



HAL
open science

Fils conducteurs composites (microfils d'argent - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses

Simon Tardieu

► **To cite this version:**

Simon Tardieu. Fils conducteurs composites (microfils d'argent - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30186 . tel-03169922

HAL Id: tel-03169922

<https://theses.hal.science/tel-03169922>

Submitted on 15 Mar 2021

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Simon TARDIEU

Le 23 novembre 2020

**Fils conducteurs composites (microfils d'argent - cuivre) pour
application en champs magnétiques intenses**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unités de recherche

LNCMI - Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses

CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

Thèse dirigée par

Geert Rikken et Christophe Laurent

Jury

Mme Florence Pettinari-Sturmel, Présidente

Mme Muriel Véron, Rapporteur

M. Xavier Sauvage, Rapporteur

M. Ludovic Thilly, Examineur

M. Geert Rikken, Directeur de thèse

M. Christophe Laurent, Co-directeur de thèse

Mme Florence Lecouturier-Dupouy, Invitée

M. Gilles Avrillaud, Invité

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée par

Simon TARDIEU

Soutenue le 23 novembre 2020

**Fils conducteurs composites (microfils d'argent - cuivre)
pour application en champs magnétiques intenses**

Ecole doctorale : **SDM - Sciences de la matière - Toulouse**
Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unités de recherche

LNCMI - Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses
CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

Thèse dirigée par

Geert Rikken et Christophe Laurent

Jury

Mme Florence Pettinari-Sturmel, Professeure Université Toulouse 3, CEMES, Présidente

Mme Muriel Véron, Professeure Grenoble INP, SIMAP, Rapporteur

M. Xavier Sauvage, Directeur de Recherche CNRS, GPM, Rapporteur

M. Ludovic Thilly, Professeur Université de Poitiers, Institut Pprime, Examineur

M. Geert Rikken, Directeur de Recherche CNRS, LNCMI, Directeur de thèse

M. Christophe Laurent, Professeur Université Toulouse 3, CIRIMAT, Co-directeur de thèse

Mme Florence Lecouturier-Dupouy, Ingénieur de Recherche CNRS, LNCMI, Invitée

M. Gilles Avrillaud, Directeur Innovation, I-Cube Research, Invité

Remerciements

Le travail de cette thèse a été effectué au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) et au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) dans le cadre d'un contrat doctoral de l'Université Toulouse III Paul Sabatier.

Je tiens en premier lieu à remercier les directeurs, Monsieur Geert Rikken (LNCMI), directeur de recherche au CNRS et Monsieur Christophe Laurent (CIRIMAT), professeur à l'Université Toulouse 3 pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif. Merci de m'avoir fait l'honneur d'être mes directeurs de thèse. Je vous remercie également de la confiance que vous avez placée en moi. La grande qualité de l'encadrement que vous m'avez apporté, ainsi que votre soutien tout au long de ces trois années m'ont permis de mener à bien ces travaux passionnants. Je vous adresse mes sincères remerciements pour avoir partagé votre expérience et la grande rigueur scientifique qui vous caractérise, ce qui, sans nul doute, a permis de me faire grandir scientifiquement.

Je remercie Madame Florence Pettinari-Sturmel, professeure à l'Université Toulouse 3, pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Je remercie également Madame Muriel Véron, professeure à Grenoble INP et Monsieur Xavier Sauvage, directeur de recherche au CNRS pour avoir rapporté ces travaux de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Ludovic Thilly professeur à l'Université de Poitiers et Monsieur Gilles Avrillaud, directeur innovation à I-Cube Research pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux ainsi que pour leur enthousiasme quant à leur participation à ce jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Florence Lecouturier-Dupouy qui a encadré ces travaux au quotidien. Je tiens à commencer par te remercier pour la confiance que tu m'as accordée depuis le premier stage de Master. Tu as su me transmettre ton goût et ton enthousiasme pour la recherche dans le domaine des matériaux pour la génération des champs magnétique intenses, ce qui a rendu ces travaux d'autant plus passionnants. Tu as toujours su te rendre disponible, me conseiller et m'encourager dans les moments les plus difficiles.

Un grand merci à David Mesguich pour ton encadrement au CIRIMAT. Tu m'as toi aussi accordé ta confiance, encouragé et soutenu dès le premier stage de master. Tu as facilité mon intégration au CIRIMAT et m'a accompagné et formé aux différentes manipulations que j'ai pu y effectuer. Un immense merci pour ton soutien logistique pendant le confinement qui m'a permis de planifier et de lancer mes dernières manip afin d'obtenir les derniers résultats de cette thèse.

Je remercie Nelson Ferreira pour avoir fait de mes barreaux des fils. Tu as su me transmettre ton savoir et tes conseils concernant le tréfilage et les caractérisations mécaniques ou électriques des fils et ce, toujours dans la joie et la bonne humeur. Je te remercie d'avoir été mon collègue de bureau, de m'avoir soutenu et supporté au quotidien. Je dois aussi te remercier pour ton immense investissement dans ces travaux, encore plus lors de la dernière ligne droite où le planning fut chargé. Je vous remercie Florence et toi de m'avoir aussi bien intégré dans l'équipe et dans le labo.

Je remercie Antoine Lonjon pour son investissement dans la préparation des microfils d'argent et dans le mélange des poudres. Merci d'avoir participé à toutes ces réunions d'avancement et de m'avoir prodigué vos conseils.

Je remercie Claude Estournès pour son expertise du SPS, pour ses conseils et sa participation à nos nombreuses réunions d'avancement.

Je remercie Geoffroy Chevalier pour les nombreux frittages SPS. Tu as toujours trouvé des créneaux pour le frittage de mes échantillons même lorsque le planning était très serré. Merci pour ta bonne humeur, qui fait de chaque passage à la PNF² un grand plaisir. Merci de m'avoir formé à la préparation des moules et à l'habile manipulation du Papyex.

Je remercie Arnaud Proietti pour son investissement dans les campagnes de caractérisation EBSD de mes matériaux. Merci d'avoir partagé tes connaissances dans ce domaine qui m'était presque inconnu et pour toutes ces manips lors du déconfinement sans lesquelles je n'aurais pas pu boucler mon manuscrit de thèse. Ce fut un plaisir de venir au centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Je profite de ce paragraphe pour remercier Stéphane Le Blond du Plouy pour les images MEB ainsi que Claudie Josse, Armel Descamps-Mandine et Laurent Weingarten pour leurs différentes interventions.

Je souhaite remercier Thierry Schiavo, Laurent Bendichou et Jean-Marc Lagarrigue pour leur minutie et leur patience lors de la préparation et du dégainage des billettes. Merci de toujours m'avoir accueilli à l'atelier mécanique dans la bonne humeur.

Je souhaite remercier Yann Borjon-Piron pour son aide précieuse lors de nos séances de MEB.

Je remercie Jens Freudenberger pour nous avoir ouvert les portes de l'IFW afin de mettre en œuvre des essais de tréfilage cryogénique sur mes échantillons. Merci pour ton accueil, ta gentillesse et cette belle visite guidée de Dresde.

Je remercie Christophe Verdy pour m'avoir gracieusement fourni un lot de poudres de cuivre atomisées au LERMPS.

Je remercie François Debray et Olivier Jay pour nos discussions matériaux et pour vos encouragements.

Je remercie tous les membres permanents (Emmanuel Flahaut, Alicia Weibel, Anne-Marie Galibert et Brigitte Soula) et non permanents (Antoine, Andreas, Mahdi, Mélanie, Arnaud, Juliette, Thomas, Laure...) de l'équipe NNC du CIRIMAT pour leur implication et leurs conseils notamment lors de mes interventions au cours des réunions du mercredi.

Je souhaite également remercier tout le personnel du LNCMI et du CIRIMAT pour leur aide précieuse.

Je souhaite remercier Mathieu pour sa bonne humeur, sa gentillesse, son soutien et pour avoir pris le temps de partager ses connaissances en cryogénie lors de mes visites dans son atelier. J'ai grandement apprécié nos discussions en tout genre lors des pauses café ou au patio.

Un merci à tous les collègues doctorants rencontrés durant ces trois années de thèse, que ce soit au LNCMI, au CIRIMAT ou lors des différents congrès ou journées des doctorants. Ce fut un réel plaisir que d'organiser avec Karl et Melvyn la première journée des doctorants de la Fédération de Physique de la Matière Condensée de Toulouse.

Je remercie particulièrement Guilhem Rival, ce fut un plaisir de se retrouver lors des différentes formations de l'ED et de discuter lors de mes diverses visites à l'équipe PHYPOL. Quel plaisir que de te voir rejoindre l'équipe solo escalade ! Merci pour toute ton aide pour boucler les différentes démarches administratives.

Un grand merci à Victor Henri sans qui ce parcours universitaire n'aurait pas été le même. Depuis nos débuts à l'IUT à Clermont nous nous sommes découverts une passion commune pour les matériaux qui nous a conduit à Toulouse pour une licence, un master et même un doctorat (incroyable quand on y repense). Ce fut un plaisir tout au long de ces années d'être ton camarade, ton binôme de TP, ton binôme de bar, ton coloc, ton collègue de grimpe (je trouve qu'avoir passé du 7a c'est presque aussi fou que d'avoir fait une thèse) et ton collègue de thèse. Pas étonnant au final que David nous ait surnommé Tic et Tac ! Un grand Merci à toi dude !

Un grand merci à Maxime Kroudo pour son amitié indéfectible. Merci pour tes encouragements et ton soutien sans faille depuis toutes ces années. Merci de ta compréhension, je sais que je n'ai pas été le meilleur ami de l'histoire durant cette thèse. J'ai hâte de venir te rendre visite à Paris pour rattraper le temps perdu. Merci pour ces parties de console improvisées qui furent de très bons sas de décompression.

Merci aux vrais, la team, Maxou, Juju et vos conjoints, depuis que j'ai fait votre connaissance à mon arrivée à Toulouse vous m'avez tellement apporté. Merci pour tous ces bons moments.

Je souhaite remercier ma famille, qui a toujours été là pour moi et qui m'a toujours soutenu et encouragé. Merci aux Labeyrie, aux Jonard et autres Tardieu. Vous avez joué un grand rôle et m'avez permis de revenir d'Auvergne avec les batteries rechargées à bloc.

Bien sûr, un immense merci à mes parents. Je sais que le voyage fut dur, surtout au lycée, mais vous ne m'avez pas abandonné, au contraire ! Merci pour votre dévotion sans laquelle je ne serais jamais arrivé où j'en suis aujourd'hui.

Merci à mes deux petites sœurs pour tous ces bons moments lors de mes retours à la maison. Merci de m'avoir toujours encouragé.

Je vais terminer par remercier celle qui a été au plus proche de moi pendant cette aventure. Merci infiniment Solane pour ton soutien et tes encouragements quotidiens. Merci pour ta résilience, je sais que le combo fin de thèse-confinement n'a pas été simple et je sais que ce n'était pas toujours facile de me supporter. Merci pour tes nombreuses relectures de ce manuscrit que tu dois connaître aussi bien que moi maintenant. Tu as été une force motrice pour me permettre de mener à bien cette aventure.

Je souhaite dédier ce manuscrit à Lucienne et Denise

Sommaire

Sommaire -----	7
Introduction générale -----	13
Chapitre I Etat de l'art -----	17
I.1 Contexte de l'étude -----	19
I.1-1 Des fils conducteurs renforcés pour générer des champs magnétiques intenses-----	19
I.1-2 La bobine triple 100 T-----	21
I.2 La nano-structuration -----	26
I.2-1 Généralités sur la nano-structuration-----	26
I.2-2 Nano-structuration du cuivre par tréfilage-----	28
I.3 État de l'art des fils argent-cuivre -----	32
I.3-1 L'argent et le cuivre purs-----	32
I.3-2 Diagramme de phase argent-cuivre-----	34
I.3-3 Les fils d'alliages Ag/Cu-----	34
I.4 État de l'art des fils composites -----	41
I.4-1 Les fils macro-composites cuivre-acier inoxydable (Cu-SS)-----	41
I.4-2 Les fils nano-composites-----	42
I.4-2-1 Les fils cuivre-niobium (Cu-Nb)-----	42
I.4-2-2 Les fils nano-composites nanotubes de carbone - cuivre (NTC-Cu)-----	46
I.5 Conclusion du chapitre I -----	50
Références -----	52
Chapitre II Fils composites Ag-Cu à faible teneur en Ag -----	59
II.1 Introduction -----	61
II.2 Elaboration des poudres composites Ag-Cu -----	61
II.2-1 Les microfils d'argent-----	62
II.2-2 La poudre de cuivre commerciale-----	62
II.2-3 Le mélange des poudres composites Ag-Cu-----	64
II.3 Réduction des oxydes de cuivre sous H₂ -----	66
II.3-1 Généralités sur la réduction des oxydes de cuivre sous H ₂ -----	66
II.3-2 Réduction de la poudre composite Ag-Cu sous H ₂ -----	67
II.4 Barreaux Ag-Cu préparés par SPS -----	70
II.4-1 Principe du procédé SPS-----	70

II.4-2 Préparation des barreaux par SPS -----	71
II.4-2-1 Etat de l'art du frittage SPS du cuivre -----	71
II.4-2-2 Cycle de frittage -----	73
II.4-2-3 Courbe de densification et densité-----	74
II.4-3 Microstructure et texture des barreaux -----	76
II.5 Elaboration des fils composites Ag-Cu par tréfilage-----	79
II.5-1 Principe du procédé d'élaboration de fils par tréfilage-----	80
II.5-2 Conditions de tréfilage -----	81
II.5-3 Microstructure et texture des fils -----	83
II.5-3-1 Densité relative -----	83
II.5-3-2 Microstructure et texture -----	84
II.5-4 Résistivité électrique des fils -----	88
II.5-5 Propriétés mécaniques des fils -----	89
II.5-5-1 Microdureté Vickers -----	89
II.5-5-2 Résistance en traction-----	90
II.6 Discussions -----	95
II.7 Conclusion du chapitre II-----	98
Références -----	99
<i>Chapitre III Influence de la formation d'un alliage Ag/Cu sur les propriétés des fils</i>	
<i> composites Ag-Cu-----</i>	<i>101</i>
III.1 Introduction -----	103
III.2 Elaboration des poudres composites Ag-Cu-----	103
III.3 Barreaux Ag-Cu préparés par SPS -----	104
III.3-1 Cycle de frittage -----	104
III.3-2 Courbe de densification et densité-----	105
III.3-3 Microstructure et microdureté Vickers des barreaux -----	106
III.4 Elaboration des fils Ag-Cu par tréfilage -----	110
III.4-1 Conditions de tréfilage -----	110
III.4-2 Microstructure et texture des fils -----	110
III.4-2-1 Densité relative des fils de diamètre 4 mm -----	110
III.4-2-2 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,5 mm -----	111
III.4-2-3 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,3 mm. -----	112
III.4-3 Discussion sur la plasticité des fils -----	114

III.4-4 Propriétés mécaniques des fils -----	115
III.4-4-1 Microdureté Vickers -----	115
III.4-4-2 Résistance en traction -----	115
III.4-5 Résistivité électrique des fils -----	118
III.5 Discussions -----	120
III.6 Conclusion du chapitre III -----	121
Références -----	123
<i>Chapitre IV Fils composites Ag-Cu à matrice de granulométrie bimodale -----</i>	<i>125</i>
IV.1 Introduction -----	127
IV.2 Elaboration des poudres composites Ag-Cu -----	129
IV.2-1 Les poudres de cuivre -----	130
IV.2-2 Le mélange de la poudres composites -----	131
IV.3 Barreaux Ag-Cu préparés par SPS -----	134
IV.3-1 Cycle de frittage -----	134
IV.3-2 Courbe de densification et densité relative -----	134
IV.3-3 Propriétés des barreaux Ag-Cu -----	135
IV.4 Elaboration des fils Ag-Cu par tréfilage -----	140
IV.4-1 Conditions d'étirage -----	140
IV.4-2 Propriétés des fils -----	140
IV.4-2-1 Densité des fils de diamètre 4 mm -----	140
IV.4-2-2 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,5 mm -----	140
IV.4-3 Résistivité électrique des fils -----	146
IV.4-4 Résistance en traction des fils -----	148
IV.5 Discussions -----	149
IV.6 Conclusion du chapitre IV -----	153
Références -----	154
<i>Conclusion générale -----</i>	<i>155</i>
<i>Annexes -----</i>	<i>161</i>
Annexe A Techniques de caractérisation -----	163
A-1 Analyses radiocristallographiques -----	164
A-2 Microscopie électronique à balayage (MEB) -----	165

A-3 Electron Back Scattered Diffraction (EBSD)-----	166
A-4 Mesures électriques -----	168
A-5 Microdureté Vickers -----	169
A-6 Essais de traction -----	170
Annexe B Poudre de cuivre commerciale-----	171
Annexe C Consolidation des poudres par Spark Plasma Sintering-----	175
C-1 Machine SPS Syntex Inc. Dr Sinter 2080 -----	176
C-2 Consolidation de la poudre de cuivre commerciale par Spark Plasma Sintering -----	177
C-2-1 Cycle de frittage SPS -----	177
C-2-2 Microstructure du barreau-----	178
Annexe D Tréfilage à température ambiante et à température de l'azote liquide -----	181
D-1 Présentation des méthodes de tréfilage -----	182
D-2 Tréfilage des barreaux de cuivre -----	183
Annexe E Propriétés des fils de cuivre élaborés par tréfilage à température ambiante et à	
 température de l'azote liquide -----	185
E-1 Microstructure des fils de cuivre pur -----	186
E-2 Résistance en traction des fils de cuivre pur -----	188
E-3 Résistivité électrique des fils de cuivre pur -----	189
E-4 Discussion sur l'influence de la température de tréfilage -----	190
E-5 Conclusion -----	191

Introduction générale

Le Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) est composé de deux sites. Le site de Grenoble (LNCMI-G), spécialiste du domaine des champs magnétiques statiques et le site de Toulouse (LNCMI-T) qui produit des champs magnétiques pulsés non destructifs et semi-destructifs. Le temps de mesure disponible est alloué à la recherche propre du laboratoire mais aussi à des chercheurs externes. Les utilisateurs sont en demande de champs magnétiques toujours plus puissants et de durée la plus longue possible. Or, peu de laboratoires sont capables de satisfaire une telle demande. Afin d'y parvenir, le LNCMI a acquis un savoir dans les domaines de l'ingénierie et de la conception des aimants mais aussi dans le domaine de l'élaboration des matériaux qui les composent. Le LNCMI-T a ainsi été capable d'élaborer une bobine ayant permis en 2017 de générer un champ magnétique pulsé non destructif de 98,8 T et ainsi obtenir le record européen. Le champ magnétique produit par une bobine induit des forces de Lorentz qui peuvent conduire à la destruction de l'électroaimant si le conducteur n'a pas une tenue mécanique suffisante. De plus, pour obtenir la durée d'impulsion la plus longue possible, ces conducteurs doivent avoir une résistivité électrique la plus proche possible de celle du cuivre pur. Cependant, haute contrainte à la rupture et faible résistivité électrique sont le plus souvent antagonistes. Les matériaux servant à l'élaboration des fils conducteurs utilisés pour la mise en œuvre des bobines constituent donc un des verrous majeurs.

Ces travaux de thèse ont comme objectif l'élaboration et l'étude de fils conducteurs composites argent-cuivre. Ils sont financés par un contrat doctoral de l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier et se placent dans le cadre d'une collaboration entre le LNCMI et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) débutée en 2012 sur des composites nanotubes de carbone-Cu.

L'élaboration des fils composites se décompose en trois étapes :

- la préparation d'une poudre composite homogène composée de microfils d'argent et d'une poudre commerciale de cuivre,
- la consolidation de la poudre composite sous la forme d'un barreau par Spark Plasma Sintering (SPS),
- le tréfilage à température ambiante du barreau jusqu'à l'obtention de fils fins.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres.

Le chapitre I présente le contexte de l'étude et explicite le fonctionnement de la bobine ayant servi à la production du champ magnétique pulsé record au LNCMI-T. La nano-structuration du cuivre est abordée. Enfin, l'état de l'art des fils conducteurs à base de cuivre ayant suscité l'intérêt des différents laboratoires afin de produire des champs magnétiques intenses pulsés non destructifs est présenté.

Le chapitre II aborde l'élaboration et l'étude de fils composites Ag-Cu ayant une très faible teneur volumique en argent.

Le chapitre III porte sur l'étude de l'influence de la formation d'un alliage Cu/Ag lors du frittage SPS.

Le chapitre IV présente des fils composites Ag-Cu dont la matrice de cuivre présente une granulométrie bimodale.

Enfin, une conclusion générale vient clore le manuscrit.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1 Contexte de l'étude

I.1-1 Des fils conducteurs renforcés pour générer des champs magnétiques intenses

Les champs magnétiques intenses sont utilisés dans divers domaines de l'ingénierie afin de manipuler la matière (déflexion, lévitation, séparation, alignement...), en science des matériaux pour sonder la matière. L'application d'un champ magnétique peut modifier les propriétés électroniques ou magnétiques de certains composés (résonance magnétique nucléaire, résonance cyclotron, résonance paramagnétique des électrons, effet Hall) ou bien en physique fondamentale en créant de nouveaux états de la matière (état normal des supraconducteurs, supraconductivité induite par champ, nouveaux états magnétiques, points quantiques critiques).

Les laboratoires possédant les infrastructures permettant de générer des champs magnétiques intenses sont très peu nombreux à travers le monde. Ces laboratoires sont listés dans le Tableau I.I.

Tableau I.I : Laboratoires générant des champs magnétiques intenses à travers le monde.

Laboratoire	Acronymie	Ville	Pays
Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses	LNCMI	Toulouse et Grenoble	France
High Field Magnet Laboratory	HFML	Nimègue	Pays-Bas
High Magnetic Field Laboratory	HLD	Dresde	Allemagne
National High Magnetic Field Laboratory	NHMFL	Los Alamos et Thallahassee	Etats-Unis
The Institute for Solid State Physics	ISSP	Tokyo	Japon
High Field Laboratory for Superconducting Materials	HFLSM	Sendai	Japon
High Magnetic Field Laboratory	HMFL	Heifei	Chine
Wuhan National High Magnetic Field Center	WHMFC	Wuhan	Chine

Le European Magnetic Field Laboratory (EMFL), dont font partie le LNCMI, le HFML et le HLD, a été fondé en 2015. Il a comme but, d'unir, de coordonner et de renforcer les laboratoires européens de champ magnétique intenses existants au sein d'un seul organisme en tant qu'infrastructure de premier plan à travers le monde.

Les champs magnétiques générés par les différents laboratoires peuvent se diviser en quatre voies :

Les champs magnétiques destructifs : Ce sont des champs magnétiques supérieurs à 1000 T générés par implosion au VNIIEF et au LANL ou par compression de flux électromagnétiques à l'ISSP.

Les champs magnétiques semi-destructifs : Ces champs magnétiques sont générés par une mono-spire pouvant produire jusqu'à 300 T pendant une durée de quelques microsecondes. La mono-spire est détruite lors de chaque tir. En revanche l'échantillon et son support d'instrumentation demeurent intacts. Il est possible d'atteindre des champs magnétiques de : 209 T au LNCMI-T [1], 300 T au NHMFL [2], et 300 T à l'ISSP [3].

Les champs magnétiques non-destructifs continus (jusqu'à 45 T) : un aimant résistif, supraconducteur ou hybride (une partie résistive et une autre supraconductrice) est utilisé pour générer ces champs magnétiques. Ce type d'installation permet de produire des champs magnétiques de : 37 T au LNCMI-G [4], 38 T au HFML [5], 45 T au NHMFL [6], 31 T au HFLSM [7] et 42,9 T au HMFL [8].

Les champs magnétiques non-destructifs pulsés (60 à 100 T) : ces champs magnétiques sont obtenus grâce à un courant très intense pulsé (entre 10 millisecondes et 1 seconde pour éviter la surchauffe du conducteur due à l'effet Joule) injecté dans une bobine résistive. Ces infrastructures permettent de générer : 98,8 T au LNCMI-T [9] et 95 T HLD [10], 100,75 T au LANL [11], 90 T au WHMFC [12] et 85 T à ISSP [13].

Le LNCMI à Toulouse est spécialisé dans la production de champs magnétiques **non-destructifs pulsés** supérieurs à 60 T, obtenus grâce à des bobines de fils conducteurs renforcés. Pour permettre la mise en forme sans rupture lors du bobinage, les fils doivent être suffisamment ductiles à température ambiante. Lors de leur utilisation, les bobines sont placées dans des cryostats remplis d'azote liquide pour les refroidir. En effet, cette basse température (77 K) va avoir pour effet de limiter l'échauffement des fils conducteurs qui composent la bobine et ainsi il sera possible de préserver l'intégrité des isolants électriques à la surface des fils. De plus, les phonons étant des centres de collisions électroniques, leur diminution avec l'abaissement de la température, confère une plus faible résistivité électrique aux conducteurs. Pour finir, à faible température, le mouvement des dislocations étant ralenti, la contrainte à la rupture des fils augmente. Pour que la bobine soit non destructive, il faut que le fil conducteur qui la compose ne s'endommage pas pendant l'utilisation. Le champ magnétique induit la force de Lorentz qui génère des contraintes tangentielles proportionnelles au carré du champ magnétique. Elles sont de l'ordre de 1 GPa à 60 T et supérieure à 2,2 GPa à 100 T [14], [15]. L'intensité du champ qu'il est possible de générer par une bobine est directement liée à la résistance mécanique du matériau qui la compose. Le cuivre pur écroui présente une résistance à la rupture de 450 MPa. Les méthodes classiques de renforcement du cuivre permettent d'augmenter la contrainte à la rupture mais les propriétés électriques du conducteur renforcé sont dégradées.

Or, afin d'obtenir une durée d'impulsion la plus longue possible, il est nécessaire de garder une conductivité élevée, proche de celle du cuivre pur. En effet, 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 [14] :

$$\Delta t = \beta W_{mag}^{2/3} B_0^{-10/3} [AI] \text{ avec } [AI] = \int_{77K}^{T^f} \frac{C_v}{\rho} dT \quad (I.1)$$

β est le facteur géométrique lié à la structure de la bobine,

W_{mag} est l'énergie magnétique définie par $\iiint_{volume} B_0^2 / 2\mu_0 dv$,

B_0 est le champ magnétique maximal au centre de la bobine,

C_v est la capacité calorifique volumique,

ρ est la résistivité électrique,

T^f est la température finale de la bobine à la fin du tir,

μ_0 est la perméabilité magnétique du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$).

Afin que la valeur de l'intégrale d'action soit maximale, le rapport $\frac{C_v}{\rho}$ doit être le plus grand possible sur l'intervalle de température d'utilisation, ce qui implique que la résistivité du conducteur utilisé soit faible. Il faut donc que la conductivité électrique des fils soit la plus proche possible de celle du cuivre pur.

Atteindre 100 T de façon non-destructive nécessite donc l'utilisation de conducteurs renforcés associée à un savoir-faire dans les domaines de l'ingénierie, de la conception et de l'élaboration de matériaux possédant de hautes contraintes à la rupture tout en conservant une faible résistivité électrique.

1.1-2 La bobine triple 100 T

Le LNCMI-T a conçu, élaboré et mis en service sa première bobine triple ayant permis de générer un champ magnétique de 98,8 T en 2017 [9] et ainsi obtenir le record européen, le record mondial de 100,75 T étant détenu depuis 2012 par le National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) de Los Alamos [11, 16]. Cette bobine triple est constituée de trois bobines concentriques (Fig. I.1).

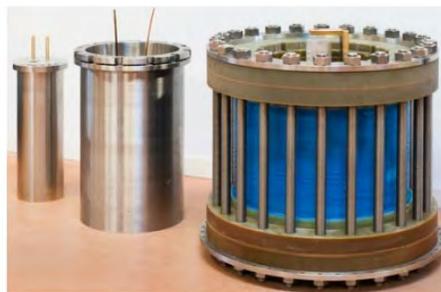


Figure I-1 : De gauche à droite les bobines intérieure à extérieure avant assemblage de la bobine triple 100 T du LNCMI-T.

Ce système multi-bobines est communément utilisé pour générer des champs magnétiques supérieurs à 70 T [9-13]. Ces systèmes utilisent le principe de superposition des champs magnétiques qui prévoit que le champ magnétique total de la bobine est égal à la somme des champs magnétiques des trois bobines qui la composent. Les trois bobines étant alimentées indépendamment avec trois bancs de condensateur (d'énergie 1, 6 et 14 MJ), elles génèrent leur propre champ magnétique. Ainsi, **la bobine extérieure** génère un champ de fond égal à 11 T, **la bobine centrale** un champ de 27 T et **la bobine intérieure** un champ de 60 T (Fig. I.2).

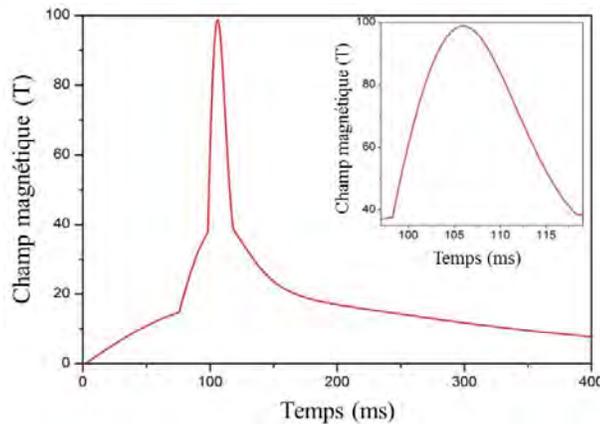


Figure I.2 : Profil temporel de l'impulsion magnétique 98,8 T. L'encart représente un agrandissement sur l'impulsion de la bobine intérieure. Deux impulsions consécutives à champ élevé doivent être séparées par deux heures de refroidissement [9].

Ce système permet plus de flexibilité quant à l'élaboration de la bobine. La mise en œuvre de trois bobines gigognes à la place d'une bobine monolithique rend possible l'obtention d'un champ magnétique de 100 T avec des conducteurs renforcés qui permettraient seulement l'obtention d'un champ magnétique de 70 T s'ils étaient utilisés dans une bobine monolithique. De plus, les bobines étant indépendantes les unes des autres, en cas de défaillance de l'une d'elles, il est possible de réduire les coûts de réparation.

Afin de maximiser le taux de remplissage de la bobine les conducteurs sont mis en forme avec une section rectangulaire. Lors de la génération du champ magnétique, les conducteurs vont être soumis à des contraintes proches de leur contrainte à la rupture. Dans le but d'augmenter la tenue mécanique de la bobine, une fine couche de renfort composée de Zylon [17] imprégnée d'une résine époxy Stycast 1266 est intercalée entre chaque couche de conducteurs (Fig. I.3). Le Zylon est une fibre à haute résistance dont la contrainte à la rupture est supérieure à 5 GPa. Malgré l'ajout de ce renfort externe, les bobines sont considérées comme des "consommables" qui ne vont supporter que quelques centaines d'impulsions. Les caractéristiques de la bobine triple 100 T du LNCMI-T sont reportés dans le Tableau I.II.

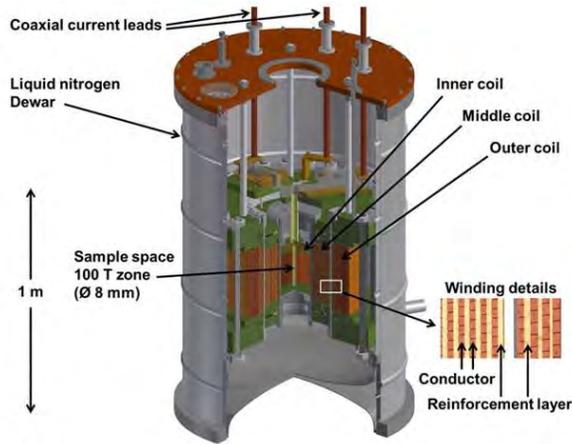


Figure I.3 : Schéma de de la bobine triple 100 T du LNCMI-T assemblée [18].

Tableau I.II : Caractéristiques de la bobine triple 100 T du LNCMI-T [9].

	Intérieure	Centrale	Extérieure
Diamètre interne (mm)	8	168	350
Diamètre extérieur (mm)	149	352	500
Section du fil (mm ²)	6.5	18	24
Nombre de spires	599	479	635
Nombre de couches séparées par du Zylon	18	12	14
Energie (MJ)	1	6	14
Champ magnétique généré (T)	60	27	11

La Figure I.4 représente la distribution des contraintes de Von Mises à l'intérieur de la bobine triple du LNCMI en fonction de la distance par rapport au centre de la bobine.

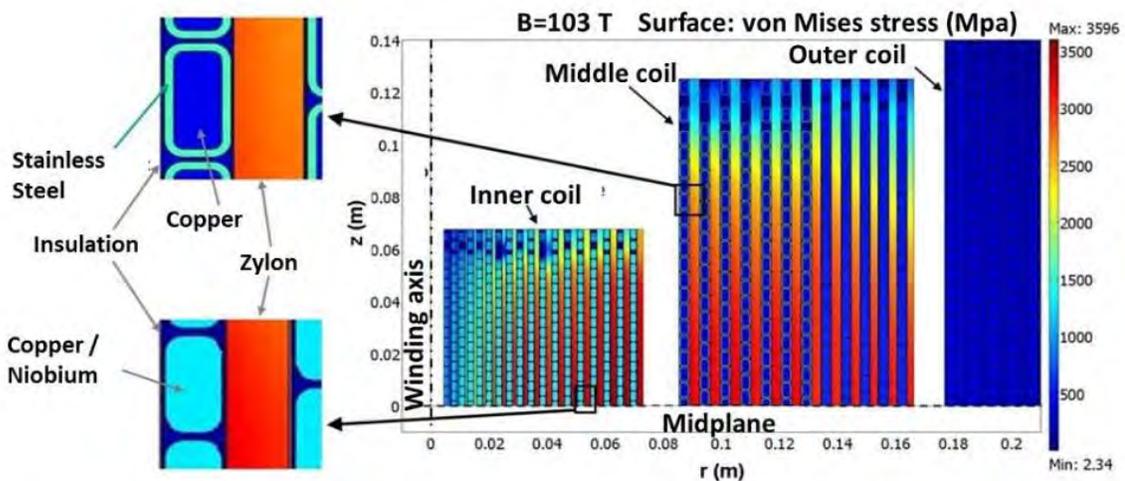


Figure I.4 : Modélisation des contraintes de Von Mises de la bobine 100 T du LNCMI évaluées pour 103 T [18].

Elles sont maximales au plan médian de la bobine. Elles sont les plus élevées au niveau des couches de renfort en Zylon. La sollicitation mécanique des conducteurs est maximale au centre de la bobine et elles diminuent en se rapprochant de l'extérieur du bobinage. De ce fait, les conducteurs les plus résistants mécaniquement sont utilisés au centre des bobines.

La bobine intérieure est bobinée avec du fil nano-composite filamentaire cuivre-niobium (Cu-Nb) produit par la start-up russe NanoElectro, fondée par des chercheurs du Bochvar Institute de Moscow (Fig. I.5). C'est actuellement l'un des conducteurs les plus résistants mécaniquement qu'il est possible de se procurer de façon commerciale [19, 20].

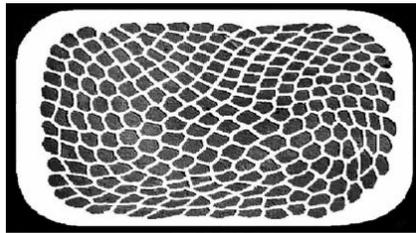


Figure I.5 : Image de MEB d'une section transversale d'un fil Cu-Nb [19].

La bobine centrale est bobinée avec un conducteur macro-composite cuivre-acier inoxydable (Cu-SS), fil conçu et fabriqué au LNCMI-T (Fig. I.6) [21, 22]. Les bobines doivent être élaborées avec un nombre minimal de lots de conducteurs afin de limiter le nombre de jonctions entre deux lots consécutifs. Deux lots de conducteurs ne peuvent être connectés que par l'extérieur de la bobine. Une bobine de 6 MJ nécessite au moins 60 kg de conducteur. Le LNCMI étant dans la capacité de produire des lots de 18 kg, le Cu-SS compose les cinq premières couches de la bobine et un lot de fils d'alliage cuivre/alumine (GLIDCOP AL-60, 0,60 % mass. Al_2O_3 , fabriqué par Höganäs aux USA [23]) compose la partie restante. De ce fait, il est possible d'éviter la présence d'un trop grand nombre de jonctions.



Figure I.6 : Image de microscopie optique d'une section transversale du conducteur Cu-SS [9].

La bobine extérieure est bobinée avec un conducteur GLIDCOP AL-15 (0,15 % mass. Al₂O₃) [23], les dernières couches de la bobine sont enroulées avec un alliage Cu/Ag 0,08% mass. Ag. Les résistivités électriques ainsi que les contraintes à la rupture, à température ambiante et à 77 K de tous ces conducteurs sont rapportées dans le Tableau I.III.

Tableau I.III : Propriétés électriques et mécaniques des conducteurs utilisés dans la bobine triple 100 T du LNCMI-T [9].

Conducteur	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega.cm$)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega.cm$)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
Cu-Nb	2,56	0,52	1062	1234
Cu-SS	2,94	0,42	857	1135
GLIDCOP AL-60	2,10	0,44	507	660
GLIDCOP AL-15	1,91	0,38	438	550
Cu/Ag 0,08 % mass	1,75	0,24	404	525

La génération de champs magnétiques supérieurs à 100 T ne peut se faire par l'utilisation d'une bobine monolithique. En effet, celle-ci nécessiterait un conducteur possédant une contrainte à la rupture supérieure à 2 GPa. Pour contourner ce verrou technologique, les systèmes multi-bobines sont développés. Ce système permet l'utilisation des conducteurs renforcés qui permettraient seulement l'obtention d'un champ magnétique de 70 T s'ils étaient utilisés dans une bobine monolithique. Ainsi les conducteurs utilisés nécessitent une contrainte à la rupture de l'ordre de 1 GPa. De plus, afin de limiter l'échauffement des conducteurs pendant l'utilisation de la bobine et pour obtenir une durée d'impulsion la plus longue possible, ces conducteurs doivent présenter une résistivité électrique la plus proche de celle du cuivre pur.

Dans un premier temps, il est important d'étudier les méthodes de renforcement du cuivre lors de l'élaboration de fils.

1.2 La nano-structuration

1.2-1 Généralités sur la nano-structuration

Comme le présente la Figure I.7, différents mécanismes régissent le renforcement d'un matériau polycristallin en fonction de la taille des grains qui le compose.

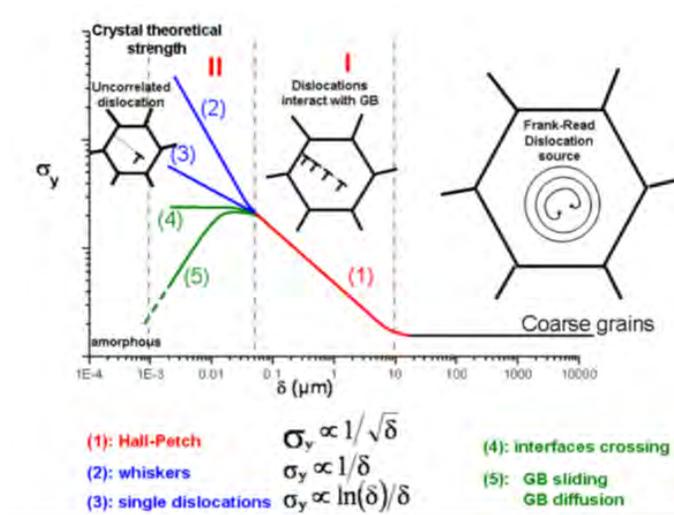


Figure I.7 : Schéma de l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de taille de la microstructure dans les métaux (granulométrie dans les matériaux monophasés ou espacement d'interfaces dans les matériaux composites) [28].

La résistance mécanique des métaux polycristallins peut être augmentée en limitant le mouvement des dislocations. Une méthode communément utilisée est l'affinement des grains qui composent le matériau [24–28]. La diminution de la taille des grains d'un matériau ayant une microstructure à gros grains commence à avoir un effet sur la limite d'élasticité pour une taille inférieure à une dizaine de micromètres et est valable jusqu'à une taille proche de 100 nanomètres (zone I de la Figure I.7). Cette première zone d'augmentation de la limite d'élasticité est mise en équation par la loi empirique de Hall-Petch [29, 30] :

$$\sigma_M = \sigma_0 + k\delta^{-1/2} \quad (I.2)$$

σ_M est la limite d'écoulement macroscopique du matériau en MPa,

σ_0 est la contrainte de frottement du réseau cristallin en MPa,

δ est la taille moyenne des grains en mm,

k est la constante de Hall-Petch en MPa.mm^{1/2}.

Cette loi prévoit une augmentation de la contrainte d'écoulement du matériau lorsque de la taille des grains qui le composent diminue. Cette augmentation est due à la réduction du mouvement des dislocations par leur interaction avec les joints de grains qui sont des obstacles à leur propagation. L'empilement de

dislocations au niveau des joints de grains est à l'origine d'une concentration de contraintes sur la dislocation de tête. Le nombre de dislocations empilées augmente la contrainte exercée sur la dislocation de tête jusqu'à atteindre une valeur seuil permettant le franchissement de l'obstacle. Lorsque la taille des grains diminue, la taille des empilements de dislocations s'en retrouve réduite aussi. De ce fait, le passage d'une dislocation entre deux grains voisins nécessite une plus grande contrainte. Lorsque la taille des grains est inférieure à une centaine de nanomètres la loi de Hall-Petch n'est plus valable et d'autres mécanismes sont mis en jeu.

Comme le présente la zone II de la Figure I.7, deux mécanismes permettent le renforcement des matériaux ayant une taille de grains nanométrique : le mécanisme d'Orowan et l'effet whiskers (trychites en français).

Dans le cas d'un métal cfc pur, si la taille des grains est de l'ordre de la taille d'une cellule de dislocations, les grains deviennent des obstacles infranchissables, les dislocations sont immobilisées par cet obstacle et le passage de la dislocation ne peut se faire que par contournement en laissant une boucle de dislocation autour de l'obstacle selon les mécanismes d'Orowan [31, 32, 33]. Dans le cas d'un matériau composite, il est possible d'observer le même mécanisme si la distance entre les interphases est de l'ordre de la centaine de nanomètres comme dans les fils multi-filamentaires nano-structurés Cu-Nb [34].

La limite d'élasticité est dans ce cas proportionnelle à $\frac{\ln \delta}{\delta}$. La contribution du renforcement par le mécanisme d'Orowan peut se calculer avec la formule :

$$\sigma_{Orowan} = M \frac{1,2Gb}{2\pi\delta} \times \ln \frac{\delta}{b} \quad (I.3)$$

M est le facteur de Taylor,

G est le module de cisaillement,

b est le vecteur de Burgers,

δ est la taille de grain.

L'augmentation la plus significative sur la limite d'élasticité est obtenue par l'effet whiskers. Les whiskers sont des monocristaux de diamètres sub-micrométriques, de longueurs importantes et orientés selon un axe cristallographique. La limite d'élasticité théorique de tels monocristaux est comprise entre la limite d'élasticité du cristal parfait selon les modèles de Frenkel, $\tau \cong \frac{G}{2\pi}$ et de Mackenzie, $\tau \cong \frac{G}{30}$ où G est le module de cisaillement [35]. La limite d'élasticité de ces whiskers est proportionnelle à $1/\delta$. Cependant, ces mécanismes de renforcement favorisent aussi la diffusion des électrons de conduction, ce qui augmente la résistivité du matériau. Des travaux récents viennent cependant proposer une autre méthode de renforcement : l'élaboration de matériaux architecturés [36].

La préparation de matériaux possédant une microstructure à grains ultrafins et même nano-cristallins est une méthode de renforcement largement adoptée. Malheureusement, une réduction de la granulométrie compromet souvent la ductilité du matériau, ou la résistivité électrique dans le cas de matériaux conducteurs. Ces travaux mettent en avant le renforcement de matériaux poly-cristallins avec une distribution multimodale de la taille des grains. L'étude des propriétés mécaniques en compression de micro-piliers de cuivre, dont la microstructure est soit à gros grains (Fig. I.8a), ultrafine (Fig. I.8b) ou bimodale (Fig. I.8c), tend à montrer que la combinaison d'une microstructure ultrafine et d'une plus grossière permet le renforcement du matériau (Fig. I.8d). Le renforcement du micro-pilier bimodal est dû, d'après les auteurs, au stockage d'une grande densité de dislocations tout le long de l'interface entre la zone nano-cristalline et celle à gros grains [36]. Ainsi, les auteurs mettent en évidence un mode de renforcement différent de la stratégie traditionnelle d'affinement des grains.

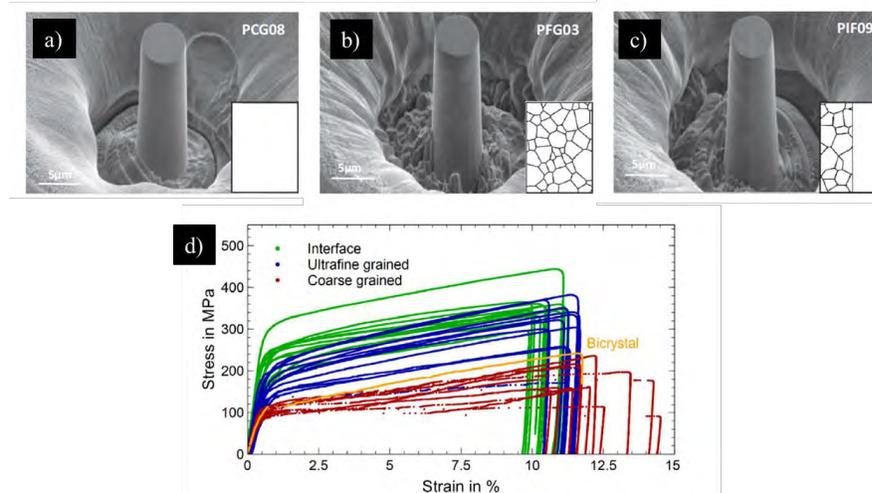


Figure I.8 : Images de MEB des micro-piliers à microstructure a) à gros grains, b) ultrafine et c) bimodale. d) Courbe de compression des différents micro-piliers [36].

I.2-2 Nano-structuration du cuivre par tréfilage

Une technique permettant la nano-structuration du cuivre est le tréfilage. Les travaux de Hanazaki, portent sur le tréfilage d'un barreau de diamètre 7,5 mm de cuivre OFHC obtenu par fusion puis solidification dont la taille des grains est de 10 μm . La déformation du barreau par tréfilage, à travers 21 filières, a permis d'obtenir un fil d'un diamètre final de 0,236 mm, ce qui correspond à un taux de déformation vraie de 5 [37]. Le taux de déformation vraie (η) est défini par :

$$\eta = \ln \frac{A_0}{A_f} \quad (\text{I.4})$$

A_0 est la section initiale,

A_f est la section finale.

Il est intéressant de mentionner que le cuivre, contrairement à d'autres métaux comme l'acier inoxydable par exemple, possède une plasticité suffisante pour être déformé en appliquant de grande déformation sans nécessiter de traitement thermique intermédiaire de recristallisation. La microstructure d'un fil de cuivre est sous la forme de grains fins (diamètre de 250 à 500 nm) et très allongés. Les grains sont orientés dans le sens de la déformation. La contrainte à la rupture de ces fils est de 460 MPa et la résistivité électrique est de $1,77 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante.

Le taux de déformation vraie applicable pouvant être limité par la taille des fils élaborés ou limité par les caractéristiques intrinsèques du banc d'étirage, la préparation d'un barreau précurseur possédant une microstructure initiale plus fine est une façon d'obtenir rapidement des fils nano-structurés. C'est dans cette optique que des barreaux de cuivre pur ont été frittés par Spark Plasma Sintering (SPS). Le frittage par SPS est un procédé de métallurgie des poudres où la densification de l'échantillon est obtenue par l'application simultanée d'un courant pulsé de forte intensité et d'une charge uni-axiale. Ce procédé permet, grâce à de courts temps de frittage, de limiter certaines modifications microstructurales telles que le grossissement de grains. La poudre de cuivre a été frittée à 700°C sous la forme d'un barreau de diamètre 8 mm [31]. Les grains qui composent ce barreau sont sphériques, ils ne présentent aucune texturation et ont une taille proche de $1 \mu\text{m}$, soit dix fois inférieure aux barreaux précurseurs conventionnels. Après une série de déformations au travers des filières de plus en plus fines, un fil de diamètre final de 0.198 mm est obtenu. La microstructure de ces fils est là aussi sous la forme de grains ultrafins et allongés dans le sens de la déformation. La microstructure observée en microscopie électronique en transmission (MET) d'un fil de diamètre 0.5 mm est représentée sur la Figure I.9. Les grains ont une longueur supérieure à $10 \mu\text{m}$, et leurs diamètres sont compris entre 50 et 400 nm. La texture $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ des grains de cuivre dans le sens de tréfilage est observée. La texture $\langle 111 \rangle$ est prédominante.

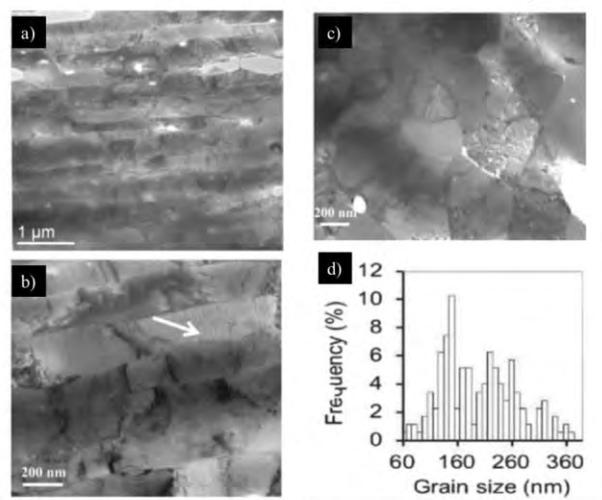


Figure I.9 : Images de MET en fond clair, a) et b) de la section longitudinale, c) de la section transversale du fil de diamètre 0,5 mm. d) Distribution de la taille des grains de la section transversale [38].

La contrainte à la rupture de ces fils est mesurée à 293 K et 77 K (Fig. I.10). Elle est de 610 MPa à 293 K, et atteint 809 MPa à 77 K. L'augmentation de la contrainte à la rupture avec la diminution de la température lors de l'essai de traction est expliquée par la diminution de la mobilité des dislocations à basse température. Cette méthode d'élaboration permet de mettre en forme des fils dont la contrainte à la rupture est bien supérieure à celle des fils de cuivre pur conventionnels (450 MPa). Cette augmentation de la contrainte à la rupture est due au mécanisme de renforcement de type boucle unitaire d'Orowan pour les grains de diamètres inférieures à 250 nm. La résistivité électrique de ces fils est comprise entre 2,07 et 2,24 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K et entre 0,48 et 0,55 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K [31].

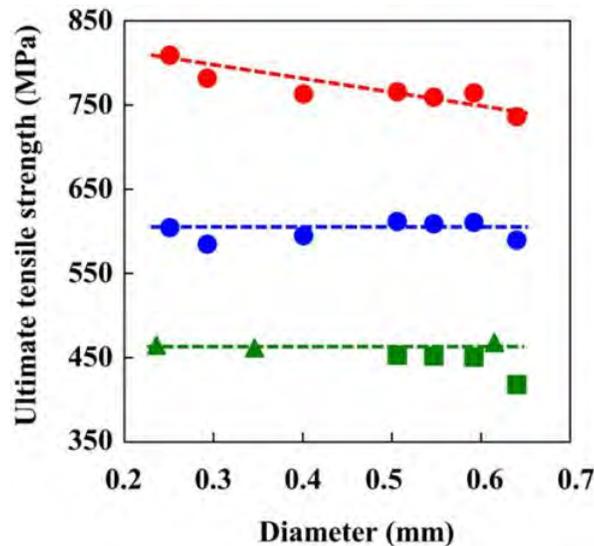


Figure I.10 : Contrainte à la rupture en fonction du diamètre du fil. Fil de cuivre SPS (● essai à 77 K, ● essai à température ambiante) [38] et fils conventionnels (▲ [37] et ■ [38] essai à température ambiante)

Afin d'augmenter la contrainte à la rupture des fils sans affecter la résistivité électrique des fils, l'insertion de macles cohérentes au sein des conducteurs a été étudié. Les joints de macles cohérentes sont au même titre que les joints de grains, capables de bloquer les dislocations. Or, ils se distinguent par leur capacité à ne diffuser que très faiblement les électrons de conduction. Des grains de cuivre de tailles submicroniques présentant une haute densité de macles cohérentes ont été obtenus par électrodéposition [39]. Ces couches minces présentent des propriétés exceptionnelles. Elles possèdent une contrainte à la rupture de 1 GPa tout en conservant une résistivité d'environ 1.77 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante. Cependant, l'électrodéposition n'est pas adaptable à la mise en forme de fil. Toutefois, il est possible de trefiler les fils de cuivre à des températures inférieures à la température ambiante ce qui permettrait théoriquement d'insérer des nano-macles cohérentes au sein des fils de cuivre ainsi déformés [40-42]

Deux méthodes de tréfilage cryogénique se distinguent :

- la première technique, la plus simple à mettre en place, consiste à seulement refroidir l'échantillon à déformer dans l'azote liquide. La filière, quant à elle n'est pas refroidie. Dans ce cas, la déformation a lieu à une température intermédiaire entre la température ambiante et celle de l'azote liquide. Cette technique est nommée BRT (Below Room Temperature),
- la seconde est le tréfilage à la température de l'azote liquide, appelée LNT (Liquid Nitrogen Temperature). Cette technique se caractérise par l'immersion de la filière et de l'échantillon dans l'azote liquide. Ainsi, tout le système est refroidi à 77 K.

