisation des NTC

A-1.1.1 2NTC

Les 2NTC sont introduits dans un bécher, puis l'acide nitrique HNO_3 (68%). L'acide sulfurique H_2SO_4 (95%) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pipette. Le mélange étant très fortement réactif, le bécher est placé dans un cristallisoir d'eau glacée. L'ensemble est ensuite mis au bain à ultrasons, en recouvrant le bécher d'un parafilm, pendant 3 fois 20 minutes en agitant le bécher manuellement entre temps. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 24h.

L'acide chlorhydrique HCl (37%) est ensuite ajouté très progressivement. Le bécher est toujours refroidi par un bain d'eau glacée qui est changé très régulièrement.

Une étape de neutralisation à l'ammoniaque NH_3 (32%) est réalisée très progressivement. Les 2NTC sont ensuite filtrés avec une membrane en nitrate de cellulose (0,45 µm) et mis en suspension dans de l'eau à la concentration souhaitée. Dans cette étude une concentration de 1,1 $g.L^{-1}$ a été utilisée. Le tableau A-1 résume les quantités d'acides nécessaires à la fonctionnalisation suivant la masse de 2NTC.

Tableau A-1 Quantité d'acide nécessaire suivant la masse de 2NTC.

2NTC	HNO_3	H_2SO_4	HCl
150 mg	90 mL	270 mL	60 mL

A-1.1.2 8NTC

Les 8NTC (Nanocyl) sont introduits avec une solution HNO_3 (3M) dans un ballon de 500 mL. Le mélange est chauffé, en montage à reflux, à 130°C pendant 13h sous agitation magnétique.
Les 8NTC sont ensuite filtrés avec une membrane en nitrate de cellulose (0,45 µm) et lavés à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre. Ils sont ensuite introduits dans un flacon fermé avec une solution NaOH (4M). La suspension de 8NTC est mise au bain à ultrasons pendant 2 fois 7 minutes avec une agitation manuelle entre les deux passages. Une étape de filtration avec une membrane en polypropylène (0,45 µm) ainsi qu'un lavage jusqu'à pH neutre sont réalisés. Les 8NTC sont mis en

suspension (sondes à ultrasons 20 min) dans de l'eau distillée à la concentration souhaitée. Dans cette étude une concentration de 2,5 $g.L^{-1}$ a été utilisée.

A-1.2 Technique de mélange : sonde à ultrasons

Pour préparer les poudres composites xNTC-Cu, un dispositif de sonde à ultrasons (Sonics Materials 75041) (Fig. A-1) a été utilisé. Le diamètre de la sonde est de 13 mm, elle est adaptée pour des volumes compris entre 10-250 mL et elle est dite de « haute intensité ».

Figure A-1 Photographie de la sonde à ultrasons

La sonde est en contact direct avec la suspension, il est donc nécessaire d'adapter les paramètres pour éviter l'échauffement de la suspension ainsi que la dégradation des NTC.

Les différents paramètres programmables sont :

- le temps
- les temps ON/OFF (impulsion/temps mort), ce qui permet de limiter l'échauffement
- la puissance

Nous travaillons sur 5 ON/ 5 OFF avec une puissance fixée à 30% de la puissance maximale.

Annexe 2 - Consolidation des poudres par SPS

Les frittages SPS ont été réalisés, avec l'aide de M. Geoffroy Chevallier (Ingénieur d'Etudes CNRS), à la Plateforme Nationale de Frittage-Flash (PNF²) du CNRS située dans le bâtiment « Module de Haute Technologie » de l'Université Paul Sabatier avec une machine Sumitomo Dr Sinter 2080 (Fig. A-2).

Figure A-2 Photographie de la machine Sumitomo Dr Sinter 2080 SPS

La régulation en température s'effectue par l'intermédiaire de l'intensité du courant injecté dans l'outillage. Ce courant pulsé (3,3 ms pour la durée d'impulsion) est produit par un générateur de courant et est défini par des séquences (ou train d'impulsions) composées de X impulsions de courant et de Y temps morts noté X-Y. L'échantillon est mis sous pression au moyen d'une presse hydraulique.