La déformation cryogénique permet d'accumuler des nano-macles et une haute densité de dislocations par l'intermédiaire de l'annihilation et de la réduction de la recristallisation dynamique à basse température. Cette modification de la microstructure s'accompagne d'une augmentation de la contrainte à la rupture avec la diminution de la température de déformation (Fig. I.11). En effet, la contrainte à la rupture est de 400 MPa pour un fil tréfilé à température ambiante, 480 MPa s'il est déformé par la technique BRT et elle atteint 580 MPa pour un fil déformé à 77 K [41]. Cependant, les auteurs notent une diminution de la conductivité des fils déformés à LNT de 5% par rapport à ceux déformés à température ambiante. Ceci indiquerait que les macles formées lors de la déformation ne sont pas cohérentes. Ces techniques de déformations à basses températures semblent difficilement transférables vers une échelle industrielle.

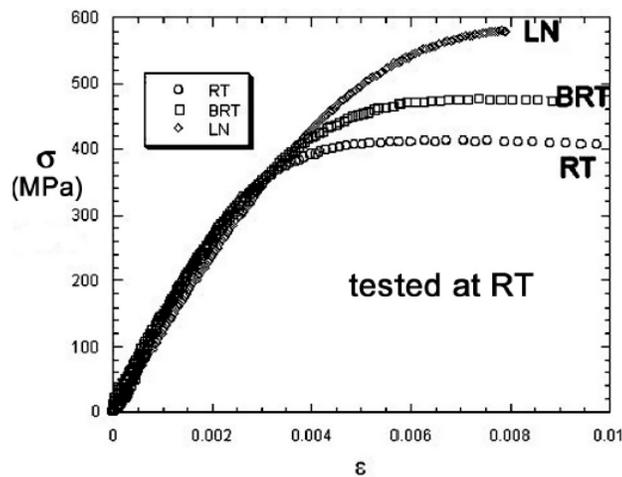


Figure I.11 : Courbe de traction de fils de cuivre ayant été déformés à RT, BRT et LNT [41].

Les propriétés de tous ces fils de cuivre sont rapportées dans le Tableau I.IV.

Tableau I.IV : Propriétés des fils de cuivre déformés à RT, BRT et LNT.

Réf.	Diamètre (mm)	Déformation vraie	Méthode de déformation	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega.cm$)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega.cm$)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
[37]	0,6	5	RT	1,77		450	
[31]	0,2	7,3	RT	2,24	0,55	610	809
[41]	3	2,3	BRT			480	
[41]	3	2,3	LNT	1,79		580	
[40]	2	1,3	LNT	1,79	0,28	530	660
[40]	2	2,3	LNT	1,79	0,28	575	680
[42]	3	2,4	LNT			580	

D'après l'étude de la nano-**structuration** du cuivre par tréfilage, il semble primordial de préparer des barreaux dont la microstructure est fine. Des barreaux, dont la taille des grains est de 1 μm ont permis l'élaboration de fils dont la contrainte à la rupture **à 293 K** est de 610 MPa. La contrainte à la rupture des fils est seulement de 450 MPa lorsque la taille des grains du barreau précurseur est de 10 μm .

L'étirage des fils sera testé à température ambiante et à LNT. Cependant, la déformation à température ambiante est une technique largement utilisée lors de la mise en forme de fils de façon industrielle et serait donc plus facilement transférable.

Il est maintenant nécessaire d'examiner les avantages et les faiblesses des conducteurs à haute contrainte à la rupture et faible résistivité à base de cuivre et d'argent utilisés ou étudiés actuellement dans le domaine des champs magnétiques intenses.

1.3 État de l'art des fils argent-cuivre

1.3-1 L'argent et le cuivre purs

Les propriétés fondamentales ainsi que les propriétés physiques du cuivre pur et de l'argent pur à l'état solide sont résumées dans le Tableau I.V [43, 47].

Tableau I.V : Propriétés fondamentales, physiques et mécaniques de l'argent pur et du cuivre pur [34-47].

	Argent	Cuivre
Numéro atomique	47	29
Masse atomique (g/mol)	107,87	63,55
Diamètre atomique (pm)	288,3	255,1
Masse volumique (g/cm³)	10,492	8,934
Température de fusion (K)	1235	1357
Structure cristalline	cfc	cfc
Groupe d'espace	Fm-3m	Fm-3m
Température de Debye (K)	215	315
Contrainte à la rupture (MPa) à 293 K (état recuit)	185	220
Contrainte à la rupture (MPa) à 293 K ($\eta = 7$)	260	450
Module d'Young, E (GPa)	78,9	126,1
Coefficient de Poisson, ν	0,37	0,34
Module de cisaillement, G (GPa)	28,79	47,23
Résistivité électrique à 293 K, ρ ($\mu\Omega.cm$)	1,582	1,724
Résistivité électrique à 77 K, ρ ($\mu\Omega.cm$)	0,29	0,21
Augmentation de résistivité électrique à 293 K, $\Delta\rho$ ($\mu\Omega.cm$)	0,040 / % mass. Cu	0,200-0,355 / % mass. Ag

Le cuivre est un métal qui cristallise dans le réseau cubique à faces centrées (cfc). La contrainte à la rupture en traction du cuivre recuit est d'environ 220 MPa, celle du cuivre écroui ($\eta \approx 7$) est de l'ordre de 450 MPa. La résistivité du cuivre est de 1,7241 $\mu\Omega.cm$ à température ambiante. Les impuretés d'argent en solution solide dans le cuivre amènent à une augmentation de résistivité comprise entre 0,20 et 0,36 $\mu\Omega.cm$ par % mass. Ag d'argent à 293 K [44, 47]. A 77 K, la résistivité électrique du cuivre est seulement de 0,21 $\mu\Omega.cm$.

L'argent cristallise lui aussi dans le réseau cfc. Sa contrainte à la rupture en traction est de 185 MPa à l'état recuit et atteint 300 MPa à l'état écroui ($\eta \approx 7$). La résistivité de l'argent est inférieure à celle du cuivre à température ambiante ($\rho_{Ag} = 1,582 \mu\Omega.cm$). Les impuretés de cuivre en solution dans l'argent n'ont que peu d'effet et conduisent à une augmentation de la résistivité de 0,04 $\mu\Omega.cm$ par % mass. Cu à 293 K [43]. La résistivité électrique de l'argent à 77 K est de 0,29 $\mu\Omega.cm$ (plus élevés que celle du cuivre : 0,21 $\mu\Omega.cm$). La température de Debye de l'argent (215 K) étant inférieure à celle du cuivre (315 K) [43, 44, 47], les phonons disparaissent d'abord pour le cuivre lors de la diminution de température, ce qui se traduit par une résistivité électrique plus faible pour le cuivre que pour l'argent à 77 K.

1.3-2 Diagramme de phase argent-cuivre

Le diagramme de phase argent-cuivre (Fig. I.12) possède un point eutectique pour 28,1 % mass. Cu et 779°C. Les solubilités mutuelles maximales sont de l'ordre de 8-9%. Les solubilités mutuelles diminuent fortement avec la baisse de température pour être presque nulles en dessous de 300°C.

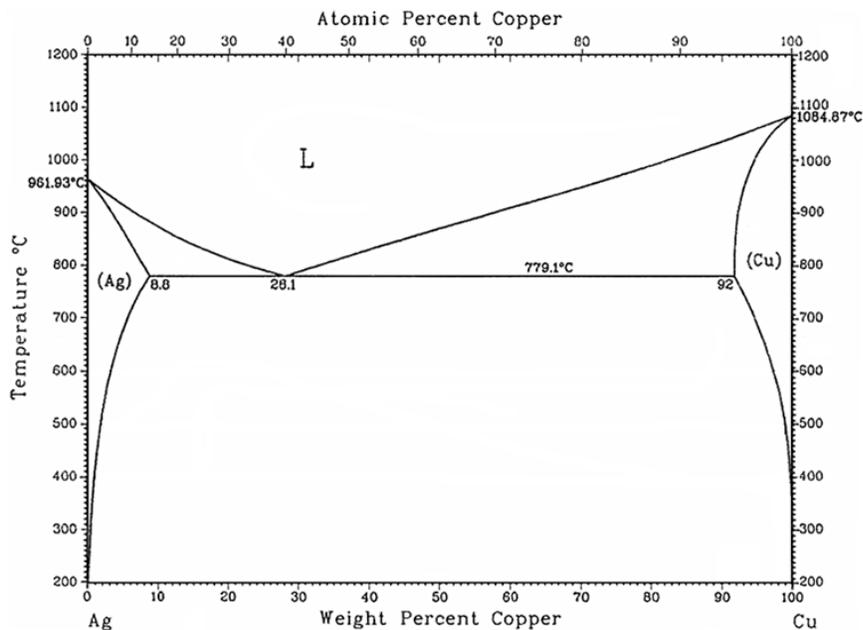


Figure I.12 : Diagramme de phase argent- cuivre [48].

1.3-3 Les fils d'alliages Ag/Cu

Les conducteurs d'alliages Ag/Cu, ce terme étant employé au sens des métallurgistes, sont étudiés depuis de nombreuses années. Une billette servant de précurseur pour le tréfilage est obtenue par fusion et solidification. En réponse à des traitements thermomécaniques, les fils obtenus sont constitués d'une structure eutectique dont les grains sont fins et allongés dans le sens de la déformation [49-53]. Les mécanismes de renforcement identifiés dans ces fils sont : l'augmentation de la densité de dislocation due à la déformation, le durcissement provoqué par la formation de précipités d'argent au cours des traitements thermiques de vieillissement, l'augmentation de la densité de joints de grains par l'affinement de la microstructure et le durcissement par la solution solide.

L'équipe de Sakai au Japon est la première à avoir travaillé sur l'élaboration des conducteurs Ag/Cu avec une teneur massique d'argent allant de 6 à 24 % [49, 54, 55]. Les fils conducteurs sont élaborés à partir d'un lingot de 250 g obtenu par fusion, sous argon, de cuivre (pureté 99,96%) et d'argent. Après une trempe à l'eau, les lingots de diamètre 20 mm et de longueur 70 mm sont tournés jusqu'à un diamètre de 18,5 mm. Les lingots sont des alliages Ag/Cu hyper-eutectiques. Ils présentent des grains de solution solide riche en cuivre entourés de zones présentant une structure eutectique lamellaire alternant des zones riches en cuivre

(sombres) et riches en argent (claires) (Fig. I.13a et I.13b). Les lingots sont étirés à température ambiante jusqu'à un taux de déformation vraie compris entre 4,6 et 6,0. Les fils subissent des traitements thermiques intermédiaires (300-450 °C, 1 à 2 h) afin d'obtenir de nouvelles précipitations de cuivre et d'argent. Durant le tréfilage, les zones riches en cuivre et riches en argent se sont allongées et orientées jusqu'à obtenir une structure filamentaire (Fig. I.13c).

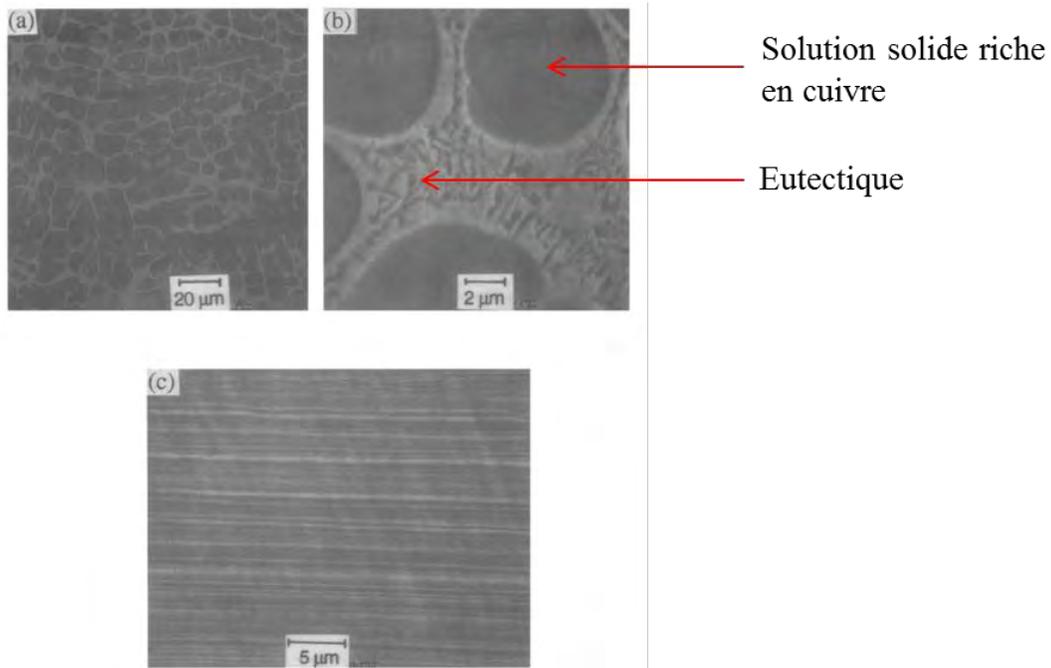


Figure I.13 : Images de MEB présentant la microstructure : a) et b) d'une section transversale du lingot Ag/Cu et c) d'une section longitudinale d'un fil Ag/Cu $\eta = 6$ [49].

La résistance à la rupture du fil optimisé contenant 24 % mass. Ag est de 1500 MPa avec une résistivité de 2,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante, soit plus de 1,5 fois supérieure à celle du cuivre pur. Il a été mis en évidence que la déformation, en diminuant la taille des diverses phases de cuivre et d'argent, augmente la résistance à la traction des fils. En effet, l'étude de la microstructure par microscopie électronique en transmission permet l'observation de grains allongés d'argent monocristallins pouvant atteindre des tailles inférieures à 10 nm (Fig. I.14). Ces grains d'argent localisés entre ceux de cuivre sont le fruit de la déformation des zones de structure eutectique. Mais, il a aussi été observé des régions sans d'argent. Ces zones sont le résultat de la déformation des zones de solution solide riche en cuivre présentes dans les barreaux.

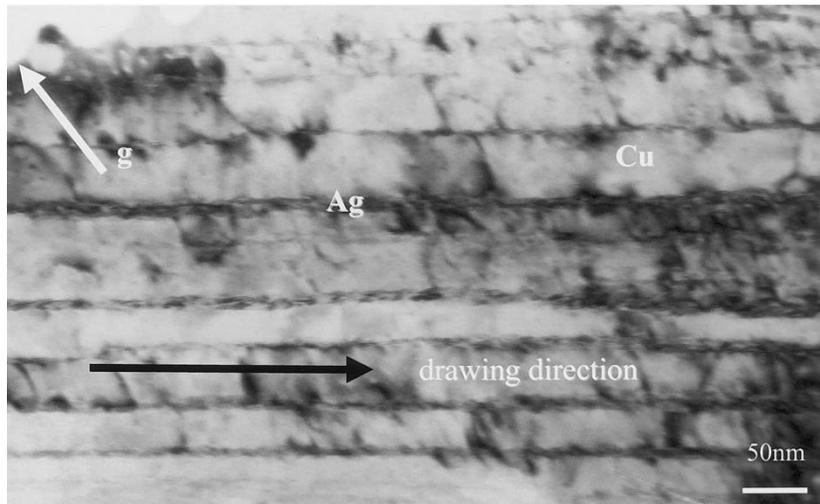


Figure I.14 : Image TEM d'une section longitudinale d'un fil alliage Ag/Cu 24 % % mass. Ag [50].

La maîtrise de la microstructure du lingot avant déformation est très importante. Afin d'obtenir un lingot le plus homogène possible, des traitements thermiques sont appliqués. Le premier traitement d'homogénéisation (770-850 °C, 5h, Ar) a pour but de dissoudre autant d'argent que possible dans la matrice riche en cuivre [51, 56, 57]. Le second est un traitement thermique de vieillissement afin de former des précipités. Pour ces conducteurs, le contrôle de la précipitation est fondamental. Les précipités d'argent jouent le rôle de barrières gênant le mouvement des dislocations, mais rendent aussi le cuivre plus pur et permettent d'obtenir une plus faible résistivité électrique. Deux types de précipités sont observés : les précipités continus et les discontinus [51, 58]. Le mode de précipitation dépend de la teneur en argent de l'alliage. En effet, la précipitation discontinue sera majoritaire pour des teneurs massiques d'argent inférieures à 8 % (solubilité maximale de l'argent dans le cuivre à la température du palier eutectique). Le mode de précipitation discontinue génère des précipités grossiers situés aux limites des grains ou des phases (Fig. I.14a) alors que la précipitation continue donne de petits précipités dispersés de façon homogène (Fig. I.14b). Afin d'obtenir un meilleur durcissement, le mode de précipitation continue doit être encouragé et le discontinu supprimé. Dans le cas d'alliages Ag/Cu 7 % mass. Ag, le traitement thermique de précipitation (400 °C pendant 8 h) conduit à la formation de particules d'argent d'environ 0,1 μm (Fig. I.14a). Le traitement d'homogénéisation est essentiel pour ces alliages car la croissance granulaire diminue le nombre de joints de grains et ainsi la précipitation discontinue [56]. Après optimisation du procédé d'élaboration une contrainte à la rupture de 1 GPa à température ambiante peut être atteinte avec un taux de déformation vraie de 3,7. Des auteurs ont mis en évidence que l'ajout de 0.5 % mass. Zr pouvait être une méthode efficace pour supprimer la précipitation discontinue des alliages CuAgZr [51].

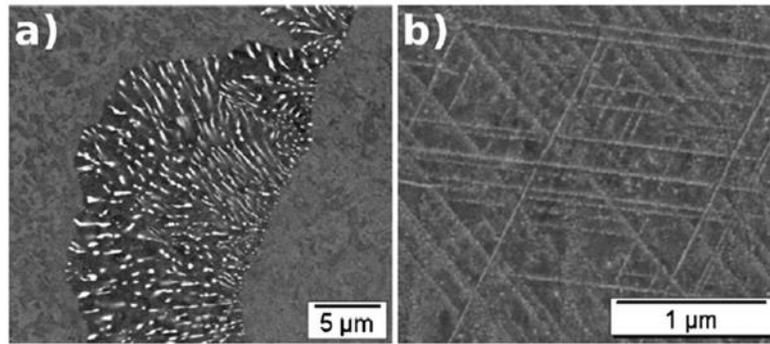


Figure I.15 : Images de MEB montrant a) des précipités discontinus d'un alliage Ag/Cu avec 7 % mass. Ag après recuit à 400 ° C pendant 8 h, b) précipités continus d'un alliage Ag/Cu avec 24 % d'Ag après un traitement thermique de vieillissement à 400 ° C pendant 18 h. [51].

Pour un alliage Ag/Cu 24 % mass. Ag, les précipités continus prennent la forme de particules alignées selon l'axe $\langle 110 \rangle$ et les plans $\{100\}$ de la matrice de cuivre après un recuit à 400 °C pendant 18 h (Fig. I.15b). Dans le cas de l'alliage Ag/Cu 24 % mass. Ag, une contrainte à la rupture de 1 GPa à température ambiante peut être atteinte avec un taux de déformation de 3,1 pour l'alliage. Il est possible d'atteindre une contrainte à la rupture de 1 GPa, avec les alliages à 7 et 24 % mass. Cependant, les fils à 7% possèdent l'avantage d'être plus économe en argent tout en possédant une résistivité électrique plus faible [56].

L'étude de la microstructure de fils Ag/Cu montre que lors de l'étirage, la structure filamentaire du cuivre et de l'argent est fortement texturée selon les axes cristallographiques $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ dans le sens de l'étirage, ce qui correspond à la texturation préférentielle des métaux cubiques à faces centrées déformés par tréfilage [50, 51, 57, 59-61]. Les figures de pôles inverses (Fig. I.16) montrent que le cuivre présente une texturation plus importante que l'argent.

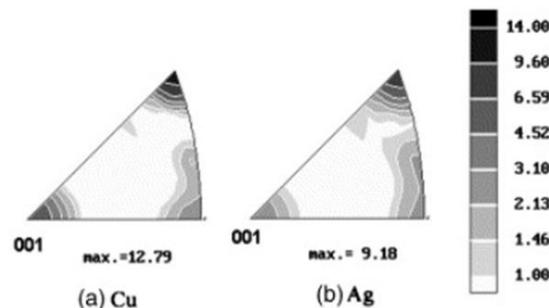


Figure I.16 : Figures de pôles inverses d'une section transversale d'un fil Ag/Cu24 % mass. Ag tréfilé. [61].

Il peut être intéressant de mentionner de récents travaux de l'équipe de Y. Zhang sur des fils Ag/Cu faiblement alliés. Un alliage Ag/Cu1% mass. Ag a été préparé par fusion par induction [62]. L'alliage a été homogénéisé à 800 °C pendant 4 h. Le barreau ainsi obtenu a été usiné au diamètre de 26 mm pour éliminer

les défauts de surface. Un fil de diamètre de 3 mm a été obtenu par étirage. Afin de précipiter l'argent, un traitement de vieillissement (sous atmosphère d'Ar) est appliqué à 500 ° C pendant 4 h. Enfin, le fil est tréfilé jusqu'au diamètre 0,09 mm et est recuit à 500 ° C. Le fil de diamètre de 1,0 mm présente une microstructure de grains fins allongés dans le sens de la déformation dont la taille est de 400 nm. De plus, des fibres d'argent se sont formées le long de l'axe d'étirage, elles sont le résultat de la déformation des précipités d'Ag obtenus après le traitement thermique de vieillissement à 500 °C. Les propriétés électriques (Fig. I.17a) et les propriétés mécaniques (Fig. I.17b) ont été mesurées tout au long du processus de fabrication.

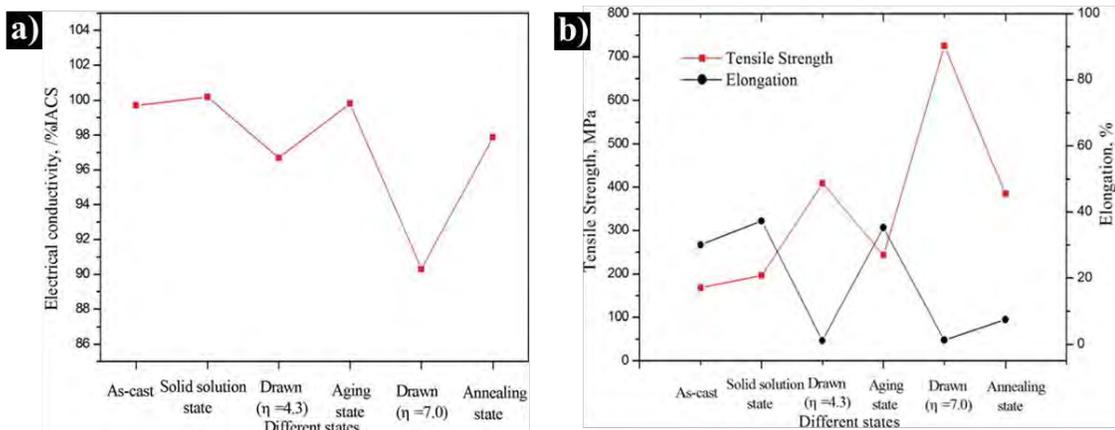


Figure I.17 : a) propriétés électriques, b) propriétés mécaniques tout au long du processus de fabrication des fils Ag/Cu 1% mass. Ag. [62]

Ces fils, après une déformation vraie $\eta=7$, présentent une contrainte à la rupture de 700 MPa et une résistivité électrique de $1.91 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Malgré des valeurs de contraintes à la rupture élevées (≥ 1000 MPa), les fils d'alliage Ag/Cu contenant entre 7 et 24% mass. Ag présentent une résistivité élevée ($2,10$ à $2,65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante et environ $0,80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 77 K). Des fils d'alliages Ag/Cu 7 % mass. Ag et contenant 0.05 % mass. Zr, dont la contrainte à la rupture est de 1,1 GPa avec une résistivité électrique de $2,5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, ont servi à l'élaboration d'une bobine étant capable de générer seulement 66 T [51]. En limitant la quantité d'argent à seulement 1 % mass., les fils Ag/Cu présentent une contrainte à la rupture de 700 MPa et une résistivité électrique $1,91 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante.

Une autre stratégie menant à la conservation d'une résistivité électrique faible est la mise en œuvre de fils Ag/Cu architecturés obtenus par Accumulative Drawing and Bundling. L'équipe de P. Zhang, en Chine, a quant à elle travaillé sur l'élaboration de fils d'alliages Ag/Cu en introduisant des étapes d'« Accumulative Drawing and Bundling » (ADB) [63]. Les conducteurs subissent des déformations successives qui consistent en une succession d'extrusions, d'étirages et d'empilements (Fig. I.18).

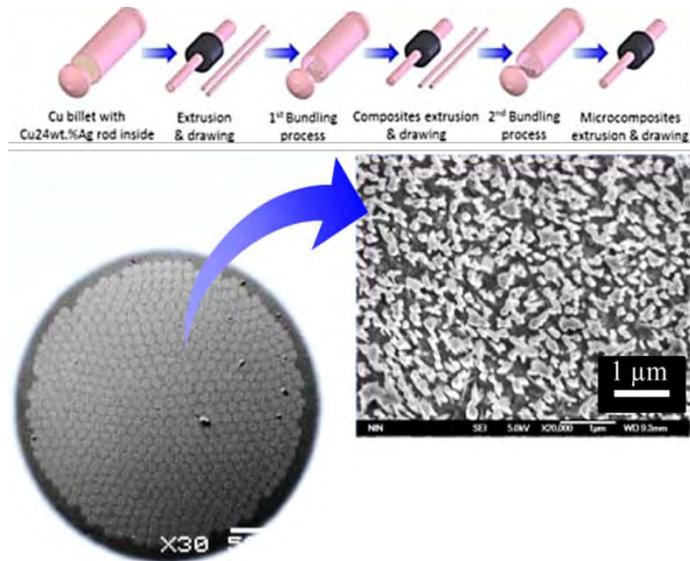


Figure I.18 : Procédé d'élaboration des fils Ag/Cu par ADB et images de microscopie optique et de MEB montrant une coupe transversale d'un fil ainsi élaboré [63].

Par cette technique, les fortes déformations doivent favoriser les propriétés mécaniques des fils. Dans un second temps, grâce aux tubes de cuivre servant au ré-empilement, l'introduction de canaux de cuivre pur doit avoir pour but le maintien d'une faible résistivité. Une billette d'alliage Ag/Cu 24 % mass. Ag de diamètre 60mm est préparée par fusion/solidification puis homogénéisée à 750°C pendant 3 h. Cette billette est insérée dans un tube de cuivre pur puis l'ensemble est déformé par extrusion à chaud et tréfilage à température ambiante sous forme de fils hexagonaux. Les fils hexagonaux ainsi obtenus sont découpés en 583 segments et sont empilés dans un tube de cuivre avant de subir de nouvelles étapes de déformation. Ce processus est effectué une seconde fois en insérant 425 hexagones dans un tube de cuivre. Le fil ainsi obtenu contient 6 % mass. Ag et est composé de 583×425 assemblages d'alliage Ag/Cu dont la taille peut être inférieure à 40 nm et dispersés entre des canaux de cuivre pur (Fig. I.18). L'utilisation des tubes de cuivre pur lors des différentes étapes d'ADB a pour conséquence la diminution de la teneur en argent, les fils ainsi préparés contiennent 6 % mass. Ag. Ces fils ont une contrainte à la rupture comprise entre 510 et 570 MPa et une résistivité électrique allant de 1,75 à 1,91 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante. En conservant une faible résistivité, ces fils règlent le principal problème des alliages Ag/Cu mais malheureusement les contraintes à la rupture sont trop faibles pour imaginer leur utilisation pour générer un champ magnétique intense.

Les propriétés de différents fils d'alliage Ag/Cu décrits dans la littérature sont rapportées dans le Tableau I.VI.

Tableau I.VI : Propriétés électriques et mécaniques des conducteurs Ag /Cu (les dimensions du fil correspondent à la hauteur et la largeur lorsque le conducteur est de section rectangulaire ou au diamètre lorsque le fil est de section circulaire).

Technique d'élaboration	Réf.	Dimension (mm)	Déformation vraie	Fraction massique d'Ag (%)	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega.cm$)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega.cm$)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
Fusion solidification	[49]	1	5,8	24	2,65		1450	
	[50]			24	2.25	0.76	860	1051
	[51]			7			1140	1370
	[51]			24	2,54		1100	1320
	[52]	0,5	5,8	5	2,15		700	
	[52]	0,5	6	15	2,53		900	
	[61]	5,2 x 8,6		25	2.40	0.81	965	1158
	[62]	0.09	7	1	1.91		700	
	[64]		7,2	5	2,24		1250	
	[65]	2,91	4	24			1100	
	[65]	1,05	6	12	2,1		1100	
	[65]	1,05	6	6	2,07		950	
	[66]	0.5	5	15			1120	
	ADB	[63]			6	1.91		570

L'ajout d'argent, avec des teneurs comprises entre 6 et 24 % mass. Ag, au cuivre afin d'élaborer des fils d'alliage Ag/Cu permet d'obtenir des fils possédant des contraintes à la rupture élevées (≥ 1000 MPa). Cependant, la structure eutectique, l'une riche en cuivre et l'autre riche en argent, de ces fils d'alliage est à l'origine de leur résistivité élevée (2,10 à 2,65 $\mu\Omega.cm$ à température ambiante et environ 0,80 $\mu\Omega.cm$ à 77 K).

Une façon de réduire drastiquement la résistivité de ces fils d'alliage et de limiter la quantité d'argent qu'ils contiennent. En effet, avec seulement 1 % mass. Ag, les fils présentent une contrainte à la rupture de 700 MPa et une résistivité électrique 1,91 $\mu\Omega.cm$ à température ambiante.

La seconde méthode, basée sur la mise en œuvre d'une microstructure architecturée, consiste en l'insertion de canaux de cuivre pur lors d'étape d'ADB. Les canaux de cuivre assurent la bonne conduction électronique. Ainsi, la résistivité des fils atteint aussi 1,91 $\mu\Omega.cm$ à température ambiante. Cependant, la contrainte à la rupture n'est que de 570 MPa.

Cette seconde méthode d'élaboration, se basant sur l'insertion de canaux de cuivre pur pour limiter l'augmentation de résistivité dans les fils conducteurs renforcés montre l'intérêt d'étudier les solutions composites afin d'élaborer des fils conducteurs composites Ag-Cu.

1.4 État de l'art des fils composites

Les fils composites ont comme caractéristique commune une phase de cuivre pur servant à la bonne conduction électronique mais tirent leur renforcement mécanique de différentes stratégies et architectures. Les macro-composites Cu-SS sont renforcés par la présence d'une gaine d'acier inoxydable écrouie entourant une âme en cuivre. Les conducteurs nano-composites Cu-Nb, mis en œuvre par la technique d'ADB, possèdent une microstructure filamentaire nano-structurée mais aussi multi-échelle. Les nano-composites NTC-Cu sont renforcés par une matrice de cuivre nano-structurée et la présence de NTC orientés dans le sens du fil dont les propriétés en traction sont exceptionnelles.

1.4-1 Les fils macro-composites cuivre-acier inoxydable (Cu-SS)

Les fils conducteurs macro-composites Cu-SS sont formés par l'association d'une âme en cuivre, assurant une très haute conductivité électrique, et d'une gaine en acier inoxydable servant de renfort mécanique. Le composite est mis en forme par co-tréfilage des deux métaux à température ambiante [21, 22, 67, 68] ou à 77 K [67, 70]. Ce procédé présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et il est peu coûteux. Typiquement, une barre de cuivre est insérée dans un tube en acier inoxydable puis tréfilée. Un recuit de recristallisation pour l'acier inoxydable (920 °C, 1h) [70] est effectué après 40 % de réduction de la section du fil afin de permettre le tréfilage ultérieur. C'est l'écrouissage de l'acier inoxydable qui joue un rôle majeur dans le renforcement mécanique de ce conducteur. Par conséquent, la phase d'écrouissage suivant le dernier recuit permettra d'optimiser ses propriétés. La contrainte à la rupture ainsi que la résistivité électrique de ces conducteurs suivent une loi des mélanges [22, 68, 69]. La contrainte à la rupture des fils Cu-SS est de l'ordre de 950 MPa pour une résistivité de 2,9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante. A 77 K, la contrainte à la rupture atteint 1200 MPa pour une résistivité de 0,45 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Les propriétés des différents fils macro-composites Cu-SS présentés dans la littérature sont reportées dans le Tableau I.VII.

Ce conducteur est élaboré par le LNCMI et utilisé dans les bobines monolithiques générant des champs magnétiques jusqu'à 80 T [73]. De plus, il rentre dans la composition des premières couches de la bobine centrale de la bobine triple 100 T du LNCMI [9]. A ce jour, il n'y a pas de développement à une échelle industrielle car l'application « Champs pulsés » représente un marché de niches avec de faibles volumes mis en jeu.

Tableau I.VII : Propriétés électriques et mécaniques des conducteurs Cu-SS (les dimensions du fil correspondent à la hauteur et la largeur lorsque le conducteur est de section rectangulaire ou au diamètre lorsque le fil est de section circulaire).

Réf.	Dimension (mm)	Déformation vraie	Fraction volumique SS (%)	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega.cm$)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega.cm$)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
[21]	2 x 3		27				950
[21]	2 x 3		50				1370
[22]	1,58	1,9	40	2,83		905	1176
[22]	2,51	1,0	40	2,83		931	1193
[67]	2 x 2		42			765	995
[68]	3 x 5		50	3,39		970	1340
[69]	4,5	1	46,5				1200
[70]	2,9	2	40	2,87	0,45	900	1200
[72]	2,0 x 2,9		20	2,14	0,3	601	737

I.4-2 Les fils nano-composites

I.4-2-1 Les fils cuivre-niobium (Cu-Nb)

Les fils conducteurs nano-composites Cu-Nb vont tirer leur renforcement mécanique de la dispersion homogène de fibres nanométriques de niobium dans une matrice de cuivre. Ils sont de deux types : les conducteurs dits *in situ* et les *continus*.

Les fils conducteurs nano-composites *in situ* [68, 74-80] sont obtenus par fusion par arc électrique du cuivre et du niobium puis solidification. Cette méthode permet une élaboration facile du lingot qui sera ensuite déformée. Néanmoins, elle ne permet pas de contrôler la dispersion ni la taille des dendrites de niobium (5-10 μm) qui se forment lors du refroidissement [68] (Fig I.19). Un gradient de température induit une différence de taille entre les dendrites situées au cœur qui sont plus grosses que celles en périphérie du lingot [78].

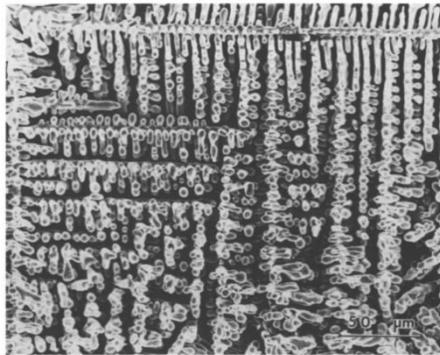


Figure I.19 : Image de MEB des dendrites de niobium dans un lingot composite Cu-Nb 20 % vol. Nb [78].

Après tréfilage, les dendrites se sont affinées pour former des rubans orientés dans le sens de la déformation (Fig. I.20).

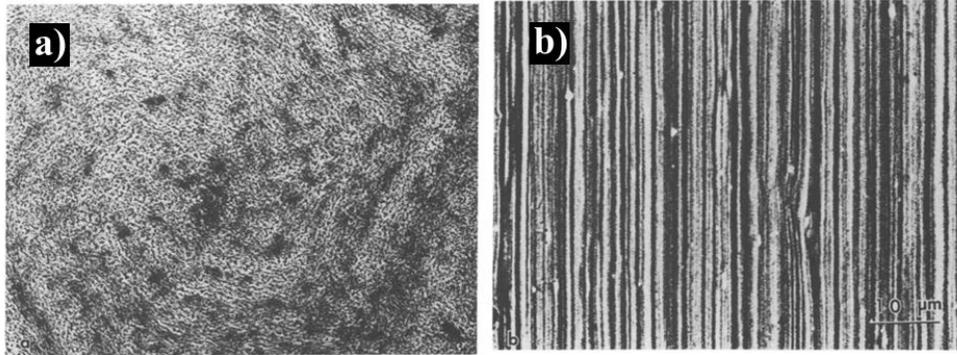


Figure I.20 : Image de MEB d'un fil Cu-Nb 20 % vol. Nb après application d'un taux de déformation vraie de 12 en section a) transversale et b) longitudinale [78].

Les rubans de niobium obtenus après déformation peuvent atteindre des dimensions nanométrique (< 100 nm) [68, 78]. C'est la nano-structuration du niobium qui est à l'origine du renforcement mécanique de ces conducteurs. L'effet de taille permet d'obtenir des valeurs de contrainte à la rupture bien supérieures à ce que prédit une loi des mélanges (Fig. I.21) [77]. Les fils les plus fins (diamètre = 0,15 mm, $\eta = 11$) peuvent atteindre des contraintes à la rupture de 1800 MPa [77]. Cependant, il n'est pas possible d'utiliser des fils aussi fins comme matériau pour le bobinage des aimants pulsés.

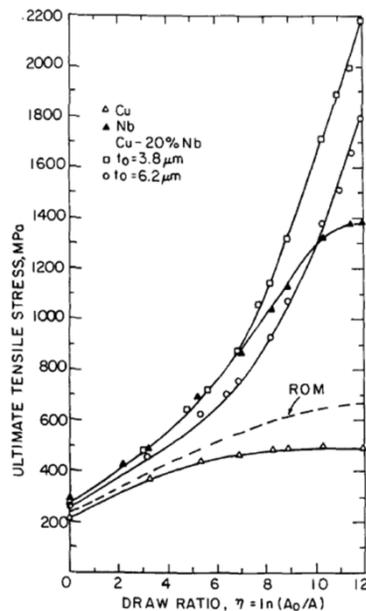


Figure I.21 : Contrainte à la rupture en fonction du taux de déformation vraie pour différents fils : cuivre (\square), niobium (\blacktriangle), Cu-20% Nb dont la taille des dendrites après solidification sont de 3,8 μm (\circ) et 6,2 μm (\square) [77].

Afin de mettre en forme des conducteurs de section supérieure (quelques mm²) tout en conservant des fibres de niobium de faible dimension, il est possible d'empiler les fils *in situ* ainsi obtenus dans une nouvelle billette de cuivre et de procéder à de nouvelles étapes de déformation [68, 76]. La contrainte maximale à la rupture est élevée, de l'ordre de 1400 MPa et la résistivité vaut 2,9 μΩ.cm à température ambiante pour un fil de section 7 mm² [68]. Cependant, les filaments de niobium étant discontinus et répartis de façon non contrôlée, ceci conduit à l'élaboration d'un conducteur hétérogène augmentant les risques de ruptures lors de tréfilage ou du bobinage.

Il est possible d'obtenir un meilleur compromis entre résistance mécanique et résistivité électrique en préparant des conducteurs Cu-Nb à partir d'une billette initiale élaborée avec la méthode dite *continue*. La matrice et le renfort sont élaborés séparément puis assemblés et co-déformés par la technique d'ADB. La succession d'extrusions, d'étirages et d'empilements conduit à la mise en œuvre d'un fil composite multifilamentaire dont la microstructure architecturée est nano-structurée mais aussi multi-échelles [35, 81-90]. Les fibres de niobium sont réparties de façon contrôlée dans la matrice de cuivre [15, 19, 66, 81-83]. Il existe différents types de géométrie selon la conception de la billette initiale : filamentaire (Cu-Nb) [37, 88], co-cylindrique (Cu-Nb-Cu) [81] et co-axiale (Cu-Nb-Cu-Nb) [83]. Pour les fils co-cylindriques (Cu-Nb-Cu) [81], un barreau de cuivre est placé dans un tube de niobium. Ils sont ensuite introduits dans une billette de cuivre avant que l'ensemble soit co-déformé par extrusion à chaud (700°C) et étiré à froid. Pour maximiser le remplissage lors du ré-empilement, les fils sont mis en forme avec des filières hexagonales. 85 segments de ce fil hexagonal sont introduits dans une nouvelle billette de cuivre avant de recommencer un nouveau cycle de déformation. Au cycle n, le conducteur est composé de 85ⁿ filaments continus et parallèles de niobium. La Figure I.22 présente des images de MEB d'un fil co-cylindrique possédant 3 étages d'empilement.

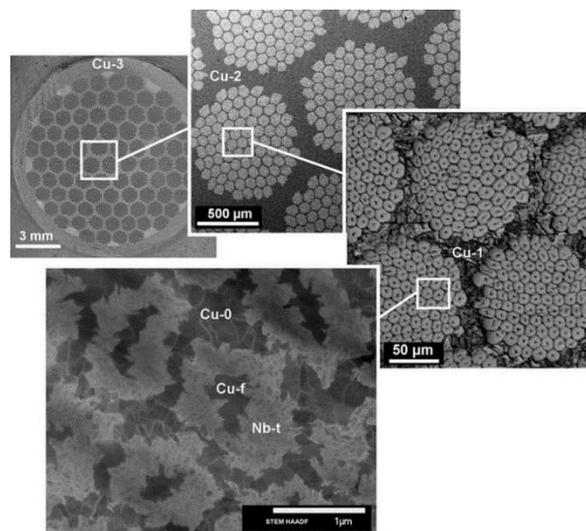


Figure I.22 : Images de MEB d'un fil composite Cu-Nb-Cu à différents grossissements montrant les différents niveaux d'empilement [81].

Il est aisé de distinguer les différents niveaux d'empilement : Cu-0, Cu-1, Cu-2 correspondant respectivement à la première, à la seconde et la troisième billette d'empilement. Le conducteur ainsi obtenu tire ses propriétés exceptionnelles de ces différentes échelles de taille. Les larges canaux de cuivre (Cu-2 et Cu-1) dont la granulométrie est micrométrique présentent le comportement d'un matériau écroui suivant la loi de Hall-Petch dont la limite d'élasticité est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{\delta}}$, δ étant la taille moyenne des grains. Ce sont ces larges canaux de cuivre qui contribuent à la conservation d'une faible résistivité électrique. Les nano-canaux de cuivre (Cu-0), pour lesquels la nucléation et la propagation des dislocations sont très fortement freinées par la faible distance entre les interfaces Cu-Nb, suivent une loi de type Orowan dont la limite d'élasticité est proportionnelle à $\frac{\ln \delta}{\delta}$. Les fibres de niobium dont le diamètre est inférieur à 100 nm se comportent comme des whiskers [15, 88, 90]. Les whiskers de niobium sont orientés selon un axe cristallographique $\langle 110 \rangle$. Ils ne contiennent pas ou peu de dislocations. La limite d'élasticité de ces whiskers est proportionnelle à $\frac{1}{\delta}$. Ils sont à l'origine des propriétés exceptionnelles de ces conducteurs renforcés. Ces fils conducteurs Cu-Nb présentent une contrainte à la rupture pouvant atteindre 1,9 GPa et une résistivité de 0,6 $\mu\Omega$.cm pour un diamètre de 0,3 mm à 77 K [19]. Les fils conducteurs nano-composites Cu-Nb ont comme principale qualité leurs exceptionnelles propriétés mécaniques. Mais ces fils à forte valeur ajoutée ne trouvent pas d'élaboration à une échelle industrielle en raison de la complexité du procédé ADB combiné à la préparation de billettes dites *continues*.

Les propriétés des différents fils Cu-Nb présentés sont répertoriées dans le Tableau I.VIII.

Tableau I.VIII : Propriétés électriques et mécaniques des conducteurs Cu-Nb.

Conducteur	Réf.	Diamètre (mm)	Déformation vraie	Fraction volumique Nb (%)	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega$.cm)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega$.cm)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
Cu-Nb <i>in situ</i>	[78]	0,3		18,0	2,86	0,88	1550	1930
Cu-Nb (filamentaires)	[78]	0,3		30,0	2,87	0,61	1500	1950
Cu-Nb (coaxiaux)	[81]	0,6	23,2	16,7	2,47	0,61	1040	1260
Cu-Nb (co-cylindriques)	[81]	0,6	23,2	23,8	2,55	0,61	990	1210

Les seuls conducteurs nano-composites Cu-Nb commercialisés sont des fils *in situ* préparés par ADB. Ils le sont par l'entreprise russe NanoElectro sous la dénomination Columbic Copper (Fig. I.23) [19,

20]. Ce sont ces fils qui sont utilisés pour le bobinage de la bobine intérieure de la bobine triple 100 T du LNCMI [9]. Ils ont une contrainte à la rupture pouvant atteindre 1200 MPa et leur résistivité électrique est comprise entre 2,0 et 2,2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante et de 0,52 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K.

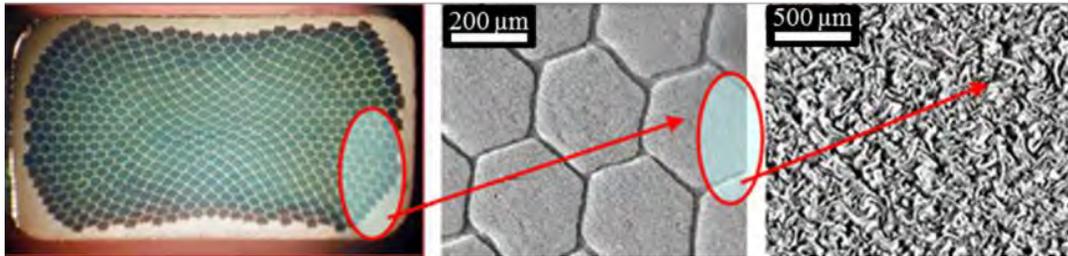


Figure I.23 : Images de microscopie optique et de MEB d'une section transversale du conducteur Cu-Nb Columbic Copper commercialisé par NanoElectro [20].

Les fils conducteurs renforcés composites, grâce à une âme de cuivre pur dans le cas des Cu-SS ou avec une matrice de cuivre pur pour les Cu-Nb, possèdent une résistivité électrique comprise entre 0,42 et 0,61 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K tout en ayant une contrainte à la rupture supérieure à 1 GPa. Ces valeurs de résistivité sont bien inférieures à celle des fils d'alliage Cu/Ag 6 et 24 % mass. Ag (0,80 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K). Cependant, la teneur de la seconde phase des fils composites Cu-SS et Cu-Nb est comprise entre 20 et 50 % vol. est élevée.

En tirant parti de la grande résistance en traction des nanotubes de carbone, des fils composites NTC-Cu permettent un renforcement mécanique du cuivre ne nécessitant qu'une faible quantité de carbone. La teneur en carbone introduite dans ces fils étant très faible, il est possible de limiter l'augmentation de la résistivité électrique.

1.4-2-2 Les fils nano-composites nanotubes de carbone - cuivre (NTC-Cu)

Les fils de cuivre renforcé par des nanotubes de carbone (NTC-Cu) sont le produit d'une première collaboration entre le CIRIMAT et le LNCMI [38, 91, 92]. Ils sont élaborés par une voie innovante, dans un premier temps mise au point sur le cuivre pur [31], combinant la métallurgie des poudres, la consolidation en barreaux par Spark Plasma Sintering (SPS) et le tréfilage des barreaux à température ambiante.

La méthode d'obtention d'une poudre composite homogène consiste en plusieurs étapes : la fonctionnalisation et la dispersion en milieu aqueux des NTC, le mélange d'une poudre de cuivre micrométrique à la suspension de NTC, la cryogénisation de la suspension homogène, la lyophilisation afin d'obtenir une poudre composite homogène et sèche et pour finir une réduction sous H_2 ayant pour but d'éliminer les oxydes de cuivre présents à la surface des particules de cuivre. Il a été démontré que par cette méthode d'élaboration, il est possible d'obtenir des poudres homogènes jusqu'à une teneur en NTC de 5 %

vol. [93]. Les images MEB de la poudre composite ainsi obtenue montrent la dispersion des NTC à la surface des particules de cuivre (Fig. I.24).

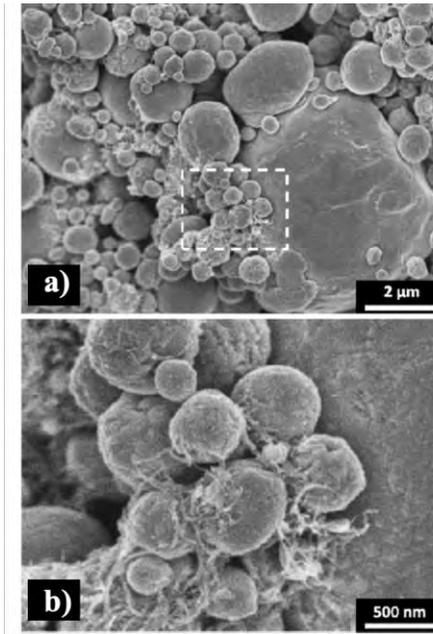


Figure I.24 : Image de MEB typique d'une poudre composite NTC-Cu [38].

Ces matériaux ont été développés en ayant pour but d'avoir une résistivité la plus proche de celle du cuivre pur. Pour cela, une teneur en carbone relativement faible est utilisée : 0,5 % vol. pour les NTC biparois [94] (2NTC) et 1% vol. pour les NTC à huit parois commerciaux (8NTC). Les 2NTC de par leur grande longueur (10 µm) sont difficiles à disperser de façon homogène dans la poudre de cuivre micrométrique alors que les 8NTC ont l'avantage d'être plus courts (1,5 µm).

La poudre ainsi obtenue est consolidée par SPS sous la forme d'un barreau de diamètre 8 mm et de longueur 33 mm. Le SPS a été choisi car cette technique de frittage a pour avantage de permettre la consolidation à des températures plus faibles, et pendant des temps plus courts (≤ 25 min) que les autres méthodes. Ceci a pour effet de limiter très fortement la croissance granulaire du cuivre. En effet, avec les cycles SPS utilisés (température maximale de 600°C ou 700°C, pression uni-axiale de 25 MPa, temps de maintien à température maximale de 5 min), la taille des grains de cuivre dans les barreaux est semblable à celle observée dans les poudres (0,5-1 µm). Elle est donc jusqu'à 10 fois inférieure à celle des grains présents dans les précurseurs de fils de cuivre obtenus par fusion/solidification. Les grains sont isotropes, ils contiennent des macles d'origine thermique et ils ne présentent aucune texturation [38]. Une densification incomplète des barreaux est souhaitée (85-95%) car cela facilite la déformation sans rupture lors de l'étirage, en favorisant la rotation et le réarrangement des grains. Les barreaux sont étirés sans rupture, sous forme de fils jusqu'au diamètre final de 0,198 mm. La microstructure des fils de diamètre 0,506 mm (Fig. I.25)

consiste en des grains fortement allongés (plusieurs micromètres) dans la direction de l'étirage, dont la largeur est comprise entre 100 et 600 nm. La texture $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ des grains de cuivre dans le sens de tréfilage est caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc. Aucune macule n'a été observée, contrairement au cas des barreaux. Les NTC sont dispersés aux joints de grains de cuivre.

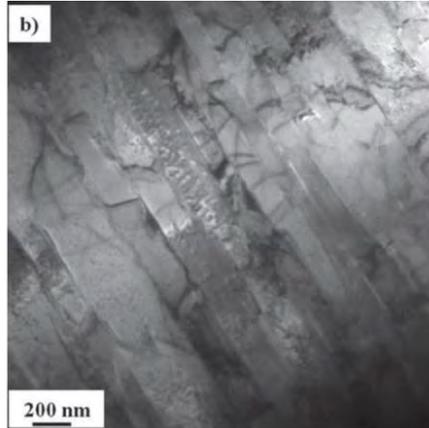


Figure I.25 : Image de TEM d'une section transversale d'un fil CNT-Cu de diamètre 0,5 mm [91].

Les propriétés électriques (Fig. I.26a) et les propriétés mécaniques (Fig. I.26b) des fils CNT-Cu ont été mesurées à 77 K et à 293 K.

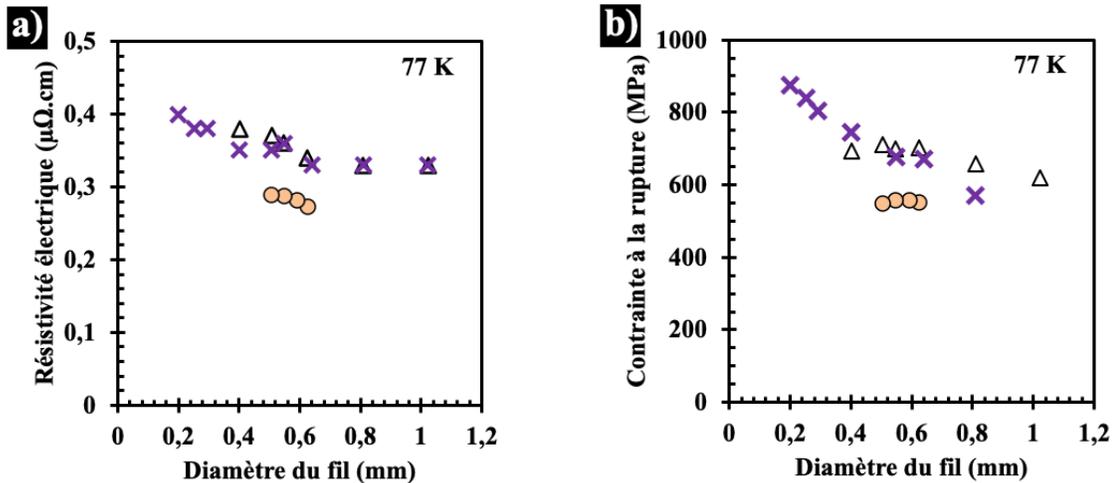


Figure I.26 : a) résistivité électrique et b) contrainte à la rupture à 77 K en fonction du diamètre des fils pour : NTC-Cu (2NTC Δ, 8NTC ×) et Cu OFHC (●) [38].

La contrainte à la rupture des fils 2NTC-Cu est comprise entre 616 et 694 MPa à 77 K. Les fils 8NTC-Cu présentent une contrainte à la rupture supérieure pouvant atteindre 876 MPa pour le fil le plus fin. Le renforcement mécanique de ces fils est apporté d'une part grâce à la nano-structuration de la matrice de cuivre et d'autre part avec la présence des NTC. Le durcissement de la matrice de cuivre durant l'étirage

provient de la combinaison de l'écroutissage et des mécanismes d'Orowan avec la propagation de boucles de dislocation unitaire. La résistance à la rupture augmente lorsque le diamètre diminue, ce qui reflète l'affinement de la microstructure durant le tréfilage. Les NTC viennent jouer le rôle de renfort mécanique. En effet, les NTC bloquent le mouvement des dislocations qui s'accumulent à l'interface NTC/Cu. De plus, Les NTC ayant une grande résistance en traction jouent ainsi le rôle de renfort mécanique lorsqu'ils sont alignés dans le sens de l'étirage et donc sollicités selon leur l'axe longitudinal. Les valeurs de contrainte à la rupture sont plus élevées pour les composites 8NTC-Cu. Cette observation est expliquée par l'augmentation de la résistance à la traction des NTC avec le nombre de parois [38]. De plus, les 8NTC de par leur plus faible longueur se dispersent mieux et ne forment pas de faisceaux durant la dispersion en milieu aqueux des NTC. De ce fait, le mélange d'une poudre de cuivre micrométrique à la suspension de 8NTC est plus homogène. De plus, la fonctionnalisation des NTC lors de l'élaboration des poudres composites permettrait la formation de liaisons Cu-O-C et donc un transfert de charges mécaniques entre la matrice de cuivre et les NTC. Le pontage des faces de rupture par des 2NTC a été observé sur des fils (Fig. I.27) [91].

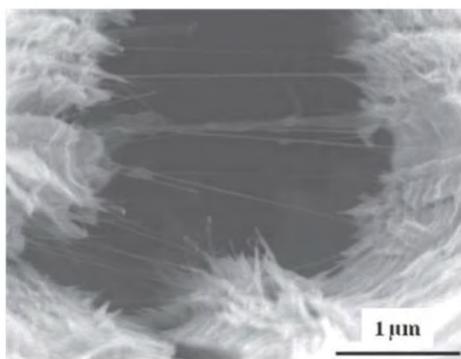


Figure I.27 : Image de MEB d'une fracture d'un fil 2NTC-Cu de diamètre 1,023 mm [91].

Quel que soit le nombre de parois des NTC, la résistivité à 77 K est comprise entre 0,33 et 0,40 $\mu\Omega.cm$. La résistivité des fils NTC-Cu est supérieure à celle des fils de cuivre pur. Les électrons étant diffusés aux interfaces Cu-O-NTC, la faible quantité de NTC ($\leq 1\%$ vol. NTC) permet de limiter le nombre de centres de diffusions. La teneur maximale en carbone est de 1 % vol., et est très faible comparativement aux fils composites Cu-SS et Cu-Nb qui contiennent entre 20 et 50 % vol. de renfort. Ces fils NTC-Cu sont toujours en phase de recherche et développement et ne sont donc pas utilisés dans la mise en œuvre de bobines.

La méthode d'élaboration des fils NTC-Cu, à savoir une élaboration combinant la métallurgie des poudres, la consolidation par SPS et le tréfilage permet, en introduisant au sein de la matrice de cuivre une teneur en carbone maximale de 1 % vol., de conserver une très faible résistivité électrique ($0,35 \mu\Omega.cm$ à 77 K) tout en ayant une contrainte à la rupture élevée (environ 800 MPa).

Ces fils tirent leur renforcement en grande partie, des NTC sollicités selon leur axe longitudinal après avoir été alignés dans le sens de l'étirage pendant la mise en œuvre des fils.

1.5 Conclusion du chapitre I

Afin de générer des champs magnétiques intenses, une très grande énergie (plusieurs MJ) est injectée dans une bobine. Il est essentiel d'élaborer des conducteurs à base de cuivre possédant une résistivité électrique la plus proche possible du cuivre pur recuit pour maximiser la durée de l'impulsion. Les conducteurs sont immergés dans l'azote liquide dans le but de limiter l'échauffement du conducteur dû à l'effet Joule. Malgré cela, l'impulsion est limitée à une faible durée (quelques ms). D'autre part, la génération du champ magnétique induit les forces de Lorentz. Or, pour résister aux contraintes induites par ces forces (1 GPa à 60 T et supérieure à 2,2 GPa à 100 T) les conducteurs doivent avoir des propriétés mécaniques très élevées. Cependant, les différentes méthodes de renforcement du cuivre (écrouissage, nanostructuration, durcissement par la solution solide grâce à l'alliage à un autre élément, ou la combinaison avec une seconde phase) vont avoir pour effet l'augmentation de la diffusion des électrons de conduction et donc de la résistivité électrique. La Figure I.28 permet la comparaison de la contrainte à la rupture et de la résistivité électrique à 77 K des différents conducteurs renforcés disponibles pour la génération de champs magnétiques intenses.

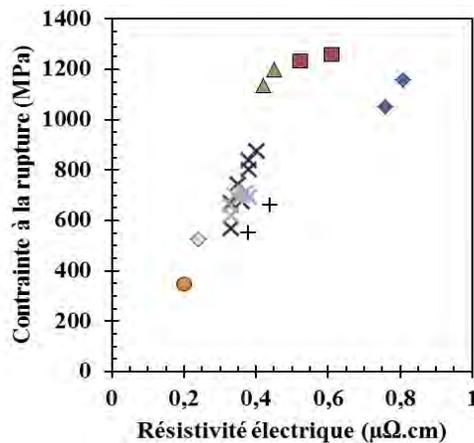


Figure I.28 : Contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77K pour différents conducteurs renforcés : Cu OFHC (●) [38], Cu/Ag 0,08% (◆) [9], GlidCop (+) [9], NTC-Cu (2NTC ×, 8NTC ×) [38], Cu-SS (▲) [9], Cu-Nb (■) [9], Cu/Ag alliages (◆) [50, 61].

L'étude des différents conducteurs renforcés, pouvant trouver une application dans la production de champs magnétiques intenses pulsés et non-destructifs, tend à démontrer que les fils composites Cu-SS et Cu-Nb présentent les meilleures propriétés. En effet, ils possèdent une contrainte à la rupture supérieure à 1 GPa à 77 K tout en ayant une faible résistivité électrique (0,42 -0,45 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les Cu-SS et 0,52-0,61 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les Cu-Nb). Cependant, les voies d'amélioration de ces conducteurs semblent limitées. Les conducteurs d'alliage à base de cuivre et d'argent présentent des contraintes à la rupture similaire (> 1 GPa), mais leur structure à base de solution solide est à l'origine de leur haute résistivité électrique (0,76-0,81 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K). Une voie d'élaboration permettant l'obtention de fils Ag-Cu composites pourrait permettre de réduire fortement la résistivité électrique des fils conducteurs à base de cuivre et d'argent. Il est souhaité qu'à 77 K la contrainte à la rupture de ces fils composites Ag-Cu soit d'au moins 1000 MPa et que la résistivité électrique soit d'au plus de 0,5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Pour atteindre cet objectif, il est proposé de fabriquer et d'étudier des conducteurs composites nano-structurés à base de cuivre et d'argent en appliquant la méthode utilisée pour les conducteurs nano-composites en cuivre renforcé par des nanotubes de carbone, à savoir une élaboration combinant la métallurgie des poudres, la consolidation par SPS et le tréfilage à température ambiante. De plus afin de garantir une conservation d'une faible résistivité électrique, les fils traités dans le chapitre II contiendront une faible teneur en argent.

Références

- [1] O. Portugall, P. Y. Solane, P. Plochocka, D. K. Maude, R. J. Nicholas, *Beyond 100 Tesla : Scientific experiments using single-turn coils*, Comptes Rendus Physique, vol. 14, 1, 2013, 115 - 120, <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.11.005>.
- [2] C. H. Mielke, B. M. Novac, *Experimental and numerical studies of Megagauss magnetic-field generation at LANL-NHMFL*, IEEE Trans. on Plasma Sci., vol. 38, 8, 2010, 1739 - 1749, <https://doi.org/10.1109/TPS.2010.2049507>.
- [3] E. Kojima, S. Takeyama, *Newly designed destructive magnetic coils for Mega-Gauss fields at ISSP*, 2006 IEEE International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics, Herlany, 2006, 217 - 226, <https://doi.org/10.1109/MEGAGUSS.2006.4530681>.
- [4] F. Debray, J. Dumas, C. Trophime, N. Vidal, *DC high field magnets at the LNCMI*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 22, 3, 2012, 4301804, <https://doi.org/10.1109/TASC.2012.2183109>.
- [5] S. A. J. Wiegers, J. Rook, A. den Ouden, J. A. A. J. Perenboom, J. C. Maan, *Design and construction of a 38 T resistive magnet at the Nijmegen High Field Magnet Laboratory*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 22, 3, 2012, 4301504, <https://doi.org/10.1109/TASC.2011.2177432>.
- [6] M. D. Bird, S. Bole, Y. M. Eyssa, B. J. Gao, H.-J. Schneider-Muntau, *Test results and potential for upgrade of the 45 T hybrid insert*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 10, 1, 2000, 439 - 442, <https://doi.org/10.1109/77.828266>.
- [7] Y. Nakagawa, *Research in steady high magnetic fields at Sendai*, Phys. B, vol. 201, 1994, 49 - 56, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)91048-0](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)91048-0).
- [8] J. L. Tang, Z. R. OuYang, *Analysis on the cooling water system operation under the first time test of 40 Tesla hybrid magnet*, Case Stud. Therm. Eng., vol. 10, 2017, 95 - 99, <https://doi.org/10.1016/j.csite.2017.05.004>.
- [9] J. Béard, J. Billette, N. Ferreira, P. Frings, J.-M. Lagarrigue, F. Lecouturier, J.-P. Nicolin., *Design and tests of the 100-T triple coil at LNCMI*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 28, 3, 2018, 4300305, <https://doi.org/10.1109/TASC.2017.2779817>.
- [10] S. Zherlitsyn, B. Wustmann, T. Herrmannsdörfer, J. Wosnitza, *Magnet-technology development at the Dresden High Magnetic Field Laboratory*, J. Low Temp. Phys., vol. 170, 2013, 447 - 451, <https://doi.org/10.1007/s10909-012-0764-7>.
- [11] M. Jaimea, R. Daouc, S. A. Crooker, F. Weickert, A. Uchida, A. E. Feiguin, C. D. Batista, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, *Magnetostriction and magnetic texture to 100.75 Tesla in frustrated SrCu₂(BO₃)₂*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, vol. 109, 31, 2012, 12404 - 12407. <https://doi.org/10.1073/pnas.1200743109>.
- [12] X. Han, T. Peng, H. Ding, T. Ding, Z. Zhu, Z. Xia, J. Wang, J. Han, Z. OuYang, Z. Wang, Y. Han, H. Xiao, Q. Cao, Y. Lu, Y. Pan, L. Li, *The pulsed high magnetic field facility and scientific research at Wuhan National High Magnetic Field Center*, Matter Radiat. at Extremes, vol. 2, 2017, 278 - 286, <https://doi.org/10.1016/j.mre.2017.10.002>
- [13] K. Kindo, *New pulsed-magnets for 100 T, long-pulse and diffraction measurements*, J. Phys. Conf. Ser., vol. 51, 2006, 522 - 528, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/51/1/118>.
- [14] S. Askénazy, *Analytical solution for pulsed field coils placed in a magnetic field*, Phys. B, vol. 211, 1995, 56 - 64. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00477-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00477-7).

- [15] L. Thilly, F. Lecouturier, *Nanomaterials and nanochemistry, in high field coils*, New York: Springer, 2007, 685.
- [16] D. N. Nguyen, J. Michel, C. H. Mielke, *Status and development of pulsed magnets at the NHMFL pulsed field facility*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 26, 4, 2016, 4300905. <https://doi.org/10.1109/TASC.2016.2515982>.
- [17] Y. K. Huang, P. H. Frings, E. Hennes, *Mechanical properties of zylon/epoxy composite*, Compos. B, vol. 33, 2002, 109 - 115. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(01\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(01)00064-6).
- [18] LNCMI, Site internet, <http://lncmi.cnrs.fr/>.
- [19] V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Vorobieva, N. Khlebova, N. Kozlenkova, I. Potapenko, M. Polikarpova, *Stability aspects of the high strength high conductivity microcomposite Cu-Nb wires properties*, IEEE Trans. Appl. Supercond, vol. 16, 2, 2006. <https://doi.org/10.1109/TASC.2006.870554>.
- [20] NanoElectro, Site internet, <http://naelco.ru/en/production>.
- [21] F. Dupouy, S. Askenazy, J. P. Peyrade, D. Legat, *Composite conductors for high pulsed magnetic fields*, Phys. B, vol. 211, 1995, 43 - 45. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00934-N](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00934-N).
- [22] K. Spencer, F. Lecouturier, L. Thilly, J. D. Embury, *Established and emerging materials for use as high-field magnet conductors*, Adv. Eng. Mater., vol. 6, 5, 2004, 290 - 297. <https://doi.org/10.1002/adem.200400014>.
- [23] P. Robinson, *Properties of wrought coppers and copper alloys*, ASM Handbook, Geauga County, OH, USA: ASM Int., 1993, vol. 2, 282 - 283.
- [24] Y. Champion, C. Langlois, S. Guérin-Mailly, P. Langlois, J. L. Bonnentien, M. J. Hytch, *Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper*, Science, vol. 300, 2003, 310 - 331. <https://doi.org/10.1126/science.1081042>.
- [25] R. Valiev, R. Islamgaliev, I. Alexandrov, *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*, Prog. Mater. Sci, vol. 45, 2000, 103 - 189. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00061-6).
- [26] Y.-H. Zhao, J. F. Bingert, X.-Z. Liao, B.-Z. Cui, K. Han, A. V. Sergueeva, A. K. Mukherjee, R. Z. Valiev, T. G. Langdon, Y. T. Zhu, *Simultaneously increasing the ductility and strength of ultra-fine-grained pure copper*, Adv Mater, vol. 18, 2006, 2949 - 2453. <https://doi.org/10.1002/adma.200601472>.
- [27] D. Raabe, P. P. Choi, Y. Li, A. Kostka, X. Sauvage, F. Lecouturier, *Metallic composites processed via extreme deformation: Toward the limits of strength in bulk material*, MRS Bull., vol. 35, 2011, 982 - 991. <https://doi.org/10.1557/mrs2010.703>.
- [28] A. Misra, L. Thilly, *Structural metals at extremes*, MRS Bull., vol. 35, 2010, 965 - 977. <https://doi.org/10.1017/S0883769400100016>.
- [29] E. O. Hall, *The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results*, Proc. Phys. Soc. London Sect. B, vol. 64, 1951, 747. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>.
- [30] N. J. Petch, *The Cleavage Strength of Polycrystals*, Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 174, 1953, 25 - 28.
- [31] C. Arnaud, F. Lecouturier, D. Mesguich, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, A. Peigney, C. Laurent, *High strength-high conductivity nanostructured copper wires prepared by spark plasma sintering and room-temperature severe plastic deformation*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 649, 2016, 209 - 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.122>.

- [32] J. D. Embury, J. P. Hirth, *On dislocation storage and the mechanical response of fine scale microstructures*, Acta Metall. Mater., vol. 42, 6, 1994, 2051 - 2056. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90030-2).
- [33] M. Huang, P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo, O. Bouaziz, S. van der Zwaag, *Modelling the strength of ultrafine-grained and nanocrystalline fcc metals*, Scr. Mater., vol., 61, 12, 2009, 1113 - 1116. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.09.004>.
- [34] L. Thilly, M. Véron, O. Ludwig, F. Lecouturier, J. P. Peyrade, S. Askénazy, *High-strength materials: in-situ investigations of dislocation behaviour in Cu-Nb multifilamentary nanostructured composites*, Philos. Mag. A, vol. 82, 5, 2002, 925 - 942, <https://doi:10.1080/01418610208240010>.
- [35] F. Dupouy, *Contribution au Développement des Champs Magnétiques Pulsés très Intenses : R & D des Conducteurs Renforcés*, Thèse de Doctorat, INSA-Toulouse, Toulouse, 1995.
- [36] X. Hou, S. Krauß, B. Merle, *Additional grain boundary strengthening in length-scale architected copper with ultrafine and coarse domains*, Scr. Mater., vol. 165, 2019, 55 - 59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.02.019>.
- [37] K. Hanazaki, N. Shigeiri, N. Tsuji, *Change in microstructures and mechanical properties during deep wire drawing of copper*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 527 2010, 5699 - 5707. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.057>.
- [38] C. Arnaud, *Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.
- [39] L. Lu, *Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper*, Science, vol. 304, 5669, 2004, 422 – 426. <https://doi.org/doi:10.1126/science.1092905>.
- [40] L. Brandao, R. P. Walsh, K. Han, J. D. Embury, S. Van Sciver, *New cryogenic processing for the development of high strength copper wire for magnet applications*, Adv. Cryog. Eng. Mater., vol. 46 A, 2000, 89 - 96. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4293-3_11.
- [41] K. Han, R. P. Walsh, A. Ishmaku, V. Toplosky, L. Brandao, J. D. Embury, *High strength and high electrical conductivity bulk Cu*, Philos. Mag., vol. 84, 2004, 3705 - 3716. <https://doi.org/10.1080/14786430412331293496>.
- [42] A. Kauffmann, J. Freudenberger, D. Geissler, S. Yin, W. Schillinger, V. Subramanya Sarma, H. Bahmanpour, R. Scattergood, M. S. Khoshkhoo, H. Wendrock, C. C. Koch, J. Eckert, *Severe deformation twinning in pure copper by cryogenic wire drawing*, Acta. Mater., vol. 59, 2011, 7816 - 7823. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.042>.
- [43] D. R. Smith, F. R. Fickett, *Low-Temperature Properties of Silver*, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, vol. 100, 2, 1995, 119 - 171. <https://doi.org//10.6028/jres.100.012>.
- [44] N. J. Simon, *Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures*, U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology ; Washington, D.C., 1992.
- [45] G. Frommeyer, G. Wassermann, *Microstructure and anomalous mechanical properties of in situ-produced silver-copper composite wires*, Acta Metall., vol. 23, 11, 1975, 1353 - 1360. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90144-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90144-3).
- [46] N. F. Mott, H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloy*, Dover Publication, Inc Nex-York, 1958, 13.
- [47] J. R. Davis, *ASM speciality handbook, copper and copper alloys*, ASM International, 2001
- [48] H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller, *ASM Handbook Vol. 3, Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2016.

- [49] Y. Sakai, H.-J. Schneider-Muntau, *Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires*, Acta. Mater., vol. 45, 3, 1997, 1017 - 1023. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00248-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00248-0).
- [50] K. Han, J. D. Embury, J. R. Sims, L. J. Campbell, H.-J. Schneider-Muntau, V. I. Pantsyrnyi, A. Shikov, A. Nikulin, A. Vorobieva, *The fabrication, properties and microstructure of Cu–Ag and Cu–Nb composite conductors*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 267, 1999, 99 - 114. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00025-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00025-8).
- [51] J. Freudenberger, J. Lyubimova, A. Gaganov, H. Witte, A. L. Hickman Jones, M. Nganbe, *Non-destructive pulsed field CuAg-solenoids*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 527, 2010, 2004 - 2013. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.038>.
- [52] A. Kawecki, T. Knych, E. Sieja-Smaga, A. Mamala, P. Kwasniewski, G. Kiesiewicz, B. Smyrak, A. Pacewicz, *Fabrication, properties and microstructures of high strength and high conductivity copper-silver wires*, Arch. Metall. Mater., vol. 57, 4, 2012. <https://doi.org/10.2478/v10172-012-0141-1>.
- [53] C. Zhao, X. Zuo, E. Wang, K Han, *Strength of Cu-28 wt%Ag composite solidified under high magnetic field followed by cold drawing*, Met. Mater. Int., vol. 23, 2, 2017, 369 - 377. <https://doi.org/10.1007/s12540-017-6417-2>.
- [54] Y. Sakai, K. Inoue, T. Asano, H. Wada, H. Maeda, *Development of high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloys for high-field pulsed magnet use*, Appl. Phys. Lett., vol. 59, 23, 1991, 2. <https://doi.org/10.1063/1.105813>.
- [55] Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda, *High-Strength and High-Conductivity Cu-Ag Alloy Sheets: New Promising Conductor for High-Field Bitter Coils*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 30, 4, 1994. <https://doi.org/10.1109/20.305687>.
- [56] A. Gaganov, J. Freudenberger, W. Grünberger, L. Schultz, *Microstructural evolution and its effect on the mechanical properties of Cu–Ag microcomposites*, Z. Metallkd., vol. 95, 2004, 425 - 432. <https://doi.org/10.3139/146.017986>.
- [57] M. Bonvalet, X. Sauvage, D. Blavette, *Intragranular nucleation of tetrahedral precipitates and discontinuous precipitation in Cu-5wt%Ag*, Acta Mater., vol. 164, 2019, 454 - 463. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.055>.
- [58] C. Zhao, X. Zuo, E. Wang, R. Niu, K. Han, *Simultaneously Increasing Strength and Electrical Conductivity in Nanostructured Cu-Ag Composite*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 652, 2016, 296 - 304. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.067>.
- [59] K. Han, J. D. Embury, J. J. Petrovic, G. C. Weatherly, *Microstructural aspects of Cu/Ag produced by the Taylor wire method*, Acta Mater., vol. 46, 13, 1998, 4691 - 4699. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00135-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00135-9).
- [60] K. Han, A. A. Vasquez, Y. Xin, P.N. Kalu, *Microstructure and tensile properties of nanostructured Cu-25wt%Ag*, Acta Mater., vol. 51, 2003, 767–780. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00468-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00468-8).
- [61] K. Han, A. Baca, H. Coe, J. Embury, K. Kihara, B. Lesch, L. Li, J. Schillig, J. Sims, S. Van Sciver, H.-J. Schneider-Muntau, *Material issues in the 100 T non-destructive magnet*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 10, 1, 2000, 1277 - 1280. <https://doi.org/10.1109/77.828468>.
- [62] Y. Zhang, S. Wang, D. Yao, *Microstructure evolution and physics properties of low silver copper alloy wires during In Situ composite preparation*, The Minerals, Metals & Materials Series TMS 2019 148th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings, 2019, 1373 - 1380. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05861-6_130
- [63] M. Liang, P. Wang, X. Xu, C. Li, T. Peng, P. Zhang, *High Strength and Conductivity CuAg Micro-Composites by ADB Process*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 30, 4, 2020, 1 - 4, 4301004. doi: 10.1109/TASC.2020.2978466.

- [64] Y. Sakai, Y. Hori, *Cu-Ag alloy wire having high strength and high conductivity and method for manufacture thereof*, Brevet, WO 2007046378 A1 20070426, 2007.
- [65] J. B. Liu, L. Meng, Y. W. Zeng, *Microstructure evolution and properties of Cu-Ag microcomposites with different Ag content*, Mater Sci. Eng. A, vol. 435 - 436, 2006, 237 - 244. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.125>.
- [66] Z. Rdzawski, W. Głuchowski, J. Stobrawa, W. Kempniński, B. Andrzejewski, *Microstructure and properties of Cu-Nb and Cu-Ag nanofiber composites*, Arch. Civ. Mech. Eng., vol. 15, 3, 2015, 689 - 697. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2014.12.002>.
- [67] H. Jones, F. Herlach, J. A. Lee, H. M. Whitworth, A. G. Day, D. J. Jeffrey, *50 tesla pulsed magnets using a copper conductor externally reinforced with stainless steel*, IEEE Trans. Magn., vol. 24 1988, 1055 - 1058. <https://doi.org/10.1109/20.11410>.
- [68] V. Pantsyrnyi, A. Shikov, A. Vorobieva, N. Khlebova, I. Potapenko, A. Silaev, *High strength, high conductivity macro- and microcomposite winding wires for pulsed magnets*, Phys. B Condens. Matter., vol. 294 - 295, 2001, 669 - 973. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00741-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00741-9).
- [69] W. Grünberger, M. Heilmaier, L. Schultz, *High-strength, high-nitrogen stainless steel-copper composite wires for conductors in pulsed high-field magnets*, Mater. Lett. vol. 52, 2002, 154 - 158. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00383-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00383-4).
- [70] F. Lecouturier, K. Spencer, L. Thilly, J.D. Embury, *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. vol. 346 - 347, 2004, 582 - 588. <https://10.1016/j.physb.2004.01.086>.
- [71] J. Billette, F. Lecouturier, O. Portugall, *Identification of aging mechanisms for non-destructive pulsed magnets operating in the 60 T range*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 14, 2004, 1237 - 1240. <https://10.1109/TASC.2004.830540>.
- [72] M. Van Cleemput, H. Jones, M. van der Burgt, J-R. Barrau, J. A. Lee, Y. Eyssa, H-J. Schneider-Muntau, *Copper/stainless steel conductor for high field pulsed magnets*, Phys. B, vol. 216, 1996, 226 -229. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00478-5](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00478-5).
- [73] P. Frings, J. Billette, J. Béard, O. Portugall, F. Lecouturier, G. Rikken, *New developments at the national pulsed field laboratory in Toulouse*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 18, 2, 2008. <https://doi.org/10.1109/TASC.2008.921244>.
- [74] E. Snoeck, F. Lecouturier, L. Thilly, M. J. Casanove, H. Rakoto, G. Coffe, S. Askénazy, J. P. Peyrade, C. Roucau, V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Nikulin, *Microstructural studies of in situ produced filamentary Cu/Nb wires*, Scr. Mater., vol. 38, 11, 1998, 1643-1648. [10.1016/S1359-6462\(98\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00080-3).
- [75] F. Heringhaus, D. Raabe, *Recent advances in the manufacturing of copper-base composites*, J. Mater. Process., vol. 59, 1996, 367 - 372. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)02179-5](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)02179-5).
- [76] S. I. Hong, M. A. Hill, *Microstructure and conductivity of Cu-Nb microcomposites fabricated by the bundling and drawing process*, Scripta Mater. vol. 44, 2001, 2509 - 2515. [10.1016/S1359-6462\(01\)00665-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00665-0).
- [77] W. A. Spitzig, P. D. Krotz, *A comparison of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-20% Nb composites formed by different melting procedures*, Scr. Metall., vol. 21, 8, 1987, 1143 -1146. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(87\)90266-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(87)90266-3).

- [78] A. R. Pelton, F. C. Laabs, W. A. Spitzig, C. C. Cheng, *Microstructural analysis of in-situ Cu-Nb composite wires*, *Ultramicroscopy*, vol. 22, 1 - 4, 1987, 251 - 265. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(87\)90069-6](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90069-6).
- [79] P. D. Krotz, W. A. Spitzig, F. C. Laabs, *High Temperature Properties of Heavily Deformed Cu-20%Nb and Cu-20% Ta Composites*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 110, 1989, 37 - 47. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90155-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90155-X).
- [80] J. Bevk, J. P. Harbison, J. L. Bell, *Anomalous increase in strength of in-situ formed CuNb multifilamentary composites*, *J. Appl. Phys.*, vol. 49, 1978, 6031. <https://doi.org/10.1063/1.324573>.
- [81] J. B. Dubois, L. Thilly, F. Lecouturier, P. Olier, P. O. Renault, *Cu/Nb nanocomposite wires processed by severe plastic deformation for applications in high pulsed magnets: effects of the multi-scale microstructure on the mechanical properties* *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 22, 3, 2012. <https://doi.org/10.1109/TASC.2011.2174574>.
- [82] L. Thilly, F. Lecouturier, G. Coffe, J. P. Peyrade, S. Askenazy, *Ultra high strength nanocomposite conductors for pulsed magnet windings*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 10, 1, 2000, 1269 - 1272. <https://doi.org/10.1109/77.828466>.
- [83] J.-B. Dubois, *Conducteurs nanocomposites métalliques élaborés par déformation plastique sévère : formation et stabilité thermo-mécanique des nanostructures, propriétés induites*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2010.
- [84] L. Thilly, *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.
- [85] V. Vidal, *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.
- [86] J. R. Medy, *Evaluation des effets de taille et d'architecture sur les propriétés mécaniques et électriques de fils composites métalliques cuivre/niobium fabriqués par déformation plastique sévère*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2006.
- [87] T. Gu, *Modélisation multi-échelle du comportement électrique et élasto-plastique de fils composites Cu-Nb nanostructurés et architecturés*, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2017
- [88] F. Dupouy, E. Snoeck, M. J. Casanove, C. Roucau, J. P. Peyrade, S. Askenazy, *Microstructural characterization of high strength and high conductivity nanocomposite wires*, *Scr. Mater.*, vol. 34, 7, 1996, 1067 - 1073. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(95\)00632-X](https://doi.org/10.1016/1359-6462(95)00632-X).
- [89] V. Vidal, L. Thilly, F. Lecouturier, P. O. Renault, *Cu nanowhiskers embedded in Nb nanotubes inside a multiscale Cu matrix: The way to reach extreme mechanical properties in high strength conductors*, *Scripta Mater.*, vol. 57, 2007, 245 - 248. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.04.001>.
- [90] L. Thilly, M. Véron, O. Ludwig, F. Lecouturier, J. P. Peyrade, S. Askénazy, *High-strength materials: in-situ investigations of dislocation behaviour in Cu-Nb multifilamentary nanostructured composites*, *Philos. Mag. A*, vol. 82, 5, 2002, 925 - 942. <https://doi.org/10.1080/01418610208240010>.
- [91] C. Arnaud, F. Lecouturier, D. Mesguich, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, C. Laurent, *High strength – High conductivity double-walled carbon nanotube – copper composite wires*, *Carbon*, vol. 96, 2016, 212 - 215. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.061>.

- [92] D. Mesguich, C. Arnaud, F. Lecouturier, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, C. Josse, C. Laurent, *High strength-high conductivity carbon nanotube-copper wires with bimodal grain size distribution by spark plasma sintering and wire-drawing*, *Scr. Mater.*, vol. 137, 2017, 78 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.008>.
- [93] C. Guiderdoni, C. Estournès, A. Peigney, A. Weibel, V. Turq, C. Laurent, *The preparation of double walled carbon nanotube/Cu composites by spark plasma sintering, and their hardness and friction properties*, *Carbon*, vol. 49, 2011, 4535 - 4543. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.049>.
- [94] C. Guiderdoni, C. Estournès, A. Peigney, A. Weibel, V. Turq, C. Laurent, *The preparation of double-walled carbon nanotube/Cu composites by spark plasma sintering, and their hardness and friction properties*, *Carbon*, vol. 49, 13, 2011, 4535 - 4543. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.063>

Chapitre II

Fils composites Ag-Cu à faible teneur en Ag

II.1 Introduction

L'étude de l'état de l'art des conducteurs renforcés spécifiques pour une application en champs magnétiques intenses a permis de mettre en évidence l'importance de la mise en place d'une voie d'élaboration composite pour la mise en œuvre de fils conducteurs. En effet, les fils composites présentent des résistivités électriques bien plus faibles que les fils d'alliages. Ce chapitre porte sur l'étude de la microstructure, des propriétés mécaniques ainsi que la résistivité électrique de fils composites Ag-Cu dont la teneur en argent est inférieure à 10 % vol. Pour ce faire, des barreaux composites vont être frittés par SPS à partir de poudres composites Ag-Cu. Ces poudres seront élaborées à partir du mélange entre une poudre commerciale de cuivre et l'ajout de la quantité choisie de microfils d'argent. Le choix de l'ajout de moins de 10 % vol. Ag est fait pour limiter l'augmentation de la résistivité électrique des futurs fils. Les barreaux obtenus serviront de précurseurs pour la mise en forme de fils fins par tréfilage à température ambiante. La microstructure des barreaux et des fils sera étudiée par MEB et EBSD. Les propriétés mécaniques et la résistivité électrique des fils seront investiguées à 293 et 77 K.

Lors de l'étude, différentes notations sont utilisées, la nomenclature est la suivante :

1Ag-Cu/NR

5Ag-Cu/R

1Ag-Cu400/8

10Ag-Cu500/0,5

1, 5, 10 : pourcentage volumique de microfils d'argent,

NR : poudre non réduite R : poudre réduite,

400, 500, 600 : température de frittage SPS,

8, 0,5 : diamètre de l'échantillon.

II.2 Elaboration des poudres composites Ag-Cu

Les poudres composites sont élaborées à partir d'une poudre sphérique de cuivre commerciale à laquelle sont mélangés des microfils d'argent. L'utilisation des microfils d'argent a deux intérêts : le premier est d'apporter un renfort mécanique aux fils conducteurs en insérant une seconde phase au sein du matériau et le second est d'obtenir une microstructure filamentaire la plus fine possible. En effet, comme l'étude bibliographique l'a démontré, le renforcement mécanique des fils conducteurs est d'autant plus important si la seconde phase est de petite taille et orientée dans le sens de l'étirage. Les microfils ont été sélectionnés dans le but d'insérer un renfort ayant déjà une morphologie 1D. Il est attendu que ces microfils s'orientent et se déforment dans le sens de l'étirage. Ainsi, les fils composites Ag-Cu présenteront une microstructure

à base de grains d'argent ultra-fins plus rapidement que si la seconde phase avait été introduite sous la forme de particules sphériques.

II.2-1 Les microfils d'argent

La synthèse des microfils d'argent est réalisée selon la méthode de Sun et Xi [1] et adaptée par l'équipe de A. Lonjon au CIRIMAT [2]. Cette méthode consiste en une réduction à partir de AgNO_3 (pureté 6N) dans une solution d'éthylène glycol et de poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, masse molaire moyenne en masse : $M_w = 55\,000$ g/mol). Le ratio initial PVP/ AgNO_3 est de 3,51. L'éthylène glycol sert à la fois de solvant et d'agent de réduction, le PVP, quant à lui, sert à contrôler la croissance du fil d'argent. Le PVP enrobe le microfil d'argent au fur et à mesure de sa croissance. Ainsi, la croissance est unidirectionnelle. Le temps de réaction nécessaire à la synthèse des microfils est de 1 h à 160°C sous agitation 400 tour/min. Dans ce cas, l'utilisation de platine comme germe de croissance n'est pas nécessaire car la température est suffisante pour former des nucléi d'argent et ainsi démarrer la croissance des microfils. Une fois les microfils d'argent synthétisés, ils sont séparés des particules d'Ag par centrifugation pendant 2 minutes à 2000 tour/min. Le PVP est ensuite éliminé grâce à une succession de lavages sous ultrasons à l'éthanol dans lequel il est soluble. Les fils ainsi obtenus sont présentés sur la Figure II.1. Ils ont un diamètre moyen de 200 nm et une longueur allant de 20 à 50 μm (Fig II.1).

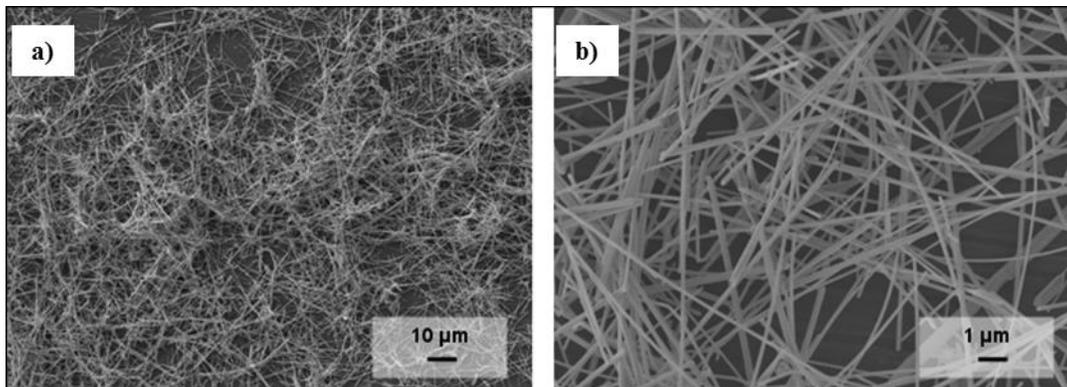


Figure II.1 : Images de MEB des microfils d'argent.

II.2-2 La poudre de cuivre commerciale

Le choix d'une poudre de cuivre micrométrique commerciale est fait pour faciliter un éventuel transfert d'échelle du procédé. La poudre de cuivre utilisée est une poudre micrométrique sphérique commerciale (Alfa Aesar) dont la granulométrie donnée par le fournisseur est reportée dans le Tableau II.I. L'observation de cette poudre par MEB (Fig. II.2) permet de confirmer la morphologie sphérique des particules de cuivre. La taille de ces particules est comprise entre 0,5 et 1,5 μm avec la présence de grosses particules (> 4 μm).

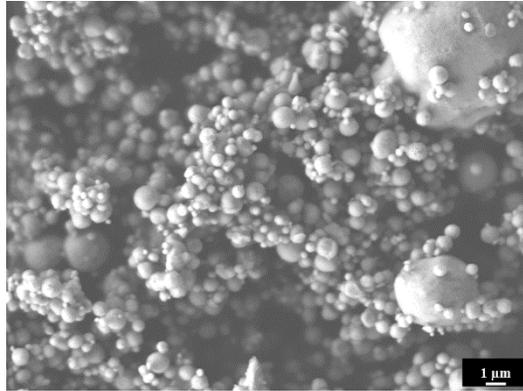


Figure II.2 : Image de MEB de la poudre de cuivre commerciale

Tableau II.1 : Caractéristiques morphologiques de la poudre de cuivre commerciale.

Morphologie	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Sphérique	0,51	0,83	2,66

Bien que le cuivre commercialisé par Alfa Aesar soit d'une pureté de 99 %, il est important de connaître la nature des impuretés présentes. La présence de certains éléments en solution solide dans le cuivre peut avoir des effets désastreux sur la résistivité électrique des futurs fils conducteurs (Fig. II.3) [3].

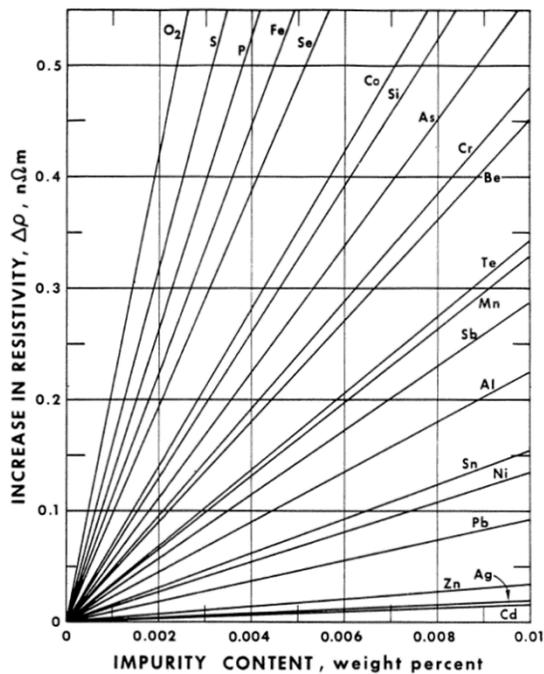


Figure II.3 : Effet de la présence d'élément en solution solide dans le cuivre sur la résistivité électrique du cuivre à température ambiante [3].

En effet, un élément comme le fer augmente la résistivité électrique de $0,1 \mu\Omega \cdot \text{cm}/100\text{ppm}$ à température ambiante. Les différents éléments présents dans le cuivre et leur teneur sont reportés dans le Tableau II.II. Les teneurs des différentes impuretés dans le cuivre commercial étant très faibles, la résistivité électrique des futurs fils ne devrait pas être détériorée.

Tableau II.II : Impuretés présentes dans la poudre de cuivre commerciale.

Ag	C	Fe	Pb	Sn	Al	Ni	Zn	Si
(ppm)								
< 20	60	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 10	< 20

II.2-3 Le mélange des poudres composites Ag-Cu

Quatre lots de 14 g de poudres composites contenant 0,5, 1, 5 et 10 % vol. Ag sont préparés. La poudre composite est obtenue par l'ajout de la quantité nécessaire de cuivre dans une suspension de microfils d'argent dispersés dans de l'éthanol sous agitation par ultrasons. Après homogénéisation de la suspension, l'éthanol est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (80 °C) afin d'obtenir une poudre sèche. Les observations MEB des poudres composites après l'étape de mélange montrent une dispersion homogène des microfils d'argent dans la poudre de cuivre jusqu'à une teneur de 5 % vol. Ag (Fig. II.4a, b, c, d, e, f). En effet, la poudre 10Ag-CuNR présente une certaine inhomogénéité de la répartition des microfils d'argent caractérisée par la formation de fagots de fils (Fig. II.4 g, h). Les microfils n'ont pas été dégradés pendant le mélange. L'observation des particules de cuivre à un fort grossissement (Fig. II.4b) permet de constater que certaines présentent un aspect rugueux. Cette rugosité est caractéristique de la présence d'oxydes de cuivre à leur surface [4].

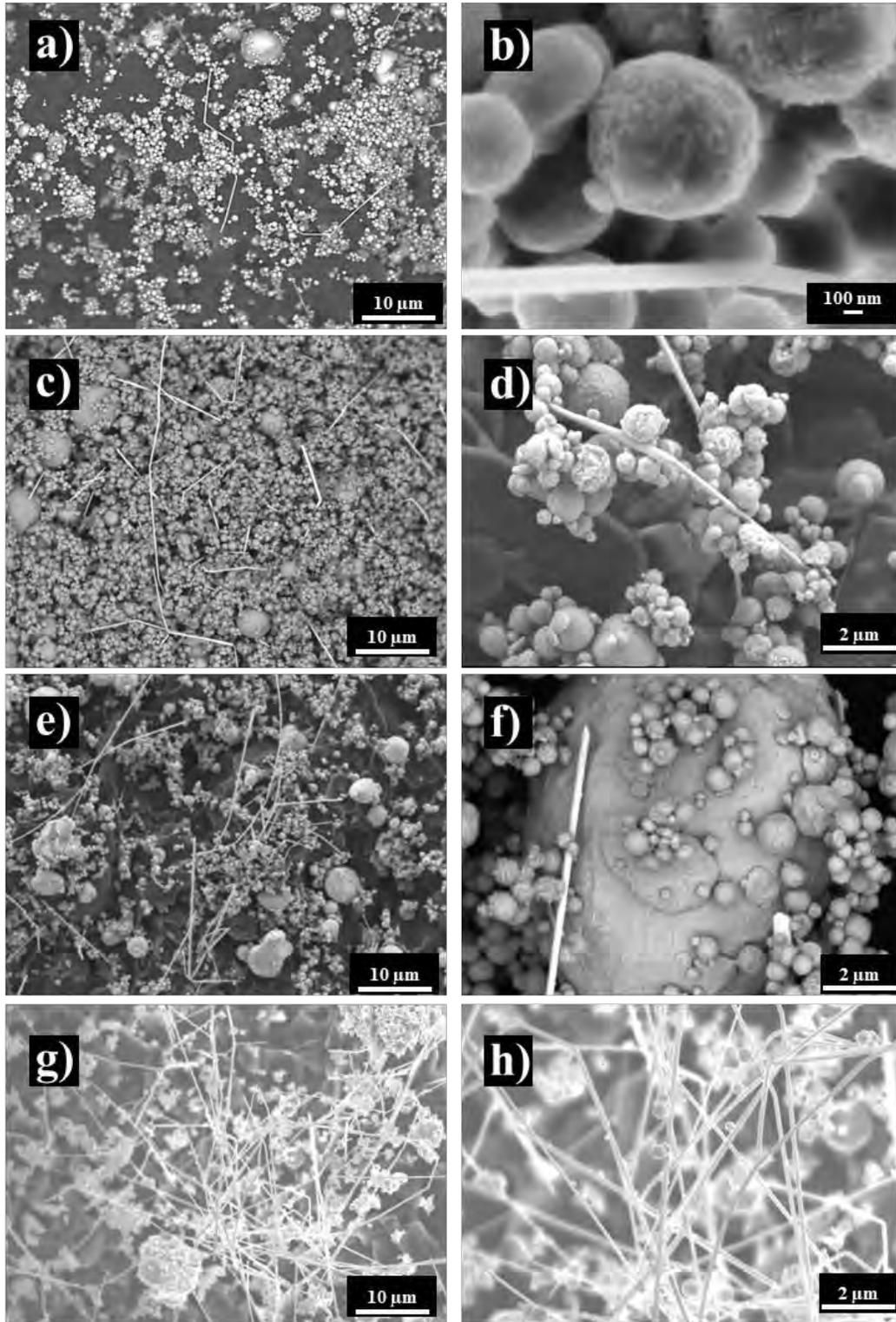


Figure II.4 : Image de MEB des poudres composites après l'étape de mélange. a), b) 0,5Ag-CuNR, c), d) 1Ag-CuNR, e), f) 5Ag-CuNR, g), h) 10Ag-CuNR

La présence de ces oxydes est confirmée par l'analyse de la poudre 1Ag-CuNR par diffraction des rayons X (DRX). Sur le diffractogramme (Fig II.5), outre la présence des pics caractéristiques du cuivre et de l'argent, des pics démontrant la présence d'oxyde de cuivre Cu_2O sont indexés. La présence de CuO n'est quant à elle pas détectée. Les oxydes en surface des grains de cuivre pourraient gêner la densification au cours du frittage par SPS, il est donc nécessaire de soumettre la poudre composite à un traitement de réduction sous H_2 .

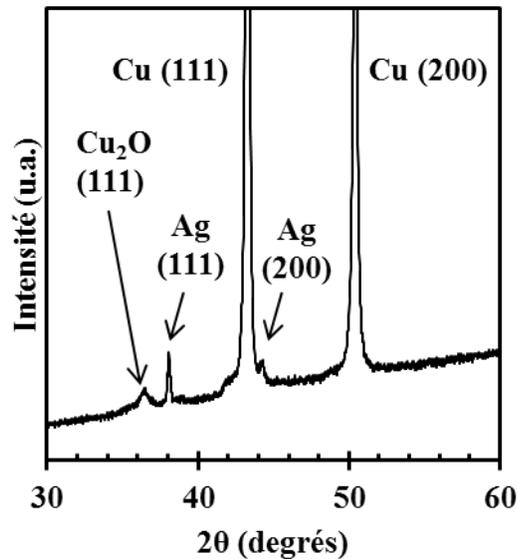


Figure II.5 : Diagrammes de DRX de la poudre composite 1Ag-CuNR après l'étape de mélange.

II.3 Réduction des oxydes de cuivre sous H_2

II.3-1 Généralités sur la réduction des oxydes de cuivre sous H_2

Le cuivre possède deux états d'oxydation ($\text{Cu}(+I)$ et $\text{Cu}(+II)$) qui correspondent respectivement à l'oxyde cuivreux Cu_2O et à l'oxyde cuivrique CuO . La présence de ces deux oxydes va avoir un impact néfaste sur le frittage d'une poudre de cuivre par SPS. De plus, de par leur caractère fragile, ils vont réduire les chances de tréfilage sans rupture des fils après l'obtention du barreau précurseur. A température ambiante et sous air, le cuivre s'oxyde et forme une couche de Cu_2O . L'oxyde CuO est formé à partir de l'oxydation de Cu_2O mais jamais directement via l'oxydation du cuivre métallique. Ainsi, le cuivre sera en présence soit de Cu_2O seul soit du couple Cu_2O et CuO . Sous air, une couche de Cu_2O empêche l'avancée de l'oxydation, ce qui permet au cuivre de s'oxyder uniquement à des températures supérieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Le frittage par SPS d'une poudre de cuivre présentant une teneur en oxygène de 0,2 - 0,5 % mass. a mis en évidence la décomposition des oxydes Cu_2O et CuO provoquant la formation de gaz qui sont à l'origine de porosités [5]. De plus, pour des nanoparticules de cuivre, la couche d'oxyde peut représenter environ 20 % du volume

d'une particule. L'élimination de cette couche superficielle d'oxyde lors d'un traitement thermique de réduction sous hydrogène permet de diminuer la température de frittage de 650 à 260 °C dans le cas de nanoparticules de cuivre [6]. Une poudre de CuO pur se réduit sous H₂ entre 150 et 300 °C. La réduction de CuO apparaît avant la réduction de Cu₂O. CuO est réduit en présence de H₂ selon deux mécanismes :

- un mécanisme de réduction séquentiel :



- un mécanisme de réduction direct :



Ces mécanismes dépendent beaucoup du débit et de la concentration en hydrogène [7]. La taille des particules influe sur la température de réduction. Des particules nanométriques de cuivre ont pu être réduites sous H₂ à une température proche de 90 °C. Pour une taille micrométrique de cuivre, une réduction à 210 °C pendant 1h sous un flux de H₂ (15 L/h) a permis la réduction des oxydes de cuivre présents à la surface des particules [4, 8].

II.3-2 Réduction de la poudre composite Ag-Cu sous H₂

La réduction des poudres, en plus d'éliminer les oxydes présents à la surface des particules de cuivre, doit permettre de pré-fritter la poudre composite. En effet, si après réduction la poudre reste fluide, l'étirage est impossible et les fils cassent dès le début du processus d'étirage [4]. Il est impératif que la poudre présente un aspect cohésif après réduction. La température de réduction utilisée doit permettre de pré-fritter la poudre en créant des cous de frittage mais elle ne doit pas être trop élevée pour éviter tout phénomène de croissance granulaire. Pour les mêmes raisons, le temps de réduction ne doit pas non plus être trop long. Le dispositif de réduction se compose d'un four tubulaire dont la température est réglée grâce à un régulateur thermique West 2050 et un thermocouple. Le débit de H₂ est quant à lui réglé à l'aide d'un débitmètre massique contrôlé par un régulateur Brookes 154. L'étape de réduction consiste en un traitement thermique sous un flux de H₂ (15 L/h). La montée en température est effectuée à 150 °C/h et est suivie d'un palier d'une heure à la température maximale. Le refroidissement est réalisé à l'aide d'un ventilateur orienté sur le four. L'échantillon réduit n'est retiré du four que lorsque la température du four est inférieure à 30 °C afin d'éviter toute ré-oxydation de la poudre. De plus, une purge de N₂ de 30 min est nécessaire pour s'assurer qu'il n'y ait plus de H₂ dans le réacteur avant de l'ouvrir. Dès la sortie du four, il est possible de noter le changement de couleur de la poudre composite (Fig. II.6). En effet, après la réduction la poudre prend une teinte plus claire, ce qui peut déjà indiquer l'élimination de Cu₂O. La poudre qui était

fluide avant la réduction est cohésive à la sortie du four. Comme le montre la Figure II.6b, la poudre composite présente une certaine cohésion. Une température de réduction de 160 °C est suffisante pour que 0,5Ag-CuR et 1Ag-CuR présentent un aspect cohésif. Cependant, il a été nécessaire d'augmenter la température de réduction à 220 et 280 °C pour respectivement 5Ag-CuR et 10Ag-CuR car une teneur en argent plus élevée dans la poudre est préjudiciable au pré-frittage des particules de cuivre. L'analyse par DRX de la poudre 1Ag-CuR après réduction à 160 °C confirme que cette température est suffisante pour l'élimination de l'oxyde de cuivre Cu_2O . En effet, le pic correspondant n'est plus détecté sur le diffractogramme de 1Ag-CuR (Fig. II.7). Les observations MEB des poudres composites après réduction sont représentées sur la Figure II.8. Les rugosités dues à l'oxyde de cuivre présent à la surface des particules de cuivre avant le traitement de réduction ne sont plus présentes à l'issue du traitement et reflètent donc la réduction de Cu_2O en Cu (Fig. II.8b). Des cous de frittage sont observables entre deux grains adjacents. Ces cous de frittage sont à l'origine de l'aspect cohésif de la poudre après le traitement de réduction. Les microfils d'argent ont, pour certains, au cours de la réduction, subi un changement de morphologie. En effet, certains se sont clivés ou ne sont plus rectilignes. Cette observation est plus marquée avec l'augmentation de la température de réduction. Les poudres sont réduites la veille de leur consolidation SPS pour éviter toute ré-oxydation entre les deux étapes.

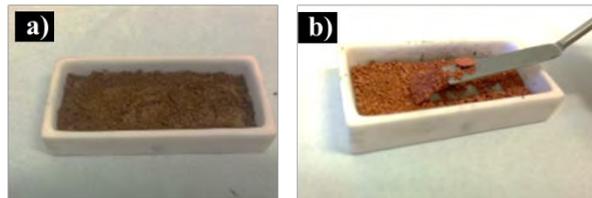


Figure II.6 : Poudre 1Ag-Cu, a) avant et b) après traitement de réduction sous H_2 .

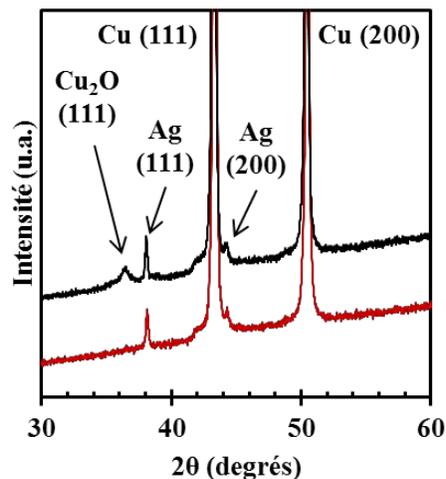


Figure II.7 : Diagrammes de DRX de la poudre composite 1Ag-CuNR (—) et 1Ag-CuR (—).