Les caractéristiques de la machine Dr Sinter 2080 sont les suivantes :

- Température : jusqu'à 2000°C
- Force modulée de 0,1 à 200 kN
- Frittage sous vide poussé 5-10 Pa, argon ou azote
- Nombre d'impulsions X de courant continu : 1 à 99 sur un cycle
- Nombre Y de temps mort : 1 à 9 sur un cycle
- Durée d'une impulsion et d'un temps mort : 3,3 ms
- Intensité pouvant être délivrée par le générateur de courant : 8000 A

Correspondance entre les notations de la thèse et les références PNF²

Notation barreau	Référence PNF²
PNR700-1	**AM961**
PNR700-2	**AM439**
PNR700-3	AM937
PR700-1	**AQ702**
PR700-2	AQ700
SR600-1	**AP274**
SR600-2	AP275
BR700-1	**AQ485**
BR700-2	AQ484
8SR600	**AN893**
8SR700	**AN892**
2SR700-1	AN894
2SR700-2	**AN895**
8BR600-1	**AQ699**
8BR600-2	AQ701
8BR700-1	**AQ342**
8BR700-2	AQ341

En gras les barreaux qui ont été étirés sous forme de fils

Notation « os-de-chien »	Référence PNF²
WC-8-1	AP912
WC-8-2	AP914
WC-50-1	AQ428
WC-50-2	AQ429
WC-50-3	AQ436
WC-50-4	AQ437
G-8-1	AP939
G-8-2	AP915
G-20-1	AQ486
G-20-2	AQ487
G-20-3	AQ488
NTC-WC-50-1	AQ564
NTC-WC-50-2	AQ591
NTC-WC-50-3	AQ593
NTC-G-20-1	AQ563
NTC-G-20-2	AQ592
NTC-G-20-3	AQ594

Annexe 3 - Modélisation du frittage d'éprouvette « os-de-chien »

Ce travail a été fait principalement par M. Charles Manière, doctorant sous la co-direction de M. Claude Estournès (Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT) et de Mme Lise Durand (Maître de conférences UPS, CEMES).

A-3.1 Etalonnage des résistances de contact

Tout d'abord, on utilise un modèle sans contact. La chaleur dissipée dans la colonne est sous estimée car il n'y a pas de résistance électrique de contact. En effet, les températures simulées avec ce premier modèle sont inférieures aux températures mesurées.

Ensuite, on introduit des résistances électriques de contact, depuis les interfaces avec les électrodes jusqu'au centre de la colonne (pistons, matrice, échantillon). Toutes les températures simulées sont ajustées aux températures expérimentales du mieux possible. La différence globale entre températures simulées et expérimentales est alors de l'ordre de 100K, du fait de l'absence de résistance thermique de contact.

Dans une troisième étape, des résistances thermiques de contact sont introduites dans la simulation, depuis l'électrode jusqu'au centre de la colonne. Le champ de température simulé est ajusté pour correspondre aux températures expérimentales. Les résistances électriques de contact étalonnées à l'étape précédente sont ajustées à nouveau.

Enfin, le régime de refroidissement est étudié pour vérifier les valeurs étalonnées des résistances thermiques de contact. En effet, ce régime est un pur problème thermique car plus aucun courant ne passe dans la colonne et permettra de détecter si de mauvaises valeurs étalonnées des résistances thermiques de contact sont compensées par de mauvaises valeurs étalonnées des résistances électriques.

Les résistances électriques et thermiques de contact étalonnées sont reportées dans le Tableau A-2.

Tableau A-2 Résistances électriques et thermiques de contact (respectivement REC et RTC) étalonnées en utilisant les températures expérimentales de six thermocouples placés à différents endroits de la colonne SPS.

Contact	Type de contact	Matrice graphite	Matrice WC-Co
Electrode/Espaceur	REC (Ω.m²)	$2\ 10^{-7}$	$2\ 10^{-8}$
	RTC (K.m²/W)	1	0,17
Espaceur/Espaceur	REC (Ω.m²)	$2\ 10^{-7}$	$2\ 10^{-8}$
	RTC (K.m²/W)	$1\ 10^{-3}$	$1{,}25\ 10^{-3}$
Espaceur/Piston	REC (Ω.m²)	$3\ 10^{-9}.\left(\frac{3000-T}{T-100}\right)^{1.3}$	$1{,}67\ 10^{-8}$
	RTC (K.m²/W)	$6\ 10^{-5}+410^{-5}.\left(\frac{1000-T}{T-50}\right)^{2}$	$2\ 10^{-4}$
Piston/Echantillon	REC (Ω.m²)	$4\ 10^{-8}.\left(\frac{2200-T}{T-100}\right)^{1,6}$	$4\ 10^{-8}.\left(\frac{2800-T}{T-100}\right)^{1.2}$
	RTC (K.m²/W)	$3\ 10^{-5}+4\ 10^{-5}.\left(\frac{1000-T}{T-50}\right)^{2}$	$3\ 10^{-5}+4\ 10^{-5}.\left(\frac{1000-T}{T-100}\right)^{2}$
Contact vertical	REC (Ω m²)	$8\ 10^{-8}.\left(\frac{3000-T}{T-50}\right)^{1.2}$	$6\ 10^{-8}.\left(\frac{2700-T}{T-50}\right)$
	RTC (K.m²/W)	$2\ 10^{-3}+1{,}5\ 10^{-4}.\left(\frac{2500-T}{T-50}\right)^{2.2}$	$1\ 10^{-3}+1{,}5\ 10^{-4}.\left(\frac{2500-T}{T-50}\right)^{2}$