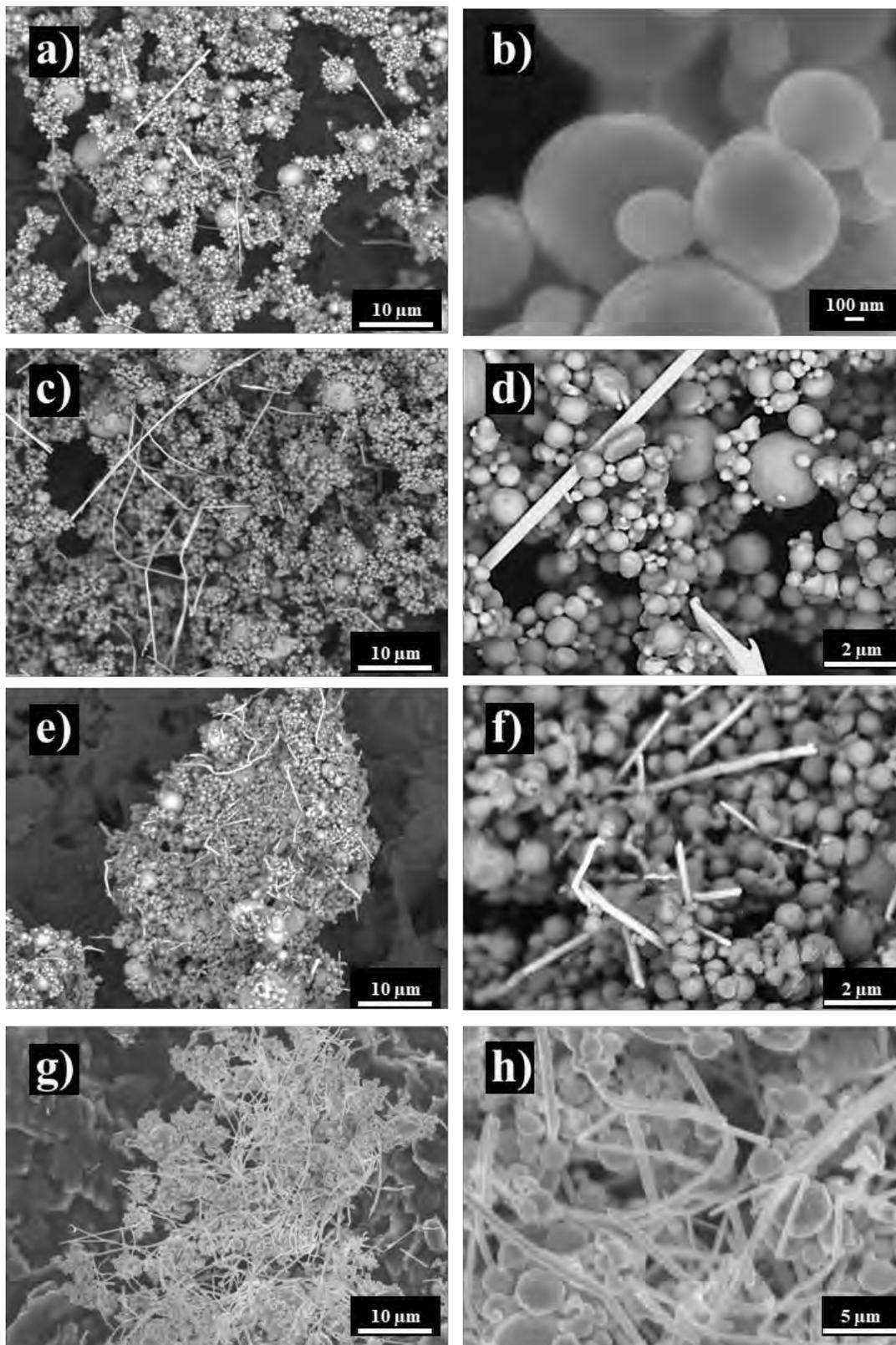


Figure II.8 : Images de MEB des poudres composites après l'étape de réduction. a), b) 0,5Ag-CuR, c), d) 1Ag-CuR, e), f) 5Ag-CuR, g), h) 10Ag-CuR.

Il a été possible d'élaborer 14 g de poudre composite contenant entre 0,5 et 10 % vol. de microfils d'argent dispersés de façon homogène dans une poudre sphérique micrométrique de cuivre. Le mélange homogène est obtenu grâce à une mise en suspension des microfils et de la poudre de cuivre dans de l'éthanol suivie d'une étape d'évaporation de l'éthanol avec à un évaporateur rotatif.

La poudre composite, après mélange, présente une oxydation de surface (Cu_2O) des particules de cuivre. La présence de cet oxyde étant néfaste lors des étapes de frittage et d'étirage, il est donc éliminé par un traitement de réduction de 1 h à 160 °C sous H_2 .

De plus, le traitement de réduction a permis de pré-fritter la poudre composite. Cet état pré-fritté est nécessaire pour permettre le tréfilage des fils sans rupture. Cependant, afin d'obtenir une poudre composite cohésive, il a été nécessaire d'augmenter la température de réduction à 220 et 280 °C respectivement pour 5Ag-CuR et 10Ag-CuR.

II.4 Barreaux Ag-Cu préparés par SPS

II.4-1 Principe du procédé SPS

Le frittage par SPS est un procédé de métallurgie des poudres où la densification est réalisée grâce à l'application simultanée d'un courant pulsé de forte intensité et d'une charge uni-axiale. Ce procédé présente comme atout majeur une montée en température très rapide, ce qui a pour effet de limiter certaines modifications microstructurales telles que le grossissement de grains. En effet, la montée en température est assurée par le passage d'un courant électrique de forte intensité et de basse tension à travers les électrodes puis à travers les pistons, la matrice (généralement en graphite) et également l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur. Lorsque la poudre est isolante, la matrice qui est souvent en graphite est chauffée par effet Joule et les transferts d'énergie thermique permettent le chauffage de l'échantillon. La technologie SPS permet de densifier efficacement en quelques minutes de nombreux métaux en appliquant des montées en température rapides. Le traitement thermique court limite la croissance granulaire. Il est souvent rapporté que la densification est obtenue à plus basse température (quelques centaines de degrés) que dans les méthodes classiques. Une compréhension partielle des mécanismes associés au frittage par SPS conduit à de nombreuses hypothèses pour expliquer l'efficacité de cette technologie. La première hypothèse est celle à l'origine du nom de cette technologie. Elle expliquerait les capacités du SPS par la formation d'étincelles et de plasma lors du frittage [9]. Cette hypothèse ne fait pas l'unanimité et est même réfutée par certains auteurs [10]. La densification rapide lors du frittage SPS viendrait de la mise en température rapide [11]. Le déplacement de la matière sous l'effet d'un champ électrique pourrait être un des mécanismes permettant l'explication des performances du SPS [12]. Cependant, des travaux sur des modèles remplaçant le

phénomène d'électromigration par un phénomène de thermodiffusion montreraient là aussi que la densification lors du frittage est expliquée par des vitesses de chauffage très rapides [13]. Une autre hypothèse étudiée est celle d'une surchauffe locale due à la concentration des lignes de courant aux points de contacts entre les particules. Cette surchauffe serait à l'origine d'une fusion, elle aussi locale, qui entraînerait la formation de points de contact qui facilitent la densification [14]. Malgré des mécanismes de densification encore débattus, il est indéniable que la technologie SPS permet l'élaboration de matériaux frittés dont la microstructure est contrôlable pour des temps très courts. De plus, cette technologie est potentiellement applicable à l'échelle industrielle.

II.4-2 Préparation des barreaux par SPS

Pour l'obtention de fils composites Ag-Cu nano-structurés possédant une matrice de cuivre pur, il est primordial de limiter la formation de solutions solides lors du frittage SPS. Dans la gamme de teneur en argent utilisée pour l'élaboration de ces fils composite, le diagramme de phase Ag-Cu présente une zone de solution solide riche en cuivre (Fig. II.9). Afin d'éviter la formation de cet alliage Cu-Ag les barreaux composites devront être frittés aux températures les plus faibles possibles. L'effet de la formation d'un alliage Cu-Ag lors du frittage SPS sera développé dans le chapitre III.

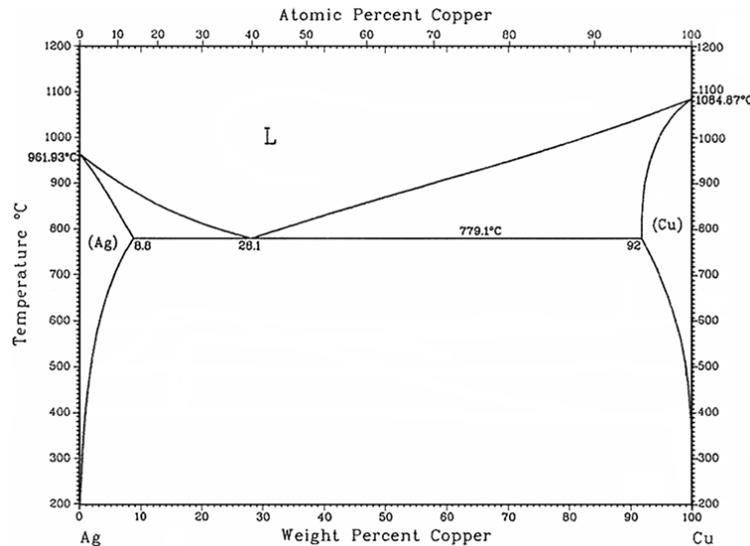


Figure II.9 : Diagramme de phase cuivre-argent [15].

II.4-2-1 Etat de l'art du frittage SPS du cuivre

Dans l'optique de la mise en œuvre de fils composites nano-structurés, il semble nécessaire que le précurseur de tréfilage ait des grains de la taille la plus faible possible. La croissance granulaire lors du frittage SPS étant très limitée, cette technique est parfaitement adaptée. En effet, le barreau aura une taille

de grain équivalente à celle de la taille des particules composant la poudre qui sera consolidée si celles-ci sont monocristallines. Il sera ainsi plus aisé de contrôler la microstructure du barreau. Dans le cas du cuivre dont la taille des particules choisie est de 1 μm , il est démontré que la croissance granulaire lors d'un frittage compris entre 400 et 800 $^{\circ}\text{C}$ caractérisé par une montée en température de 80 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, une pression de 50 MPa et un temps de maintien de 6 min est limitée pour des températures de frittage inférieures à 700 $^{\circ}\text{C}$. La densification de ces échantillons après frittage est comprise entre 77 et 98 % [16]. Le frittage, sous forme d'une pastille de 0,9 g, d'une poudre ultrafine de cuivre, dont la taille est centrée sur 35 nm, a été étudié pour des températures comprises entre 75 et 260 $^{\circ}\text{C}$ avec une montée en température de 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [6].

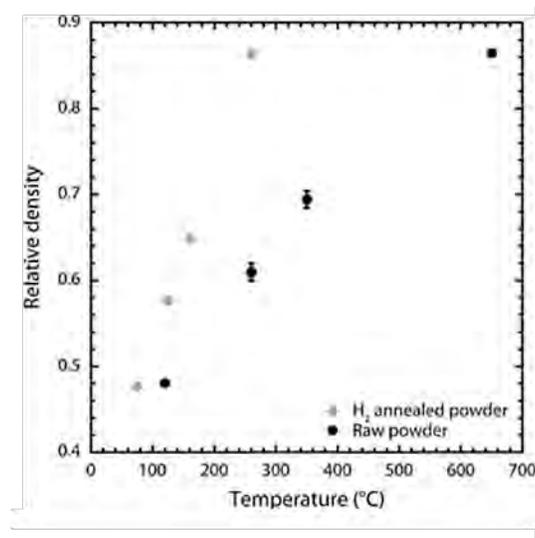


Figure II.10 : Densité relative de pastilles de cuivre pour différentes températures de frittage par SPS [6].

La pastille de cuivre frittée à 260 $^{\circ}\text{C}$ présente une densification de 87 % et met en évidence la diminution de la température nécessaire à la densification d'un échantillon de cuivre lorsque la taille des particules diminue. Le frittage par SPS a déjà démontré sa capacité à consolider des échantillons pulvérulents sous forme de barreaux précurseurs servant à la mise en œuvre de fils. En effet, des lots de 14 g de poudre de cuivre pur [4, 8] ou de poudre composite CNT-Cu [4, 17, 18] dont la taille des particules de cuivre est micrométrique (environ 1 μm) ont été consolidés en deux cycles. Le premier cycle sert à amorcer le retrait de la poudre. Le second cycle est caractérisé par une température comprise entre 600 $^{\circ}\text{C}$ et 700 $^{\circ}\text{C}$, une pression uni-axiale de 25 MPa et un temps de maintien à température maximale de 5 min [4]. Les barreaux ainsi obtenus présentent une densité relative comprise entre 85 et 95%. La présence de porosités des barreaux est souhaitée car elle facilite la déformation sans rupture lors de l'étirage en favorisant la rotation et le réarrangement des grains. Les barreaux présentent une microstructure à grains isotropes dont la granulométrie est celle de la poudre ayant été consolidée. De plus, aucune texturation n'est observée. D'après l'état de l'art du frittage du cuivre par SPS, il semble réaliste de fritter les poudres composites Ag-

Cu dont les particules de cuivre sont d'une taille micrométrique dans une gamme de températures allant de 400 à 500 °C tout en obtenant une densification comprise entre 85 et 95 %.

II.4-2-2 Cycle de frittage

Le cycle de SPS a été choisi en se basant sur le cycle utilisé par C. Arnaud lors de sa thèse [4]. Cependant, dans ces travaux de thèse sur les fils composites Ag-Cu, le cycle sera effectué en une seule étape. Les frittages SPS ont été réalisés à la PNF² à Toulouse. La poudre est placée dans une matrice en WC/Co, et non en graphite car sa résistance mécanique en cisaillement ne serait pas suffisante pour résister aux contraintes radiales exercées lors de la compression de la poudre. Une feuille de papier graphite (Papyex®) d'épaisseur 0,2 mm est placée contre la paroi du moule de diamètre 8.4 mm. Ainsi, après le cycle SPS, le barreau sera plus facile à démouler. De plus, elle évite toute interaction entre la poudre et la matrice en WC/Co. Une fois la feuille de Papyex® mise en place, le diamètre utile est de 8 mm. Le cycle est réalisé sous vide (pression résiduelle < 10 Pa) et la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé dans un trou usiné à mi-hauteur de la matrice (5 mm de profondeur et 1,8 mm de diamètre). Les pistons étant trop courts, deux galets sont introduits entre la poudre et le piston. Les galets permettent d'avoir une course complète du piston et évitent donc un arrêt de la mise sous pression. La Figure II.11 présente le montage SPS.

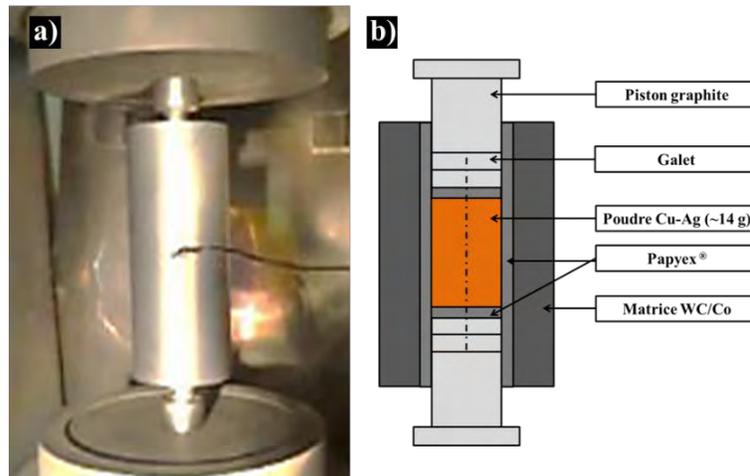


Figure II.11 : a) Photographie de la matrice WC/Co et du thermocouple lors de la mise en place dans le SPS et b) schéma du moule SPS.

Avant le frittage, un pré-chargement de 25 MPa est appliqué sur la poudre avec le SPS afin de rendre l'état de compaction initiale de la poudre le plus reproductible possible. Les paramètres d'impulsions par défauts de la machine, 12 On : 2 Off, sont utilisés et la température est contrôlée au moyen d'un thermocouple. Lors du cycle SPS, l'échantillon est chauffé jusqu'à 350°C avec une rampe de montée de 25 °C/min puis jusqu'à la température maximale à 50 °C/min où un palier est appliqué pendant 5 min. La

montée en pression se fait pendant la première minute du palier en température puis la pression est maintenue à 25 MPa pendant les 4 minutes restantes. La pression est relâchée progressivement durant le refroidissement. Le barreau est retiré du SPS lorsque que la chambre a atteint une température inférieure à 100 °C sans quoi, le barreau risquerait de s'oxyder. Le cycle de frittage est représenté sur la Figure II.12. Les recommandations issues de l'état de l'art conduisent à appliquer des températures de frittage de 400 ou 500 °C.

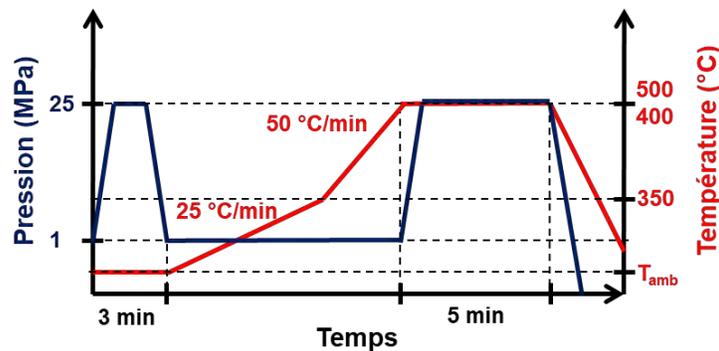


Figure II.12 : Consignes de température et de pression du traitement SPS.

Après consolidation, les barreaux obtenus ont un diamètre de 8 mm et une longueur moyenne de 30 mm. Le Papyex® est éliminé par usinage. Après cette étape, le diamètre du barreau est compris entre 7,1 et 7,6 mm (Fig. II.13).

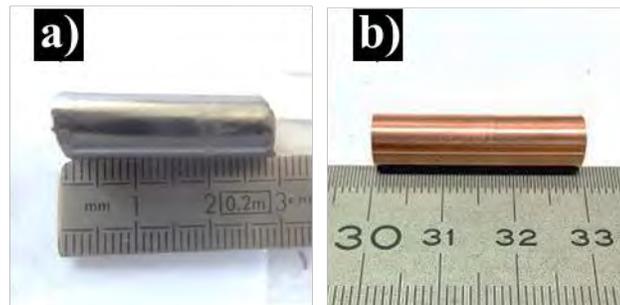


Figure II.13 : Photographies d'un barreau SPS, a) recouvert de Papyex® après démoulage, b) usiné.

II.4-2-3 Courbe de densification et densité

La densité finale a été évaluée par la méthode d'Archimède sur les barreaux de cuivre après usinage. Les mesures de densification relative sont données avec une erreur de 1%. Les densités relatives de barreaux sont de $94,5 \pm 1 \%$.

Les valeurs de densités relatives des barreaux sont reportées dans le Tableau II.III.

Tableau II.III : Densification des barreaux composites Ag-Cu

	0,5Ag-Cu400-8	1Ag-Cu400-8	5Ag-Cu500-8	10Ag-Cu500-8
Densification (%)	95,4	93,7	95,5	93,5

Les courbes de densification (Fig. II.14) ont été calculées à partir du déplacement enregistré, de la densité relative finale mesurée, ainsi que des dimensions finales du barreau. Le déplacement enregistré inclut le retrait du cuivre ainsi que la dilatation thermique des éléments en graphite du montage et de la matrice en WC/Co. Lors de sa thèse [4], C. Arnaud a effectué un traitement SPS sur un barreau déjà fritté, ce qui 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.

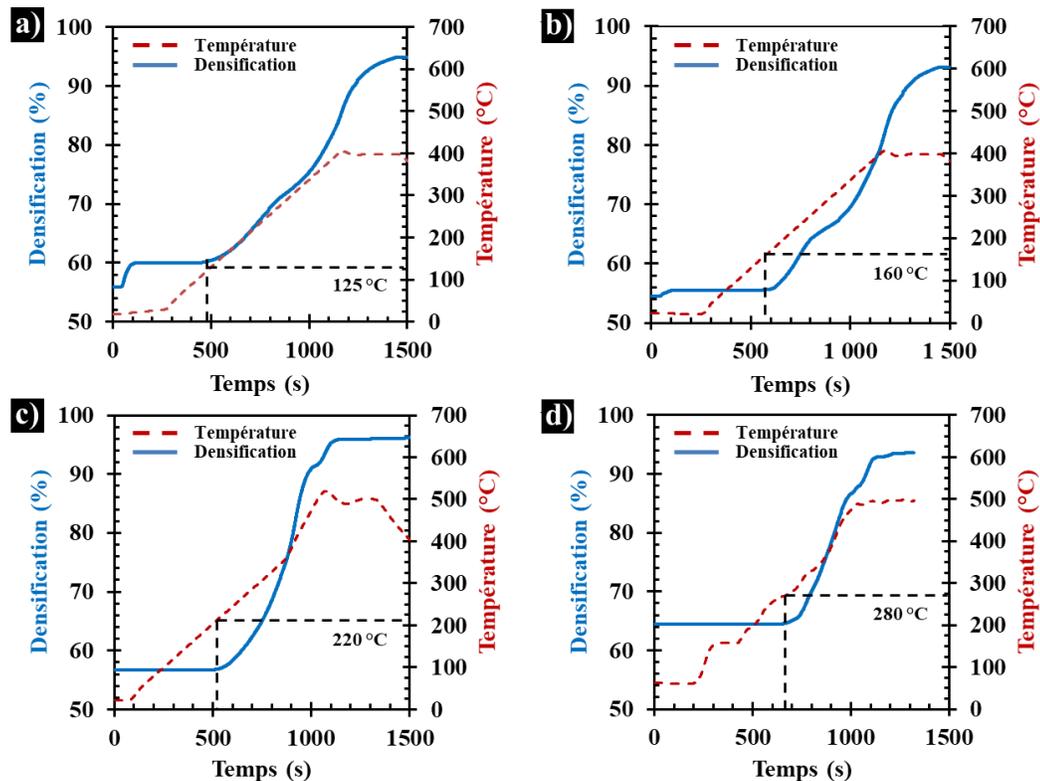


Figure II.14 : Courbes de densification et température en fonction du temps de frittage des poudres composites a) 0,5Ag-CuR et b) 1Ag-CuR frittées à 400 °C et c) 5Ag-CuR et d) 10Ag-CuR frittées à 500°C.

10Ag-Cu500 présente une montée en température non linéaire due à un problème de régulation (Fig. II.14c). Ce problème de régulation lors du frittage des poudres composites est survenu une seule fois au cours de ces travaux. Il est dû à un mauvais contact entre les électrodes, les pistons, les galets et l'échantillon

qui ne permet pas une bonne circulation du courant électrique. C'est pourquoi la pression de contact lors de la montée en température a été augmentée à 3 MPa par la suite. Malgré l'étape de pré-compaction, il est possible de noter une différence de densité à cru entre les échantillons. La densification des poudres commence à une température proche de : 160°C pour 1Ag-Cu400, 220 °C pour 5Ag-Cu500 et 280 °C pour 10Ag-Cu500. Ces températures correspondent aux températures de réduction qui ont permis le pré-frittage de ces poudres. Au début du palier à 400 °C la densité relative de 0,5Ag-Cu400 et 1Ag-Cu400 est respectivement de 84 et 81 %. 0,5Ag-Cu400 atteint une densification maximale de 95% un peu avant la fin du palier de température sous une pression de 25 MPa. Elle est de 93 % pour 1Ag-Cu400. Dans le cas de 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500 la température de frittage plus grande permet d'observer un ralentissement de la densification à une température d'environ 475 °C pouvant indiquer la fin de la densification sous l'effet de la température. Cependant, lors du palier de température à 500 °C, la mise sous pression permet un gain de densification supplémentaire de 2 à 5 %. Durant ce palier, la densification atteint un plateau correspondant à la densité relative finale de 95 et 93 % respectivement pour 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500. Malgré un temps de frittage plus court dû à une température de frittage plus faible, 0,5Ag-Cu400 et 1Ag-Cu400/8 présentent une densité relative équivalente à celle de 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500. Il est possible d'observer que la mise sous pression (25 MPa) lors du palier en température a permis d'atteindre des densités relatives équivalentes pour tous les échantillons malgré des températures et des temps de frittage différents

II.4-3 Microstructure et texture des barreaux

Les images de MEB des sections transversales de 1Ag-Cu400/8 (Fig. II.15a) 5Ag-Cu500/8 (Fig. II.15b) et 10Ag-Cu500/8 (Fig. II.15c) ont été prises en mode électrons rétrodiffusés pour améliorer le contraste entre Ag (apparaissant en blanc sur les images) et Cu (en gris). Les zones noires correspondent, quant à elles, à la porosité. 1Ag-Cu400/8 présente une distribution discrète d'argent traduisant une répartition unitaire des microfils d'argent au sein de la matrice de cuivre. L'observation d'une seconde phase d'argent plus grossière dans 5Ag-Cu500/8 pourrait être due au frittage de petits groupes de microfils d'argent. Dans le cas de 10Ag-Cu500/8, la répartition non-homogène de domaines d'argent pouvant atteindre plusieurs micromètres est le résultat du frittage des amas de microfils observés dans la poudre composite (Fig. II.8h). Afin de connaître la distribution de tailles de grains des barreaux, ceux-ci ont été analysés par EBSD (Fig. II.16)

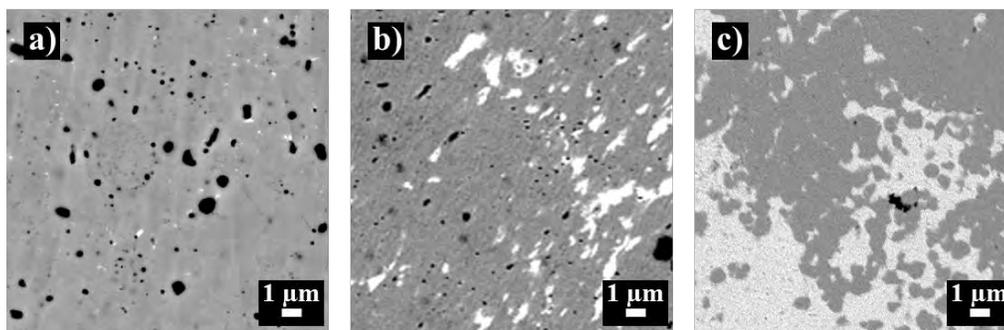


Figure II.15 : Images de MEB des sections transversales de a) 1Ag-Cu400/8, b) 5Ag-Cu500/8 et c) 10Ag-Cu500/8.

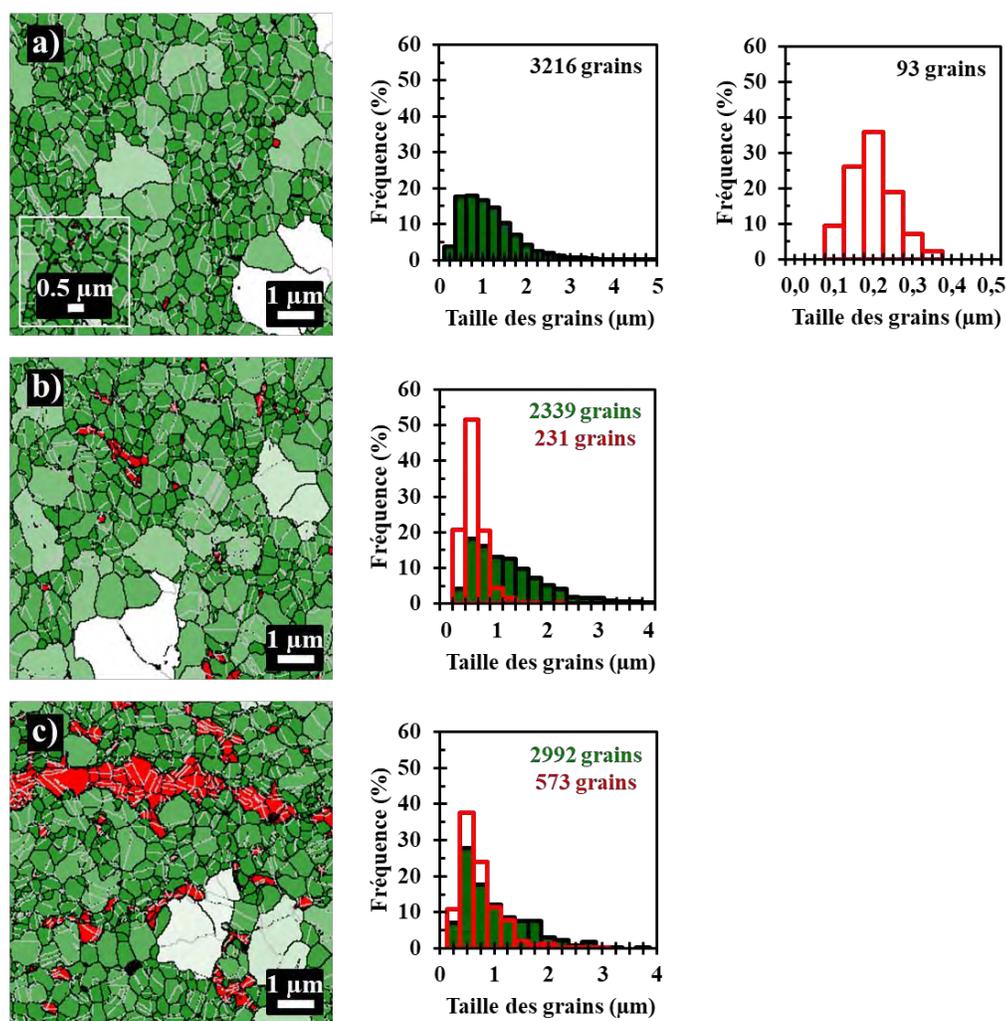


Figure II.16 : Cartographies de tailles de grains obtenues par EBSD et les distributions de tailles de grains de Cu et Ag correspondantes pour : a) 1Ag-Cu400/8 et b) 5Ag-Cu500/8 et c) 10Ag-Cu500/8. Sur la cartographie, Ag est coloré en rouge, Cu est coloré avec une nuance de vert en fonction de la taille des grains, les joints de grains sont colorés en noir, et la porosité est représentée par des zones noires.

Les images de la coupe transversale de 1Ag-Cu400/8 (Fig. II.16a) montrent que les microfils d'argent sont dispersés de manière homogène dans la matrice de Cu constituée de grains micrométriques isotropes contenant des macles thermiques. La distribution de taille de grains de cuivre ($d_{10} = 0,40 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,91 \mu\text{m}$; $d_{90} = 1,88 \mu\text{m}$) et d'argent ($d_{10} = 0,11 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,17 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,26 \mu\text{m}$) reflète l'absence de croissance granulaire lors du frittage à 400 °C. De plus, la présence d'une seconde phase d'argent confirme la microstructure composite. Les observations de la coupe transversale de 5Ag-Cu500/8 (Fig. II.16b) et de 10Ag-Cu500/8 (Fig. II.16c) mettent en évidence l'absence de croissance granulaire lors du frittage à 500 °C. En effet, la distribution de tailles de grains de cuivre de 5Ag-Cu500/8 ($d_{10} = 0,31 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,97 \mu\text{m}$; $d_{90} = 2,23 \mu\text{m}$) et de 10Ag-Cu500/8 ($d_{10} = 0,28 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,76 \mu\text{m}$; $d_{90} = 1,91 \mu\text{m}$) sont similaires à celle de 1Ag-Cu400/8. Cependant, la distribution de la taille des grains d'argent reflète une légère croissance granulaire de l'argent pour 5Ag-Cu500/8 ($d_{10} = 0,22 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,25 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,72 \mu\text{m}$) et une croissance plus importante pour 10Ag-Cu500/8 ($d_{10} = 0,24 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,50 \mu\text{m}$; $d_{90} = 1,11 \mu\text{m}$). Cette croissance de l'argent pourrait être permise par la présence de groupes de quelques microfils et d'amas de microfils respectivement pour 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500.

Les cartographies d'orientation de 1Ag-Cu400/8 (Fig. II.17) selon la direction d'étirage (DE), la direction normale (DN) et la direction tangentielle (DT) ne montrent aucune texturation du barreau après frittage SPS.

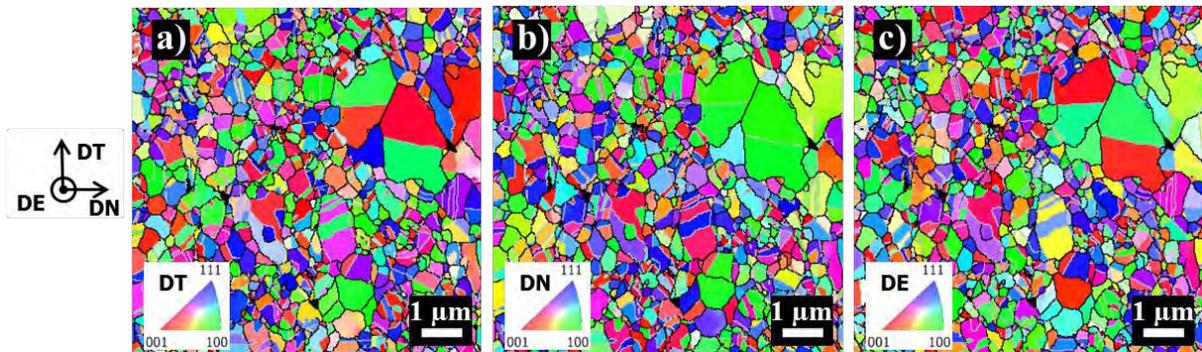


Figure II.17 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD, d'une coupe transversale de 1Ag-Cu400/8 selon la direction a) DT, b) DN et c) DE.

La microdureté Vickers de 1Ag-Cu400/8, 5Ag-Cu500/8 et 10Ag-Cu500/8 est respectivement de 119, 114 et 103 HV_{0,2}. En comparaison, la microdureté du cuivre recuit standard est de l'ordre de 45-50 HV_{0,2}.

Des barreaux de 14 g ont été élaborés par SPS à partir des poudres composites dont la teneur en argent est comprise entre 0,5 et 10 % vol. Ag. Les poudres 0,5Ag-CuR et 1Ag-CuR ont été frittées à 400°C tandis que 5Ag-CuR et 10Ag-CuR l'ont été à 500 °C. Les barreaux présentent tous une densité relative de 94 ± 1 %. Il est souhaitable que la densification ne soit pas totale afin de faciliter la déformation du barreau lors de l'étape d'étirage, en favorisant la rotation et le réarrangement des grains.

Les investigations MEB et EBSD ont permis d'observer que :

- tous les barreaux sont composés de deux phases. L'argent est réparti de façon homogène dans la matrice de cuivre sauf pour 10Ag-Cu500/8,
- 1Ag-Cu400/8 présente des microfils d'argent dispersés de manière homogène dans la matrice de Cu. La croissance granulaire est absente pour cette température de frittage,
- 5Ag-Cu500/8 et 10Ag-Cu500/8 ne présentent pas de croissance granulaire pour les grains de cuivre. Cependant, les grains d'argent montrent une légère croissance pour 5Ag-Cu500/8. Cette croissance est plus importante pour 10Ag-Cu500/8,
- la microstructure des barreaux est formée de grains isotropes présentant des macles thermiques. Aucune texturation n'est observée dans les barreaux.

Ces barreaux vont servir de précurseurs pour le tréfilage de fils fins.

II.5 Elaboration des fils composites Ag-Cu par tréfilage

Une façon de nano-structurer des matériaux polycristallins est d'appliquer des méthodes de déformations plastiques sévères. Une déformation plastique sévère (SPD : Severe plastic deformation, en anglais) est un terme générique décrivant un groupe de techniques de travail des métaux impliquant de très grandes déformations. Parmi ces techniques, on peut citer :

- l'extrusion coudée à aire égale (ECAE : Equal Channel Angular Extrusion),
- la torsion sous haute pression (HPT : High Pressure Torsion),
- le forgeage multiple (MDF : Multi-Directional Forging),
- le laminage multiple (ARB : Accumulative Roll-Bonding),
- l'extrusion et compression cyclique,
- l'extrusion-torsion (TE : Twist Extrusion),
- l'étirage et empilement multiple (ADB : Accumulative Drawing and Bundling),

L'élaboration de fils conducteurs renforcés par ADB, comme explicité dans le chapitre I, a déjà démontré sa capacité à élaborer des fils nano-structurés à hautes contraintes à la rupture. Cependant, sa

complexité de mise en œuvre semble être un frein à l'industrialisation de tels conducteurs. La déformation par tréfilage, qui est une méthode largement employée dans la fabrication de fils à l'échelle industrielle, semble être une méthode de mise en œuvre à privilégier.

II.5-1 Principe du procédé d'élaboration de fils par tréfilage

Le tréfilage permet de mettre en forme des métaux en les déformant plastiquement. Lorsque le taux de déformation vraie η appliqué au fil est supérieur à 5, on considère le procédé d'étirage comme une technique de déformation plastique sévère [19]. Afin de réduire sa section, le fil est étiré à travers une filière présentant un angle de travail α (Fig. II.18). Les filières permettent de mettre en forme les conducteurs à un diamètre souhaité tout en contrôlant l'écroutissage en choisissant un taux de réduction et un angle de filière [20] adaptés au métal à déformer.

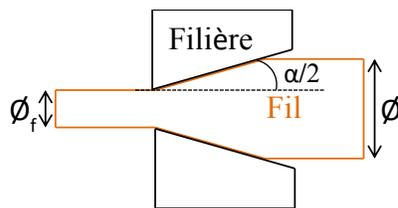


Figure II.18 : Schéma d'une filière de tréfilage

Le taux de réduction de section ($RA(\%)$) lors du passage du fil dans une filière est défini par la formule (II.4) :

$$RA(\%) = \frac{S_i - S_f}{S_i} \times 100 = \left(1 - \left(\frac{\varnothing_f}{\varnothing_i} \right)^2 \right) \times 100 \quad (II.4)$$

S_i est la section initiale,

S_f est la section finale,

\varnothing_i est le diamètre initial,

\varnothing_f est le diamètre final.

Le taux de déformation vraie (η) est défini par (II.5) :

$$\eta = \ln \frac{A_0}{A_f} \quad (II.5)$$

A_0 est la section initiale,

A_f est la section finale.

Comme expliqué dans le chapitre I, il est possible de tréfiler les fils à différentes températures. La méthode la plus répandue est le tréfilage à température ambiante. La Figure II.19 représente le chariot

mobile entrainant un fil à travers une filière conique. La seconde est le tréfilage cryogénique [21-23] comme utilisé à l'IFW à Dresde (Allemagne). Avec cette méthode, il est nécessaire d'utiliser un caisson rempli d'azote liquide en amont du chariot mobile. Comme le montre la Figure II.20, la filière conique ainsi que le fil sont immergés dans l'azote liquide, ce qui permet de déformer le fil à 77 K. Des fils de cuivre pur ont été élaborés, par tréfilage à température ambiante et la température de l'azote liquide (LNT), à partir de barreaux de cuivre frittés par SPS. La campagne de tréfilage à LNT a été mise en œuvre en collaboration avec J. Freudenberger, à l'IFW. La méthode d'élaboration est décrite en annexe D et la microstructure des fils étudiée par MEB et EBSD ainsi que les propriétés mécaniques et la résistivité électrique des fils sont présentées en Annexe E. La complexité de la méthode de déformation cryogénique semble être un frein majeur à une future industrialisation. C'est pourquoi les fils seront élaborés par tréfilage à température ambiante.



Figure II.19 : Banc d'étirage à température ambiante au LNCMI, Toulouse.



Figure II.20 Banc d'étirage à LNT à l'IFW, Dresde.

II.5-2 Conditions de tréfilage

L'étirage a été effectué au LNCMI sur un banc d'étirage développant une force de traction maximale de 100 kN et ayant une longueur de 16 mètres (Fig. II.21)



Figure II.21 : Banc d'étirage du LNCMI.

Les barreaux obtenus par SPS étant trop courts (30 mm environ) pour être directement étirés, ils sont placés dans une gaine en acier inoxydable. La Figure II.22 représente la gaine en acier inoxydable de diamètre 20 mm et de longueur 210 mm ainsi que le barreau SPS. L'étirage est réalisé à une vitesse de 3 m/min. Un lubrifiant adapté à l'étirage de l'acier est utilisé pour éviter le grippage de la gaine dans la filière en carbure de tungstène. Avant chaque passage dans une filière, il est nécessaire d'appointer la gaine, c'est-à-dire réduire la section de sa tête afin qu'elle puisse passer à travers la filière et qu'il soit possible de la saisir avec les mors auto-serrants du chariot.



Figure II.22 : Gaine acier inoxydable et barreau SPS.

Neuf passes successives avec des filières réduisant la section de la gaine de 15 % par passe permettent l'obtention d'une gaine de diamètre 10.62 mm. Il est possible de calculer la longueur théorique du barreau SPS à la fin de l'étirage de la gaine car il se déforme de façon homothétique avec conservation du volume. Quand le diamètre de la gaine est réduit de moitié, le fil Ag-Cu a un diamètre de 4 mm environ et une longueur moyenne de 120 mm. Il est donc assez long pour être étiré seul. La Figure II.23 représente un fil après l'étape de dégainage. La gaine est retirée par usinage et le fil de cuivre est étiré jusqu'à un diamètre final de 0,198 mm (Fig. II.24). Lors de l'étirage des fils composites Cu-Ag seuls, un lubrifiant adapté au tréfilage du cuivre est utilisé et le taux de réduction de section appliqué est de 15 %. Le tréfilage de ces fils Ag-Cu ne nécessite aucun traitement thermique. Des prélèvements ont été effectués pour les diamètres compris entre 1,023 et 0.198 mm afin d'effectuer les caractérisations microstructurales, électriques et mécaniques. Les prélèvements ont une longueur minimale de 170 mm pour pouvoir réaliser un essai de traction à température ambiante et à 77 K.

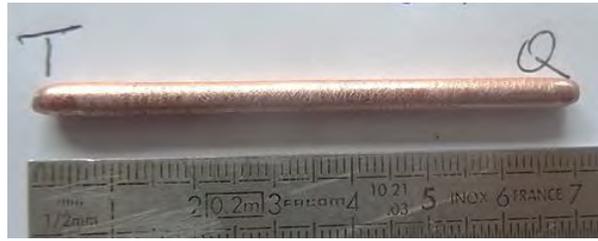


Figure II.23 : Barreau de diamètre 4 mm après dégainage. La tête et la queue du fil sont repérées afin de toujours tréfiler l'échantillon dans le même sens.

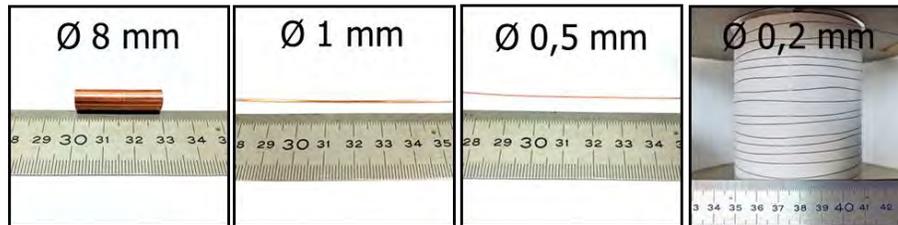


Figure II.24 : Evolution du diamètre (\varnothing) de l'échantillon lors de l'élaboration des fils.

Le Tableau II.IV reporte le taux de déformation vraie des fils en fonction de leurs diamètres.

Tableau II.IV : Taux de déformation vraie à différents diamètres lors de l'élaboration des fils.

Diamètre (mm)	8	4	1,023	0,809	0,506	0,401	0,293	0,198
Taux de déformation vraie	0	1,39	4,11	4,58	5,52	5,99	6,61	7,38

II.5-3 Microstructure et texture des fils

II.5-3-1 Densité relative

Les densités relatives des fils de diamètre 4 mm sont mesurées par la méthode d'Archimède. Les valeurs de densités relatives sont reportées dans le Tableau II.V. Lors de l'étirage, les mécanismes de déformations permettent d'éliminer la porosité restante dans les barreaux grâce au mouvement des grains ainsi qu'à leur déformation. La densité relative des fils de diamètres inférieurs est probablement plus élevée mais les prélèvements présentent une masse trop faible pour des mesures fiables.

Tableau II.V : Densifications des barreaux et des fils composites Ag-Cu

Echantillon	0,5Ag-Cu400		1Ag-Cu400		5Ag-Cu500		10Ag-Cu500	
Diamètre (mm)	8	4	8	4	8	4	8	4
Densification (%)	95,4	98,6	93,7	98,7	95,5	98,1	93,5	98,0

II.5-3-2 Microstructure et texture

Les images de MEB en mode rétrodiffusé des sections longitudinales et transversales des fils composites de diamètre 1 mm sont représentées sur la Figure II.25.

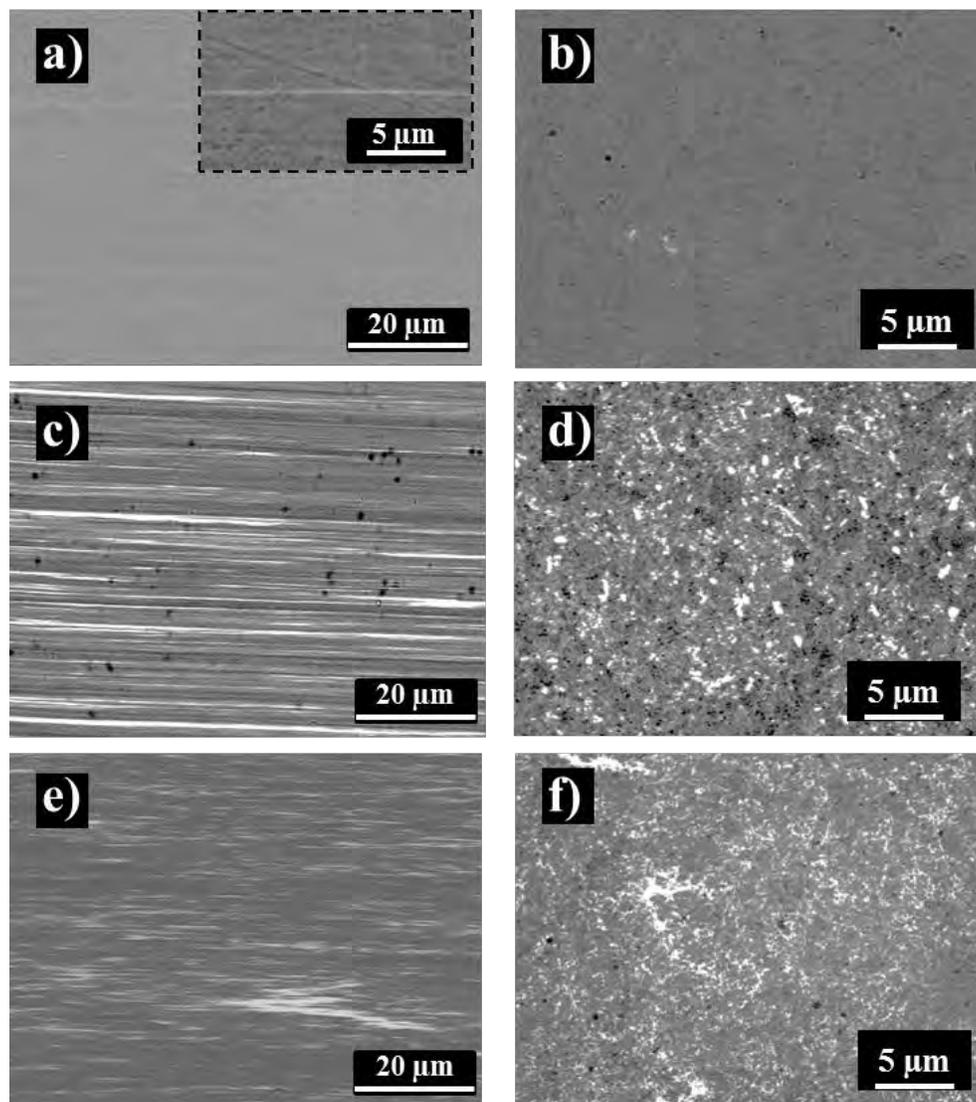


Figure II.25 : Images de MEB des sections longitudinales de : a) 1Ag-Cu400/1, c) 5Ag-Cu500/1 et e) 10Ag-Cu500/1 et des sections transversales de : b) 1Ag-Cu400/1, d) 5Ag-Cu500/1 et f) 10Ag-Cu500/1.

L'étirage a permis d'orienter les microfils dans le sens de l'étirage. Les images de MEB des sections longitudinales permettent l'observation de filaments d'argent parallèles les uns aux autres et longs de plusieurs micromètres. Les microfils d'argent de 1Ag-Cu400/1 semblent très fins. Ils sont clairement observés pour 5Ag-Cu500/1 et 10Ag-Cu500/1. Un certain degré d'agglomération de l'argent est à noter pour 10Ag-Cu500/1. Ces résultats sont confirmés par l'observation des sections transversale de ces fils. La microstructure des fils de diamètre 0,5 mm a été étudiée par EBSD. Les cartographies de phases, de la

section transversale de 1Ag-Cu400/0,5, 5Ag-Cu500/0,5 et 10Ag-Cu500/0 sont présentées sur la Figure II.26. Une cartographie de phases dans le sens longitudinal de 1Ag-Cu400/0,5 est représentée sur la Figure II.27.

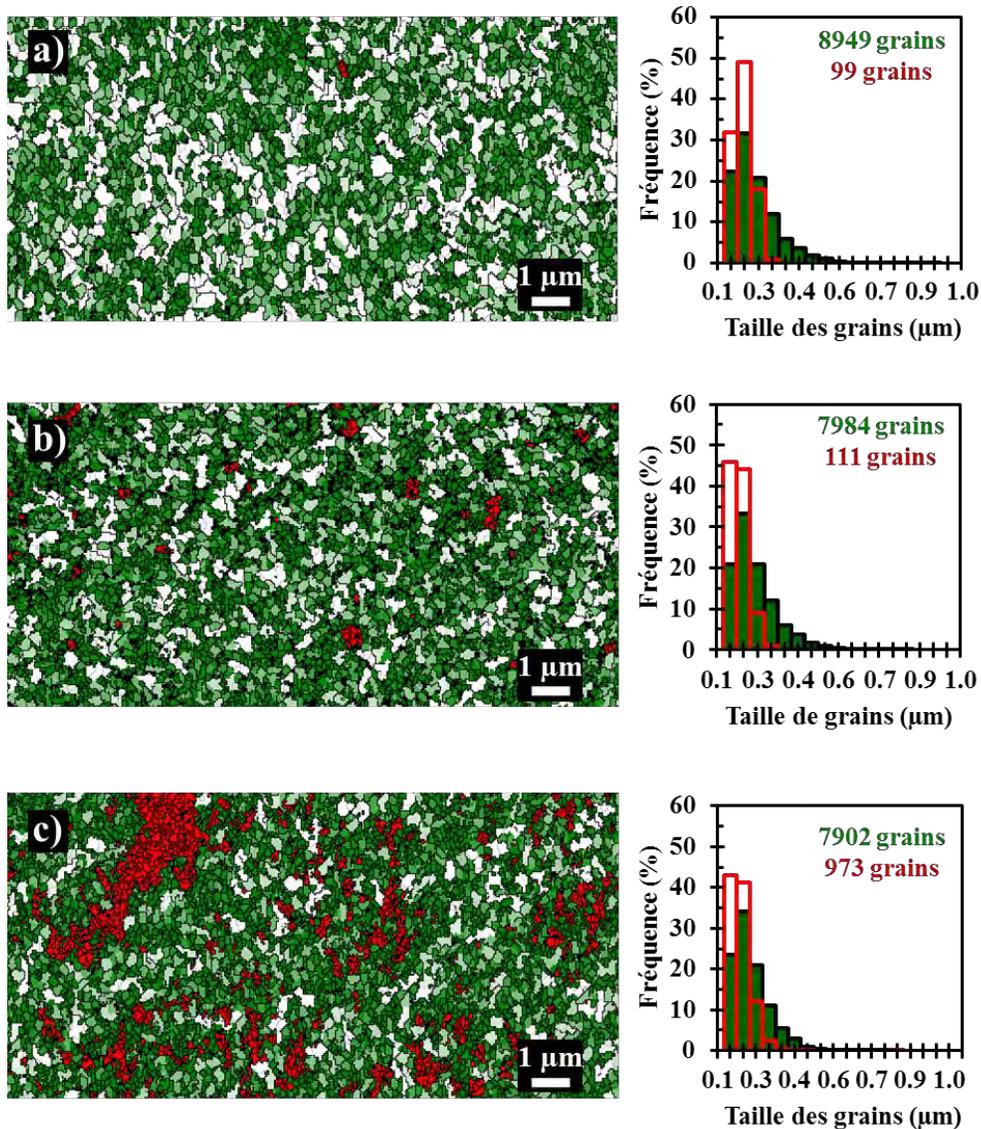


Figure II.26 : Cartographies de phases des sections transversales de : a) 1Ag-Cu400/0,5, b) 5Ag-Cu500/0,5 et c) 10Ag-Cu500/0,5, obtenues par EBSD. Les grains de cuivre sont colorés avec une nuance de vert en fonction de la taille des grains et les grains d'argent sont colorés en rouge. Les histogrammes représentent la distribution de la taille des grains.

Le cuivre et l'argent ont le même groupe d'espace, 225 ou (F m⁻³ m), mais ont des paramètres de maille cubique à faces centrées différents ($a_{Cu} = 0,361$ nm et $a_{Ag} = 0,408$ nm). Comme l'analyse EBSD n'est pas très sensible aux paramètres du réseau, l'analyse EDS a été utilisée afin de discriminer les phases. L'utilisation de l'EDS limite la détection à un diamètre de grain de 0,14 μm. Les distributions de la taille des grains de cuivre observées sur les coupes transversales de 1Ag-Cu400/0,5 ($d_{10} = 0,14$ μm; $d_{50} = 0,20$

μm ; $d_{90} = 0,32 \mu\text{m}$; Fig. II.26a), 5Ag-Cu500/0,5 ($d_{10} = 0,14 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,20 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,34 \mu\text{m}$; Fig. II.26b) et 10Ag-Cu500/0,5 ($d_{10} = 0,14 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,19 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,30 \mu\text{m}$; Fig. II.26b) sont équivalentes. Il en va de même pour la distribution de tailles des grains d'argent et ce malgré une légère croissance granulaire après le frittage de 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500. En effet, les microfils d'argent observés dans ces différents fils présentent la même distribution étroite ($d_{10} = 0,14 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,17 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,21 \mu\text{m}$). La valeur du d_{10} de $0,14 \mu\text{m}$ correspond à la limite de détection par EBSD mais il y a très probablement des grains plus fins au sein des fils. L'affinement de la microstructure dans le sens transversal s'accompagne d'un allongement des grains dans le sens de l'étréage. En effet, la section longitudinale de 1Ag-Cu400/0,5 (Fig. II.27) présente des grains de cuivre et d'argent longs de plusieurs micromètres dans le sens de l'étréage.

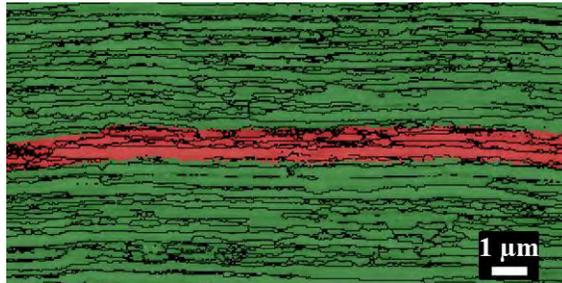


Figure II.27 : Cartographie de phase de la section longitudinale de 1Ag-Cu400/0,5. Les grains de cuivre et d'argent sont respectivement colorés en vert et en rouge.

Les cartographies d'orientation de 1Ag-Cu400/0,5 en section transversale (Fig. II.28a) et en section longitudinale (Fig. II.28) montrent que le cuivre et l'argent possèdent deux orientations principales : $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ suivant l'axe de tréfilage. Les orientations $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ correspondent aux textures préférentielles obtenues lors de la déformation par étréage des métaux à structure cubique à faces centrées.

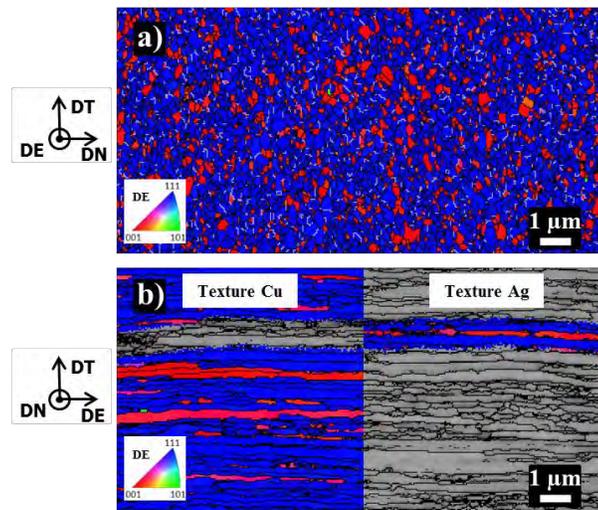


Figure II.28 : Cartographies d'orientation de 1Ag-Cu400/0,5 obtenues par EBSD. a) coupe transversale analysée selon la direction d'étréage et b) coupe longitudinale analysée selon la direction d'étréage (la partie de gauche présente la texture du cuivre et la partie de droite celle de l'argent).

Les barreaux 1Ag-Cu400/8 et 1Ag-Cu600/8 ont pu être étirés sans rupture sous forme de fils fins de diamètre final 0,198 mm. L'étude de la microstructure des fils a mis en évidence l'affinement de la microstructure durant le tréfilage à température ambiante. En effet, le barreau 1Ag-Cu400 (Fig II.29a) présente une valeur de d_{50} égale à 0,91 μm alors qu'elle est de 0,20 μm pour le fil de diamètre 0,5 mm (Fig. II. 29b).

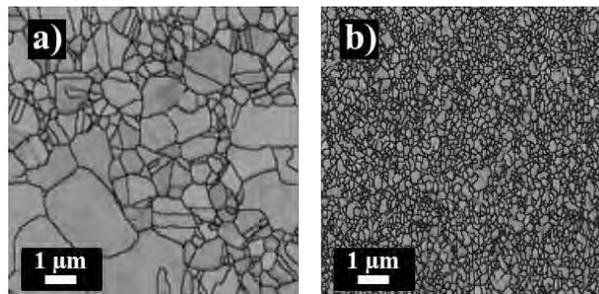


Figure II.29 : Comparaison de la taille des grains de cuivre de : a) 1Ag-Cu400/8 et b) 1Ag-Cu400/0,5.

Les fils présentent une texture caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc avec deux orientations préférentielles $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ le long de l'axe de tréfilage (Fig II.30b).

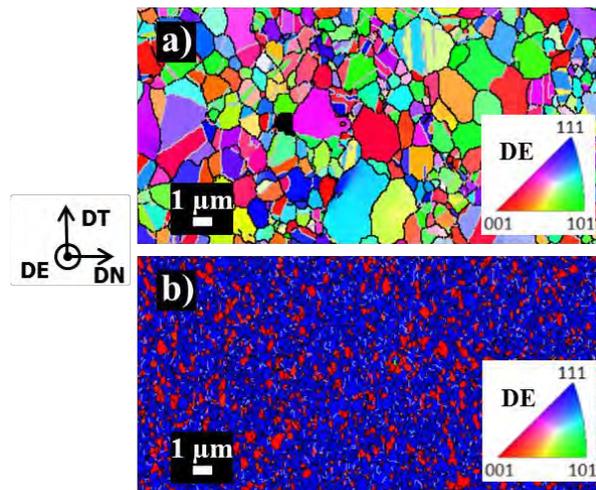


Figure II.30 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD, d'une coupe transversale de : a) 1Ag-Cu400/8 et b) 1Ag-Cu400/0,5, analysées selon l'axe de tréfilage.

II.5-4 Résistivité électrique des fils

La résistivité électrique à 293 K et 77K de tous les fils composites est présentée sur la Figure II.31 en fonction de leur diamètre. Les données, des fils de cuivre pur servant de références, élaborés à partir d'un barreau fritté par SPS à 400 °C, sont également présentées.

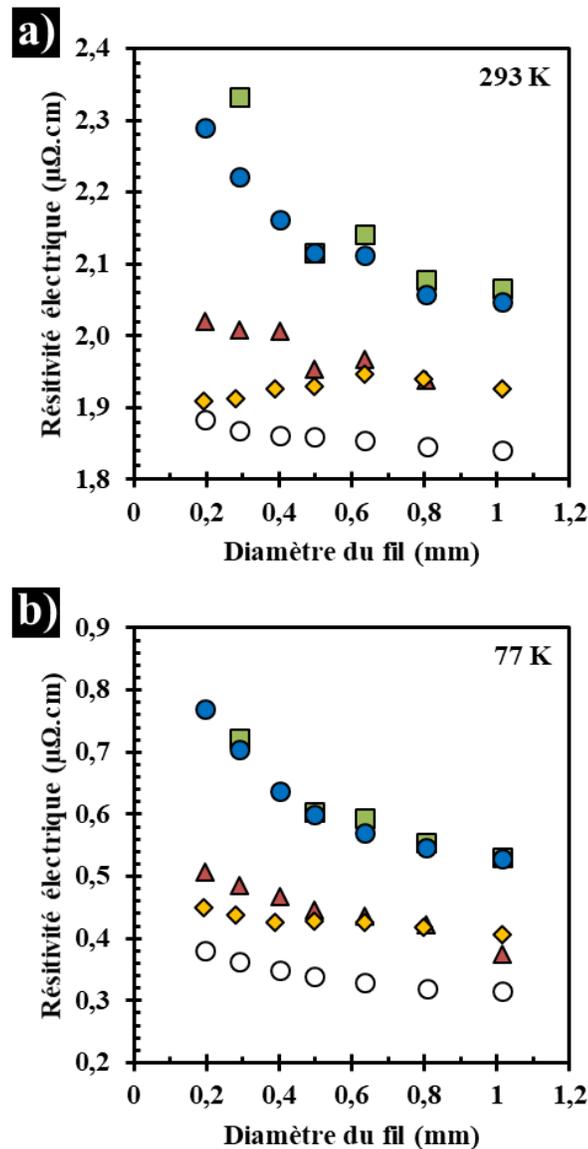


Figure II.31 : Résistivité électrique en fonction du diamètre des fils a) à 293 K et b) à 77 K pour : Cu400 (○), 0,5AgCu400 (◇), 1Ag-Cu400 (▲), 5Ag-Cu500 (■) et 10Ag-Cu500 (●).

La résistivité électrique des fils de cuivre pur à 293 K est de $1,84 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour Cu400/1 et de $1,88 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour Cu400/0,2 à 293 K. L'augmentation de la résistivité électrique avec la diminution du diamètre du fil reflète l'affinement de la microstructure. Les joints de grains agissent comme des centres de diffusion pour les électrons de conduction. L'augmentation de leur densité durant le tréfilage a pour conséquence une

résistivité électrique supérieure pour les fils les plus fins. A 77 K, la résistivité électrique des fils de cuivre est comprise entre 0,32 et 0,38 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Les valeurs de résistivité électrique plus faibles à 77 K qu'à 293 K s'expliquent par la diminution des interactions électron-phonon qui deviennent négligeables à basse température. Dans le cas des fils composites Ag-Cu, la résistivité des fils augmente avec la teneur en Ag. En effet, la résistivité électrique à 77 K, des fils composites de diamètre 0,3 mm est de 0,44 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 0.5Ag-Cu400, de 0,48 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag-Cu400 et de 0,72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 5Ag-Cu500. Cette augmentation de résistivité électrique est une conséquence de l'augmentation du nombre d'interfaces Ag/Cu formées lors de l'ajout d'argent dans les fils composites. Les interfaces Ag/Cu sont des centres de diffusion pour les électrons de conduction. Il est important de noter que 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500 présentent les mêmes valeurs de résistivité électrique et ce, malgré une teneur en argent deux fois supérieure dans le cas de 10Ag-Cu500. Cette saturation pourrait avoir comme origine l'inhomogénéité de 10Ag-Cu500. Comme présenté lors des observations MEB de 10Ag-Cu500, pour une teneur de 10 % vol. Ag, l'argent n'est plus dispersé de façon discrète et conduit à la formation d'agglomérat de grains d'argent. Ainsi l'augmentation de la teneur en argent de 5 à 10 % vol. ne permet pas la formation de plus d'interfaces Ag-Cu.

II.5-5 Propriétés mécaniques des fils

II.5-5-1 Microdureté Vickers

L'évolution de la microdureté Vickers en fonction du diamètre des fils est présentée sur la Figure II.32.

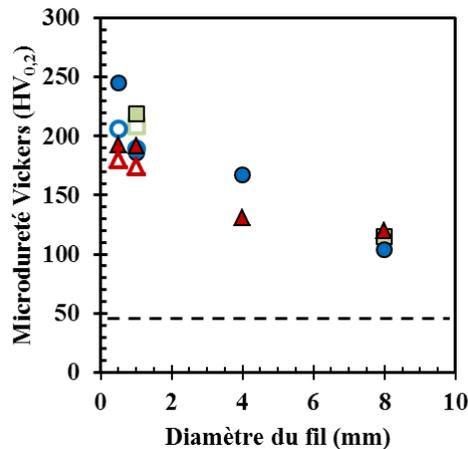


Figure II.32 : Microdureté en fonction du diamètre des fils pour 1Ag-Cu400 (▲), 5Ag-Cu500 (■) et 10Ag-Cu500 (●). Les motifs pleins représentent les mesures de microdureté sur une section transversale du fil et les vides, les mesures sur une section longitudinale du fil. La ligne pointillée représente la microdureté du cuivre pur recuit.

Les fils composites présentent une augmentation de la microdureté avec la diminution du diamètre. Le fil de diamètre 4 mm possède une microdureté de 130-160 HV_{0,2}. Elle est comprise entre 170 et 220 HV_{0,2}

pour le fil de diamètre 1 mm. Les valeurs sont légèrement plus élevées pour les fils de 0,5 mm (180-245 HV_{0,2}). Ces mesures peuvent mettre en évidence la densification ainsi que l'affinement de la microstructure observée au cours de l'étirage. Les valeurs de microdureté semblent plus élevées pour les mesures dans le sens transversal que dans le sens longitudinal et pourraient refléter l'anisotropie de la microstructure des fils. La microdureté du cuivre pur recuit ayant des grains de dont la taille est comprise entre 10 et 20 µm est d'environ 45-50 HV.

II.5-5-2 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 mm.min⁻¹. Les fils sont testés à 293 K et à 77 K. Pendant l'essai de traction, il n'a pas été possible de suivre la déformation à l'aide d'un extensomètre. En effet, le diamètre des fils testés est trop fin. De plus, lors des essais à 77 K, c'est l'environnement lui-même qui ne le permet pas. La déformation a été déterminée à partir du déplacement de la traverse sans aucune correction de la rigidité de la machine de traction. Les courbes de contrainte-déformation à 293 K et 77 K des fils de cuivre pur et des fils composites Ag-Cu de diamètre 0,5 mm sont représentées sur la Figure II.33.

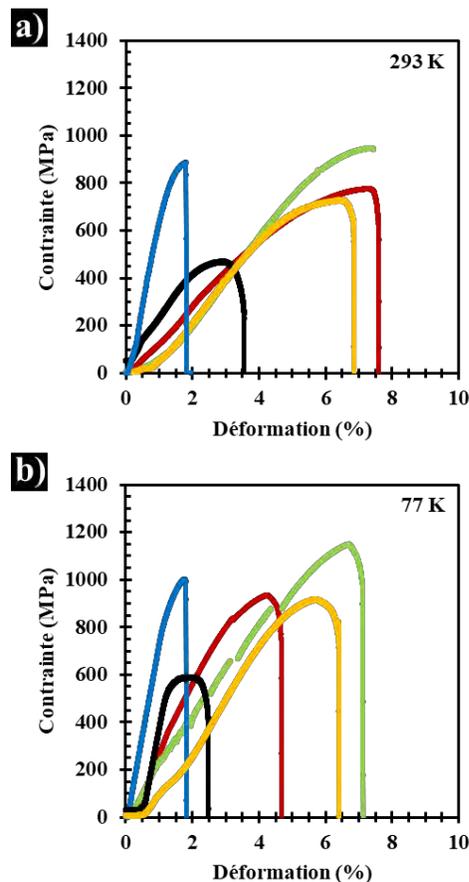


Figure II.33 : Courbes de contrainte-déformation a) à 293 K et b) à 77 K pour : Cu400/0,5 (—), 0,5Ag-Cu400/0,5 (—), 1Ag-Cu400/0,5 (—), 5Ag-Cu500/0,5 (—) et 10Ag-Cu500/0,5 (—).

Les essais de traction ont permis de déterminer la contrainte à la rupture des différents fils à 293 K (Fig. II.34a) et à 77 K (Fig. II.34b).

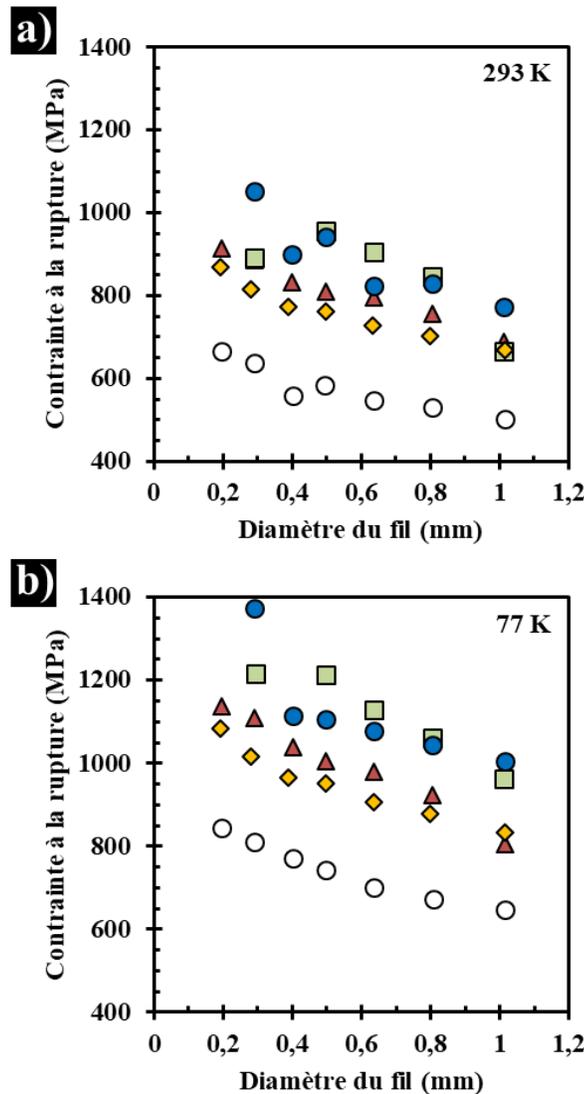


Figure II.34 : Contrainte à la rupture en fonction du diamètre des fils a) à 293 K et b) à 77 K pour : Cu400 (○), 0,5AgCu400 (◇), 1Ag-Cu400 (△), 5Ag-Cu500 (■) et 10Ag-Cu500 (●).

Les valeurs de la contrainte à la rupture des fils de cuivre pur à 293 K et 77 K augmentent lors de la diminution du diamètre du fil, ce qui traduit l'affinement de la microstructure. En effet, la contrainte à la rupture passe de 646 MPa pour Cu400/1 à 843 MPa pour Cu400/0,2. Pour les fils de Cu pur, il a été démontré que le renforcement provient de la propagation des dislocations par un mécanisme de glissement de dislocations de type Orowan dans des grains inférieurs à 250 nm [8]. Pour le fil Cu400/0,2, la contrainte à la rupture est de 666 MPa à température ambiante (843 MPa à 77 K). Une contrainte à la rupture plus élevée à basse température est due à la mobilité plus faible des dislocations à 77 K. Les fils composites Ag-Cu

possèdent des contraintes d'autant plus élevées que la teneur en argent est grande (jusqu'à 5% vol. Ag). A 77 K, la contrainte à la rupture des fils de diamètre 0.3 mm est, de 1017 MPa pour 0.5Ag-Cu400, de 1109 MPa pour 1Ag-Cu400 et de 1215 MPa pour 5Ag-Cu500. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs obtenues par les fils de cuivre pur, reflétant ainsi l'effet du renfort mécanique. Les interfaces Ag/Cu jouent le rôle de frein au mouvement des dislocations. Ainsi, l'augmentation du nombre d'interfaces permet un accroissement de la valeur de la contrainte à la rupture des fils composites. L'inhomogénéité de la répartition de l'argent au sein des fils contenant 10 % vol. Ag. a comme effet la saturation de l'augmentation de la contrainte à la rupture lors du passage de 5 à 10% vol. Ag. Les valeurs de contrainte à la rupture de 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500 sont dispersées du fait de ruptures fragiles de certains fils lors des essais de tractions.

Connaissant la contribution du cuivre pur (grâce à la référence Cu/400) sur la contrainte à la rupture, il est possible par une loi des mélanges de calculer la contribution des microfils d'argent pour les fils Ag-Cu. En effet, la contrainte d'un fil composite peut se décomposer comme indiqué par l'équation (II.6).

$$\sigma_{UTS (1-x)Ag-xCu} = (1 - x)\sigma_{UTS Ag} + x \sigma_{UTS Cu400} \quad (II.6)$$

$\sigma_{UTS (1-x)Ag-xCu}$ est la contrainte à la rupture mesurée d'un fil composite,

$\sigma_{UTS Cu400}$ est la contrainte à la rupture mesurée du fil Cu/400,

$\sigma_{UTS Ag}$ est la contrainte calculée apportée par l'argent,

x est la teneur volumique en cuivre.

La contribution de chaque composante de l'équation (II.6) est représentée pour, 0.5Ag-Cu400 (Fig. II.35a), 1Ag-Cu400 (Fig. II.35b), 5Ag-Cu500 (Fig. II.35c) et 10Ag-Cu500 (Fig. II.35d). Il est ainsi possible de déterminer que dans le cas des fils 0.5Ag-Cu400 environ 200 MPa de la contrainte à la rupture des fils composites proviennent de l'argent. Pour 1Ag-Cu400, l'argent contribue à hauteur de 250 MPa. Ce sont environ 400 MPa de la contrainte à la rupture de 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500 qui sont dus à la présence de l'argent. Ainsi, lorsque la quantité d'argent augmente, la contribution de celui-ci sur la contrainte à la rupture des fils composites augmente. Il est proposé de calculer la contrainte maximale des microfils d'Ag ($\sigma_{UTS Ag}$) en divisant la contribution de l'argent par la teneur volumique en argent dans chaque fil. La valeur de $\sigma_{UTS Ag}$ des différents fils composites est représentée sur la Figure II.36.

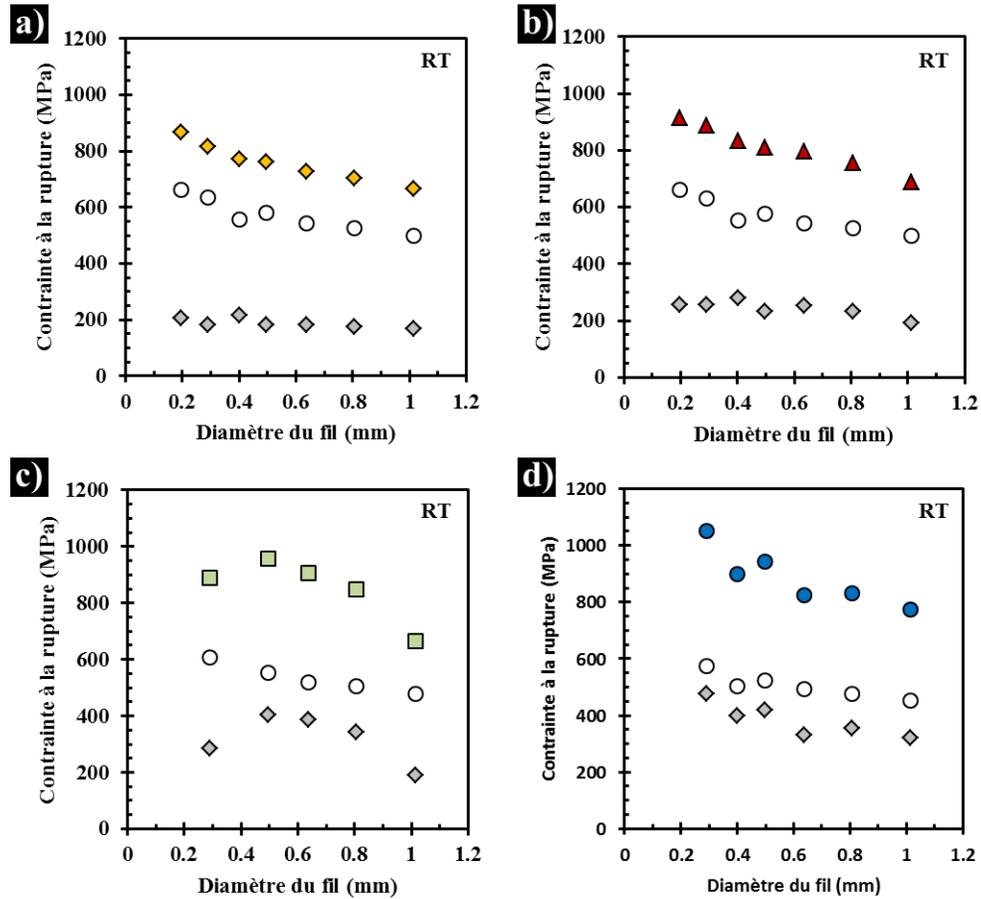


Figure II.35 : Contrainte à la rupture en fonction du diamètre des fils pour : a) 0,5AgCu400 (♦), b) 1Ag-Cu400 (▲), c) 5Ag-Cu500 (■) et d) 10Ag-Cu500 (●). Contribution de la matrice de cuivre (○) et contribution calculée des microfils d'argent (♦) sur la contrainte à la rupture des fils composites.

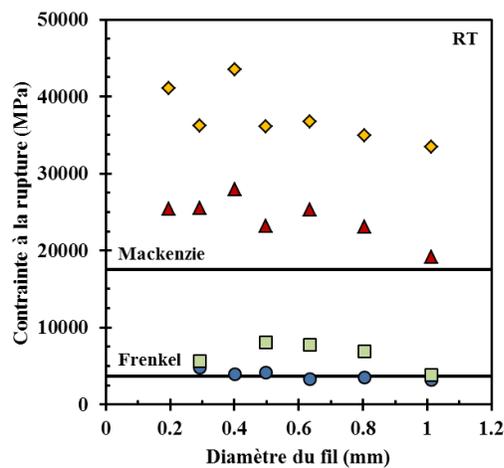


Figure II.36 : Contrainte à la rupture calculée de l'argent en fonction du diamètre des fils pour : 0,5AgCu400 (♦), 1Ag-Cu400 (▲), 5Ag-Cu500 (■) et 10Ag-Cu500 (●). Les lignes continues matérialisent les limites théoriques de la contrainte à la rupture des whiskers d'argent d'orientation $\langle 111 \rangle$ selon les modèles de Frenkel et de Mackenzie.

$\sigma_{UTS\ Ag}$ atteint une valeur de 40000 MPa dans le cas de 0,5Ag-Cu, 28000 MPa pour 1Ag-Cu, 7700 MPa pour 5Ag-Cu et 4800 MPa pour 10Ag-Cu. De telles valeurs de contrainte pourraient indiquer que les microfils d'argent se comportent comme des whiskers. Comme expliqué dans le chapitre I, les whiskers sont des monocristaux de diamètres sub-micrométriques, de longueurs importantes et orientés selon un axe cristallographique. La limite d'élasticité théorique de tels monocristaux est comprise entre la limite d'élasticité du cristal parfait selon les modèles de Frenkel, $\tau \cong \frac{G}{2\pi}$ et de Mackenzie, $\tau \cong \frac{G}{30}$ où G est le module de cisaillement. Le module de cisaillement de l'argent est de 30 GPa. Ainsi, pour l'argent la contrainte de cisaillement maximale (τ_{max}) est comprise entre 1000 et 4775 MPa. L'équation (II.7) permet de calculer la contrainte maximale (σ_{max}) à partir de la contrainte de cisaillement.

$$\tau_{max} = \sigma_{max} (\cos \theta \sin \alpha) \quad (II.7)$$

τ_{max} est la contrainte de cisaillement maximale,

σ_{max} est la contrainte maximale,

$(\cos \theta \sin \alpha)$ est le facteur de Schmid.

Pour des whiskers d'argent d'orientation $\langle 111 \rangle$ (l'orientation majoritaire des fils Ag-Cu), le facteur de Schmid est de 0,272. Ainsi, la contrainte maximale des whiskers d'argent est comprise entre 3676 et 17555 MPa. Ces valeurs théoriques sont en adéquation avec les contraintes de l'argent calculées pour les fils 5Ag-Cu500 et 10Ag-Cu500 et valideraient donc l'hypothèse que les microfils d'argent auraient un comportement de type whiskers. Cependant elles sont très éloignées de la valeur calculée par la loi des mélanges pour les fils 0,5Ag-Cu et 1Ag-Cu (respectivement 40000 et 28000 MPa). Cet écart pourrait s'expliquer par la valeur du module de cisaillement de l'argent de 30 GPa. En effet, cette valeur ne prend pas en compte la faible dimension des microfils d'argent ni leur texturation. Une étude sur l'influence de la taille de nanofils d'argent sur leur module de Young (E) montre que la diminution de la taille des nanofils d'argent d'un diamètre allant de 150 à 30 nm permettrait une augmentation du module Young de 80 à 160 GPa (Fig. II.37) [24].

Le module d'Young est lié au module de cisaillement par l'équation (II.8).

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (II.8)$$

G est le module de cisaillement,

E est le module d'Young,

ν est le coefficient de Poisson.

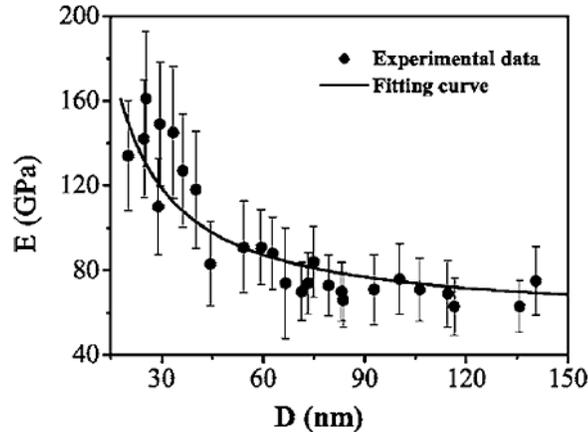


Figure II.37 : Variation du module de Young en fonction du diamètre des nanofils d'argent [24].

Un module de Young de 160 GPa permet d'atteindre un module de cisaillement de 61,5 GPa et donc d'obtenir une contrainte maximale de l'argent de 38000 MPa. Cette valeur de 38000 MPa se rapproche de la valeur de contrainte maximale de 40000 MPa calculée par la loi des mélanges. Afin d'atteindre une telle contrainte, les microfils d'argent présents dans les fils composites 0,5Ag-Cu et 1Ag-Cu devraient avoir un diamètre de 30 nm. S'ils sont bien présents, ils n'ont pas pu être détectés par les analyses EBSD, dont la limite de détection est de 140 nm, du fait de leur trop petite taille. Cependant, la présence de tel microfils est très probable. En effet, l'équipe de K. Han a étudié par MET la microstructure de fils d'alliage Cu/Ag obtenus par fusion, solidification puis tréfilage et a observé des fibres d'argent monocristallines pouvant atteindre des tailles inférieures à 10 nm [25].

II.6 Discussions

La mesure de la résistivité électrique des fils composites a permis de mettre en évidence l'augmentation de la résistivité électrique avec la formation d'interfaces Ag/Cu. La résistivité à 77 K des fils de diamètre 0,3 mm est de :

- 0,44 $\mu\Omega$.cm pour 0.5Ag-Cu400,
- 0,48 $\mu\Omega$.cm pour 1Ag-Cu400,
- 0,72 $\mu\Omega$.cm pour 5Ag-Cu500 alors qu'elle est seulement de 0,36 $\mu\Omega$.cm pour Cu.

La contrainte à la rupture à 77 K des fils 0,5Ag-Cu et 1Ag-Cu est comprise entre 804 et 1137 MPa et celle des fils 5Ag-Cu et 10Ag-Cu est comprise entre 963 et 1137 MPa. Ces valeurs sont significativement plus élevées que celles des fils de cuivre pur (entre 647 et 843 MPa) obtenus par le même procédé d'élaboration. La Figure II.38 représente l'effet de l'augmentation de la teneur en argent sur les propriétés des fils composites Ag-Cu.

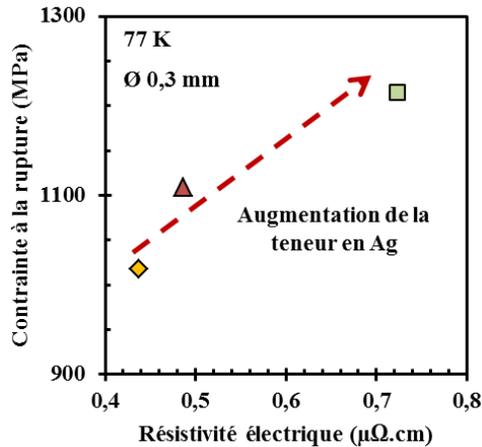


Figure II.38 : Contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77K pour les fils de diamètre 0,3 mm pour : 0,5AgCu400 (◆), 1Ag-Cu400 (▲), 5Ag-Cu500 (■).

Il a été démontré qu'en utilisant une très petite proportion d'argent (0,5 ou 1 % vol. Ag) sous la forme de microfils situés aux joints de grains de cuivre ultrafins et allongés sur plusieurs micromètres dans le sens du fil, il est possible d'augmenter la contrainte à la rupture de 35 % par rapport au fil de cuivre pur. L'hypothèse a été faite que les microfils d'argent se comportent comme des whiskers.

Le graphique, contrainte à la rupture à 77 K en fonction de la résistivité électrique à 77 K (Fig. II.38) permet de mettre en avant le compromis contrainte à la rupture/résistivité électrique des fils composites Ag-Cu présentés dans ce chapitre ainsi que celui des fils d'alliage Ag/Cu avec des teneurs en Ag allant de 21 à 25% vol. Ag présentés dans le chapitre I [25, 26]. Les fils contenant 0,5 et 1 % vol. Ag présentent le meilleur compromis contrainte à la rupture/résistivité électrique. De plus, ils présentent une contrainte à la rupture similaire à celle des fils d'alliage Cu/Ag mais leur résistivité électrique est jusqu'à 42 % plus faible.

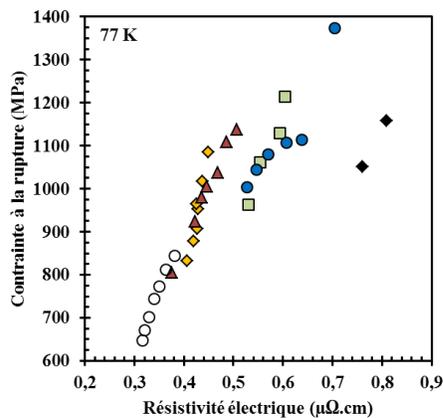


Figure II.39 : Contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77K pour différents conducteurs renforcés : Cu400 (○), 0,5AgCu400 (◆), 1Ag-Cu400 (▲), 5Ag-Cu500 (■) et 10Ag-Cu500 (●) et Cu/Ag alliage (21 à 25% vol. Ag) (◆) [25, 26].

Le Tableaux II.VI rapporte la contrainte à la rupture et la résistivité électrique à 293 K et 77 K des différents fils présentés dans ce chapitre.

Tableau II.VI : Contrainte à la rupture et résistivité électrique à 293 K et 77 K des différents fils présentés dans ce chapitre.

La présence d'un astérisque indique une rupture fragile du fil lors de l'essai de traction.

Echantillon	Diamètre du fil (mm)	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega.cm$)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega.cm$)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
Cu400	1,015	1,84	0,32	503	647
	0,807	1,85	0,32	531	672
	0,636	1,86	0,33	548	702
	0,496	1,86	0,34	584	744
	0,403	1,86	0,35	558	772
	0,290	1,87	0,36	639	812
	0,196	1,88	0,38	666	844
0,5Ag-Cu400	1,015	1,93	0,41	667	833
	0,798	1,94	0,42	702	878
	0,634	1,95	0,43	729	908
	0,497	1,93	0,43	761	952
	0,390	1,93	0,43	773	965
	0,281	1,91	0,44	816	1017
	0,193	1,91	0,45	868	1085
1Ag-Cu400	1,014	1,78	0,38	689	805
	0,806	1,94	0,42	756	924
	0,636	1,97	0,44	795	981
	0,497	1,95	0,45	809	1006
	0,401	2,01	0,47	833	1038
	0,291	2,01	0,49	887	1109
	0,196	2,02	0,51	914	1138
5Ag-Cu500	1,013	2,07	0,53	667*	963
	0,806	2,08	0,55	847*	1062
	0,636	2,14	0,59	906	1129
	0,498	2,12	0,60	958	1215
	0,292	2,33	0,72	891*	1215*
10Ag-Cu500	1,014	2,05	0,53	773	1004
	0,806	2,06	0,55	831	1044
	0,636	2,11	0,57	825*	1079
	0,497	2,14	0,61	943*	1106
	0,401	2,16	0,64	901*	1114*
	0,291	2,22	0,71	1053	1373*

II.7 Conclusion du chapitre II

Des lots de 14 g de poudre composite Ag-Cu ont été élaborés grâce au mélange d'une poudre commerciale de cuivre et à l'ajout de 0,5 à 10 % vol. de microfils d'argent. Les poudres 0,5Ag-Cu et 1Ag-Cu après avoir été réduite à 160 °C pendant 1h sous H₂ ont été frittées par SPS à 400 °C. Les poudres 5Ag-Cu et 10Ag-Cu ont été réduites respectivement à 180 et 230 °C avant d'être frittées sous forme de barreaux à 500 °C. Le frittage des poudres 0,5 1 et 5 % vol. Ag a conduit à l'obtention d'un barreau composite composé de microfils d'argent pur dispersés de façon homogène dans une matrice de cuivre elle aussi pure. Il a résulté du frittage de la poudre 10Ag-Cu, l'obtention d'un barreau présentant une dispersion inhomogène des microfils d'argent au sein de la matrice de cuivre. Ces barreaux dont la densification est de 94,5 % servent de précurseurs pour l'élaboration de fils fins obtenus par tréfilage à température ambiante. Les fils mis en forme sans rupture, présentent des grains de cuivre de taille nanométrique et allongés sur plusieurs micromètres dans le sens de l'étirage. Les microfils d'argent sont dispersés aux joints de grains du cuivre. Les fils présentent une texture caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc avec deux orientations préférentielles $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ le long de l'axe de tréfilage. La contrainte à la rupture des fils de cuivre pur élaborés par SPS est de 840 MPa à 77 K celle des fils Ag-Cu atteint 1373 MPa. Il est montré que les fils contenant seulement 0,5 ou 1 % vol. Ag offrent la meilleure combinaison de haute résistance (1000 MPa à 77 K) et faible résistivité électrique (0,44 $\mu\Omega$ cm). Elles sont significativement plus faibles que celles des fils 5Ag-Cu et 10Ag-Cu (1300 MPa à 77 K). L'hypothèse a été faite que ce renforcement mécanique est dû à un comportement de type whiskers des microfils d'argent. De plus, en utilisant une très faible proportion d'Ag (0,5 ou 1 % vol.) comme seconde phase (par opposition aux fils d'alliage Cu/Ag qui peuvent contenir entre 21 et 24 % vol. Ag), cela évite une augmentation excessive de la résistivité électrique, ne reflétant alors que la présence des interfaces Ag/Cu. Ces résultats démontrent l'importance de la mise en œuvre d'une voie composite afin d'élaborer des fils possédant une faible résistivité électrique. Cependant, il est difficile de comparer ces fils composites Ag-Cu (élaborés par SPS puis tréfilage) aux fils d'alliage Cu/Ag (obtenus par fusion/solidification puis tréfilage) tant leurs microstructures sont différentes. C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, il est proposé d'étudier l'effet de la formation d'un alliage Cu/Ag sur les propriétés mécaniques et électriques des fils par rapport à leurs équivalents composites.

Références

- [1] Y. Sun, Y. Xia, *Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through soft, self-seeding*, *Polyol Process. Adv. Mater.*, vol. 14, 11, 2002, 833 - 837. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020605\)14:11<833::AID-ADMA833>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020605)14:11<833::AID-ADMA833>3.0.CO;2-K)
- [2] A. Lonjon, I. Caffrey, D. Carponcin, E. Dantras, C. Lacabanne, *High electrically conductive composites of Polyamide 11 filled with silver nanowires: nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis*, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 376, 2013, 199 - 204. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.020>.
- [3] N. J. Simon, *Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures*, U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology ; Washington, D.C., 1992
- [4] C. Arnaud, *Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.
- [5] H. Wen, Y. Zhao, Z. Zhang, O. Ertorer, S. Dong, E. J. Lavernia, *The influence of oxygen and nitrogen contamination on the densification behavior of cryomilled copper powders during spark plasma sintering*. *J Mater. Sci.*, vol. 46, 2012, 3006 -3012. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5178-9>.
- [6] J. Monnier, Y. Champion, L. Perrière, B. Villero, C. Godart, *Spark plasma sintering and hydrogen pre-annealing of copper nanopowder*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 621, 2015, 61 - 67. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.040>.
- [7] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, *Reduction of CuO and Cu₂O with H₂ : H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides*. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, 35, 2003, 10684 - 10692. <https://doi.org/10.1021/ja0301673>.
- [8] C. Arnaud, F. Lecouturier, D. Mesguich, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, A. Peigney, C. Laurent, *High strength–high conductivity nanostructured copper wires prepared by spark plasma sintering and room-temperature severe plastic deformation*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 649, 2016, 209 - 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.122>.
- [9] M. Tokita, *Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering*, *Mater. Sci. Forum*, vol. 83 - 88, 1999, 308 - 311, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.308-311.83>.
- [10] M. Rahimian, N. Ehsani, N. Parvin, H. R. Baharvandi, *The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al₂O₃ composites, made by powder metallurgy*, *J. Mater. Process.*, vol. 209, 14, 2009, 5387 - 5393. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.04.007>.
- [11] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 63, 4 - 6, 2009, 127 - 287. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>.
- [12] Z. Trzaska, J.-P. Monchoux. *Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver/zinc system*, *J. Alloy Compd.*, vol. 635, 2015, 142 - 149. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.122>.
- [13] E. Olevsky, L. Froyen, *Impact of thermal diffusion on densification during SPS*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, 2009, 122 - 132. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02705.x>.

- [14] X. Song, X. Liu, J. Zhang, *Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 89, 2, 2006, 494 - 500, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00777.x>.
- [15] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, E. M. Mueller, *ASM Handbook Vol. 3, Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2016.
- [16] Z. H. Zhang, F. C. Wang, L. Wang, S. K. Li, *Ultrafine-grained copper prepared by spark plasma sintering process*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 476, 2008, 201 - 205. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.107>.
- [17] C. Arnaud, F. Lecouturier, D. Mesguich, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, C. Laurent, *High strength – High conductivity double-walled carbon nanotube – Copper composite wires*, Carbon, vol. 96, 2016, 212 - 215. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.061>.
- [18] D. Mesguich, C. Arnaud, F. Lecouturier, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, C. Josse, C. Laurent, *High strength-high conductivity carbon nanotube-copper wires with bimodal grain size distribution by spark plasma sintering and wire-drawing*, Scr. Mater., vol. 137, 2017, 78 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.008>.
- [19] A. Misra, L. Thilly, *Structural metals at extremes*, MRS Bull., vol. 35, 2010, 965 - 977. <https://doi.org/10.1017/S0883769400100016>.
- [20] V. Vidal, *Optimisation des propriétés mécaniques des conducteurs nanofilamentaires Cu/X (X=Nb ou Ta) par l'étude des mécanismes élémentaires de déformation*, Thèse de Doctorat, INSA-Toulouse, Toulouse, 2006.
- [21] L. Brandao, R. P. Walsh, K. Han, J. D. Embury, S. Van Sciver, *New cryogenic processing for the development of high strength copper wire for magnet applications*, Adv. Cryog. Eng. Mater., vol. 46 A, 2000, 89 - 96. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4293-3_11.
- [22] K. Han, R. P. Walsh, A. Ishmaku, V. Toplosky, L. Brandao, J. D. Embury, *High strength and high electrical conductivity bulk Cu*, Philos. Mag., vol. 84, 2004, 3705 - 3716. <https://doi.org/10.1080/14786430412331293496>.
- [23] A. Kauffmann, J. Freudenberger, D. Geissler, S. Yin, W. Schillinger, V. Subramanya Sarma, H. Bahmanpour, R. Scattergood, M. S. Khoshkhoo, H. Wendrock, C. C. Koch, J. Eckert, *Severe deformation twinning in pure copper by cryogenic wire drawing*, Acta. Mater., vol. 59, 2011, 7816 - 7823. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.042>.
- [24] G. Y. Jing, H. L. Duan, X. M. Sun, Z. S. Zhang, J. Xu, Y. D. Li, J. X. Wang, and D. P. Yu, *Surface effects on elastic properties of silver nanowires: Contact atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B, vol. 73, 2006, 235409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235409>.
- [25] K. Han, J. D. Embury, J. R. Sims, L. J. Campbell, H.-J. Schneider-Muntau, V. I. Pantsyrnyi, A. Shikov, A. Nikulin, A. Vorobieva, *The fabrication, properties and microstructure of Cu–Ag and Cu–Nb composite conductors*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 267, 1999, 99 - 114. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00025-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00025-8).
- [26] K. Han, A. Baca, H. Coe, J. Embury, K. Kihara, B. Lesch, L. Li, J. Schillig, J. Sims, S. Van Sciver, H.-J. Schneider-Muntau, *Material issues in the 100 T non-destructive magnet*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 10, 2000, 1277 - 1280. <https://doi.org/10.1109/77.828468>.

Chapitre III

Influence de la formation d'un alliage Ag/Cu sur les propriétés des fils composites Ag-Cu

III.1 Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de l'effet de la formation d'un alliage Ag/Cu sur les propriétés mécaniques et électriques des fils par rapport à leurs équivalents composites. Comme il a été démontré dans le chapitre II, un barreau, obtenu après frittage par SPS (400 °C, 25 MPa, 5 min) d'une poudre 1Ag-Cu, présente une microstructure composite. Elle est caractérisée par la présence de deux phases, l'une de cuivre pur et l'autre d'argent pur. Il est possible d'obtenir une telle microstructure car la solubilité de l'argent dans cuivre est inférieure à 0,1 vol. % à 400°C. Cependant, à 600 °C la solubilité de l'argent dans le cuivre atteint 2,4 vol. %. Le frittage d'une poudre 1Ag-Cu à 600 °C devrait théoriquement conduire à la formation, totale ou partielle, d'un alliage Ag/Cu au sein du barreau. Ainsi, il serait possible de caractériser l'impact de la formation d'un alliage Ag/Cu sur les propriétés des fils 1Ag-Cu, si cela ne s'accompagne pas d'un grand changement microstructural. Pour cette étude, deux barreaux vont être frittés par SPS à partir d'une même poudre composite 1Ag-Cu, qui est celle présentée dans le chapitre II. Ces barreaux précurseurs serviront à l'élaboration de fils fins par tréfilage à température ambiante. La microstructure des barreaux et des fils sera étudiée par MEB et EBSD et la contrainte à la rupture et la résistivité électrique des fils seront mesurées à 293 et 77 K.

III.2 Elaboration des poudres composites Ag-Cu

La poudre composite 1Ag-Cu a été élaborée selon le protocole explicité dans le chapitre II. Elle est composée d'une poudre de cuivre sphérique commerciale (Alfa-Aesar, 99%, 0,5-1,5 µm) et de 1 % vol. de microfils d'argent (diamètre 0,2 µm, longueur 30 µm, synthétisés au CIRIMAT). Deux lots de 14 g de poudre 1Ag-Cu ont été préparés dans les mêmes conditions expérimentales. La poudre composite a été préparée en homogénéisant la quantité appropriée de poudre de Cu dans la suspension de microfils d'Ag dans de l'éthanol par sonication. La poudre composite sèche a été obtenue après évaporation de l'éthanol dans un évaporateur rotatif (80 °C). Des images de MEB (Fig. III.1) montrent que la poudre 1Ag-Cu (notée 1Ag-CuNR) présente une distribution homogène des microfils d'argent au sein des particules de cuivre. Les microfils n'ont pas subi de détérioration lors de cette étape de mélange. Il est possible d'observer sur les images de MEB que les grains de cuivre sont oxydés en surface (Fig. III.1b).

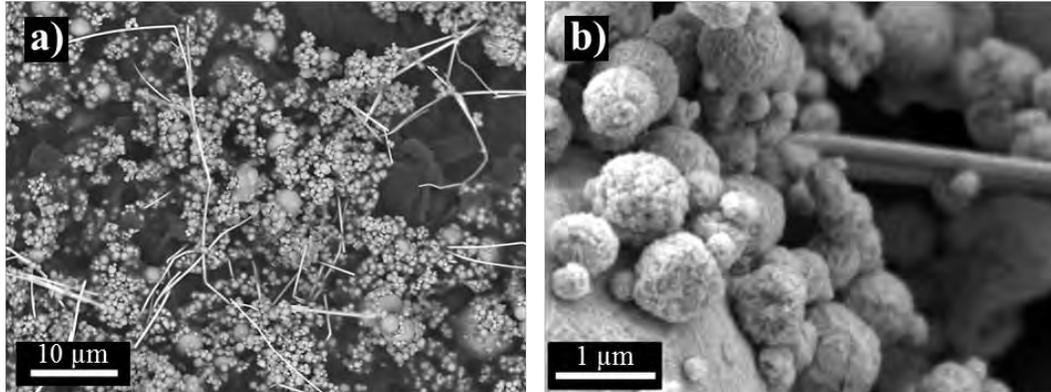


Figure III.1 : Images de MEB de la poudre composite 1Ag-CuNR après l'étape de mélange.

La poudre ainsi obtenue a été chauffée à 160 °C (2,5 °C/min, maintien de 1 h à 160 °C) sous un flux de H₂ (15 L/h) pour réduire tout oxyde de cuivre présent à la surface des grains de cuivre. Les images de MEB de la poudre composite (Fig. III.2) permettent d'observer des particules de cuivre présentant un aspect lisse ce qui reflète la réduction de l'oxyde qui était présent en surface. De plus, la température de 160 °C est suffisante pour permettre la formation de cous de frittage entre les particules de cuivre (Fig. III.2b) et ainsi obtenir une poudre cohésive pré-frittée, ce qui est favorable au déroulement de l'étape de tréfilage.

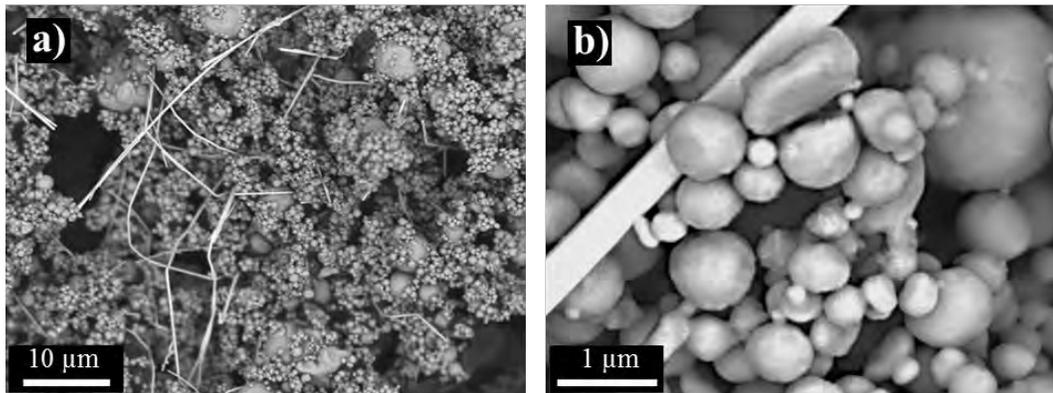


Figure III.2 : Images de MEB de la poudre composite 1Ag-CuR après l'étape de réduction sous H₂.

III.3 Barreaux Ag-Cu préparés par SPS

III.3-1 Cycle de frittage

Les poudres ont été consolidées sous forme de barreaux selon le protocole présenté dans le chapitre II. Les consignes en température et en pression utilisées pour le frittage des deux poudres 1Ag-Cu sont présentées sur la Figure III.3. Le frittage de ces deux poudres se distingue par la modification d'un seul paramètre : la température maximale appliquée. Elle sera de 400 °C ou 600 °C. Ainsi, d'après le diagramme

de phase cuivre-argent (Fig. III.4), il est attendu que le frittage de la poudre 1Ag-Cu à 600 °C (1 % vol. Ag = 1,17 % mass. Ag) conduise à la formation d'un alliage Cu/Ag.

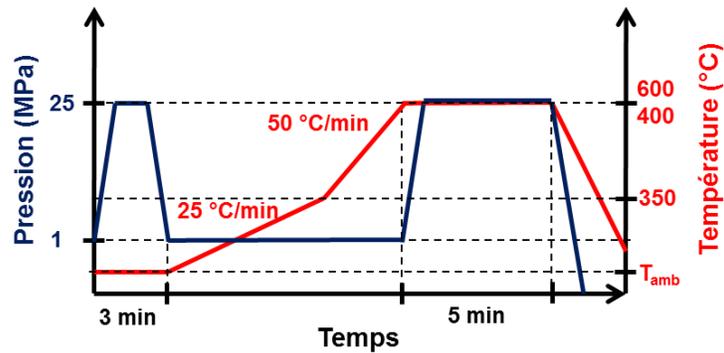


Figure III.3 : Consignes de température et de pression du traitement SPS.

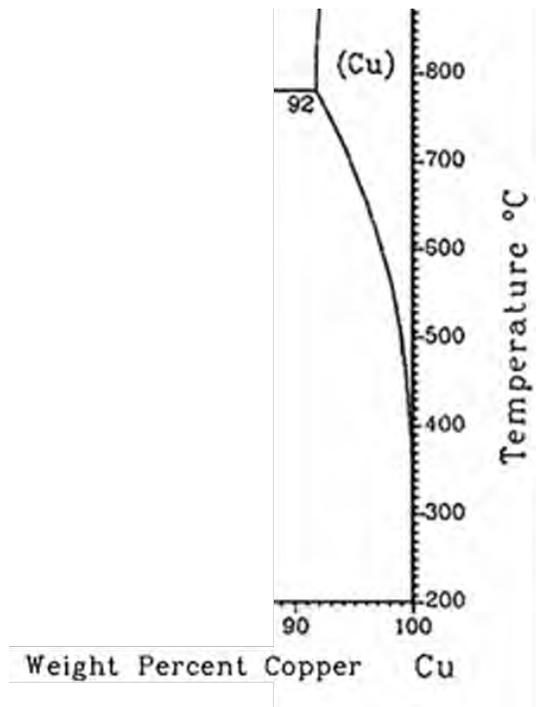


Figure III.4 : Zone riche en cuivre du diagramme de phase argent- cuivre [1].