A-3.2 Equations utilisées pour le modèle

L'échauffement par effet Joule obéit à l'Equation de la chaleur (1) et à l'Equation de transport du courant (2) :

$$\boldsymbol{\nabla(-\lambda\nabla T)+\rho C_p\frac{\partial T}{\partial t}=JE} \qquad (1)$$

$$\boldsymbol{\nabla\vec{J}=\nabla(\sigma\vec{E})=0} \qquad (2)$$

avec : **E** le champ électrique, ***J*** la densité de courant, $\boldsymbol{\lambda}$ la conductivité ther**r**mique, **Cp** la chaleur spécifique, **ρ** la masse volumique, **T** la température et **σ** la conductivité électrique.

Les propriétés physiques (chaleur spécifique, conductivité ther**r**mique, résistivité électrique et masse volumique) des matériaux utilisés (Inconel, graphite, WC-Co, cuivre) sont données dans le tableau A-3.

Tableau A-3 Propriétés physiques (Cp chaleur spécifique, λ conductivité thermique, ρ_e résistivité électrique et ρ masse volumique) de matériaux utilisés (Inconel, graphite, WC-Co, cuivre) (avec T en Kelvin).

Matériau	C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	ρ_e ($\Omega.m$)	ρ ($kg.m^{-3}$)
Inconel	$344 + 2{,}50\ 10^{-1}\ T$	$10{,}1 + 1{,}57\ 10^{-2}\ T$	$9{,}82\ 10^{-7} + 1{,}6\ 10^{-10}\ T$	8430
Graphite	$34{,}27 + 2{,}72\ T - 9{,}60\ 10^{-4}\ T^2$	$123 - 6{,}99\ 10^{-2}\ T + 1{,}55\ 10^{-5}\ T^2$	$1{,}70\ 10^{-5} - 1{,}87\ 10^{-8}\ T + 1{,}26\ 10^{-11}\ T^2 - 2{,}44\ 10^{-15}\ T^3$	$1904 - 0{,}01414\ T$
WC-Co	$4{,}76\ 10^6 T^{-2} + 2{,}22\ 10^2 + 4{,}40\ 10^{-2} T - 5{,}13\ 10^{-6} T^2$	$94{,}4 - 3{,}82\ 10^{-2}\ T + 7{,}98\ 10^{-6} T^2$	$4{,}34\ 10^{-13} T^2 + 2{,}22\ 10^{-10} T + 7{,}43\ 10^{-8}$	14900
Cuivre	$3{,}55\ 10^2 + 1{,}00\ 10^{-1} T$	$4{,}21\ 10^2 + 7{,}00\ 10^{-2} T$	$(5{,}50 + 3{,}80\ 10^{-2} T)\ 10^{-9}$	8960

Le modèle thermique admet deux conditions aux limites. La radiation de surface est gouvernée par l'Equation (3) :

$$\boldsymbol{\phi_r = \sigma_s . \varepsilon . \left(T_e^4 - T_a^4\right)} \qquad (3)$$

avec: $\boldsymbol{\varphi_r}$ le flux thermique radiatif, $\boldsymbol{\sigma_s}$ la constante de Stefan-Boltzmann ($5{,}6704.10^{-8}$ $W.m^{-2}.K^{-4}$), $\boldsymbol{\varepsilon}$ l'émissivité (0,80 pour le graphite et 0,85 pour le WC-Co), $\boldsymbol{T_a}$ la température de la paroi de la chambre, $\boldsymbol{T_e}$ la température de l'émission de surface.

Le flux thermique au niveau du système de refroidissement par eau obéit à l'Equation (4):

$$\boldsymbol{\phi_c = h_c . (T_i - T_w)} \qquad (4)$$

avec: $\boldsymbol{\varphi_c}$ le flux thermique convectif, $\boldsymbol{T_w}$ la température de l'eau, $\boldsymbol{T_i}$ la température de la surface de la paroi en Inconel, $\boldsymbol{h_c}$ le coefficient de convection (200 $W.m^{-2}.K^{-1}$).