III.3-2 Courbe de densification et densité

Les densités relatives de 1Ag-Cu400/8 et 1Ag-Cu600/8, calculées à partir de mesures faites par la méthode d'Archimède, sont respectivement de 93,7 et 92,6 %. Les courbes de densification (Fig. III.5) ont été calculées à partir du déplacement enregistré, de la densité relative finale calculée, ainsi que des dimensions finales du barreau.

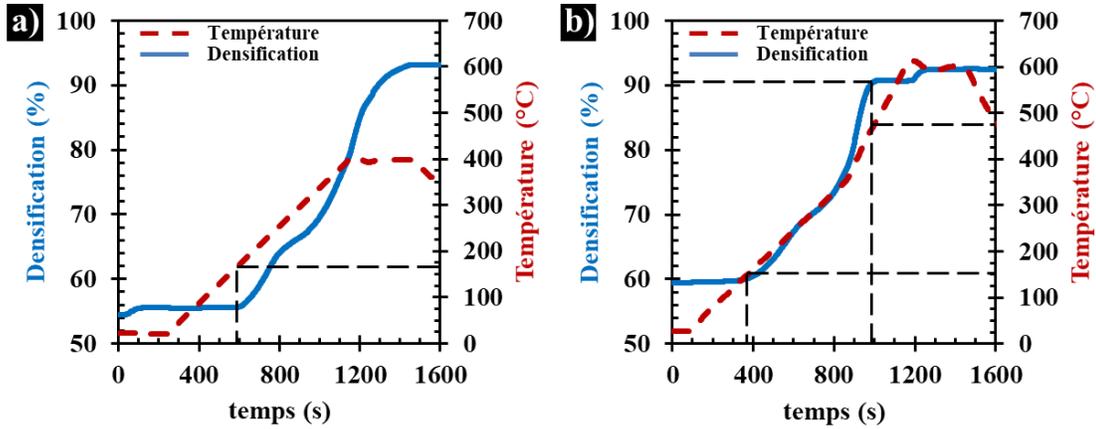


Figure III.5 : Courbes de densification et température en fonction du temps de frittage de la poudre pour :
a) 1Ag-CuR à 400 °C et b) 1Ag-CuR à 600°C.

Les deux poudres présentent un écart de 4 % sur les valeurs de densité relative en cru, traduisant une différence de tassement de la poudre et ce malgré le pré-compactage. Comme observé dans le chapitre II, la densification des deux poudres commence à une température proche de 160 °C correspondant à la température du traitement sous H₂ ayant permis le pré-frittage de la poudre 1Ag-CuR. A 400 °C, la densité relative de 1Ag-Cu400 est de 81 %. La densification maximale de 93,7 % est atteinte durant le palier de température et la mise sous pression à 25 MPa. Dans le cas de 1Ag-Cu600, la densité relative à 400 °C est de 83 %. La température plus élevée et le temps de frittage plus long et permettent d’atteindre un palier de densification à 90,5 % à partir de 475 °C. De 475 à 600 °C, la densité relative de l’échantillon n’augmente pas. Dans le chapitre II, un ralentissement de la densification a déjà été observé à une température similaire lors du frittage d’échantillons à 500 °C. Cependant, l’arrêt de la montée en température à 500 °C ne permettait pas d’affirmer avec certitude que des températures supérieures à 475 °C n’avaient plus d’influence sur la densification. Pour le frittage de la poudre 1Ag-CuR à 600 °C, il est possible de dire que la phase de densification due à l’effet de la température prend fin à une température d’environ 475 °C. Cependant, la mise sous pression lors du palier de température à 600 °C provoque un gain de densification d’environ 2 % permettant d’atteindre la densité relative finale de 92,6 %.

III.3-3 Microstructure et microdureté Vickers des barreaux

Les sections transversales des barreaux 1Ag-Cu400/8 (Fig. III.6a, III.6b) et 1Ag-Cu600/8 (Fig. III.6c, III.6d) ont été observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés. De plus, afin de connaître la distribution de la taille des grains au sein des barreaux, ceux-ci ont été analysés par EBSD (Fig. III.7).

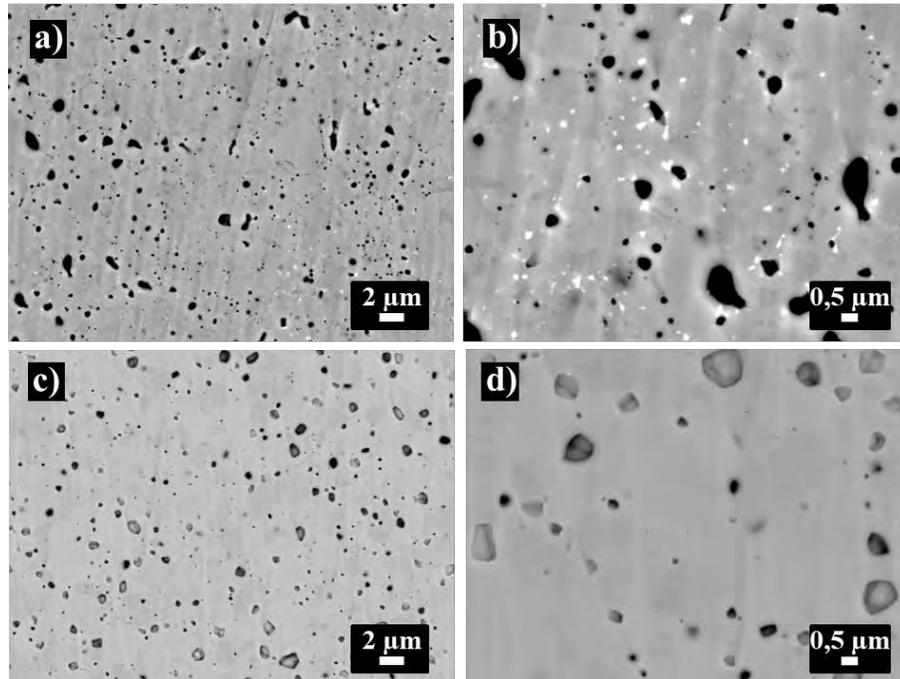


Figure III.6 : Images de MEB d'une section transversale de : a), b) 1Ag-Cu400/8 et c), d) 1Ag-Cu600/8.

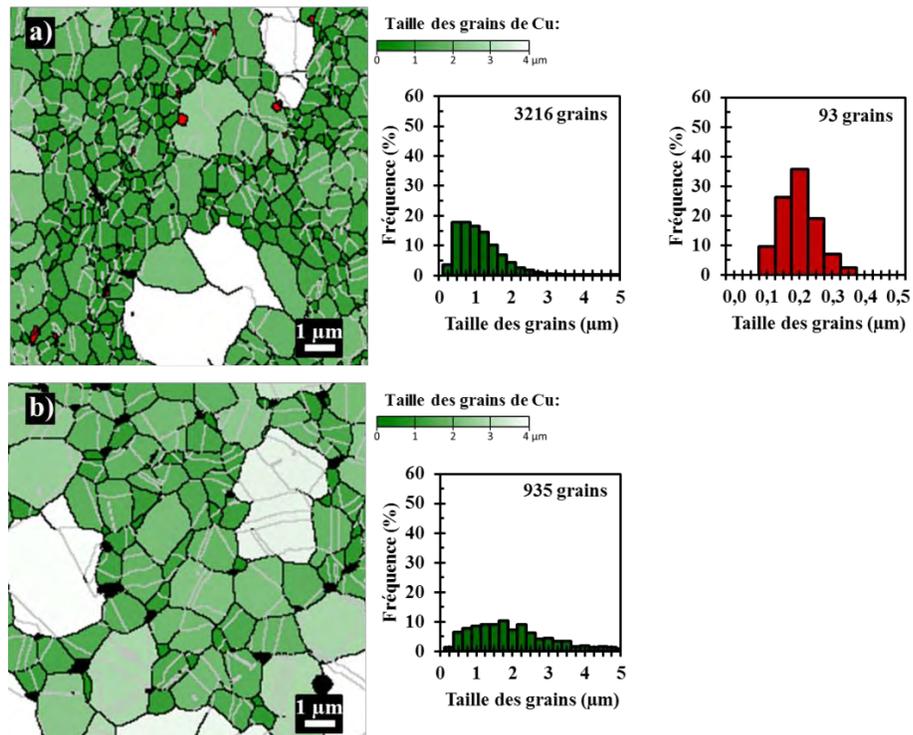


Figure III.7 : Cartographies de taille de grains obtenues par EBSD et distributions de la taille des grains de Cu et Ag correspondantes pour une section transversale de : a) 1Ag-Cu400/8 et b) 1Ag-Cu600/8. Sur la cartographie, Ag est coloré en rouge, Cu est coloré avec une nuance de vert en fonction de la taille des grains, les joints de grains sont colorés en noir, les macles thermiques sont colorées en gris et la porosité est représentée par des zones noires.

Les images de la coupe transversale de 1Ag-Cu400/8 (Fig. III.6a, III.6b et Fig. III.7a) montrent que les microfils d'argent sont dispersés de manière homogène dans la matrice de Cu constituée de grains micrométriques isotropes contenant des macles thermiques. La distribution de taille des grains de cuivre ($d_{10} = 0,40 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,91 \mu\text{m}$; $d_{90} = 1,88 \mu\text{m}$) et d'argent ($d_{10} = 0,11 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,17 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,26 \mu\text{m}$) reflète l'absence de croissance granulaire lors du frittage à 400 °C. Surtout, la présence d'une seconde phase d'argent confirme la microstructure composite attendue pour cet échantillon. Dans le cas de 1Ag-Cu600/8, les images de la coupe transversale (Fig. III.6c, III.6d et Fig. III.7b) ne permettent pour aucune d'elles l'observation des microfils d'argent. L'absence de microfils d'argent en tant que seconde phase reflète la dissolution totale de l'argent dans la matrice de cuivre, formant ainsi un alliage Cu/Ag malgré le court temps de séjour (5 min) à 600 °C. 1Ag-Cu600/8 se différencie aussi par une légère augmentation de la taille des grains de cuivre durant le frittage. En effet, la taille des grains ($d_{10} = 0,58 \mu\text{m}$; $d_{50} = 1,72 \mu\text{m}$; $d_{90} = 3,78 \mu\text{m}$) est légèrement supérieure à celle de la poudre de cuivre initiale ($d_{10} = 0,51 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,83 \mu\text{m}$; $d_{90} = 2,66 \mu\text{m}$). Cette croissance granulaire du cuivre pendant un frittage SPS à 600 °C a déjà été rapportée [2]. Les cartographies d'orientation de 1Ag-Cu400/8 (Fig. III.8a) et 1Ag-Cu600/8 (Fig. III.8b) selon la direction DE, ne montrent aucune texturation des barreaux après frittage SPS.

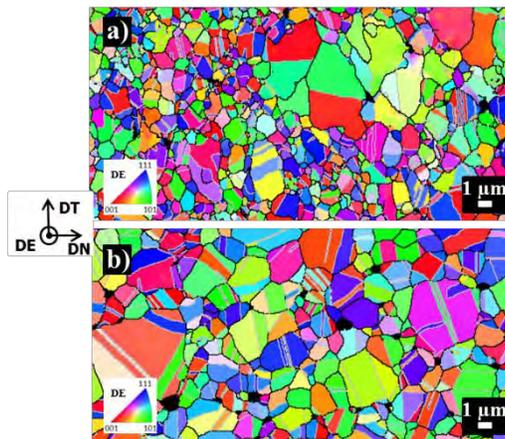


Figure III.8 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD d'une section transversale analysée selon la direction DE pour : a) 1Ag-Cu400/8 et b) 1Ag-Cu600/8.

La microdureté Vickers de 1Ag-Cu400/8 et de 1Ag-Cu600/8 est respectivement de 119 et 80 HV_{0.2}. Les deux barreaux ayant une densité relative équivalente, cet écart pourrait refléter la différence de taille des grains : la microdureté est la plus faible pour 1Ag-Cu600/8 qui présente une microstructure à grains plus gros. En comparaison, la microdureté du cuivre recuit standard (taille de grains comprise entre 10 et 20 μm) est de l'ordre de 45-50 HV [3].

Afin de déterminer l'étendue de la solution solide (alliage Cu/Ag) formée lors du frittage à 600 °C, il est possible de calculer la longueur de diffusion de l'argent dans le cuivre pendant le traitement SPS. La longueur de diffusion (L_{Diff}) a été calculée selon l'équation (III.1) :

$$L_{Diff} = \sqrt{D_{Ag \rightarrow Cu} t} \quad (III.1)$$

L_{Diff} est la longueur de diffusion de l'argent dans le cuivre,

$D_{Ag \rightarrow Cu}$ est le coefficient de diffusion de l'argent dans le cuivre,

t est la durée.

Une valeur de $D_{Ag \rightarrow Cu}$ égale à $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ a été utilisée pour le calcul de L_{Diff} . Cette valeur a été mesurée à une température de 595 °C [4]. Pour une durée de frittage de 5 min, le calcul de L_{Diff} selon l'équation (III.1) permet de déterminer une longueur de diffusion égale à 232 nm pour 1Ag-Cu600/8. Elle n'est que de 0,24 nm pour 1Ag-Cu400/8. Ces calculs peuvent confirmer l'hypothèse précédemment énoncée. A 400 °C, la dissolution de l'argent dans le cuivre est négligeable et conduit donc à l'élaboration d'un barreau composite Ag-Cu composé d'argent pur et de cuivre pur. Lors du frittage à 600 °C, la dissolution de l'argent dans le cuivre est suffisante pour conduire à la formation d'un alliage Ag/Cu autour de la localisation initiale des microfils d'argent. Ainsi, 1Ag-Cu600/8 est composé de zones Ag/Cu alliées dispersées dans une matrice de cuivre pur. Il est possible, afin de calculer la teneur en argent dans l'alliage Ag/Cu, de faire l'approximation simple que les microfils d'argent sont des cylindres de diamètre 169 nm (ce qui correspond au d_{50} des grains d'argent observés dans 1Ag-Cu400/8) et qu'ils sont uniformément dissous dans un volume de diffusion cylindrique plus grand comme le présente la Figure III.9. Ainsi, le rapport du volume d'un microfil sur le volume de diffusion de l'argent permet de calculer une valeur approchée de la teneur en argent de l'alliage Ag/Cu qui est d'environ 7 % vol. Ag. Il est donc proposé de considérer ces zones comme des microfils d'alliage Ag/Cu avec un diamètre de l'ordre de 630 nm et une longueur équivalente à celle des microfils d'argent pur.

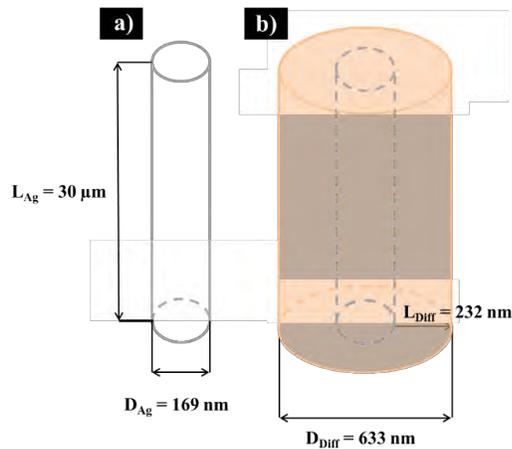


Figure III.9 : Schéma : a) d'un microfil d'argent et b) du volume de diffusion de l'argent à 600 °C pendant 5 min.

Deux barreaux de 14 g ont été élaborés par SPS à partir d'une même poudre composite 1Ag-CuR. Le premier barreau a été fritté à 400°C et le second à 600 °C. Ils présentent une densité relative de $93 \pm 1 \%$.

Les investigations par MEB et EBSD ont permis d'observer que :

- 1Ag-Cu400/8 présente des microfils d'argent dispersés de manière homogène dans la matrice de Cu. La croissance granulaire est absente à cette température de frittage,
- 1Ag-Cu600/8 ne présente que des grains de cuivre. Ils sont plus gros que la taille de particule de la poudre de cuivre de 1Ag-CuR, ce qui reflète une légère croissance granulaire lors du frittage à 600 °C. De plus, la totale dissolution de l'argent a été observée et ce malgré la faible durée du palier à 600 °C (5 min). Cependant, l'hypothèse est faite que les zones d'alliage Ag/Cu qui se sont formées se limitent à un volume de diffusion relativement limité avec un rayon augmenté de 232 nm) autour de la position initiale des microfils d'argent.
- dans les deux cas, la microstructure des barreaux est formée de grains isotropes présentant des macles thermiques. Aucune texturation n'est observée dans les barreaux.

Il est possible de dire que, 1Ag-Cu400/8 est un composite Ag-Cu composé d'argent pur et de cuivre pur, alors que 1Ag-Cu600/8 est composé de zones Ag/Cu alliées, assimilées à des microfils d'alliage Ag/Cu, dispersées dans une matrice de cuivre pur. Ces barreaux vont servir de précurseurs pour le tréfilage de fils fins.

III.4 Elaboration des fils Ag-Cu par tréfilage

III.4-1 Conditions de tréfilage

Les barreaux ont été déformés en suivant le même procédé que dans le chapitre II. Le tréfilage des deux barreaux a été mené à terme (diamètre final de 0,198 mm) sans aucune rupture. Des échantillons ont été prélevés pour des diamètres compris entre 1,023 et 0,198 mm pour la caractérisation microstructurale et l'étude des propriétés électriques et mécaniques.

III.4-2 Microstructure et texture des fils

III.4-2-1 Densité relative des fils de diamètre 4 mm

Les densités relatives de 1Ag-Cu400/4 et 1Ag-Cu600/4, sont respectivement égales à 98,7 et 98,6 %. Lors de l'étirage, la déformation permet d'éliminer la porosité restante. La densité relative des fils de

diamètres inférieurs est probablement plus élevée mais les prélèvements présentent une masse trop faible pour des mesures fiables par la méthode d'Archimède.

III.4-2-2 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,5 mm

Les cartographies de phases, de la section transversale de 1Ag-Cu400/0,5 et de 1Ag-Cu600/0,5, obtenues par EBSD sont présentées sur la Figure III.10.

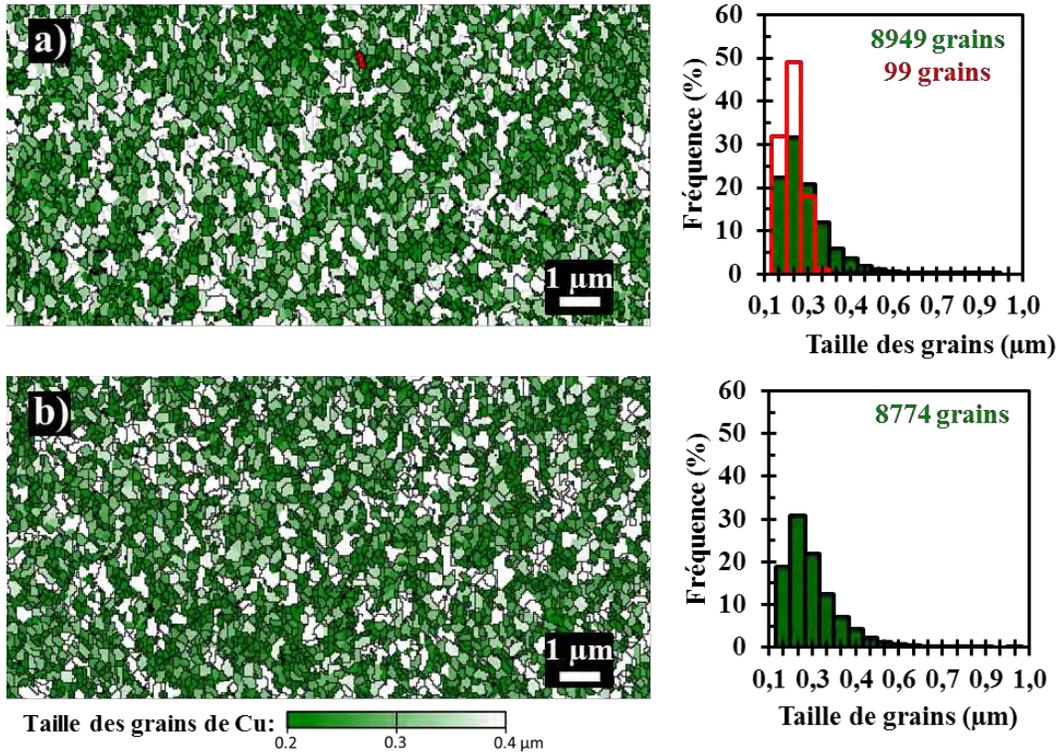


Figure III.10 : Cartographies de taille de grains obtenues par EBSD et distributions de la taille des grains de Cu et Ag correspondantes pour une section transversale de : a) 1Ag-Cu400/0,5 et b) 1Ag-Cu600/0,5. Les grains de cuivre sont colorés avec une nuance de vert en fonction de la taille des grains et les grains d'argent sont colorés en rouge. Les histogrammes présentent la distribution de la taille des grains.

La distribution de la taille des grains de cuivre observée sur les coupes transversales de 1Ag-Cu400/0,5 ($d_{10} = 0,14 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,20 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,32 \mu\text{m}$; Fig. III.10a) et 1Ag-Cu600/0,5 ($d_{10} = 0,15 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,20 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,34 \mu\text{m}$; Fig. III.10a) sont équivalentes bien que le barreau 1Ag-Cu600/8 ait présenté des grains plus gros que ceux de 1Ag-Cu400/8. La taille théorique d'une cellule de dislocations pour le cuivre est d'environ $0,2 \mu\text{m}$. Cette valeur correspond à la taille minimale qu'un grain de cuivre est théoriquement capable d'atteindre. La subdivision de ces grains est très difficile en raison d'un stockage limité de dislocations [5]. Dans les fils de diamètre 0,5 mm, la majeure partie des grains de cuivre ont ou sont proches de cette taille limite. Comme dans le cas des barreaux, des microfils d'argent sont observés pour 1Ag-Cu400/0,5 (Fig. III.10a) et se trouvent aux joints de grain du cuivre, avec une distribution de taille étroite

($d_{10} = 0,14 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,17 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,21 \mu\text{m}$; Fig. III.10a). Ils ne sont pas observés pour 1Ag-Cu600/0,5 (Fig. III.10b).

Les cartographies d'orientation des sections transverses selon la direction DE de 1Ag-Cu400/0,5 (Fig. III.11a) et 1Ag-Cu600/0,5 (Fig. III.11b) mettent en évidence que le cuivre et l'argent possèdent deux orientations principales suivant l'axe de tréfilage : $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$. Ce sont les textures préférentielles obtenues lors de la déformation par étirage des métaux à structure cubique à faces centrées. Une analyse des proportions de chaque orientation sur 1Ag-Cu400/0,5 a montré que les orientations $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ représentent respectivement 79,5 et 16,5 % de la surface de l'image.

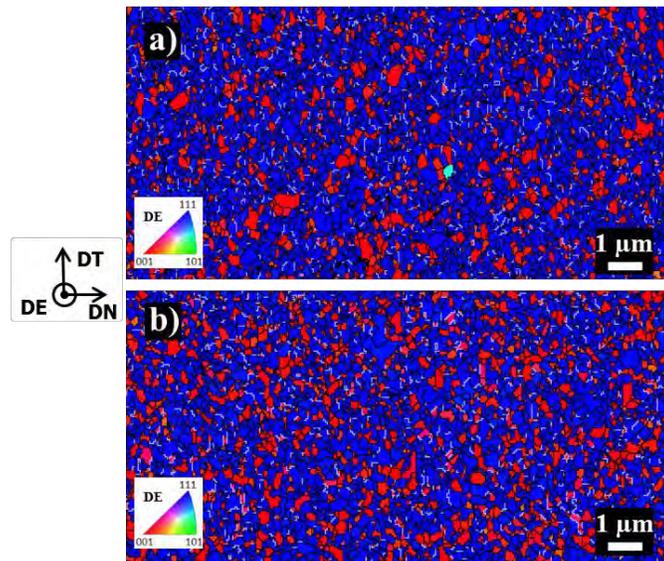


Figure III.11 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD d'une section transversale analysée selon DE pour : a) 1Ag-Cu400/0,5 et b) 1Ag-Cu600/0,5.

III.4-2-3 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,3 mm.

Les cartographies de phases des sections transversales de 1Ag-Cu400/0,3 et de 1Ag-Cu600/0,3, obtenues par EBSD, sont présentées sur la Figures III.12. La distribution de taille des grains de cuivre est identique pour 1Ag-Cu400/0,3 ($d_{10} = 0,14 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,19 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,31 \mu\text{m}$; Fig. III.12a) et 1Ag-Cu600/0,3 ($d_{10} = 0,14 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,20 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,34 \mu\text{m}$; Fig. III.12a). De plus, la distribution de la taille de grains des fils de diamètre 0,3 mm est équivalente à celle observée pour les fils de diamètre 0,5 mm, indiquant ainsi la difficulté qu'ont les grains de cuivre à s'affiner davantage.

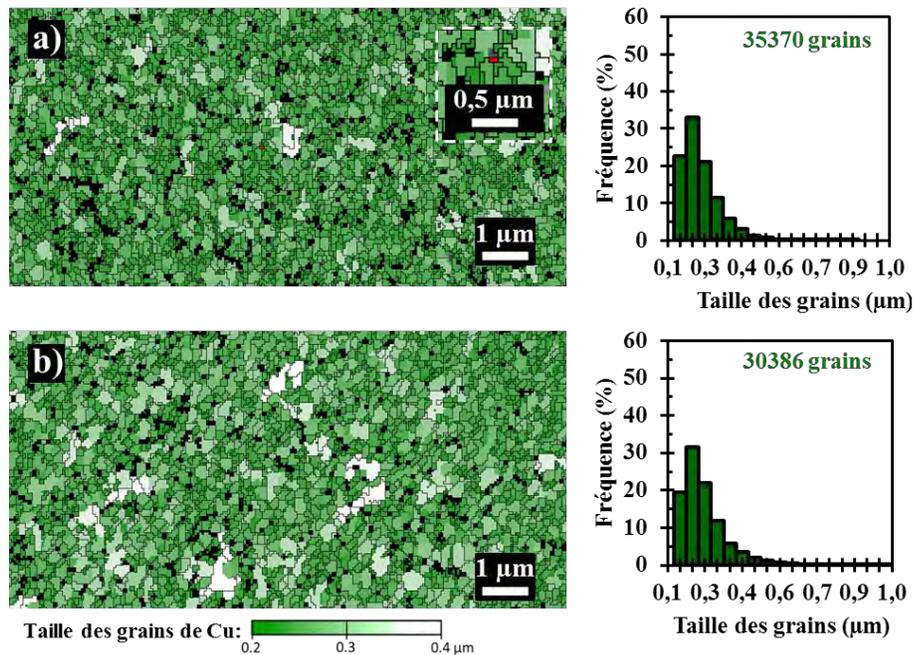


Figure III.12 : Cartographies de taille de grains obtenues par EBSD et distributions de la taille des grains de Cu et Ag correspondantes pour une section transversale de : a) 1Ag-Cu400/0,3 et b) 1Ag-Cu600/0,3. Les grains de cuivre sont colorés en vert et les grains d'argent sont colorés en rouge, les zones non indexées sont colorées en noir.

Les cartographies d'orientation selon la direction DE des sections transverses de 1Ag-Cu400/0,3 et 1Ag-Cu600/0,3 sont représentées sur la figure III.13.

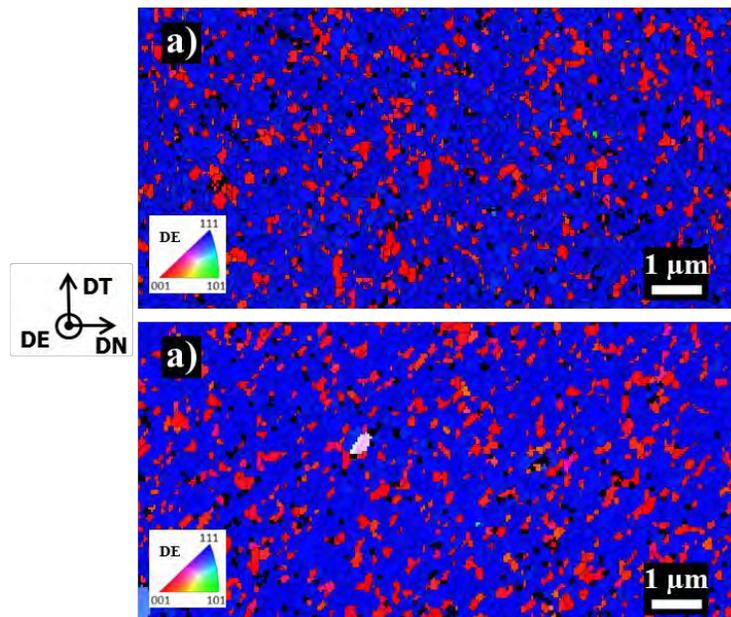


Figure III.13 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD d'une section transversale analysée selon DE pour : a) 1Ag-Cu400/0,3 et 1Ag-Cu600/0,3.

Les fils 1Ag-Cu400/0,3 (Fig. III.13a) et 1Ag-Cu500/0,3 (Fig. III.13b) possèdent deux orientations principales suivant l'axe de tréfilage : $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$. Elles représentent respectivement 85,4 et 11,2 % de la surface de la carte de 1Ag-Cu400/0,3. Cette analyse des proportions d'orientations $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ met en avant le renforcement de l'orientation $\langle 111 \rangle$ au détriment de $\langle 001 \rangle$ lorsque le taux de déformation augmente.

III.4-3 Discussion sur la plasticité des fils

Les analyses EBSD à différentes étapes du tréfilage ont permis de suivre l'évolution de la taille des grains de cuivre. Les cartographies en contraste de bandes des sections transversales de 1Ag-Cu400/8, 1Ag-Cu400/0,5 et 1Ag-Cu400/0,3 sont présentées sur les figures III.14.

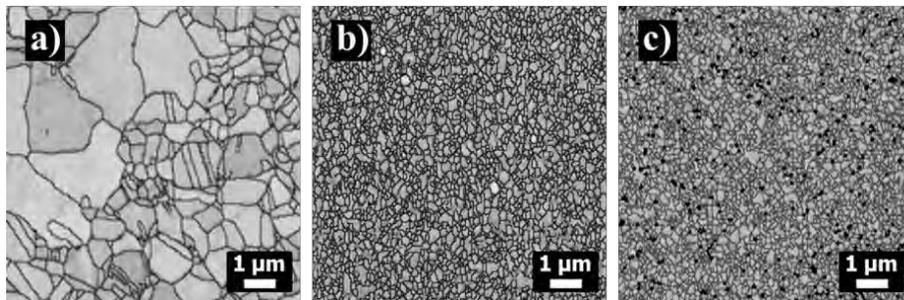


Figure III.14 : Cartographies en contraste de bandes obtenues par EBSD d'une section transversale de :
a) 1Ag-Cu400/8, b) 1Ag-Cu400/0,5 et c) 1Ag-Cu400/0,3.

Il a été observé que le barreau 1Ag-Cu400/8 (Fig. III.14a) présente une valeur de d_{50} égale à $0,91 \mu\text{m}$. Elle est de $0,20 \mu\text{m}$ pour les fils 1Ag-Cu400/0,5 (Fig. III.14b). Après diminution du diamètre du fil jusqu'à $0,3 \text{ mm}$ (Fig. III.14b) la valeur de d_{50} est aussi égale à $0,2 \mu\text{m}$. Pour les diamètres de fils les plus fins, une majeure partie des grains ont atteint leur taille minimale (soit environ $0,2 \mu\text{m}$) et seuls les plus gros grains ont donc encore la possibilité de se déformer jusqu'à atteindre la taille d'une cellule de dislocations. Comme a expliqué V. Vidal lors de sa thèse [5], la nano-structuration augmente la quantité de surface de joints et d'interfaces. Les incompatibilités de déformation sont particulièrement importantes au niveau de ces joints et interfaces. Si l'accommodation de ces incompatibilités de déformation ne peut se réaliser par plastification, la libération de l'énergie stockée ne pourra se faire que par la fissuration puis la rupture des fils. Pour 1Ag-Cu400/0,3, seulement 10 % des grains de cuivre ont une taille supérieure à $0,31 \mu\text{m}$. Ainsi, il est possible de penser que les fils sont proches de leur limite de déformabilité. Pour rappel, le taux de déformation vraie (η) est défini par :

$$\eta = \ln \frac{A_0}{A_f} \quad (\text{III.2})$$

A_0 est la section initiale,
 A_f est la section finale.

Un taux de déformation vraie de 7,4 correspond à la déformation d'un barreau de diamètre 8 mm transformé par tréfilage en un fil de diamètre 0,2 mm. Pour un barreau composé de grains de cuivre dont la taille est de 1 μm il ne semble pas envisageable d'appliquer un taux de déformation beaucoup plus élevé que celui déjà utilisé sans risquer des ruptures lors du tréfilage.

III.4-4 Propriétés mécaniques des fils

III.4-4-1 Microdureté Vickers

L'évolution de la microdureté Vickers en fonction du diamètre des fils est présentée sur la Figure III.15.

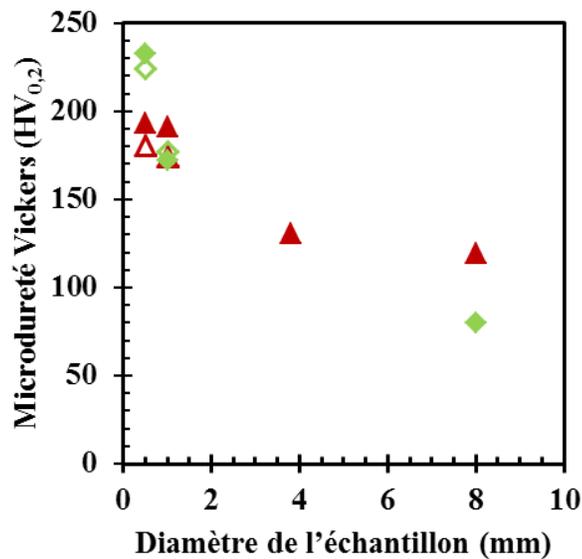


Figure III.15 : Microdureté en fonction du diamètre des fils pour : 1Ag-Cu400 (\blacktriangle) et 1Ag-Cu600 (\blacklozenge). Les symboles pleins représentent les mesures de microdureté sur une section transversale du fil et les symboles vides, des mesures sur une section longitudinale du fil.

Le fil 1Ag-Cu400/4 possède une microdureté de 130 HV_{0,2}. 1Ag-Cu400/1 et 1Ag-Cu600/1 ont une microdureté similaire comprise entre 170 et 190 HV_{0,2}. Les valeurs sont légèrement plus élevées pour les fils de 0,5 mm (180-230 HV_{0,2}). L'augmentation de la microdureté Vickers au cours du tréfilage peut refléter l'augmentation de la densification ainsi que l'affinement de la microstructure précédemment observé.

III.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 mm.min⁻¹. Les fils sont testés à température ambiante 293 K et à 77 K. Les courbes de contrainte-déformation de 1Ag-Cu400/0,5 et 1Ag-Cu600/0,5 sont représentées sur la Figure III.16. Pendant un essai de traction, il n'est pas possible de suivre la déformation à l'aide d'un extensomètre car le

diamètre des fils testés est trop fin. De plus, lors des essais à 77 K, l'environnement lui-même ne le permet pas. Ainsi, la déformation a été déterminée à partir du déplacement de la traverse sans aucune correction de la rigidité de la machine de traction. De ce fait, il est difficile de discuter et de comparer les courbes de contrainte-déformation en terme d'allongement.

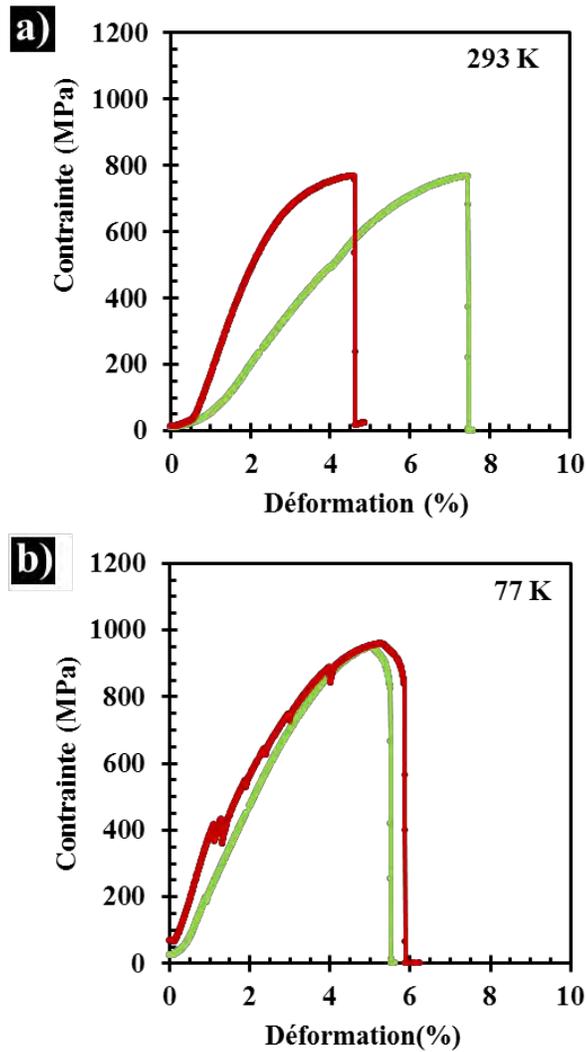


Figure III.16 : Courbes de contrainte-déformation a) à 293 K et b) à 77 K pour : 1Ag-Cu400/0,5 (—) et 1Ag-Cu600/0,5 (—).

La contrainte à la rupture des fils 1Ag-Cu400, 1Ag-Cu600 et Cu/400 à 293 K et 77 K est présentée sur la Figure III.17.

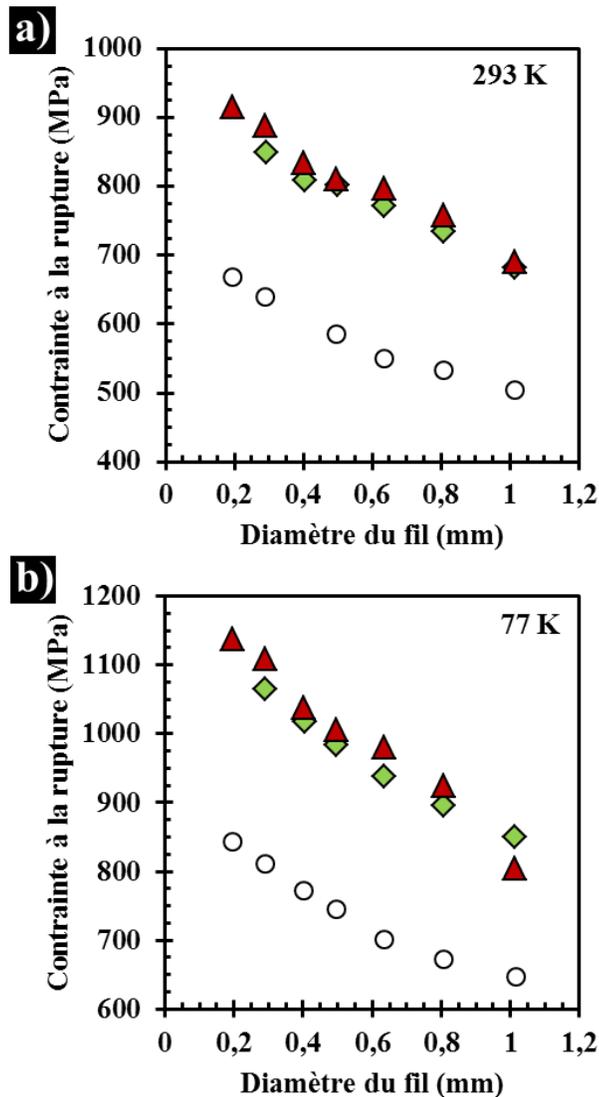


Figure III.17 : Contrainte à la rupture en fonction du diamètre des fils a) à 293 K et b) à 77 K pour : Cu400 (○), 1Ag-Cu400 (▲) et 1Ag-Cu600 (◆).

La contrainte à la rupture des fils 1Ag-Cu est comprise entre 688 et 915 MPa à 293 K (Fig. III.17a) et entre 804 et 1137 MPa à 77 K (Fig. III.17b). Ces valeurs sont supérieures aux valeurs obtenues pour les fils de cuivre pur (entre 502 et 666 MPa à 293 K et entre 646 et 843 MPa à 77 K). La contrainte à la rupture augmente lorsque le diamètre des fils est plus faible, grâce à l'affinement de la microstructure et à l'augmentation de la densité de joints de grains qui en découle. La mobilité plus faible des dislocations à 77 K permet d'augmenter la contrainte à la rupture d'environ 25 % par rapport aux fils testés à 293 K. La contrainte à la rupture des fils 1Ag-Cu400 et 1Ag-Cu600 est supérieure à celle des fils de cuivre pur reflétant

ainsi l'effet du renforcement mécanique dû à la présence de 1% vol. d'argent, même si la nature du renfort est différente. Le renforcement des fils 1Ag-Cu400 est dû à la présence des microfils d'argent pur alors que le renforcement des fils 1Ag-Cu600 provient de microfils d'alliage Ag/Cu. Dans le cas de 1Ag-Cu/400, l'hypothèse a été faite dans le chapitre II que les microfils d'argent ont un comportement de type whiskers. Il est possible de faire l'hypothèse, qu'à l'instar des microfils d'argent pur, les microfils d'alliage Cu/Ag de diamètre initial 630 nm se sont affinés, allongés et orientés dans le sens de l'étirage pendant le tréfilage. Il est possible de faire la seconde hypothèse que les microfils d'argent pur et d'alliage Cu/Ag présents dans les fils fins sont de taille très similaire ($d_{50} = 0,17 \mu\text{m}$). Ainsi, ils pourraient eux aussi présenter un comportement de type whiskers. Le renforcement mécanique de 1Ag-Cu600 proviendrait alors de la présence de whiskers de solution solide Cu/Ag riche en cuivre. Il a été possible de trouver une seule référence à des whiskers d'alliage eutectique Cu/Ag dans la bibliographie [6]. Cependant, la source n'est que peu complète et indique seulement que ce type de whiskers présente un tiers de la résistance mécanique d'un whisker de cuivre pur. Des whiskers de cuivre orientés selon la direction $\langle 111 \rangle$ possèdent une limite d'élasticité théorique comprise entre 5,5 GPa et 26,3 GPa [5]. Une étude plus poussée de l'échantillon 1Ag-Cu600 serait nécessaire afin de pouvoir valider une telle hypothèse. L'effet de renforcement semble donc majoritairement lié à la présence d'une seconde phase nanométrique 1D dispersée de façon homogène dans la matrice de cuivre nanométrique plutôt qu'à sa composition.

III.4-5 Résistivité électrique des fils

La résistivité électrique à 293 K et 77 K de tous les échantillons est présentée sur la Figure III.18. elle est comprise entre 1,84 et 1,88 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les fils Cu400, 1,93 et 2,02 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les fils 1Ag-Cu400 et 1,99 et 2,15 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les fils 1Ag-Cu600 à 293 K (Fig. III.18a). Pour tous les échantillons, la résistivité électrique augmente lorsque le diamètre des fils diminue. Cette observation s'explique par l'augmentation de la densité des joints de grains, qui agissent comme des centres de diffusion pour les électrons de conduction, lors de l'affinement de la microstructure. La résistivité électrique à 77 K (Fig. III.18b) est comprise entre 0,32 et 0,38 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les fils Cu400, entre 0,38 et 0,51 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les fils 1Ag-Cu400 et entre 0,47 et 0,56 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les fils 1Ag-Cu600. Elle est inférieure à celle mesurée à 293 K car les interactions électron-phonon sont négligeables à basse température. L'augmentation de la résistivité électrique entre les fils 1Ag-Cu400 et 1Ag-Cu600 reflète l'effet néfaste de la dissolution de l'argent conduisant à la formation d'un alliage Ag/Cu lors de l'étape de frittage SPS. A 293 K, la résistivité électrique plus élevée des fils 1Ag-Cu600 par rapport à celle des fils de cuivre pur traduit la présence de 1% vol. Ag en solution solide dans le cuivre. L'augmentation de la résistivité mesurée est comprise entre 0,12 et 0,28 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Pour un alliage uniforme, la présence d'argent en solution solide dans le cuivre conduit à une augmentation théorique de la résistivité électrique (à 293 K) comprise entre 0,234 $\mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{vol.}\%$ Ag [7] et

0,415 $\mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{vol.}\% \text{ Ag}$ [2]. La présence d'alliage Ag/Cu dans 1Ag-Cu600 entraîne une augmentation de la résistivité moins importante que celle prévue pour un alliage uniforme et confirmerait qu'une partie du volume des fils 1Ag-Cu600 est toujours composé de cuivre pur. Cependant, la formation de cette alliage Ag/Cu, bien que spatialement limité, a provoqué une augmentation significative de la résistivité électrique (0,56 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K) par rapport aux fils composites (0,49 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K).

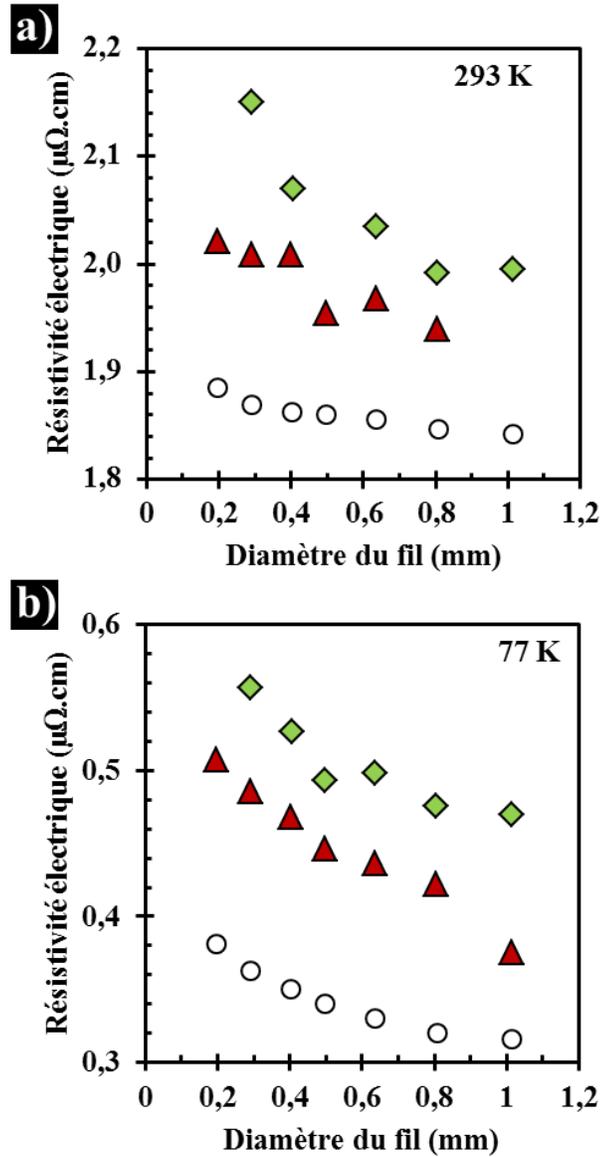


Figure III.18 : Résistivité électrique en fonction du diamètre des fils a) à 293 K et b) à 77 K pour : Cu400 (○), 1Ag-Cu400 (▲) et 1Ag-Cu600 (◆).

III.5 Discussions

En plus des fils 1Ag-Cu présentés dans ce chapitre, la Figure III.19 rappelle les propriétés de fils d'alliage Ag/Cu (21 à 25 % vol. Ag) présentés dans le Chapitre I [8-10].

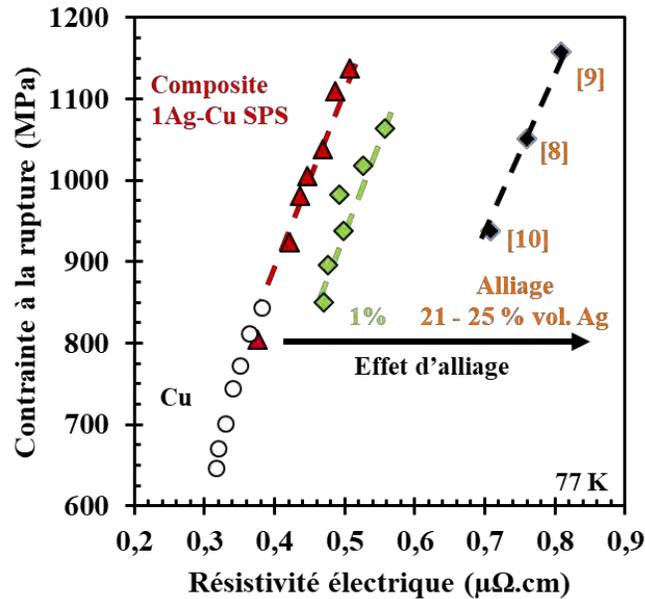


Figure III.19 : Contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77K pour différents conducteurs renforcés : Cu400 (○), 1Ag-Cu400 (▲) et 1Ag-Cu600 (◆) et Cu/Ag alliage (21-25 % vol. Ag) (◆) [8-10].

La mesure de la contrainte à la rupture des fils 1Ag-Cu400 et 1Ag-Cu600 a permis de mettre en évidence que la nature de la seconde phase ne semble pas avoir d'impact sur le renforcement des fils 1Ag-Cu. En effet, quelle que soit la nature du renfort (microfil d'argent pur ou d'alliage Cu/Ag), la contrainte à la rupture des fils 1Ag-Cu à 77 K est comprise entre 805 et 1138 MPa. Ces valeurs sont significativement plus élevées que celles des fils de cuivre pur (entre 647 et 844 MPa) obtenus par le même procédé d'élaboration et ce, alors que seulement 1% vol. d'argent est utilisé. L'hypothèse a été faite que les microfils d'argent pur ou d'alliage Cu/Ag se comportent comme des whiskers. Cependant, la dissolution de l'argent qui conduit à la formation d'un alliage Ag/Cu localisé lors du frittage à 600 °C dégrade la résistivité électrique de façon non négligeable. En effet, la résistivité électrique de 1Ag-Cu400 est 10 % inférieure à celle de 1Ag-Cu600 et est jusqu'à 42 % plus faible que celle des alliages Cu/Ag élaborés par fusion/solidification puis tréfilage [8-10].

Le tableau III.I rapporte la contrainte à la rupture et la résistivité électrique à 293 K et 77 K des différents fils présentés dans ce chapitre.

Tableau III.I: Contrainte à la rupture et résistivité électrique à 293 K et 77 K de Cu400. Les astérisques indiquent une rupture fragile du fil lors de l'essai de traction.

Echantillon	Diamètre du fil (mm)	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega.cm$)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega.cm$)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
Cu400	1,015	1,84	0,32	503	647
	0,807	1,85	0,32	531	672
	0,636	1,86	0,33	548	702
	0,496	1,86	0,34	584	744
	0,403	1,86	0,35	558	772
	0,290	1,87	0,36	639	812
	0,196	1,88	0,38	666	844
1Ag-Cu400	1,014	1,78	0,38	689	805
	0,806	1,94	0,42	756	924
	0,636	1,97	0,44	795	981
	0,497	1,95	0,45	809	1006
	0,401	2,01	0,47	833	1038
	0,291	2,01	0,49	887	1109
	0,196	2,02	0,51	914	1138
1Ag-Cu600	1,013	1,99	0,47	680	850
	0,806	1,99	0,48	732	896
	0,636	2,03	0,50	770	938
	0,498	1,98	0,49	800*	983
	0,405	2,07	0,53	807	1018
	0,292	2,15	0,56	848*	1064*

III.6 Conclusion du chapitre III

Deux lots de 14 g de poudre composite Ag-Cu ont été élaborés grâce au mélange d'une poudre commerciale de cuivre et à l'ajout de 1% vol. Ag. La poudre 1Ag-Cu après avoir été réduite à 160 °C pendant 1h sous H₂ a été frittée par SPS à 400 °C ou à 600 °C. Le frittage à 400 °C conduit à l'obtention d'un barreau composite composé de microfils d'argent pur dispersés dans une matrice de cuivre, elle aussi pure, tandis que le frittage à 600 °C permet la dissolution de l'argent dans le cuivre. Ce second barreau se différencie par la formation de microfils d'alliage Cu/Ag dont la teneur en argent est de 7 % vol Ag. Ces deux barreaux dont la densification est de 93 % ont servi de précurseurs pour l'élaboration de fils fins par tréfilage. Les fils obtenus sans rupture présentent des grains de cuivre dont le diamètre est d'environ 0,2 μm

et sont allongés sur plusieurs micromètres dans le sens de l'étirage. Pour 1Ag-Cu400 des microfils d'argent pur de taille nanométrique sont dispersés aux joints de grains du cuivre. Bien qu'ils n'aient pas été observés, l'hypothèse est faite que des microfils d'alliage Ag/Cu de taille équivalente à ceux d'argent sont dispersés au sein de 1Ag-Cu600. L'étude microstructurale des fils les plus fins a mis en évidence qu'ils sont en majeure partie composés de grains de cuivre ayant atteint la taille d'une cellule de dislocations et pourrait indiquer que ces fils sont proches de leur limite de plasticité. Il est possible d'émettre un doute sur la capacité d'un barreau composé de grain de taille $1\mu\text{m}$ à être tréfilé sans rupture si le taux de déformation vraie était très supérieur à 7. Les fils présentent une texture caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc avec deux orientations préférentielles $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ le long de l'axe de tréfilage. Les fils 1Ag-Cu possèdent des valeurs de contraintes à la rupture similaires (1100 MPa à 77 K). Elles sont significativement plus élevées que celles des fils de cuivre pur (840 MPa à 77 K). Cette observation reflète ainsi le renforcement équivalent dû à la présence des microfils d'argent pur et des microfils d'alliage Cu/Ag. Bien que la nature de la seconde phase n'ait pas d'influence sur les propriétés mécaniques, la dissolution de l'argent qui conduit à la formation des microfils d'alliage Cu/Ag dans 1Ag-Cu600 dégrade de façon significative la résistivité électrique ($0.56\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K) comparativement au fil 1Ag-Cu400 ($0.49\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K). Ceci confirme l'importance de la mise en œuvre d'une voie composite mise en avant lors de l'étude de l'état de l'art des conducteurs renforcés ayant une application en champs magnétiques intenses. De plus cette étude démontre l'importance d'un choix précis des paramètres SPS lors de l'élaboration de matériaux frittés afin d'optimiser leurs propriétés.