Les contacts électriques et thermiques aux interfaces internes obéissent aux Equations (5) et (6):

$$\boldsymbol{J_c = \sigma_c (U_1 - U_2)} \qquad (5)$$

$$\boldsymbol{\dot{q}_c = h_{TCC} (T_1 - T_2)} \qquad (6)$$

avec: J_c et $\dot{q}_c$ la densité de courant et le flux thermique à travers le contact, σ_c la conductance du contact électrique, $\boldsymbol{h_{TCC}}$ la conductance du contact thermique, U_i et T_i le potentiel électrique et la température de chaque côté de l'interface de contact.

La température expérimentale du piston (non montrée) est supérieure à la température expérimentale de contrôle (écart de 23°C pour la matrice en graphite et 62°C pour la matrice en WC-Co, à 800 s). Cela montre que le chauffage des matrices présente un retard par rapport au chauffage des pistons, ce qui reflète une résistance thermique de contact verticale. Les températures lors de la montée en température (800 s), pendant le palier (1100 s) et pendant le refroidissement (1300 s) ont été simulées, pour une coupe transversale de la colonne (Fig. A-3).

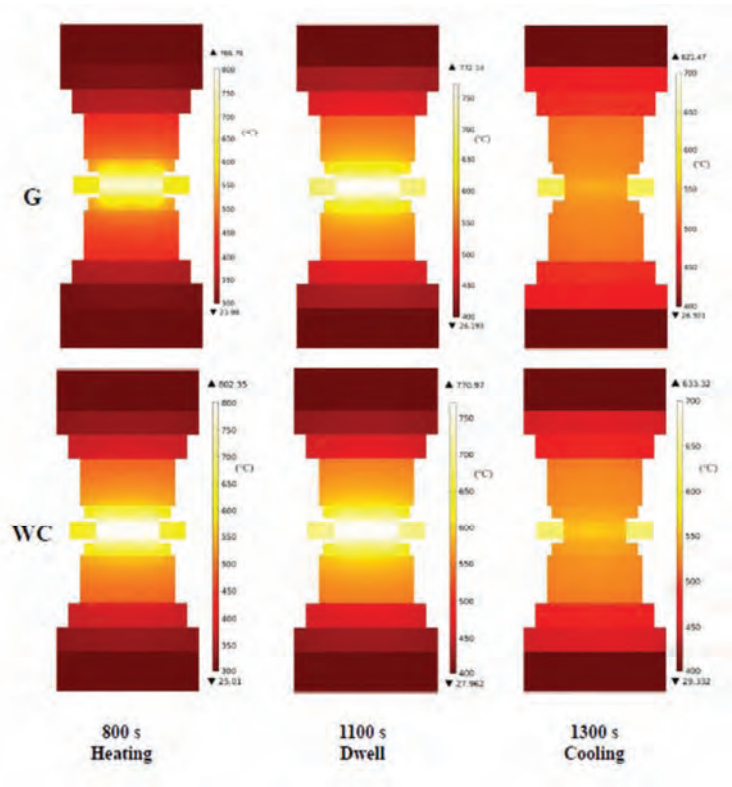


Figure A-3 Simulation de la distribution de température pour une coupe verticale de la colonne SPS, pendant la montée (800 s), pendant le palier (1100 s) et pendant le refroidissement (1300 s) pour les matrices en graphite (G) et en WC-Co.

Les effets des résistances thermiques de contact sont observés à chaque interface, un écart de température induisant une nuance de couleur, dans les images de simulation. Lors de la montée en température, du palier et du refroidissement, la température maximale (c'est-à-dire la température de l'échantillon) est plus élevée pour la matrice en WC-Co que pour la matrice en graphite. Ces résultats sont aussi observés pour une coupe horizontale de la colonne SPS (Fig. A-4). Cela pourrait confirmer la présence d'une résistance thermique de contact verticale matrice/piston élevée, de l'ordre de 2.10^{-3} $m^2.K.W^{-1}$ et qui engendre un écart thermique entre le piston et la matrice important, égal à 90°C dans le régime de montée en température. D'autres auteurs [1] ont montré que la RTC verticale piston/matrice est très élevée à cause de la faible pression de contact appliquée.