Références

- [1] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, E. M. Mueller, *ASM Handbook Vol. 3, Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2016.
- [2] Z. H. Zhang, F. C. Wang, L. Wang, S. K. Li, *Ultrafine-grained copper prepared by spark plasma sintering process*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 476, 2008, 201 - 205. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.107>.
- [3] N. J. Simon, *Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures*, U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology; Washington, D.C., 1992
- [4] D. B. Butrymowicz, *Diffusion rate data mass transport phenomena for copper systems*, Int. Mater. Res., National Bureau of Standards, Washington DC, 1977, 33.
- [5] V. Vidal, *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.
- [6] O. Nittono, N. Onodera, S. Nagakura, *Internal structure of copper-rich copper-silver alloy whisker crystals studied by X-ray diffraction topography*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 9, 1970, 328. <https://doi.org/10.1143/JJAP.9.328>.
- [7] J. R. Davis, *ASM speciality handbook, copper and copper alloys*, ASM International, 2001
- [8] K. Han, J. D. Embury, J. R. Sims, L. J. Campbell, H.-J. Schneider-Muntau, V. I. Pantsyrnyi, A. Shikov, A. Nikulin, A. Vorobieva, *The fabrication, properties and microstructure of Cu–Ag and Cu–Nb composite conductors*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 267, 1999, 99 - 114. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00025-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00025-8).
- [9] K. Han, A. Baca, H. Coe, J. Embury, K. Kihara, B. Lesch, L. Li, J. Schillig, J. Sims, S. Van Sciver, H.-J. Schneider-Muntau, *Material issues in the 100 T non-destructive magnet*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 10, 2000, 1277 - 1280. <https://doi.org/10.1109/77.828468>.
- [10] X. Zuo, K. Han, C. Zhao, R. Niu, E. Wang, *Microstructure and properties of nanostructured Cu 28 wt%Ag microcomposite deformed after solidifying under a high magnetic field*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 619, 2014, 319 - 327. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.070>.

Chapitre IV

Fils composites Ag-Cu à matrice de granulométrie bimodale

IV.1 Introduction

Une granulométrie de cuivre bimodale est bénéfique pour les propriétés mécaniques de fils de cuivre et des fils composites NTC-Cu comparativement à des fils dont le cuivre est à granulométrie monomodale [1-3]. C. Arnaud, lors de ses travaux, a schématisé la déformation d'un barreau composite NTC-Cu composé de grains de cuivre dont la taille est de $1\ \mu\text{m}$ (Fig. IV.1a) et celle d'un barreau présentant une distribution bimodale de grains de cuivre (1 et $4\ \mu\text{m}$) (Fig. IV.1b) [2].

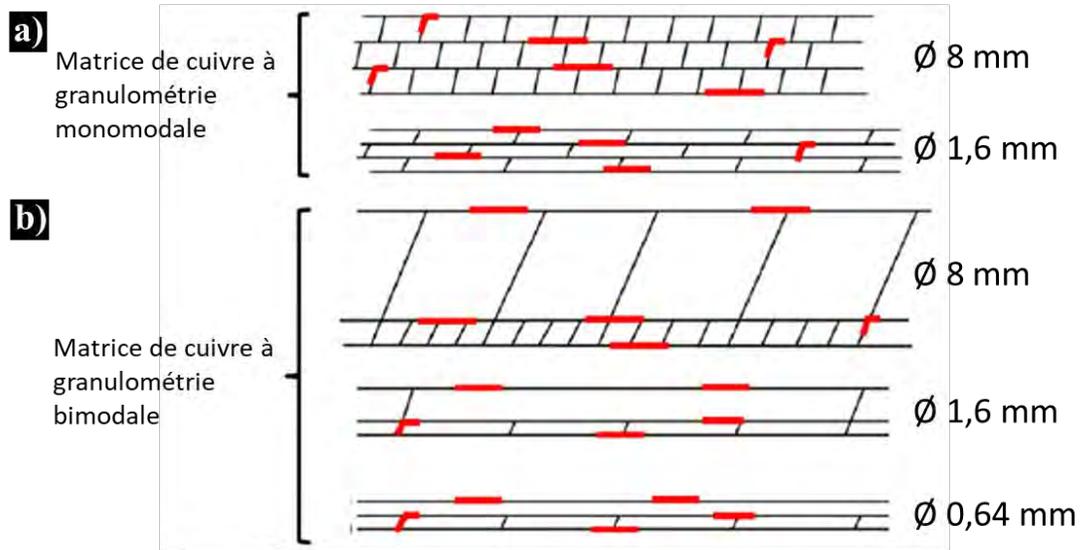


Figure IV.1 : Schéma représentant l'évolution de la taille des grains de cuivre lors de l'étirage d'un barreau NTC-Cu dont la distribution de la taille des grains est a) monomodale et b) bimodale [2]. Les traits rouges représentent les NTC.

Si la déformation du fil et des grains le constituant est considérée comme homothétique et que le volume du fil reste constant, les grains de taille $1\ \mu\text{m}$ qui composent le barreau (diamètre 8 mm) atteindront la taille d'une cellule de dislocations ($0,2\ \mu\text{m}$ dans le cas du cuivre) lorsque le fil aura atteint un diamètre de 1,6 mm. Un fil de même diamètre (1,6 mm) mais issu du tréfilage d'un barreau composé de deux populations de grains ($1\ \mu\text{m}$ et $4\ \mu\text{m}$) présenterait quant à lui des grains de taille $0,2$ et $0,8\ \mu\text{m}$. Il faut déformer le fil jusqu'à un diamètre de 0,64 mm pour que tous les grains atteignent une taille de $0,2\ \mu\text{m}$.

La contrainte à la rupture à 77 K en fonction du diamètre de ces fils composites NTC-Cu est représentée sur la Figure IV.2. La contrainte à la rupture des fils issus du barreau à granulométrie monomodale augmente de façon linéaire lorsque le diamètre des fils diminue. Elle est d'environ 625 MPa pour le fil de diamètre 1 mm et atteint environ 760 MPa pour le fil le plus fin (0,2 mm). Pour les fils dont la distribution des grains de cuivre est bimodale, l'augmentation de la contrainte à la rupture est aussi linéaire. Mais, elle présente une pente plus accentuée. Elle varie de 560 à 875 MPa. Pour les fils dont le diamètre est supérieur à 0,64

mm, le meilleur renforcement est offert par les fils à granulométrie monomodale. Lorsque le diamètre des fils est inférieur à 0,64, la tendance s'inverse et les fils à granulométrie bimodale présentent les contraintes à la rupture les plus élevées. Comme l'indique la Figure IV.1b, pour les fils bimodaux, le diamètre de 0,64 mm correspond au diamètre pour lequel les grains les plus gros atteignent la taille d'une cellule de dislocations. C'est à partir de ce diamètre que tous les grains du fil deviennent assez fins ($0,2 \mu\text{m}$ soit la taille d'une cellule de dislocations) pour contribuer de façon maximale au durcissement. Pour les fils de diamètre 0,2 mm, il est possible d'augmenter la contrainte à la rupture d'environ 14 % grâce à la distribution bimodale de la taille des grains de cuivre comparativement à une matrice à distribution monomodale. La résistivité électrique à 77 K de ces fils est représentée sur la Figure IV.2b. Elle est comprise entre $0,32$ et $0,41 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ quelle que soit la granulométrie des fils composites. Ainsi, pour des fils de diamètre inférieure à 0,64 mm obtenus par le tréfilage d'un barreau composé de grains de 1 et $4 \mu\text{m}$, il est possible d'obtenir un gain de contrainte à la rupture sans perte de résistivité électrique comparativement aux fils issus de la déformation d'un barreau présentant seulement des grains de $1 \mu\text{m}$.

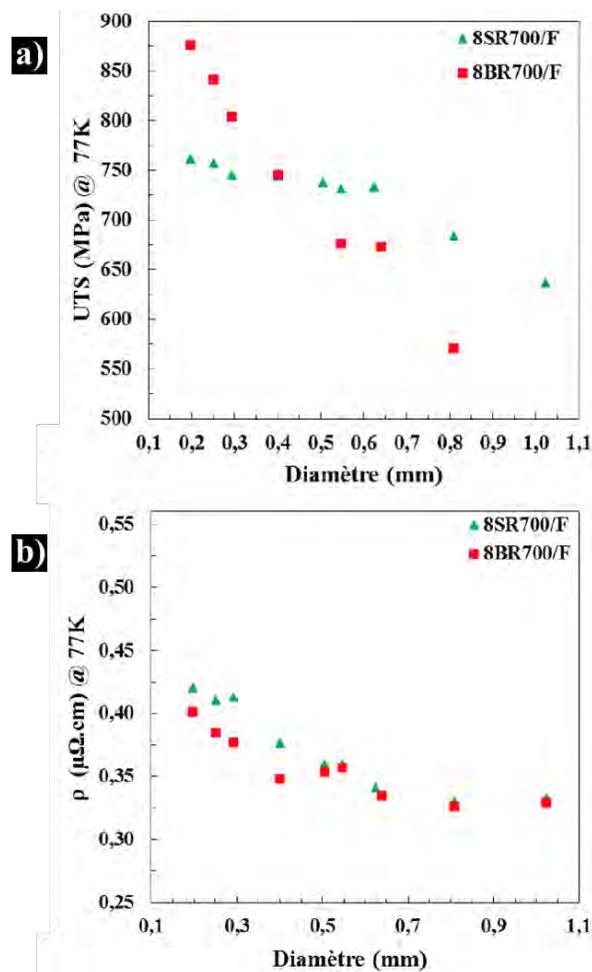


Figure IV.2 : a) contrainte à la rupture et b) résistivité électrique à 77K en fonction du diamètre des fils NTC-Cu dont la matrice de cuivre est à granulométrie monomodale (\blacktriangle) et bimodale (\blacksquare) [3].

Une étude tend à démontrer qu'une interface entre une zone nano-cristalline et une zone composée de grains micrométriques permettrait de renforcer mécaniquement des micro-piliers de cuivre (Fig IV.3) [4]. C'est le stockage d'une grande densité de dislocations le long de cette interface qui serait à l'origine du renforcement. Dans des fils, la présence de grains micrométriques dispersés dans des grains nanométriques en plus d'être bénéfique pour les propriétés mécaniques devrait permettre de réduire leur résistivité électrique.

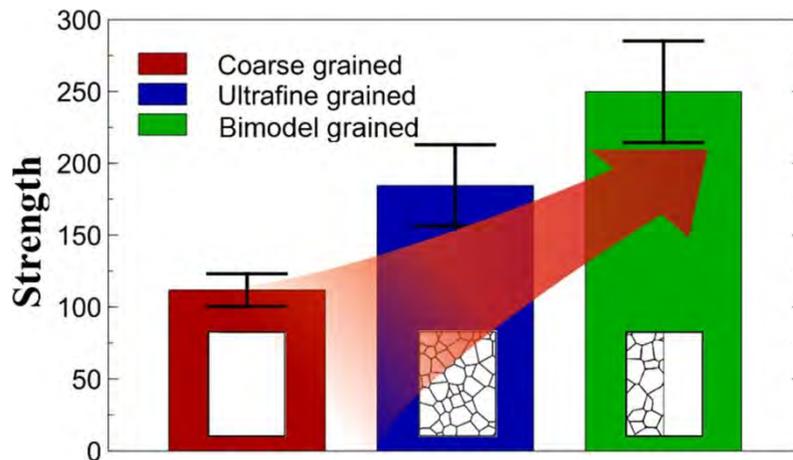


Figure IV.3 : Resistance en compression en fonction de la microstructure des différents micro-piliers de cuivre [4]

Tout semble indiquer l'intérêt de préparer des fils composites Ag-Cu dont la matrice de cuivre présente une distribution bimodale et avec une teneur en argent de 1% vol afin d'améliorer le compromis contrainte à la rupture / résistivité électrique. Il est donc proposé d'élaborer des fils dont la granulométrie de la matrice de cuivre est bimodale. Il semble intéressant que les fils composites Ag-Cu (de diamètre compris entre 1 et 0,2 mm) possèdent des grains micrométriques dispersés au sein des grains nanométriques. Pour ce faire, la poudre composite devra contenir des particules de grande dimension (environ 20 μm) et d'autres dont la taille est de 1 μm . Il est difficile de trouver une version commerciale d'une telle poudre. Il est donc proposé d'introduire les particules de taille 20 μm au sein de la poudre commerciale micrométrique utilisée jusqu'à présent.

IV.2 Elaboration des poudres composites Ag-Cu

Les poudres de cuivre bimodales homogènes ont préalablement été préparées. Un second mélange (en suivant le procédé explicité dans le chapitre II) a permis à l'élaboration des poudres composites 1Ag-Cu.

IV.2-1 Les poudres de cuivre

Afin d'élaborer la poudre de cuivre bimodale, deux poudres de cuivre sphérique ont été mélangées : une poudre de taille 1 μm et une seconde de taille 20 μm . La première poudre de cuivre utilisée est une poudre micrométrique sphérique commerciale (Alfa Aesar). La quantité de poudre micrométrique sphérique du lot ayant servi à la préparation des barreaux présentés dans les chapitres II et III était insuffisante pour préparer les barreaux présentés dans ce chapitre. Un second lot de la même référence a donc été commandé au même fournisseur. L'annexe B compare ces deux lots. Il découle de cette comparaison que les deux lots sont très similaires et il n'est pas nécessaire de prendre en compte ce changement de lot dans la comparaison des propriétés des fils. L'observation de cette poudre par MEB permet de confirmer la morphologie sphérique des particules de cuivre (Fig. IV.4). La taille des particules est majoritairement comprise entre 0,5 et 1,5 μm . Quelques particules dont le diamètre excède 6 μm sont observables. La seconde poudre est une poudre de cuivre Cu-c2 (la pureté est au minimum de 99,95 %). Elle est atomisée par l'équipe de C. Verdy au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) à Sévenans. La taille des particules est comprise entre 5 et 50 μm (Fig. IV.4). La distribution de la taille des particules des deux poudres est rapportée dans le Tableau IV.I. Les différents éléments présents en solution solide dans le cuivre et leur teneur sont reportés dans le Tableau IV.II.

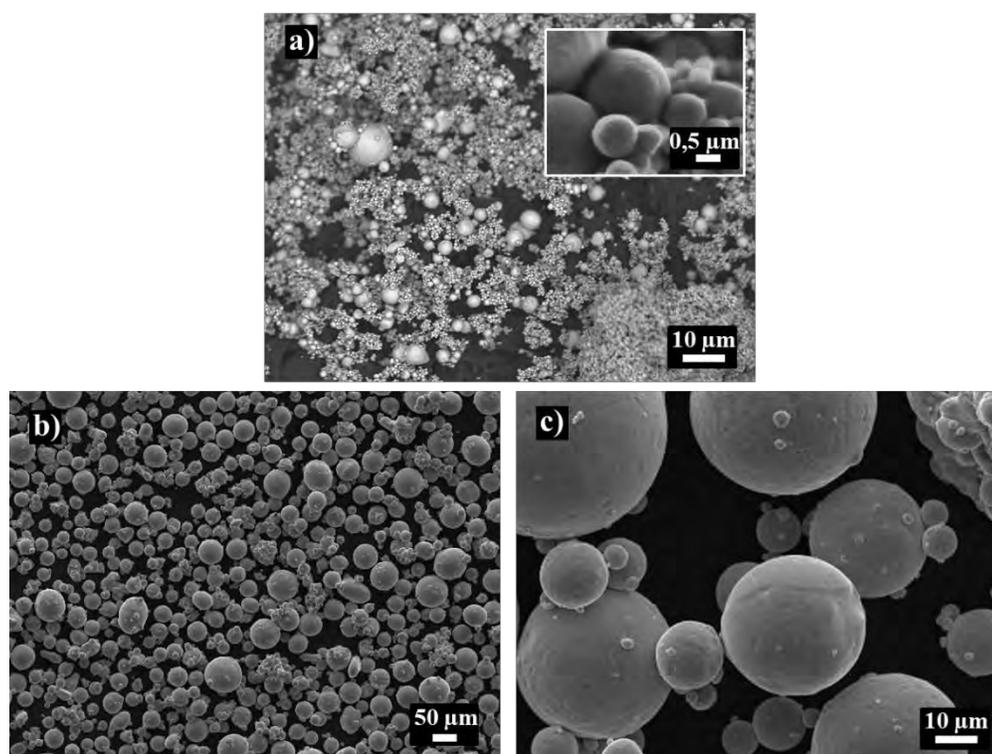


Figure IV.4 : Images de MEB de la poudre de cuivre a) commerciale provenant d'Alfa Aesar et b) et c) Cu-c2 atomisée par le LERMPS.

Tableau IV.I : Caractéristiques morphologiques des poudres de cuivre d'Alfa Aesar et du LERMPS.

Poudre	Morphologie	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
Alfa Aesar	Sphérique	0,58	1,03	3,14
LERMPS	Sphérique	5,36	19,42	42,53

Tableau IV.II : Impuretés présentes dans la poudre de cuivre d'Alfa Aesar et du LERMPS.

Poudre	Ag (ppm)	C (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Si (ppm)	Te (ppm)	P (ppm)
Alfa Aesar	< 20	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	20	< 20	-	-
LERMPS	90	-	17	< 5	< 5	-	< 5	7	-	53	10

Par simplification, les deux poudres de cuivre pur seront par la suite nommées Cu_{1μm} et Cu_{20μm}.

Ce chapitre adopte une nouvelle notation :

1Ag-Cu_{75/25}450/8

1 : pourcentage volumique de microfils d'argent,

75/25 : matrice de cuivre composée de :

- 75 % vol. de particules de cuivre provenant de la poudre Cu_{1μm},
- 25 % vol. de particules de cuivre provenant de la poudre Cu_{20μm},

450 : température de frittage SPS,

8 : diamètre de l'échantillon.

IV.2-2 Le mélange de la poudres composites

Les deux poudres de cuivre sont d'abord mélangées entre elles afin d'obtenir une poudre de cuivre bimodale homogène. Deux mélanges de 15 g de poudres ont été préparés. Le premier, comprend 75 % vol. de poudre Cu_{1μm} et 25 % vol. de poudre Cu_{20μm}. Le second, est un mélange d'un volume équivalent (50/50) de chacune des poudres de cuivre. Le mélange est effectué en introduisant dans un mélangeur tridimensionnel TURBULA les quantités adéquates de poudres ainsi que des billes en alumine. Trois billes de 5 g ont été utilisées. L'agitation est maintenue pendant 2 heures. La Figure IV.5 représente deux images de MEB de la poudre Cu_{75/25} après le mélange au TURBULA. Les particules de cuivre ne semblent pas avoir été déformées par le mélange, de plus les particules de Cu_{20μm} sont réparties au sein des particules de Cu_{1μm}.

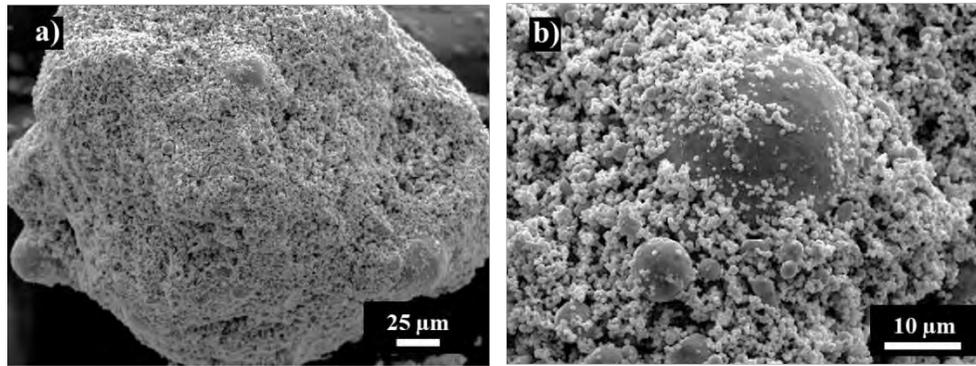


Figure IV.5 : Images de MEB de la poudre $Cu_{75/25}$ après l'étape de mélange au TURBULA.

Les poudres composites 1Ag-Cu ont été élaborées selon le protocole présenté dans les chapitres précédents. Elles ont été préparées en ajoutant la quantité appropriée de poudre de cuivre bimodale dans une suspension de microfils d'argent (diamètre $0,2 \mu m$, longueur $30 \mu m$). Le mélange est fait en suspension dans de l'éthanol et sous agitation à aide d'une sonde à ultrasons. L'éthanol est éliminé grâce à un évaporateur rotatif ($80 \text{ }^\circ C$). Les images de MEB des poudres 1Ag- $Cu_{75/25}NR$ et 1Ag- $Cu_{50/50}NR$ après l'étape de mélange sont présentées dans la Figure IV.6

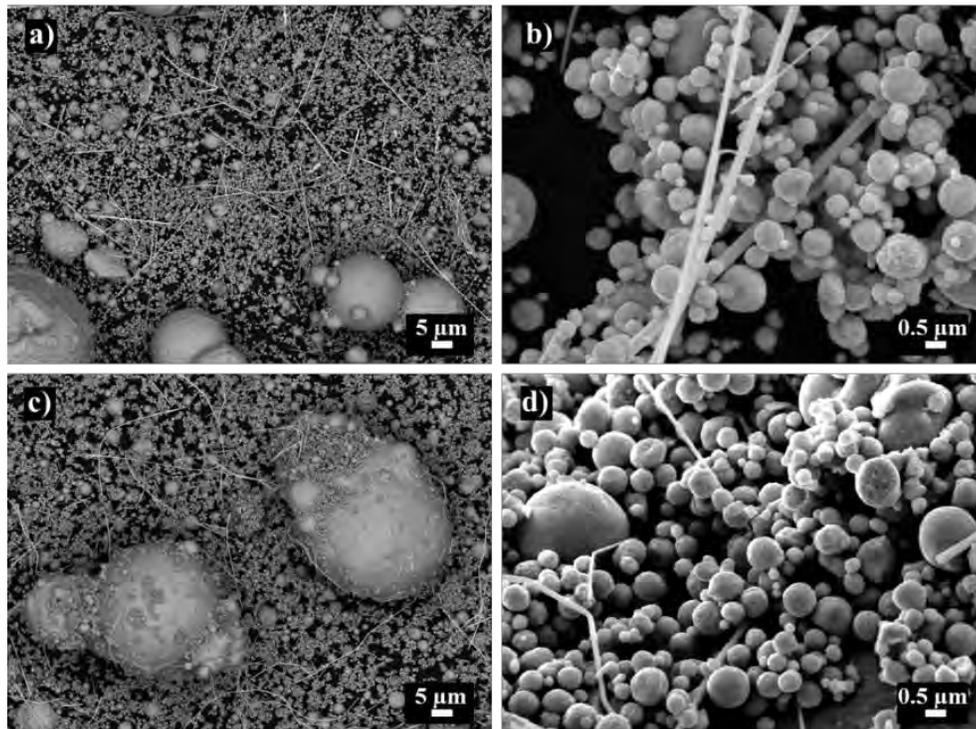


Figure IV.6 : Images de MEB des poudres composites après l'étape de mélange pour a), b) 1Ag- $Cu_{50/50}NR$ et c), d) 1Ag- $Cu_{75/25}NR$.

Les microfils d'argent semblent répartis de façon homogène au sein des grains les plus fins. De plus, ils sont observables à la surface des gros grains et n'ont pas subi de détériorations. Seuls les grains de cuivre provenant de $\text{Cu}_{1\mu\text{m}}$ semblent oxydés en surface (Fig. IV.6b et IV.6d). La poudre atomisée par le LERMPS est stockée sous vide après son élaboration afin d'éviter toute oxydation. La poudre ayant été utilisée dès l'ouverture de l'emballage, elle n'a pas eu le temps de s'oxyder et pourrait donc expliquer que les grains les plus gros ne présentent pas d'oxydation de surface. Afin de réduire tout oxyde de cuivre présent à la surface des grains, les poudres ont été chauffées à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, maintien à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h) sous un flux de H_2 (15 L/h). Bien qu'il ait été déterminé dans le chapitre II qu'une température de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ était suffisante pour réduire les oxydes de cuivre, il a été nécessaire d'élever la température à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'obtenir une poudre pré-frittée cohésive. Les clichés de MEB des poudres composites $1\text{Ag-Cu}_{75/25}\text{R}$ et $1\text{Ag-Cu}_{50/50}\text{R}$ sont présentés sur la Figure IV.7

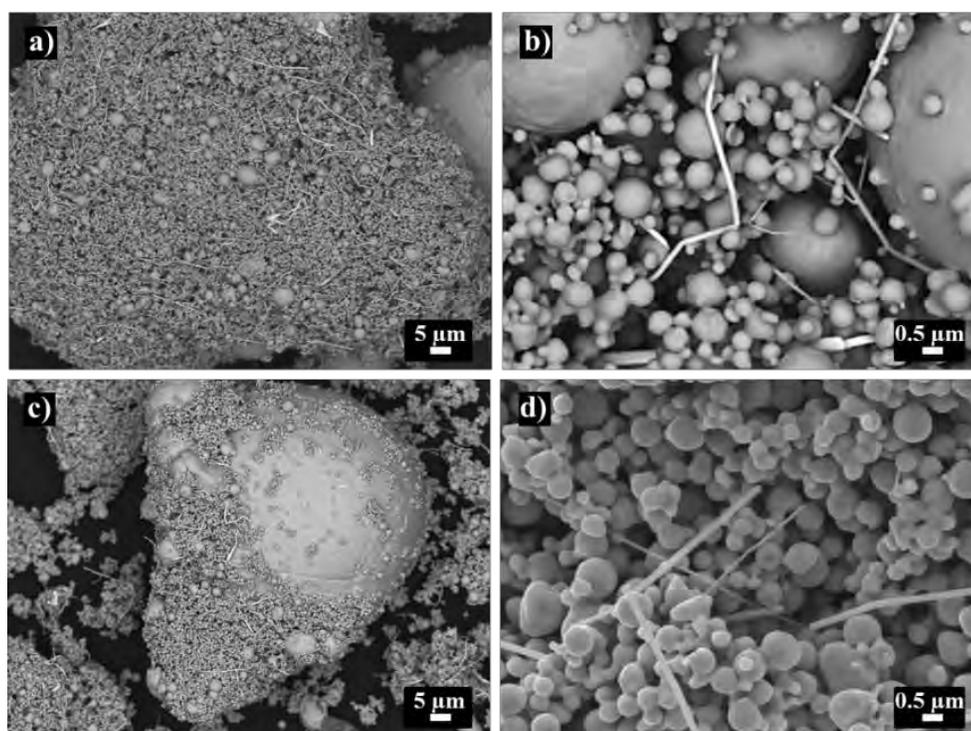


Figure IV.7 : Images de MEB des poudres composites après l'étape de mélange pour a), b) $1\text{Ag-Cu}_{50/50}\text{R}$ et c), d) $1\text{Ag-Cu}_{75/25}\text{R}$.

Les particules de cuivre présentent une surface lisse ce qui traduit l'élimination de l'oxyde de surface. La température de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ a permis la formation de cous de frittage entre les grains ce qui est à l'origine de l'aspect cohésif de la poudre. Cependant l'augmentation de la température de réduction a eu comme conséquence de déformer les microfils d'argent. En effet, ceux-ci semblent s'être clivés sous l'effet de la température.

IV.3 Barreaux Ag-Cu préparés par SPS

IV.3-1 Cycle de frittage

Comme il a été démontré dans les précédents chapitres, afin de préserver les propriétés électriques, il est nécessaire de fritter les poudres composites Ag-Cu à la température la plus basse possible afin d'empêcher la formation d'un alliage Ag/Cu. Dans le chapitre II, le frittage d'une poudre 1Ag-Cu_{100/00} à 400 °C et avec une pression de 25 MPa a permis l'obtention d'un barreau de diamètre 8 mm dense à 95 %. Ce barreau a pu être tréfilé sans rupture jusqu'à un diamètre final de 0,2 mm. Cependant, ce protocole n'a pas permis d'atteindre une densification suffisante pour permettre le tréfilage sans rupture d'un barreau 1Ag-Cu_{75/25}400/8. Le cycle SPS a donc été adapté (Fig. IV.8). Il se compose d'un pré-chargement de 25 MPa, l'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 450°C avec une rampe de 25 °C/min puis un palier est appliqué pendant 5 min. La montée en pression se fait pendant la première minute du palier en température et la pression est maintenue à 30 MPa pendant les 4 minutes restantes. Elle est ensuite progressivement relâchée durant le refroidissement. La pression appliquée pendant la montée en température est de 5 MPa afin d'éviter un mauvais contact entre les électrodes, les pistons, les galets et l'échantillon qui entrainerait une mauvaise régulation de la température. La nécessité d'augmenter la température de frittage lorsque la taille moyenne des grains de cuivre augmente est en accord avec l'état de l'art du frittage par SPS du cuivre (Chap. II, IV-2-1) [1, 5, 6].

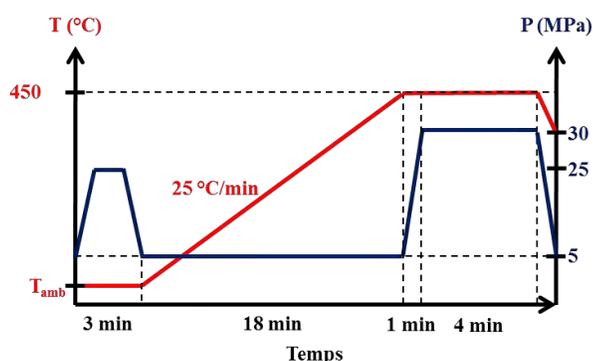


Figure IV.8 : Consignes de température et de pression du traitement SPS.

IV.3-2 Courbe de densification et densité relative

La densité des barreaux a été évaluée par la méthode d'Archimède. La densité relative de 1Ag-Cu_{75/25}450/8 et 1Ag-Cu_{50/50}450/8 est respectivement de 95,5 et 96,7 %. Un barreau de cuivre pur servant de référence a été élaboré à partir du frittage de la poudre Cu_{20µm} à 450 °C. La densité relative de ce barreau Cu_{20µm}450/8 est de 90,8 %. Les valeurs de densité relative diminuent lorsque la proportion en gros grains augmente ce qui est en accord avec l'état de l'art du frittage par SPS du cuivre. En effet, la bibliographie

montre que lorsque la taille d'une poudre de cuivre augmente il est nécessaire d'augmenter la température de frittage afin d'obtenir une densification équivalente. Les courbes de densification calculées des deux échantillons composites sont reportées sur la Figure IV.9.

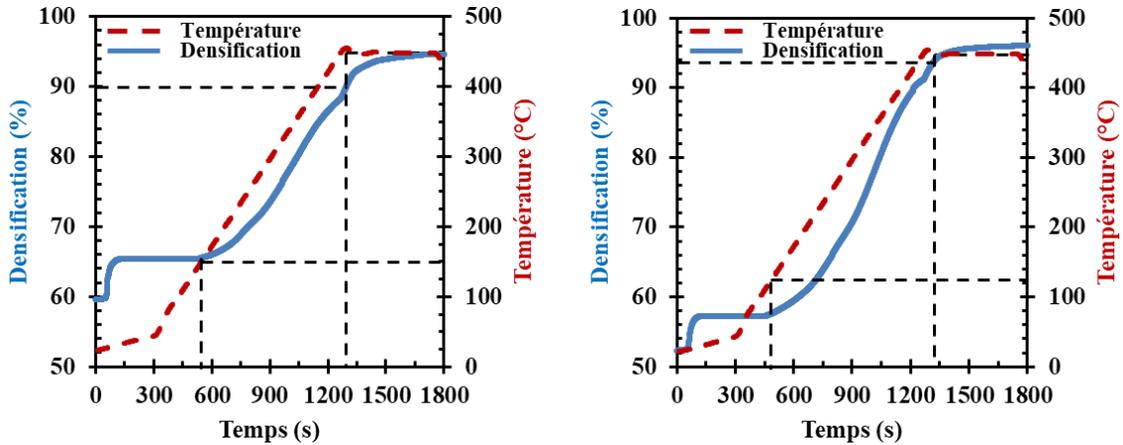


Figure IV.9 : Courbes de densification et de température en fonction du temps de frittage des poudres composites a) 1Ag-Cu_{50/50}R et b) 1Ag-Cu_{75/25}R frittées à 450 °C.

Au début du cycle SPS, 1Ag-Cu_{50/50} et 1Ag-Cu Cu_{75/25} ont respectivement une densité relative de 60 et 57 %. L'étape de pré-compaction permet un gain de 5 % de densification en cru pour les deux échantillons. La densification débute pour une température avoisinant 150 °C pour 1Ag-Cu_{50/50} et 130 °C pour 1Ag-Cu Cu_{75/25}. Contrairement aux observations faites lors du frittage des précédents échantillons, la température à partir de laquelle la densification commence n'est pas celle de la température de pré-frittage des poudres durant le traitement de réduction. Pour rappel, les poudres composites ont été pré-frittées à 230 °C. Au début du palier de température, la densité relative de 1Ag-Cu_{50/50} est de 90 % et celle de 1Ag-Cu Cu_{75/25} est de 94 %. Malgré une densité relative initiale 5 % plus faible, 1Ag-Cu Cu_{75/25} s'est densifié plus rapidement lors de la montée en température. Ceci pourrait s'expliquer par la plus grande proportion de petit grains présents dans 1Ag-Cu Cu_{75/25}. A la fin du frittage 1Ag-Cu_{50/50} 450/8 est dense à 95,5 % et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 l'est à 96,7 %.

IV.3-3 Propriétés des barreaux Ag-Cu

Les images de MEB des sections transversales de 1Ag-Cu_{50/50} 450/8 (Fig. IV.10 et Fig. IV.11a, b) et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 (Fig. IV.11c, d) ont été capturées en mode électrons rétrodiffusés. Ainsi le cuivre apparaît en gris, l'argent en blanc et la porosité est quant à elle en noir.

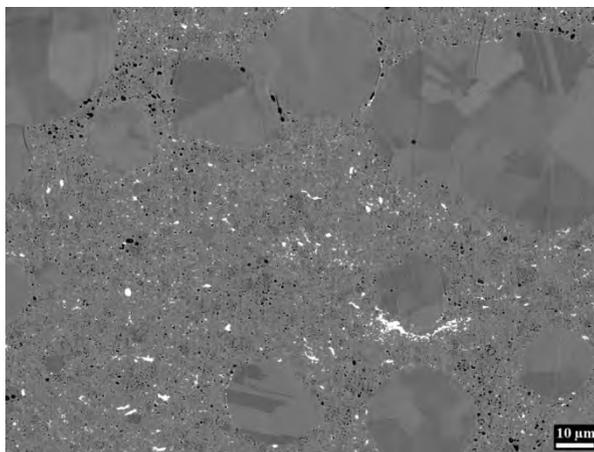


Figure IV.10 : Image de MEB d'une section transversale de 1Ag-Cu_{50/50} 450/8.

Sur l'image de MEB représentant une grande surface de 1Ag-Cu_{50/50} 450/8 (Fig. IV.10), il est possible d'observer des zones sphériques de quelques dizaines de micromètres de diamètre exemptes d'argent et de porosité. Ces zones permettent de déduire la localisation des grains provenant de la poudre Cu_{20μm}. Ces zones semblent occuper la moitié de la surface observée reflétant ainsi la composition initiale de la poudre composite (50 % vol Cu_{1μm} et 50 % vol. Cu_{20μm}). Aucune image de MEB présentant le même grandissement n'a été enregistrée pour 1Ag-Cu_{75/25}450/8.

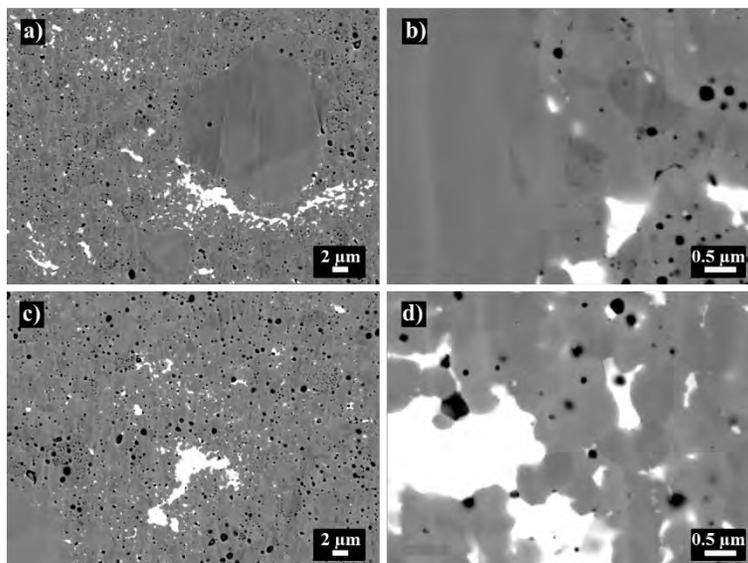


Figure IV.11 : Images de MEB des sections transversales de : a), b) 1Ag-Cu_{50/50} 450/8 et c), d) 1Ag-Cu_{75/25}450/8.

Sur les images de MEB des sections transversales de 1Ag-Cu_{50/50} 450/8 et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 (Fig. IV.11), de l'argent présentant une taille nanométrique est observable sur la totalité des zones composées de grains devant provenir de la poudre Cu_{1μm}. En effet, les observations des poudres composites ont montré que les microfils étaient dispersés au sein des particules de la poudre Cu_{1μm} et à la surface des particules provenant

de Cu_{20μm}. 1Ag-Cu_{50/50}450/8 et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 présentent des domaines micrométriques d'argent pouvant traduire un certain degré d'agglomération des microfils d'argent lors de l'élaboration des poudres composites. La formation d'amas de microfils d'argent n'a pourtant pas été observée dans les poudres composites 1Ag-Cu_{50/50} et 1Ag-Cu_{75/25}. En comparaison avec 1Ag-Cu_{100/00}400/8 (barreau élaboré dans le Chapitre II composé de grains de 1μm), la répartition moins homogène de l'argent dans 1Ag-Cu_{50/50} 450/8 et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 peut s'expliquer par la présence des grains de grande taille, provenant de la poudre Cu_{20μm}, qui limite le volume disponible pour la dispersion des microfils d'argent. Les coupes transversales de 1Ag-Cu_{50/50}450/8 (Fig. IV.12a) et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 (Fig. IV.12b) ont été analysées par EBSD afin de déterminer la taille des grains. La cartographies de 1Ag-Cu_{100/00}400/8 est rappelée sur la Figure IV.12c Les distributions de taille de grains de cuivre et d'argent de 1Ag-Cu_{50/50} 450/8, 1Ag-Cu_{75/25}450/8 et 1Ag-Cu_{100/00}400/8 sont rapportées dans le Tableau IV.III.

Tableau IV.III : Distribution de la taille des grains d'argent et de cuivre pour les barreaux 1Ag-Cu_{50/50} 450/8, 1Ag-Cu_{75/25}450/8 et 1Ag-Cu_{100/00}400/8

Barreau	Argent			Cuivre		
	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
1Ag-Cu_{50/50} 450/8	0,25	0,35	0,60	0,33	0,68	1,44
1Ag-Cu_{75/25}450/8	0,18	0,31	0,64	0,35	0,90	2,04
1Ag-Cu_{100/00}400/8	0,11	0,17	0,26	0,40	0,91	1,88

Les barreaux 1Ag-Cu_{50/50}450/8 et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 présentent des grains d'argent dont la taille (d₅₀ est respectivement égal à 0,35 et 0,31 μm) est supérieure à celle observée dans 1Ag-Cu_{100/00}400/8 (d₅₀ = 0,17 μm). De plus, les plus gros grains d'argent sont localisés dans les zones riches en argent. En effet, les grains d'argent dispersés de façon unitaire ont une taille proche de celle des microfils d'argent alors que ceux présents dans les amas d'argent peuvent présenter une taille micrométrique. Ainsi, les microfils d'argent regroupés en fagots au moment du mélange des poudres composites semblent avoir causé une croissance granulaire de l'argent. Des macles sont observables dans les plus gros grains d'argent. Il serait attendu que la distribution des grains de cuivre s'élargisse avec l'augmentation de la teneur initiale en Cu_{20μm}. Cependant, les trois barreaux présentent des distributions similaires. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la microstructure de 1Ag-Cu_{50/50}450/8 et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 est très hétérogène et que les cartographies enregistrées présentent un grandissement trop fort pour rendre compte des différences de taille de grains présentes. En effet, la taille de la cartographie est d'environ 80 x 60 μm alors que les plus gros grains provenant de Cu_{20μm} peuvent atteindre 50 μm. Cependant, il n'était pas envisageable de faire des cartographies de taille supérieure. En effet, le pas d'acquisition ne pouvant pas être augmenté, au risque de

perdre les informations concernant les grains nanométriques, l'acquisition d'une cartographie de taille supérieure durée dépassant la dizaine d'heures. Un tel temps d'acquisition n'est pas compatible avec les créneaux d'utilisation du MEB permettant l'acquisition des données EBSD.

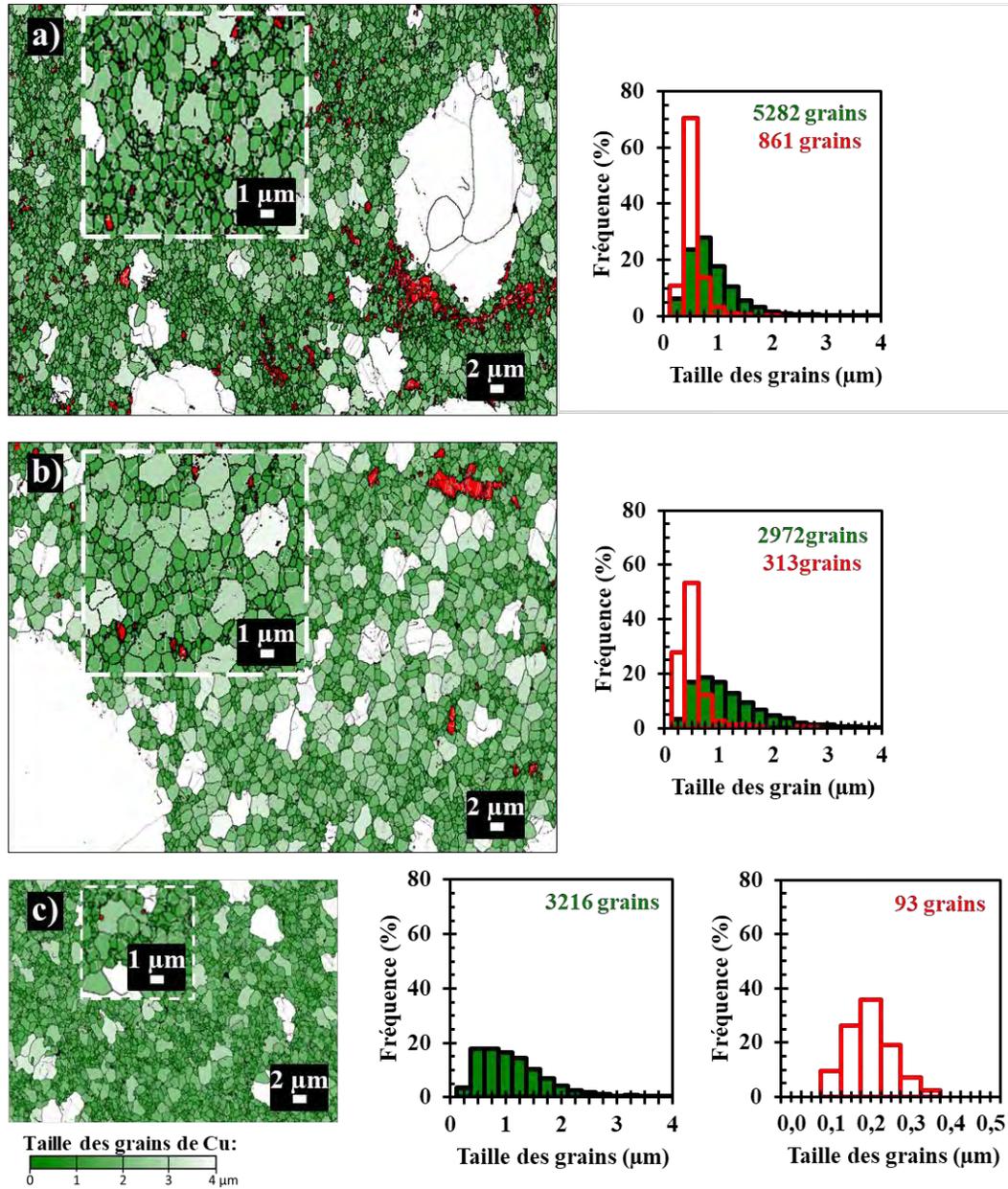


Figure IV.12 : Cartographies de taille de grains obtenues par EBSD et distributions de la taille des grains de Cu et Ag correspondantes pour une section transversale de : a) 1Ag-Cu_{50/50} 450/8, b) 1Ag-Cu_{75/25} 450/8 et c) 1Ag-Cu_{100/00} 400/8. Sur la cartographie, Ag est coloré en rouge, Cu est coloré avec une nuance de vert en fonction de la taille des grains, les joints de grains sont colorés en noir, les macles thermiques sont colorées en gris et la porosité est représentée par des zones noires.

Les cartographies d'orientation de 1Ag-Cu_{50/50}450/8 et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 selon la direction d'étirage, ne montrent aucune texturation des barreaux après frittage SPS (Fig. IV.13). Cette observation est en accord avec celles faites sur les différents barreaux précédemment présentés. La cartographie de 1Ag-Cu_{50/50}450/8 indique que certains grains issus de la poudre Cu_{20μm} sont polycristallins.

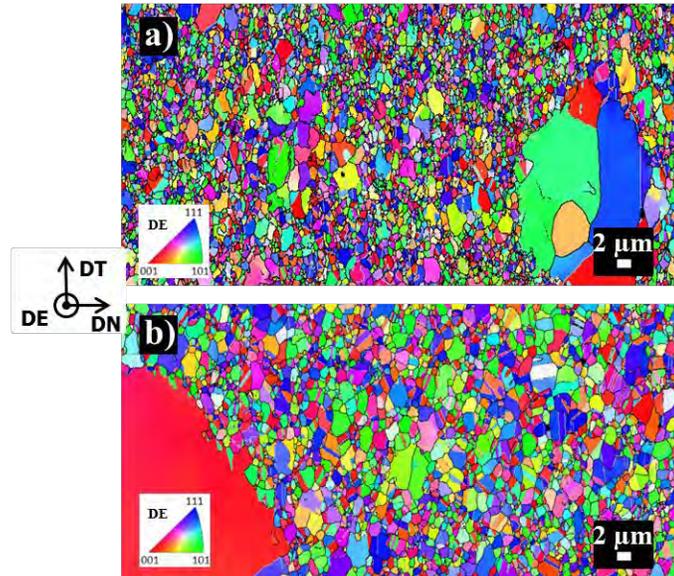


Figure IV.13 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD d'une section transversale analysée selon la direction DE pour : a) 1Ag-Cu_{50/50} 450/8 et b) 1Ag-Cu_{75/25}450/8.

La microdureté Vickers a été mesurée le long du diamètre d'une coupe transversale de Cu_{20μm}450/8 et de 1Ag-Cu_{50/50}450/8 (Fig. IV.14).

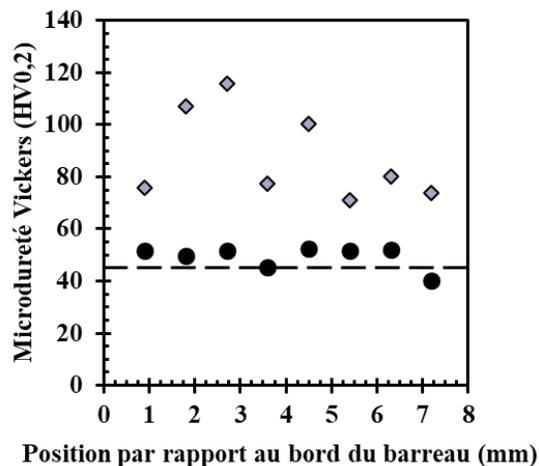


Figure IV.14 : Microdureté Vickers en fonction de la position par rapport au bord du barreau pour une section transversale de : Cu_{20μm}450/8 (●) et 1Ag-Cu_{50/50}450/8 (◆). La ligne pointillée représente la microdureté Vickers du cuivre pur recuit.

Elle est d'environ 50 HV_{0,2} sur tout le diamètre de Cu_{20μm}450/8. Cette valeur est équivalente à celle du cuivre pur recuit (45-50 HV) ayant des grains dont la taille est comprise entre 10 et 20 μm. La microdureté Vickers 1Ag-Cu_{50/50}450/8 oscille entre 75 HV_{0,2} et 120 HV_{0,2} et pourrait indiquer des mesures faites dans des zones dont la microstructure est composée de grains de taille 1μm et d'autres faites dans des zones où les grains sont ceux provenant de Cu_{20μm}. Pour rappel, la microdureté de 1Ag-Cu_{100/00}400/8 est de 119 HV_{0,2}.

IV.4 Elaboration des fils Ag-Cu par tréfilage

IV.4-1 Conditions d'étirage

Les deux barreaux 1Ag-Cu_{50/50}450/8 et 1Ag-Cu_{75/25}450/8 ont été tréfilés en suivant le même procédé que dans le chapitre II. Il a été possible d'atteindre le diamètre final de 0,198 mm sans rupture. Des prélèvements, servant aux caractérisations microstructurales, électriques et mécaniques, ont été faits sur des fils dont le diamètre est compris entre 1,023 et 0,198 mm. Le barreau de cuivre pur Cu_{20μm}400/8 quant à lui a subi de multiples ruptures durant le tréfilage ce qui a eu pour conséquence l'impossibilité d'obtenir les prélèvements nécessaires aux caractérisations. Il n'a été possible de produire qu'un brin de 200 mm à 0,6 mm.

IV.4-2 Propriétés des fils

IV.4-2-1 Densité des fils de diamètre 4 mm

Les densités relatives de 1Ag-Cu_{50/50}450/4 et 1Ag-Cu_{75/25}450/4, mesurées par la méthode d'Archimède, sont respectivement égales à 98,7 et 98,6 %. L'étirage a permis d'éliminer la porosité restante dans les barreaux grâce au mouvement des grains ainsi qu'à leur déformation. La densité relative des fils de diamètres inférieurs est probablement plus élevée, mais n'a pas pu être mesurée car la masse des prélèvements est trop faible pour permettre une mesure fiable.

IV.4-2-2 Microstructure et texture des fils de diamètre 0,5 mm

Les images de MEB des sections transversales de 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 (Fig. IV.15a, b) et 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 (Fig. IV.15c, d) ont été capturées en mode électrons rétrodiffusés afin d'augmenter le contraste entre le cuivre et l'argent. De ce fait, le cuivre apparaît en gris et l'argent en blanc. Les images de MEB de 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 permettent d'observer la présence de deux types de zones. La première se caractérise par des domaines de cuivre de quelques micromètres pour lesquels il est possible de noter l'absence d'argent. Ces zones sont le fruit de la déformation des grains provenant de la poudre Cu_{20μm}. La seconde est formée de domaines nanométriques d'argent répartis dans du cuivre. Ces zones sont le résultat

de la déformation des microfils d'argent initialement dispersés au sein de grains provenant de la poudre $\text{Cu}_{1\mu\text{m}}$. Il est tout de même possible d'observer quelques zones d'agglomération d'argent pouvant avoir une taille micrométrique. Des agglomérats d'argent dont la taille pouvait atteindre 5 à 10 μm ont déjà été observés dans le barreau $1\text{Ag-Cu}_{50/50}450/8$ (Fig. IV.11). Les étapes successives de tréfilage ont permis de réduire leur taille. Par simple observation, les deux types de zones semblent présentes dans les mêmes proportions. Ainsi, elles reflètent les proportions de chaque poudre de cuivre (50/50) utilisées pour l'élaboration de cet échantillon. Il est possible de faire les mêmes observations à partir de la section transversale de $1\text{Ag-Cu}_{50/50}450/0,5$ à la différence que les domaines sans argent représentent une surface moins importante de l'image. Ceci est en accord avec la composition initiale de l'échantillon. En effet, les grains provenant de la poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$ ne représente que 25% du volume total.