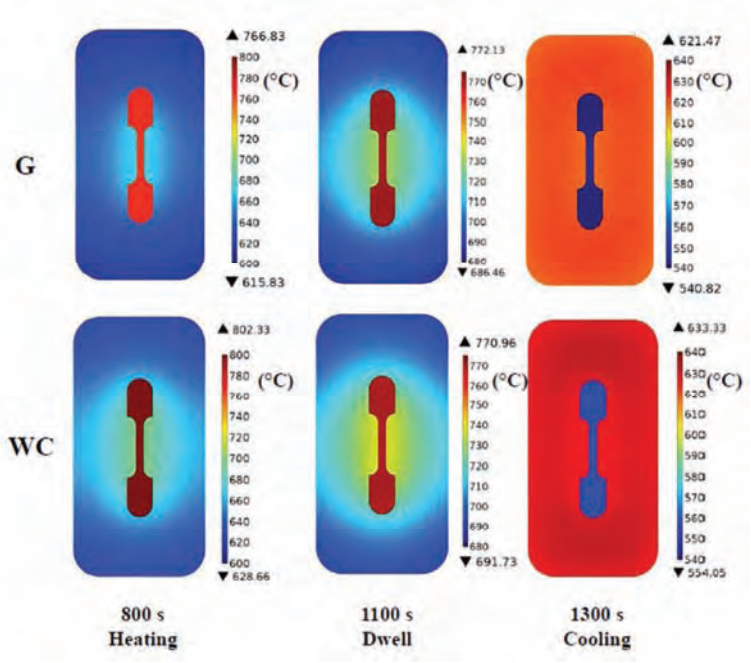


Figure A-4 Simulation de la distribution de température pour une coupe horizontale de la colonne SPS, pendant la montée (800 s), pendant le palier (1100 s) et pendant le refroidissement (1300 s) pour les matrices en graphite et en WC-Co.

[1] Grasso S, Sakka Y, Maizza G. Pressure effects on temperature distribution during Spark Plasma Sintering with graphite sample. Mater Trans 2009;50:2111–4.

Annexe 4 - Techniques de caractérisation

A-4.1 Analyses radiocristallographiques

La détection est l'identification des phases cristallisées sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur à scintillation (θ-2θ) et de fentes variables. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_α du cuivre (λ=0,15418 nm). Le diffractomètre est commandé par le logiciel DIFFRAC^{plus}©. Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 0,2 s/pas. Le logiciel EVA permet d'identifier les phases et de calculer la position, l'aire, la hauteur et la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) utilisées pour l'identification des phases sont répertoriées dans le tableau A-4.

Tableau A-4 Fiche JCPDS du cuivre et de ses oxydes

Phases	Fiches JCPDS
Cu	00-004-0836
CuO	01-078-0428
Cu_2O	01-071-3645

A-4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un appareil à canon à émission de champ MEB-FEG JEOL JSM 6700 F, doté d'un détecteur d'électrons incorporé dans la lentille objectif. Ces travaux ont été réalisés au service commun de microscopie électronique (TEMSCAN) de la FSI (Faculté des Sciences et Ingénierie de l'Université Paul Sabatier) qui a déménagé récemment pour devenir le Centre de microcaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623), installé dans l'Espace Clément Ader. Ce microscope permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 1 nm pour une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons ont été métallisés au platine (épaisseur ne dépassant pas 1 nm) pour permettre l'écoulement des charges et augmenter l'émission électronique des NTC.

A-4.3 Electron Back Scattered Diffraction (EBSD)

L'EBSD est une technique qui permet de déterminer les orientations cristallographiques locales des grains par la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés. Un détecteur spécifique est associé à un MEB-FEG JSM-7100TTLS LV. L'échantillon est incliné de 70° par rapport au faisceau incident, de façon à recueillir le maximum d'électrons rétrodiffusés au niveau du détecteur. Sous le faisceau d'électrons produit par le MEB-FEG, certains électrons sont diffusés dans l'échantillon et une partie est rétrodiffusée hors de l'échantillon. Certains électrons rétrodiffusés peuvent se trouver en condition de diffraction (condition de Bragg). L'interaction des cônes de diffraction des plans cristallins en condition de Bragg avec un écran phosphorescent permet de récupérer des bandes dites de Kikuchi. Les figures formées par ces bandes sont appelées diagramme de diffraction de Kikuchi (Fig. A-5). Une cartographie des orientations des grains est obtenue en balayant avec le faisceau d'électrons la surface de l'échantillon. La tension d'accélération choisie est de 20 kV.

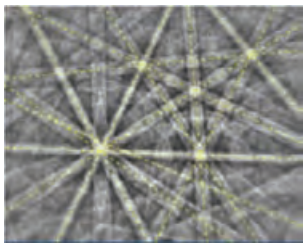


Figure A-5 Exemple de diagramme de Kikuchi.

L'acquisition des données est réalisée à l'aide de l'interface « AztecSynergy » (Oxford Instruments). La vitesse d'acquisition est de 40 Hz. Le logiciel permet d'associer à chaque diagramme plusieurs paramètres qui sont gages de la qualité de la cartographie. Le MAD (mean angular deviation) permet de donner la précision avec laquelle les lignes de Kikuchi sont indexées. Plus l'angle de déviation est faible, plus les lignes de Kikuchi identifiées par le logiciel sont proches des lignes de Kikuchi qui sont calculées en théorie. Dans notre cas, le MAD varie entre 0,30 et 0,45 suivant les cartographies. Le taux d'indexation indique la proportion de la cartographie qui a été indexée par le logiciel. Dans notre cas, cela varie en fonction de la qualité du polissage et de la présence de porosité ou d'oxydes qui correspondent à des zones noires représentatives des zones qui ne peuvent être indexées. Notre taux d'indexation varie entre 80 % et 94 % suivant les cartographies. Les données sont exploitées via le logiciel « Channel 5 ».

Toutes les cartographies ont été réalisées par Mme Claudie Josse (Ingénieure d'Etudes CNRS) au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing, UMS 3623.

Préparation des échantillons EBSD

Les échantillons sont enrobés à chaud dans une résine conductrice pour permettre l'élimination des charges lors de l'observation MEB. Les échantillons sont polis manuellement afin d'appliquer le minimum de pression pour éviter l'arrachement de grain (lié à la porosité) qui engendrerait de nombreuses rayures. Les premières étapes sont réalisées avec du papier SiC en suivant les grades 600, 800, 1200. Entre chaque grade, l'échantillon est rincé sous un jet d'eau vive puis il est mis dans un bac à ultrason dans de l'éthanol pour éliminer les éventuels résidus du papier de polissage. Suivent des étapes avec des draps tissés et des suspensions diamantées (3 µm puis 1 µm) et une suspension d'alumine (0,05 µm) qui donne un état de surface poli-miroir. Pour finir, les échantillons sont passés à la polisseuse vibratoire avec cette suspension d'alumine, sous leur propre poids pendant une journée, afin d'éliminer l'écrouissage de surface. Le polissage à la silice colloïdale (OP-S) est à proscrire car il provoque l'oxydation du cuivre par sa nature légèrement basique.

A-4.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations de microscopie électronique en transmission ont été réalisées à l'aide d'un appareil à canon à émission de champ JEOL JEM 2100 F, à une tension d'accélération de 200 kV. L'utilisation d'une caméra à bas niveau de lumière permet l'acquisition des images en temps réel.

Préparation des lames minces

Les échantillons MET ont été préparés par M. Laurent Weingarten (Technicien UPS) au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing UMS 3623. Les coupes transversales et longitudinales des barreaux sont amincies par polissage sur du papier SiC grade 1200, 2400 puis 4000 jusqu'à une épaisseur moyenne de 30 µm (80-90 µm pour les fils), puis une étape à la cuveteuse permet d'amincir localement jusqu'à 15 µm (30-40 µm pour les fils). Enfin, l'amincissement final est réalisé par bombardement ionique (PIPS) sous une tension de 3 kV et des angles de 7° pour le canon du dessus et 6° pour le canon du dessous (pour les fils une tension de 5 kV et des angles de 10° pour le canon du dessus et 7° pour le canon du dessous sont utilisés). Les échantillons sont refroidis à -100°C à l'azote liquide pour éviter les échauffements. Ces conditions optimisées permettent de limiter l'arrachement de grains lié à la porosité des échantillons. La transparence reste néanmoins compliquée à obtenir sur de grandes zones. Les fils sont difficiles à amincir car la résine « lâche » rapidement si l'amincissement dure trop longtemps. Les fils en coupe transversales n'ont pas encore pu être préparés correctement pour l'observation en raison d'un problème de maintien de l'échantillon.

Annexe 5 - Mesures électriques et essais mécaniques

A-5.1 Mesures électriques

Les mesures de résistivité électrique (ρ) ont été réalisées en utilisant la méthode de mesure « quatre pointes », pour tous les échantillons sous forme de fils. Des soudures à l'étain permettent de raccorder l'échantillon à un générateur de courant et à un voltmètre. Il est important que la distance entre les contacts 1-2 et 3-4 (Fig. A-6) soit d'au moins 2,5 fois le périmètre du fil [1]. Le courant est injecté entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Toutes les mesures de tension ont été réalisées avec une intensité fixée à 0,1 A afin d'éviter l'échauffement du fil lorsque le diamètre devient très petit.

Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité fixée qui traverse l'échantillon correspond à la résistance électrique du tronçon entre les pointes 2 et 3.

$$\rho = R \times \frac{S}{L} = \frac{V \times S}{I \times L}$$

ρ : résistivité électrique (µΩ.cm)

V : tension (µV)

S : section du fil (cm²)

I : intensité imposée (A)

L : longueur entre les pointes 2 et 3 (cm)

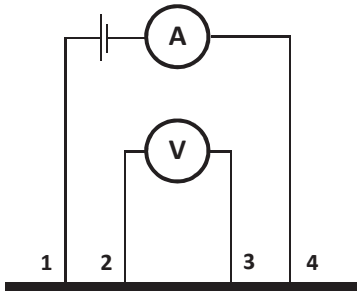


Figure A-6 : Dispositif de mesure « quatre pointes »

[1] Commission Electrotechnique Internationale. Méthode de mesure de la résistivité des matériaux métalliques. Technical report, Publication CEI 468, 1974.

A-5.2 Microdureté Vickers

Les mesures de microdureté Vickers ont été effectuées sur des échantillons massifs par indentation à l'aide d'un microduromètre Shimadzu HMV-M3. Le poinçon Vickers est constitué d'un diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée dont l'angle entre les faces opposées au sommet est de 136°. La vitesse normalisée de pénétration du diamant est de 0,017 mm/s. La mesure de la diagonale est effectuée grâce à un viseur optique contenant une échelle standard de mesure assurant une précision de lecture de 0,5 µm. La microdureté Vickers est calculée à partir de la charge appliquée et de la longueur de la diagonale de l'empreinte résultante, selon l'équation :

$$HV = 1854{,}4\ \frac{F}{D^2}$$

HV : microdureté Vickers

F : masse de la charge (g)

D : longueur de la diagonale (µm)

Tous les essais de microdureté ont été réalisés avec une charge appliquée de 100 g pendant 10 s. La microdureté Vickers peut être exprimée dans le système SI en GPa en utilisant le facteur de conversion $9{,}807 \times 10^{-3}$.

A-5.3 Essais de traction

A-5.3.1 Sur fils

Les essais de traction sont réalisés avec une machine de traction de type Instron 1195 sur des fils dont le diamètre varient entre 1,023 mm et 0,198 mm et dont la longueur est de 170 mm. Les essais sont réalisés à température ambiante et à 77K (Fig. A-7). La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à $1{,}6 \times 10^{-4}$ m.s^{-1} et la cellule de force est calibrée pour 250 N.

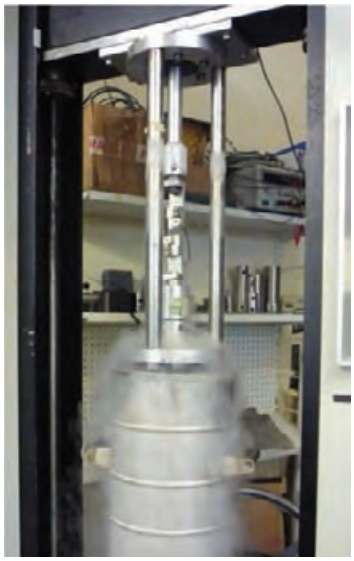


Figure A-7 Montage pour l'essai de traction à 77K.

A-5.3.2 Sur éprouvettes « os-de-chien »

Les essais de traction sur les éprouvettes « os de chien » sont réalisés (avec l'aide de M. Ronan Mainguy) avec une machine de traction (MTS Synergie 1000) (Fig. A-8), à température ambiante, avec une cellule de force de 5 kN et un extensomètre pour mesurer l'allongement dans la zone utile (1,8 x 3,1 mm x 16 mm). La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 6 x 10^{-5} $m.s^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse de déformation de 3,75 10^{-3} s^{-1}.

Figure A-8 Montage de la machine de traction pour les essais sur les éprouvettes « os de chien ».

Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone – cuivre) pour application en champs magnétiques intenses

Afin de produire des champs magnétiques intenses (100 T), les fils conducteurs utilisés dans les bobines pulsées doivent présenter une contrainte à la rupture élevée et une très faible résistivité électrique. Le LNCMI et l'équipe NNC du CIRIMAT explorent des solutions originales basées sur l'élaboration de fils de cuivre nanostructuré et de fils nanocomposites nanotube de carbone - cuivre (NTC-Cu) par la combinaison originale du spark plasma sintering (SPS) et de l'étirage à température ambiante.
Des barreaux de cuivre ont été élaborés par SPS à partir de poudres commerciales micrométriques. La croissance cristalline est très faible et la taille des grains de cuivre est 10 fois plus petite que celle des précurseurs de fils classiques. Les barreaux ont été étirés, sans rupture, sous forme de fils de diamètre décroissant (jusqu'à 0,198 mm) et de plusieurs mètres de long. Les grains ultrafins de Cu sont fortement allongés dans la direction de l'étirage. Aucune macle n'a été observée. Tous nos fils de cuivre présentent une résistance à la rupture en traction (à 293K et 77K) supérieure à celle des fils préparés à partir d'un précurseur de cuivre OFHC classique, ce qui pourrait résulter de la combinaison de l'écrouissage et des mécanismes d'Orowan. La résistivité électrique des fils est environ 12% plus élevée que celle des fils de cuivre OFHC.
Pour les composites NTC-Cu, une adaptation de la méthode de mélange (fonctionnalisation des NTC biparois et à huit parois, mélange, cryogénisation, lyophilisation, réduction sous H_2) a permis de produire des lots de poudre de 14 g en ayant une dispersion homogène des NTC. Du fait de la très faible teneur en carbone (≤ 1%), la préparation des barreaux puis des fils par les méthodes employées pour le cuivre pur est possible sans modification. La contrainte maximale à la rupture des fils NTC-Cu est supérieure (10-25%) à celle des fils de cuivre correspondants. Les NTC ont peu d'influence sur la microstructure du cuivre et leur probable alignement permet de bénéficier de leur grande résistance en traction. La résistivité est légèrement supérieure à celle des fils de cuivre correspondants (environ 12% à 77K).
Le dernier chapitre est consacré à la préparation d'éprouvettes « os-de-chien » (Cu et NTC-Cu) directement par SPS « near-net-shape ». Nous avons mis en évidence l'influence de la nature du matériau dans lequel est usinée la matrice (graphite ou WC-Co) sur la microstructure, la microdureté et la contrainte à la rupture, pour un même cycle de frittage.

Mots-clés : cuivre, nanostructuration, nanotube de carbone (NTC), spark plasma sintering (SPS), étirage, fils composites, propriétés mécaniques, résistivité électrique, éprouvettes « os-de-chien »

Copper and carbon nanotube-copper composite wires for high-field-magnet applications

In order to produce high magnetic fields (100 T), the conducting wires used in pulsed coils must show both a high tensile strength and very low electrical resistivity. The LNCMI and NNC team of CIRIMAT explore creative solutions based on the development of nanostructured copper wires and carbon nanotube - copper (CNT-Cu) nanocomposite wires by the original combination of spark plasma sintering (SPS) and room-temperature wire-drawing (WD).
Copper cylinders were prepared by SPS of micrometric commercial powders. Crystal growth is very low and the copper grains size is 10 times lower than for conventional wire precursors. The cylinders were wire-drawn, without breaking, into wires of decreasing diameter (down to 0.198 mm) and several meters long. The ultrafine Cu grains are highly elongated in the WD direction. No twinning was observed. Our copper wires show an ultimate tensile strength (UTS) at 293K and 77K higher than those for wires prepared from conventional OFHC copper, which could result from the combination of strain hardening and Orowan mechanisms. The electrical resistivity is about 12% higher than those for the OFHC wires.
For the CNT-Cu nanocomposites, an adaptation of preparation route (functionalization of double-walled and eight-walled CNTs, mixing, freeze-drying, H_2 reduction) resulted in the production of 14 g powder batches with a homogeneous dispersion of the CNTs. Due to the very low carbon content (≤ 1%), the preparation of the cylinders and wires by the methods used for pure copper is possible without modification. The UTS of the CNT-Cu wirers is 10-25% higher than for the corresponding copper wires. The CNTs have little influence on the Cu microstructure and their probable alignment allows one to benefit from their high tensile strength. The electrical resistivity is only moderately higher than for the corresponding copper wires (about 12% at 77K).
The last chapter was devoted to the preparation of "dog-bone" Cu and CNT-Cu test samples by "near-net-shape" SPS. We have brought to the fore the influence of the nature of the die (graphite or WC-Co) on the microstructure, microhardness and tensile strength, for the same sintering cycle.

Keywords: copper, nanostructuring, carbon nanotube (CNT), spark plasma sintering (SPS), wire-drawing, composite wires, mechanical properties, electrical resistivity, "dog-bone" test samples