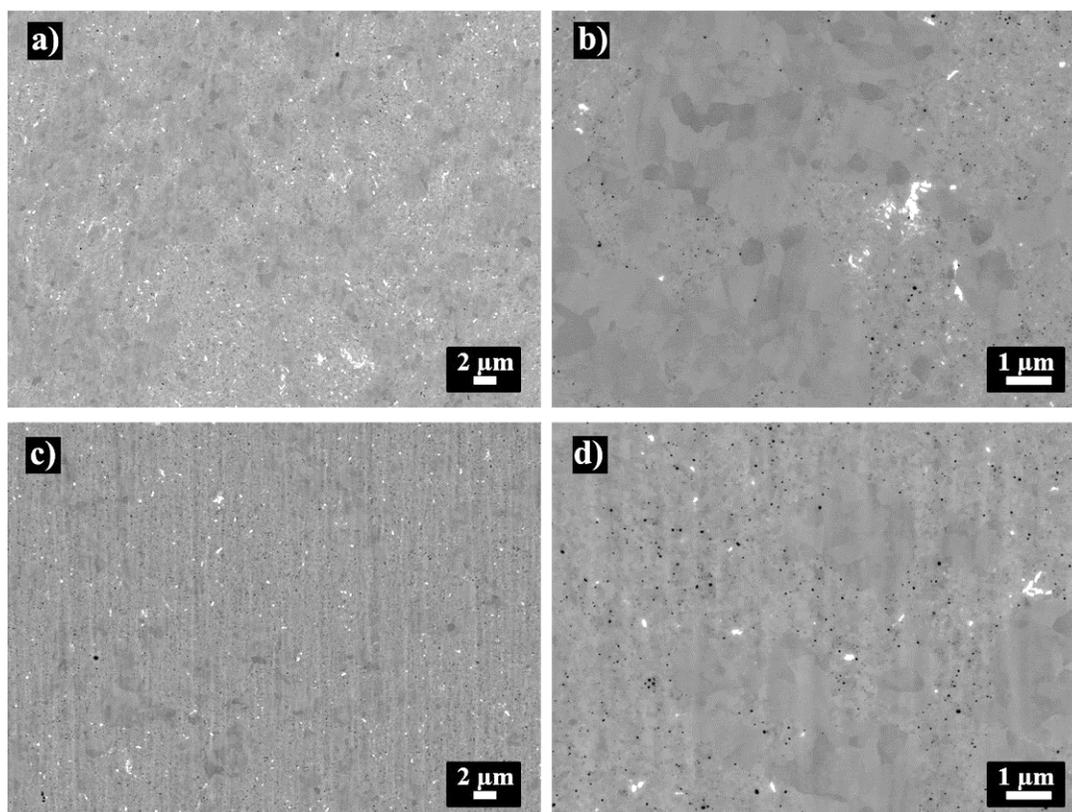


Figure IV.15 : Images de MEB des sections transversales de : a), b) $1\text{Ag-Cu}_{50/50}450/0,5$ et c), d) $1\text{Ag-Cu}_{75/25}450/0,5$.

Les cartographies de phases, de la section transversale de 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 et 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 obtenues par EBSD sont présentées sur la Figure IV.16. De plus, celle de 1Ag-Cu_{100/00}450/0,5 est rappelée sur la figure Figures IV.16c.

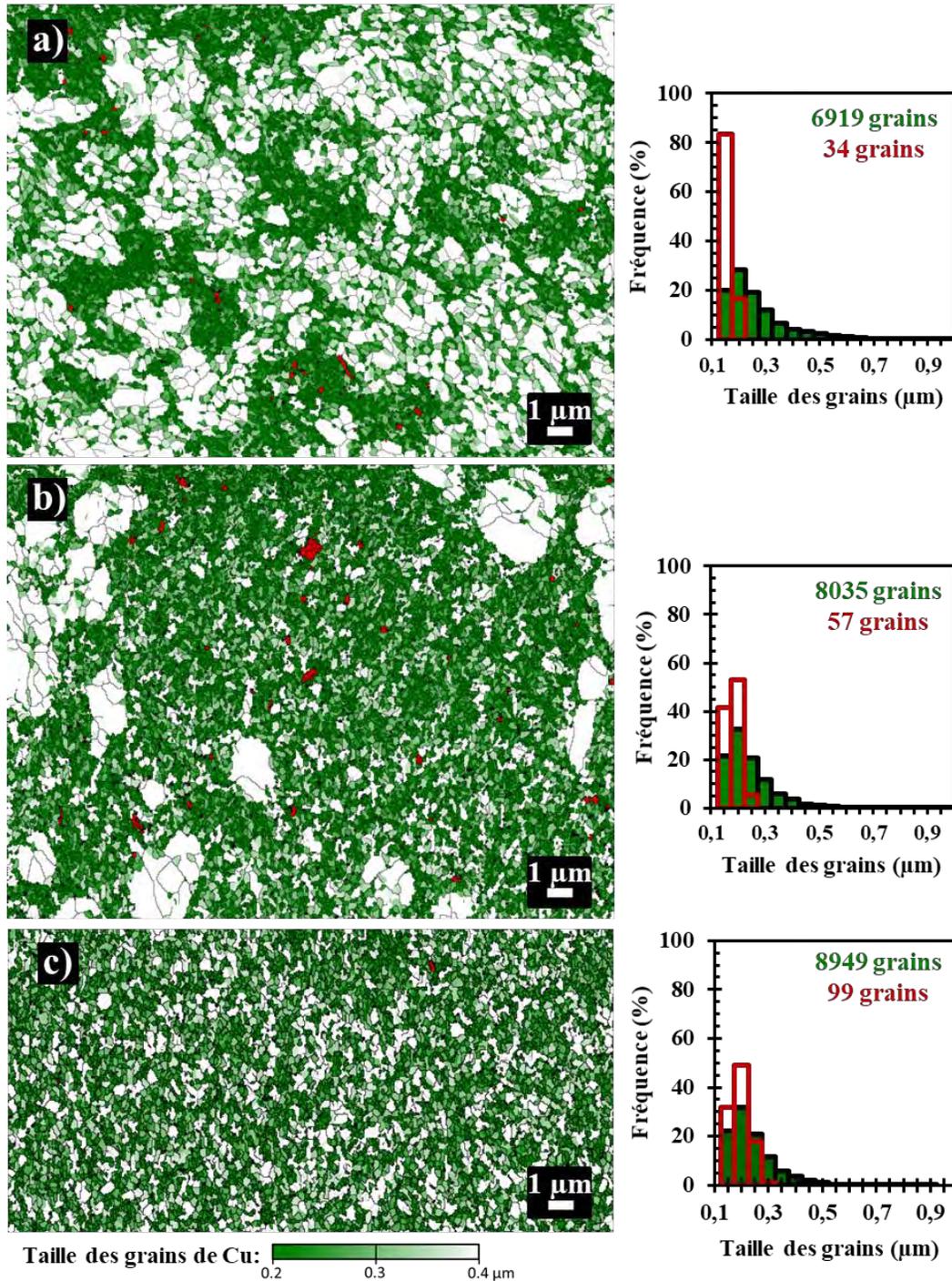


Figure IV.16 Cartographies de taille de grains obtenues par EBSD et distributions de la taille des grains de Cu et Ag correspondantes pour une section transversale de : a) 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5, b) 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et c) 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5. Les grains de cuivre sont colorés avec une nuance de vert en fonction de la taille des grains et ceux d'argent sont colorés en rouge.

Les distributions de taille de grains de cuivre et d'argent de 1Ag-Cu_{50/50} 450/0,5, 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5 sont rapportées dans le Tableau IV.IV.

Tableau IV.IV : Distribution la taille des grains d'argent et de cuivre pour les fils 1Ag-Cu_{50/50} 450/0,5, 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5.

Barreau	Argent			Cuivre		
	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
1Ag-Cu _{50/50} 450/0,5	0,14	0,15	0,17	0,14	0,2	0,40
1Ag-Cu _{75/25} 450/0,5	0,14	0,16	0,20	0,14	0,20	0,33
1Ag-Cu _{100/00} 400/0,5	0,14	0,17	0,21	0,14	0,2	0,32

Les cartographies de 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 et 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 confirment la dispersion des microfils d'argent au sein des grains de cuivre les plus fins. Quel que soit l'échantillon, la taille de ces grains d'argent est d'environ 0,16 μm . Il est possible de mettre en évidence un élargissement plus prononcé de la taille des grains de cuivre pour 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 mettant en avant une quantité de gros grains plus importante lors de l'élaboration des barreaux. 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 présentent deux populations de taille de grains de cuivre. Elles semblent être présentes dans les mêmes proportions. Dans le cas de 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5, les plus gros grains semblent occuper un quart de la surface de la cartographie. Cependant, au sein des fils de diamètre 0,5 mm, le nombre de grains de petite taille (< 0,4 μm) étant très important devant le nombre de gros grains, la granulométrie en fréquence d'apparition des grains ne semble pas adaptée pour analyser une microstructure aussi hétérogène. Il est donc proposé d'exprimer la taille des grains en fonction de la fraction surfacique qu'ils occupent (Fig. IV 17).

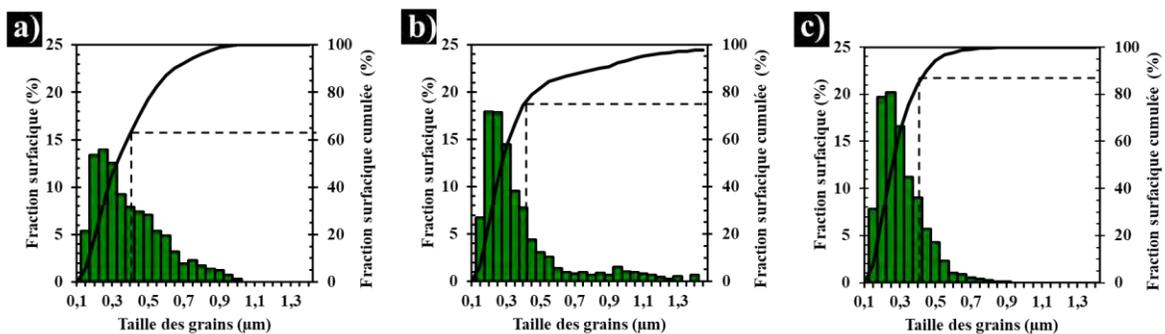


Figure IV.17 : Histogramme de la fraction surfacique occupée par les grains de cuivre en fonction de la taille des grains pour : a) 1Ag-Cu_{50/50} 450/0,5, b) 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et c) 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5.

Les distributions de la taille des grains sont d'autant plus larges que la teneur initiale en Cu_{20 μm} est importante. Si la déformation du fil et des grains qui le composent est homothétique, pour un fil de diamètre

0,5 mm, un grain de taille 0,4 μm est le fruit de la déformation d'un grain dont le diamètre initial est d'environ 6 μm . Les grains de taille 6 μm font partie des grains les plus gros observés dans la poudre $\text{Cu}_{1\mu\text{m}}$ et des plus petits observés dans la poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$. Ainsi, l'étude des grains de taille supérieure à 0,4 μm devrait être un bon indicateur de l'effet de l'ajout de grains provenant de la poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$. La fraction surfacique occupée par les grains de taille supérieure à 0,4 μm dans les fils de diamètre 0,5 mm est représentée en fonction de la teneur initiale de poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$ sur la Figure IV.18.

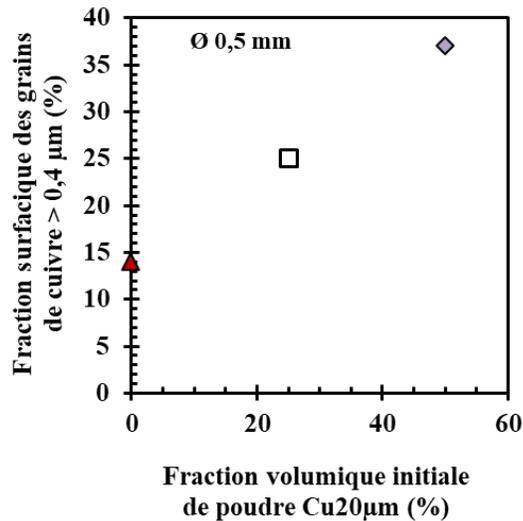


Figure IV.18 : La fraction surfacique occupée par les grains de taille supérieure à 0,4 μm pour en fonction de la teneur volumique initiale de poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$: 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5 (▲), 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 (□) et 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 (◆).

Il est mis en évidence que malgré une présence, en nombre, inférieure à 10 % les grains dont la taille est supérieure à 0,4 μm occupent environ 37 % de la surface de 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5, environ 25 % de la surface de 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et environ 14 % de la surface de 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5. Ainsi, la présence initiale de 25 et 50 % vol. de grains provenant de la poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$ lors de l'élaboration des poudres composites a permis d'augmenter respectivement la surface occupée par les grains de diamètre supérieur à 0,4 μm d'environ 80 et 160 % respectivement dans 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 et 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 par rapport à celle occupée dans 1Ag-Cu_{100/00}450/0,5. Il est possible de faire l'hypothèse que les observations faites sur la section de grains fortement allongés dans le sens de tréfilage rendent ces observations vraies dans le volume du fil. Les fils 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 et 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 sont donc composés de canaux libres d'argent présentant des grains de cuivre dont la taille est comprise entre environ 0,4 μm et 1 μm . Ces canaux sont répartis dans des zones composées de grains de cuivre plus fins (proche de la taille d'une cellule de dislocations du cuivre soit environ 0,2 μm) au milieu desquels sont dispersés les microfils d'argent.

Les cartographies d'orientation de 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 et 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 analysées selon la direction d'étirage sont présentées sur la Figure IV.19. De plus, celle de 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5 est rappelée par la Figures IV.19c.

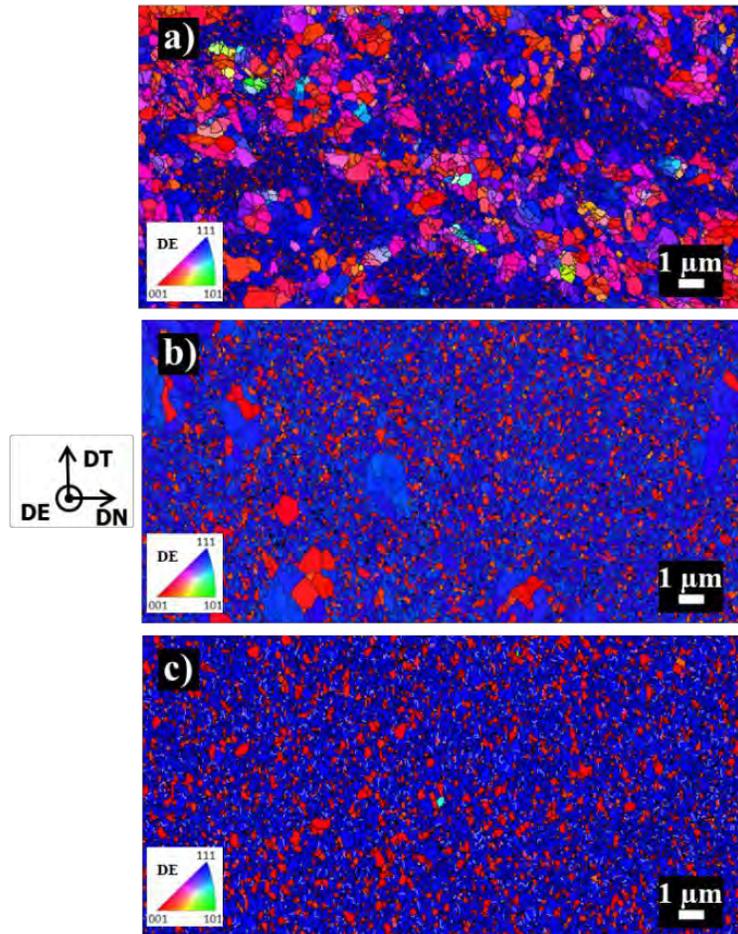


Figure IV.19 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD d'une section transversale analysée selon DE pour :
a) 1Ag-Cu_{50/50} 450/0,5, b) 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et c) 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5.

Pour les fils 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 et 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5, il est possible d'observer que les grains dont la taille est inférieure à 0,4 μm sont exclusivement orientés selon <111> et <100> dans l'axe de tréfilage. Ceci est en adéquation avec les observations déjà faites sur 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5. Parmi les grains de diamètre supérieur à 0,4 μm certains présentent des orientations autres que <111> et <100> pouvant refléter la texturation en cours de ces grains.

Dans le chapitre III, un doute a été émis quant à la possibilité de déformer sans rupture un barreau dont la microstructure initiale est composée de grains de taille 1 μm avec un taux de déformation très supérieur à 7. La déformation d'un barreau de diamètre 8mm jusqu'au diamètre 0,2 mm correspond à un taux de déformation vraie de 7,4. L'ajout des grains de taille micrométrique au sein de la microstructure des fils fins

de 1Ag-Cu_{50/50}450 et de 1Ag-Cu_{75/25}450 pourrait ainsi permettre d'augmenter leur déformabilité comparée à celle des fils 1Ag-Cu_{100/00}400.

IV.4-3 Résistivité électrique des fils

La résistivité électrique à 293 K et 77 K de tous les fils est présentée sur la Figure VI.20.

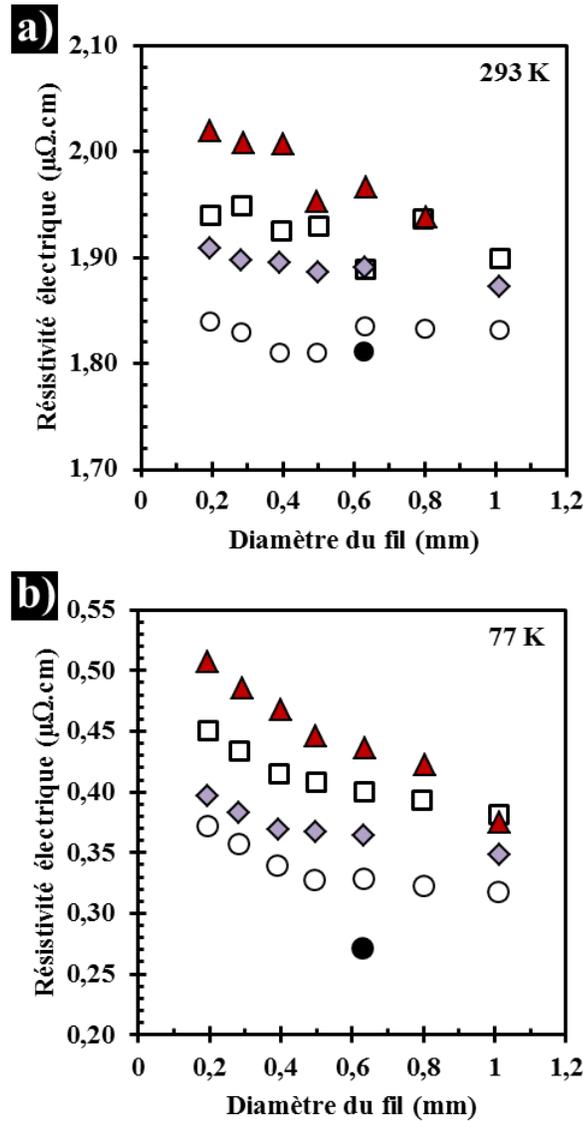


Figure IV.20 : Résistivité électrique en fonction du diamètre des fils a) à 293 K et b) à 77 K pour : Cu_{1 μm} 400 (○), Cu_{20 μm} 450 (●), 1Ag-Cu_{100/00}400 (▲), 1Ag-Cu_{75/25}450 (□) et 1Ag-Cu_{50/50}450 (◆).

La résistivité électrique des fils de cuivre pur à 293 K est de 1,81 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour Cu_{20 μm} 450/0,6 et de 1,84 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour Cu_{1 μm} 400/0,6 à 293 K. Elle est de 0,27 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour Cu_{20 μm} 450/0,6 à 77 K. Cette valeur est plus faible que celle de Cu_{1 μm} 400/0,6 (0,33 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) et reflète la présence de grains plus gros qui permettent de

limiter le nombre d'interactions entre les électrons de conduction et les joints de grains. La résistivité électrique de 1Ag-Cu_{100/00}400 est comprise entre 1,94 et 2,02 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K et entre 0,38 et 0,51 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K. Celle de 1Ag-Cu_{75/25}450 est comprise entre 1,90 et 1,94 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K et entre 0,38 et 0,45 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K. Quant à celle de 1Ag-Cu_{50/50}450, elle s'étend de 1,87 à 1,91 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K et de 0,35 à 0,40 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 77 K. Ainsi, il est clairement mis en avant que l'ajout de grains plus gros a permis de diminuer la résistivité électrique des fils composites grâce à la diminution de la densité de joints de grains qui en découle. La résistivité électrique à 77 K des fils de diamètre 0,5 mm est exprimée sur la Figure IV.21 en fonction de la teneur initiale en poudre Cu_{20 μm} .

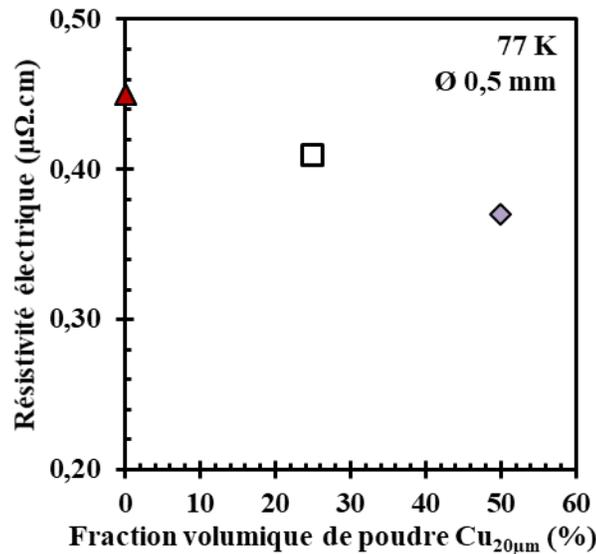


Figure IV.21 : Résistivité électrique à 77 K des fils en fonction de la teneur volumique initiale en Cu_{20 μm} pour : 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5 (▲), 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 (□) et 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 (◆).

La résistivité électrique à 77 K est de 0,45 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5, 0,41 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et 0,37 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5. Ces valeurs mettent en évidence une réduction de la résistivité d'environ 9 et 18 % respectivement pour 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 par rapport à celle de 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5. Il semble possible de lier cette diminution de résistivité avec la surface occupée par les grains de diamètre supérieur à 0,4 μm observés par EBSD dans les fils correspondants. En effet, l'augmentation de la surface occupée par ces grains est deux fois plus importante lors du passage de 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5 à 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 que lors du passage de 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5 à 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5. Ainsi la diminution de la résistivité mesurée est due à la présence d'un nombre croissant de gros grains dont le diamètre peut atteindre environ 1 μm . Les grains étant longs de plusieurs micromètres dans le sens de tréfilage, ils forment des canaux présentant un faible nombre de joints de grains comparativement aux grains plus fins. Ils permettent ainsi une conduction électronique avec un nombre moins important de centres de

diffusion. De plus, il a été observé que ces zones étaient libres d'argent limitant les probabilités de collisions électroniques avec des interfaces Ag/Cu.

IV.4-4 Résistance en traction des fils

La contrainte à la rupture des différents fils a été mesurée à 293 K (Fig. IV.22a) et à 77 K (Fig. IV.22b). Le fil $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}450/0,6$ ayant présenté une rupture fragile lors de l'essai de traction, il n'y a pas de valeur de contrainte à la rupture pour $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}450$.

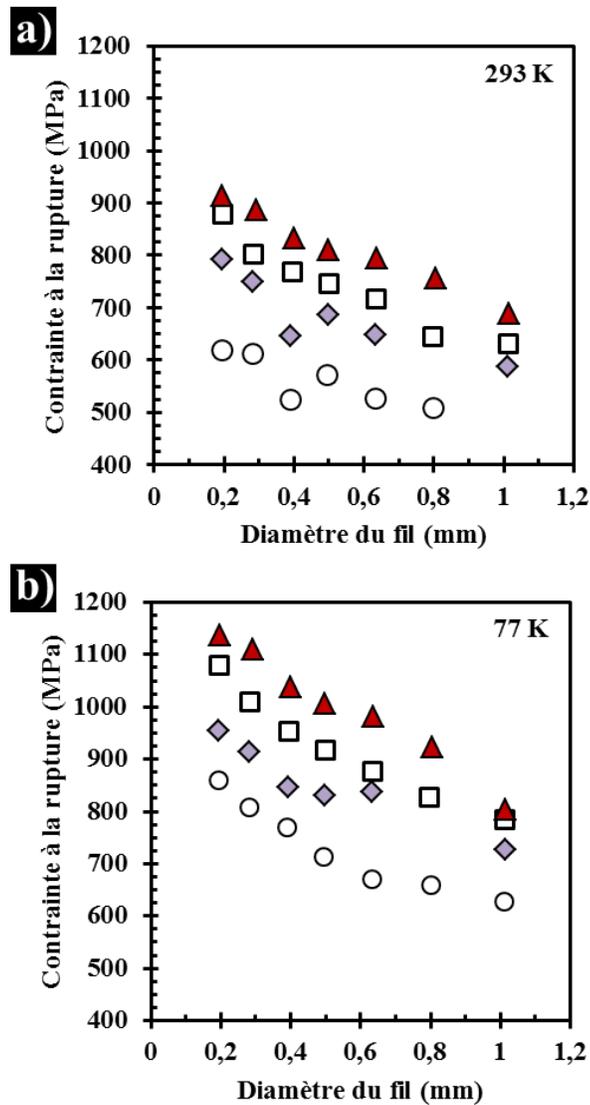


Figure IV.22 : Contrainte à la rupture en fonction du diamètre des fils a) à 293 K et b) à 77 K pour : $\text{Cu}_{1\mu\text{m}}400$ (○), $1\text{Ag-Cu}_{100/00}400$ (▲), $1\text{Ag-Cu}_{75/25}450$ (□) et $1\text{Ag-Cu}_{50/50}450$ (◆).

Les fils de cuivre $\text{Cu}_{1\mu\text{m}}400$, dont le diamètre est compris entre 1 et 0,2 mm présentent une contrainte à la rupture variant de 507 à 619 MPa à 293 K. Elle est comprise entre 628 MPa et 860 MPa à 77 K. Pour les

fils composites, elle est comprise entre 590 et 915 MPa à 293 K et entre 730 et 1130 MPa à 77 K. Afin d'étudier l'influence de la microstructure des fils de 0,5 mm sur la contrainte à la rupture (à 77 K), elle est exprimée en fonction de la teneur initiale en poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$ sur la Figure IV.23.

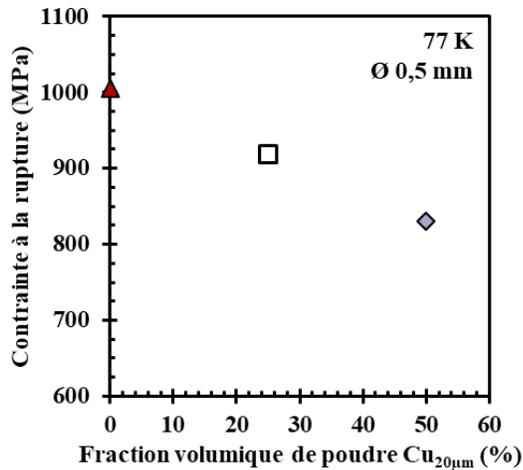


Figure IV.23 : Contrainte à la rupture à 77 K des fils en fonction de la teneur volumique initiale en $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$ pour : 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5 (▲), 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 (□) et 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 (◆).

La contrainte à la rupture est de 1005 MPa pour 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5, 920 MPa pour 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et 830 MPa pour 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 à 77 K. Les valeurs mesurées à 77 K pour les fils de diamètre 0,5 mm mettent en évidence une réduction de contrainte à la rupture d'environ 8 et 17 % respectivement pour 1Ag-Cu_{75/25}450/0,5 et 1Ag-Cu_{50/50}450/0,5 par rapport à celle de 1Ag-Cu_{100/00}400/0,5. La diminution de la densité de joints de grains due à la présence des grains plus gros fait décroître la densité d'obstacles s'opposant au mouvement des dislocations et explique les valeurs de contrainte à la rupture plus faibles de 1Ag-Cu_{75/25}450 et de 1Ag-Cu_{50/50}450. La diminution de la contrainte à la rupture lorsque la proportion de gros grains au sein des fils de diamètre 0,5 mm augmente se fait dans les mêmes proportions que ce qu'il a été possible d'observer pour la résistivité électrique.

IV.5 Discussions

La diminution de la résistivité électrique et de la contrainte à la rupture se fait dans les mêmes proportions. Elle est d'autant plus importante que la teneur en gros grains présents, dans ces fils de diamètre 0,5 mm, augmente. Il a été observé, dans les fils 1Ag-Cu_{75/25}450 et 1Ag-Cu_{50/50}450, que la déformation des grains provenant de la poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$ donnait lieu à la formation de canaux libres d'argent composés des grains de cuivre dont la taille est comprise entre environ 0,4 μm et 1 μm . Ainsi, dans ces canaux micrométrique la densité de joints de grains est plus faible que celles des zones composées de grains plus fins. De ce fait, le nombre d'obstacles s'opposant au mouvement des dislocations ou pouvant diffuser les

électrons de conduction est moins important et explique les valeurs de contrainte à la rupture et de résistivité électrique plus faibles pour 1Ag-Cu_{75/25}450 et 1Ag-Cu_{50/50}450. Le graphique, contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77 K pour les fils diamètre de 0,5 mm met en avant l'effet de l'ajout des gros grains sur les propriétés des fils composites (Fig. IV.24).

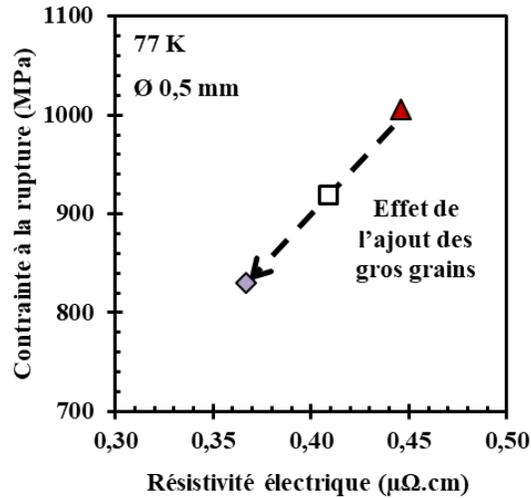


Figure IV.24 : Contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77 K des fils de diamètre 0,5 mm pour : 1Ag-Cu_{100/00}400 (▲), 1Ag-Cu_{75/25}450 (□) et 1Ag-Cu_{50/50}450 (◆).

Le graphique, contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77 K pour les fils 1Ag-Cu est présenté sur la Figure IV.25.

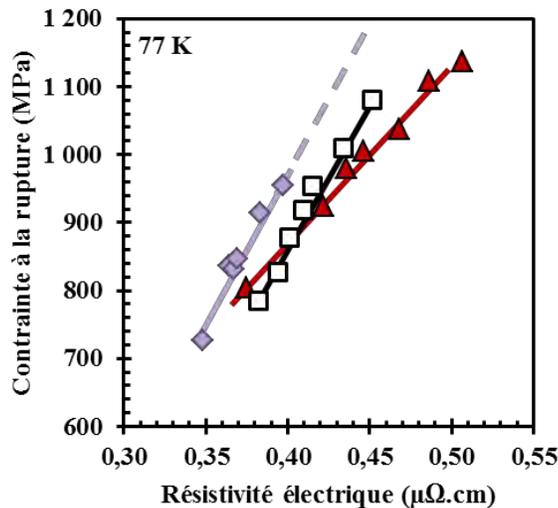


Figure IV.25 : Contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77 K pour : 1Ag-Cu_{100/00}400 (▲), 1Ag-Cu_{75/25}450 (□) et 1Ag-Cu_{50/50}450 (◆). Les lignes servent de guide.

Il est possible d'observer que 1Ag-Cu_{50/50}450 présente le meilleur compromis haute résistance en traction (954 MPa à 77 K) et faible résistivité électrique (0,40 μΩ.cm). De plus, il est important d'indiquer que les fils 1Ag-Cu_{50/50}450 présentent des grains dont la taille est d'environ 1 μm conférant aux fils les plus fins la capacité de pouvoir être encore déformés. Cependant, il n'est pas envisageable de tréfiler des fils à un diamètre plus fin que 0,2 mm. Afin d'être dans la capacité d'appliquer un taux de déformation vraie plus important, il est nécessaire d'augmenter la taille du barreau précurseur. En effet, avec un barreau de diamètre initiale 24 mm le tréfilage jusqu'au diamètre 0,2 mm correspondrait un taux de déformation vrai de 9,5. Ainsi, il serait possible de s'attendre à ce que les propriétés de 1Ag-Cu_{50/50}450 suivent la ligne pointillée présentée sur la Figure IV.25. Il est possible d'envisager que 1Ag-Cu_{50/50}450 puisse atteindre une contrainte à la rupture de 1100 MPa pour une résistivité électrique de seulement 0,44 μΩ.cm. Pour une contrainte à la rupture équivalente la résistivité électrique de 1Ag-Cu_{100/00}400 est de 0,51 μΩ.cm, soit 15 % supérieure.

Le tableaux IV.V rapporte la contrainte à la rupture et la résistivité électrique à 293 K et 77 K des différents fils présentés dans ce chapitre.

Tableau IV.V : Contrainte à la rupture et résistivité électrique à 293 K et 77 K des différents fils présentés dans ce chapitre. La présence d'un astérisque indique une rupture fragile du fil lors de l'essai de traction.

Echantillon	Diamètre du fil (mm)	Résistivité à 293 K ($\mu\Omega.cm$)	Résistivité à 77 K ($\mu\Omega.cm$)	Contrainte à la rupture à 293 K (MPa)	Contrainte à la rupture à 77 K (MPa)
Cu_{100/00}400	1,011	1,83	0,32	-	628
	0,800	1,83	0,32	508	660
	0,632	1,84	0,33	527	670
	0,495	1,81	0,33	571	714
	0,390	1,81	0,34	523	770
	0,283	1,83	0,36	611	807
	0,195	1,84	0,37	619	860
Cu_{00/100}450	0,630	1,81	0,27	-	390*
1Ag-Cu_{100/00}400	1,014	1,78	0,38	689	805
	0,806	1,94	0,42	756	924
	0,636	1,97	0,44	795	981
	0,497	1,95	0,45	809	1006
	0,401	2,01	0,47	833	1038
	0,291	2,01	0,49	887	1109
	0,196	2,02	0,51	914	1138
1Ag-Cu_{75/25}450	1,011	1,90	0,38	632	786
	0,794	1,94	0,39	647	828
	0,633	1,89	0,40	718	878
	0,498	1,93	0,41	746	919
	0,393	1,93	0,42	771	955
	0,283	1,95	0,43	803	1011
	0,194	1,94	0,45	879	1082
1Ag-Cu_{50/50}450	1,013	1,87	0,35	586	727
	0,632	1,89	0,36	648	837
	0,499	1,89	0,37	686	831
	0,392	1,90	0,37	645	846
	0,283	1,90	0,38	750	915
	0,195	1,91	0,40	791	954

IV.6 Conclusion du chapitre IV

Deux lots de 15 g de poudre composite 1Ag-Cu dont les grains de cuivre présentent une distribution de taille bimodale ont été préparés. La poudre bimodale de cuivre est préalablement élaborée en mélangeant les quantités nécessaires d'une poudre de cuivre de taille 1 μm avec ceux de taille 20 μm . Les poudres de cuivre sont composées de :

- 75 % vol. de grains $\text{Cu}_{1\mu\text{m}}$ et 25 % vol. de grains $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$,
- 50 % vol. de grains $\text{Cu}_{1\mu\text{m}}$ et 50 % vol. de grains $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$.

1 % vol. de microfils d'argent a été mélangé avec les poudres de cuivre bimodales précédemment préparées en suivant le protocole présenté dans le Chapitres II. Les poudre 1Ag-Cu après avoir été réduites à 230 °C pendant 1h sous H_2 ont nécessité un frittage par SPS à une température de 450 °C afin de permettre le tréfilage des barreaux. Cette augmentation de la température de frittage reflète la nécessité d'augmenter la température de frittage SPS afin de densifier une poudre composée de grains plus gros. La densification des barreaux est d'environ 96 %. Les fils fins ont été obtenus sans rupture. 1Ag- $\text{Cu}_{50/50}$ 450 et 1Ag- $\text{Cu}_{75/25}$ 450 sont composés de domaines de grains de cuivre dont la taille est proche de celle d'une cellule de dislocation, les microfils d'argent sont répartis aux joints de ces grains. De plus, il a été possible d'observer des canaux micrométriques composés de grains de cuivre (diamètre compris entre 0,4 et 1 μm) issus de la déformation des grains provenant de la poudre $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$. La surface occupée par ces gros grains augmente lorsque la teneur initiale de $\text{Cu}_{20\mu\text{m}}$ augmente. Ces gros grains occupant jusqu'à 40 % de la surface des fils bimodaux pourraient conférer aux fils une capacité à être déformé bien supérieur.

Les fils 1Ag-Cu possèdent des valeurs de contrainte à la rupture décroissantes lorsque la teneur en gros grains augmente. A 77 K, la contrainte à la rupture des fils de diamètre 0,5 mm est de :

- 1005 MPa pour 1Ag- $\text{Cu}_{100/00}$ 400,
- 920 MPa pour 1Ag- $\text{Cu}_{75/25}$ 450,
- 830 MPa pour 1Ag- $\text{Cu}_{50/50}$ 450.

La même observation est faite pour la résistivité électrique. A 77 K, pour les fils de diamètre 0,5 mm elle est de :

- 0,45 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag- $\text{Cu}_{100/00}$ 400,
- 0,41 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag- $\text{Cu}_{75/25}$ 450,
- 0,37 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag- $\text{Cu}_{50/50}$ 450.

Malgré une diminution non négligeable de la contrainte à la rupture, les fils « bimodaux » présentent le meilleur compromis haute résistance en traction (830 MPa à 77 K) et faible résistivité électrique (0,37 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$).

Références

- [1] C. Arnaud, F. Lecouturier, D. Mesguich, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, A. Peigney, C. Laurent, *High strength–high conductivity nanostructured copper wires prepared by spark plasma sintering and room-temperature severe plastic deformation*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 649, 2016, 209 - 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.122>.
- [2] D. Mesguich, C. Arnaud, F. Lecouturier, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, C. Josse, C. Laurent, *High strength-high conductivity carbon nanotube-copper wires with bimodal grain size distribution by spark plasma sintering and wire-drawing*, Scr. Mater., vol. 137, 2017, 78 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.008>.
- [3] C. Arnaud, Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.
- [4] X. Hou, S. Krauß, B. Merle, *Additional grain boundary strengthening in length-scale architected copper with ultrafine and coarse domains*, Scr. Mater., vol. 165, 2019, 55 - 59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.02.019>.
- [5] J. Monnier, Y. Champion, L. Perrière, B. Villeroy, C. Godart, *Spark plasma sintering and hydrogen pre-annealing of copper nanopowder*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 621, 2015, 61 - 67. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.040>.
- [6] Z. H. Zhang, F. C. Wang, L. Wang, S. K. Li, *Ultrafine-grained copper prepared by spark plasma sintering process*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 476, 2008, 201 - 205. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.107>.

Conclusion générale

L'intensité et la durée du champ magnétique qu'il est possible de générer grâce à une bobine sont directement liées aux propriétés mécaniques et électriques du matériau qui la compose. Afin d'obtenir une durée d'impulsion la plus longue possible, il est nécessaire d'éviter l'échauffement du fil conducteur et pour cela il faut qu'il ait une faible résistivité, proche de celle du cuivre pur. De plus, le champ magnétique induit la force de Lorentz qui génère des contraintes tangentielles, proportionnelles à son carré, de l'ordre de 1 GPa à 60 T. Pour trouver sa place dans un système comme la bobine triple du LNCMI-T, il est souhaité que la contrainte à la rupture de nouveaux fils conducteurs soit d'au moins 1000 MPa et que la résistivité électrique soit d'au plus $0,5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 77 K. De plus, leur méthode d'élaboration doit être la plus simple possible.

Ces travaux de doctorat ont eu pour but l'élaboration et l'étude de fils conducteurs composites nano-structurés à matrice de cuivre et renfort d'argent devant répondre à ces exigences mécaniques et électriques dans le cadre d'une collaboration entre le LNCMI et le CIRIMAT. Il a été décidé :

- d'utiliser des teneurs en argent n'excédant pas 10 % vol. afin de conserver une faible résistivité,
- de préparer les barreaux précurseurs grâce au frittage de poudres composites par SPS, méthode permettant de produire des barreaux présentant une microstructure fine grâce à une absence de croissance granulaire,
- de tréfiler les barreaux à température ambiante car cette méthode est simple à mettre en place dans l'optique d'une production à l'échelle industrielle.

Des lots de 14 g de poudre composite Ag-Cu ont été élaborés grâce au mélange d'une poudre de cuivre sphérique commerciale (0,5 - 1 μm) avec 0,5 à 10 % vol. de microfils d'argent synthétisés au CIRIMAT (diamètre 0,2 μm et longueur 30 μm). Les poudres composites présentent une dispersion homogène des microfils d'argent, qui n'ont pas été détériorés lors du mélange, au sein des particules de cuivre jusqu'à une teneur de 5 % vol. Ag. La poudre 10Ag-Cu présente une certaine inhomogénéité se caractérisant par la formation de fagots de microfils. Après avoir été réduites sous H_2 , les poudres composites ont été frittées par SPS à 400 °C ou 500 °C. Cela a conduit à l'obtention de barreaux (diamètre 8 mm et longueur 33 mm) composés de grains de cuivre isotropes, de taille équivalente aux particules de la poudre de cuivre et qui contiennent des macles thermiques. Les microfils d'argent sont dispersés de façon homogène aux joints de grains du cuivre. La présence des deux phases de cuivre et d'argent confirme la microstructure composite visée. La densification incomplète des barreaux (95 %) est souhaitée car elle facilite le tréfilage ultérieur sans rupture en favorisant le réarrangement des grains.

Les fils fins (diamètre 1 - 0,2 mm), tréfilés sans rupture, présentent une microstructure lamellaire, avec des grains de cuivre de taille nanométrique (200 - 400 nm) allongés sur plusieurs micromètres dans la

direction de l'étirage. Les microfils d'argent (diamètre 170 nm) sont dispersés aux joints de grains du cuivre et sont donc également alignés. Les fils présentent une texture caractéristique de la déformation par étirage des métaux cfc avec deux orientations préférentielles $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ le long de l'axe de tréfilage.

L'étude microstructurale des fils (0,5 et 0,3 mm de diamètre) a mis en évidence qu'ils sont en majeure partie composés de grains de cuivre ayant atteint la taille d'une cellule de dislocations (soit environ 0,2 μm). Malgré la différence de diamètre, les granulométries des fils 1Ag-Cu400/0,5 et 1Ag-Cu400/0,3 sont quasiment identiques. Le fait que la taille des grains ne diminue presque plus pourrait indiquer que les fils finiront par rompre en cas de plus forte déformation. Un doute est donc émis sur la capacité d'un barreau composé de grains de 1 μm à être tréfilé sans rupture si le taux de déformation vraie est très supérieur à 7.

La contrainte à la rupture à 77 K est de 1017 MPa pour 0,5Ag-Cu400/0,3, de 1109 MPa pour 1Ag-Cu400/0,3, de 1215 MPa pour 5Ag-Cu500/0,3, et de 1373 MPa pour 10Ag-Cu400/0,3. Nous montrons donc que l'ajout de seulement 1 % vol. Ag permet une augmentation de la contrainte à la rupture d'environ 25 % à 77 K par rapport à celle des fils de cuivre pur élaborés par le même procédé (812 MPa pour Cu400/0,3). Pour 1Ag-Cu, le calcul par la loi des mélanges indique que la contrainte à la rupture des microfils d'argent est d'environ 28000 MPa. Une telle valeur pourrait indiquer que ces microfils de diamètre nanométrique, de longueur nettement plus grande et orientés selon un axe cristallographique, se comportent comme des whiskers. Une étude fine par microscopie électronique en transmission permettrait de connaître la taille des microfils d'argent les plus fins et confirmer cette hypothèse. De plus, cette étude permettrait de caractériser la nature des interfaces Ag/Cu.

La résistivité électrique à 77 K est de 0,44 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 0,5Ag-Cu400/0,3, de 0,49 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag-Cu400/0,3, de 0,72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 5Ag-Cu500/0,3 et de 0,71 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 10Ag-Cu400/0,3. Pour tous les fils composites, elle est plus élevée que celle des fils de cuivre pur élaborés par le même procédé (0,36 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour Cu400/0,3). Les fils Ag-Cu possèdent une microstructure composite, l'augmentation de la résistivité avec la teneur en argent ne reflète alors que la présence de plus d'interfaces Ag/Cu.

Nous avons mis en évidence que les fils contenant seulement 0,5 ou 1 % vol. Ag offrent la meilleure combinaison de haute contrainte à la rupture (1000 MPa à 77 K) et faible résistivité électrique (0,44 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Ces fils répondent aux exigences mécaniques et électriques pour une application dans le domaine des champs magnétiques intenses. En utilisant une très faible proportion d'Ag comme seconde phase, par comparaison aux fils d'alliage Cu/Ag, étudiés par d'autres auteurs, qui peuvent contenir entre 21 et 24 % vol. Ag, il a été possible d'obtenir une résistivité près de 40 % inférieure, tout en conservant la même contrainte à la rupture. Il est ainsi démontré l'importance d'élaborer des fils présentant une microstructure composite nano-structurée et la forte influence des microfils même pour une faible teneur totale en argent. La matrice de cuivre pur et le faible nombre d'interfaces Ag/Cu permettent d'éviter une augmentation trop importante de la résistivité électrique.

L'effet de la formation d'un alliage Ag/Cu sur les propriétés mécaniques et électriques des fils par rapport à leurs équivalents composites a été étudié. Le frittage à 400°C d'une poudre 1Ag-Cu a permis l'obtention d'un barreau composite caractérisé par la présence de deux phases : cuivre pur et argent pur. Lors du frittage d'un autre lot de la même poudre à 600 °C, la solubilité de l'argent dans le cuivre est suffisante pour permettre sa totale dissolution et la formation d'un alliage Ag/Cu. Celui-ci est cependant spatialement limité autour de la position initiale des microfils d'argent et nous avons fait l'hypothèse qu'il s'agit donc de microfils d'alliage.

Les fils présentent des valeurs de contraintes à la rupture similaires (1100 MPa à 77 K) indiquant un renforcement équivalent dû à la présence des microfils d'argent pur et des microfils d'alliage Cu/Ag. Nous avons fait l'hypothèse que les microfils d'alliage Cu/Ag se comportent eux aussi comme des whiskers. Cependant, un tel comportement pour des alliages n'est que peu décrit dans la littérature. Ainsi, une étude plus poussée par sonde atomique tomographique pourrait permettre de connaître la composition et la taille des microfils d'alliage Cu/Ag et ainsi confirmer cette hypothèse.

La résistivité électrique à 77 K est de 0,49 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag-Cu400/0,3 et de 0,56 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour 1Ag-Cu600/0,2, indiquant que bien qu'il soit localisé, l'alliage Cu/Ag formé lors de la dissolution de l'argent dans le cuivre conduit à une augmentation de la résistivité de 10 % par rapport à celle des fils composites. Cette étude démontre qu'une température de frittage non adaptée peut entraîner une dégradation significative du compromis contrainte à la rupture / résistivité électrique.

Dans le but d'améliorer encore ce compromis nous avons élaboré des fils composites 1% vol Ag-Cu dont la matrice de cuivre présente une distribution granulométrique bimodale, en ajoutant de façon contrôlée des particules de cuivre d'environ 20 μm lors de l'élaboration de la poudre. Les poudres composites ont été réduites sous H_2 puis frittées par SPS à 450 °C. Les fils sont eux aussi "bimodaux" avec des grains de cuivre dont la taille est proche d'une cellule de dislocations (0,2 μm) et d'autres dont la taille est supérieure à 0,4 μm . Les microfils d'argent sont majoritairement dispersés aux joints des grains les plus fins.

La contrainte à la rupture à 77 K diminue (de 1138 à 954 MPa) lorsque la teneur en gros grains augmente (de 0 à 50%) mais la résistivité électrique diminue aussi nettement (de 0,51 à 0,40 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) offrant un meilleur compromis haute résistance en traction et faible résistivité électrique.

De plus, la présence de grains dont le diamètre est compris entre 0,4 et 1 μm occupant 40 % de la surface pourrait conférer aux fils "bimodaux" une capacité à être déformé bien supérieure.

Les fils composites Ag-Cu nano-structurés présentent une contrainte à la rupture près d'une fois et demie supérieure à celle de cuivre pur élaboré par le même procédé tout en conservant une faible résistivité. Le renforcement exceptionnel par les microfils d'argent est démontré. De plus, la faible teneur en argent (1

% vol seulement) permet de limiter l'augmentation de résistivité. Les fils composites Ag-Cu ont aussi une contrainte à la rupture nettement supérieure aux composites NTC-Cu préparés par le même procédé. Les différences pourraient provenir au moins en partie de la nature différente des interfaces NTC/Cu et Ag/Cu. Par rapport aux fils d'alliage Ag/Cu, la résistivité électrique inférieure des composites Ag-Cu reflète la plus faible teneur en argent et surtout le fait que la matrice des composites est pure.

L'intérêt des fils composites pourrait aussi se trouver dans des domaines autres que la production de champs magnétiques intenses. Ils pourraient viser l'allègement des structures dans le domaine aérospatial, le transport terrestre et le transport d'énergie. Pour résister à une force donnée, un câble 1Ag-Cu (contrainte à la rupture de 1100 MPa) nécessite une section 40 % plus faible que celle d'un fil de cuivre pur (contrainte à la rupture de 450 MPa). Le rapport de la densité du fil composite et de celle du fil de cuivre pur étant très proche de 1, le gain de masse serait donc lui aussi de 40 %.

Un changement d'échelle du procédé d'élaboration semble primordial. Une augmentation par vingt du volume du barreau conduirait aux dimensions suivantes : 24 mm de diamètre et 60 mm de longueur. 300 g de poudre composite serait alors nécessaire. Pour un barreau 1Ag-Cu_{50/50}450/24, le tréfilage jusqu'à un diamètre de 0,2 mm correspondrait à un taux de déformation de 9,5. Pour un barreau 1Ag-Cu400/24, la déformation jusqu'à obtenir un fil de diamètre 3 mm permettrait l'élaboration d'un premier prototype de bobine et ainsi confronter ces fils aux conditions de génération d'un champ magnétique intense et aussi le bobinage d'aimants industriels servant au magnétoformage par expansion. Ce changement d'échelle permettrait de vérifier l'hypothèse d'une déformation homothétique en comparant la microstructure de fils obtenus pour un même taux de déformation à partir d'un barreau 24 ou 8 mm.

La ductilité des matériaux utilisés pour l'élaboration des bobines est une propriété importante, mais le faible diamètre des fils actuels et l'extensomètre à disposition ne permettent pas la mesure de l'allongement des fils pendant les essais de traction, ce qui ne serait plus le cas avec le changement d'échelle.

Les matériaux composites Ag-Cu préparés par SPS pourraient trouver un intérêt dans la conception d'électroaimants de type Bitter. Le frittage de la poudre composite ne se ferait plus sous la forme d'un barreau mais d'un pavé qui serait laminé. L'élaboration de composites pourrait être une façon efficace de réduire la résistivité électrique tout en conservant les mêmes propriétés mécaniques des plaques comparativement à celles d'alliage Ag/Cu (5 - 21 % vol. Ag) actuellement utilisées.

Les travaux sur les fils composites Ag/Cu seront approfondis dans le cadre d'un programme récemment sélectionné par un comité d'évaluation de l'ANR.

Annexes

Annexe A

Techniques de caractérisation

A-1 Analyses radiocristallographiques

Afin de détecter et d'identifier les phases cristallisées présentes dans les échantillons pulvérulents, des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur à scintillation (θ - 2θ) et de fentes variables. Le diffractomètre est commandé par le logiciel DIFFRACplus©. Les mesures ont été effectuées en utilisant la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0,15418$ nm), à température ambiante, avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 0,2 s/pas. L'identification des phases est faite à l'aide du logiciel EVA en utilisant les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) répertoriées dans le Tableau A-I.

Tableau A-I : Fiches JCPDS du cuivre, des oxydes de cuivre et de l'argent.

Phases	Fiches JCPDS
Cu	00-004-0836
CuO	01-080-0076
Cu₂O	01-071-3645
Ag	03-065-2871

A-2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

A l'exception de certaines images enregistrées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) VEGA3 - Tescan installé au CIRIMAT, les images de MEB ont été enregistrées au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623), installé dans l'Espace Clément Ader à Toulouse 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.

Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :

- source à émission de champ - cathode froide,
- tension d'accélération de 0,5 à 30 kV,
- imagerie électrons secondaires haute résolution : 1 nm à 15 kV ; 2,2 nm à 1 kV,
- imagerie électrons rétrodiffusés,
- EDS (détection d'éléments légers, résolution 135 eV).

Les poudres commerciales où le cuivre est encore partiellement oxydé ont été métallisées au platine (épaisseur ne dépassant pas 1 nm) pour permettre un meilleur l'écoulement des charges et augmenter l'émission électronique.

A-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 installé au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing.

Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :

- source à émission de champ type Schottky,
- résolutions : 2nm à 1kV - 1.6nm à 5kV - 1.2nm à 15kV,
- courant de sonde de 1pA à 600nA,
- mesure de courant intégré,
- détecteur d'électrons secondaires type Everhart-Thornley,
- détecteur d'électrons rétrodiffusés aux faibles angles (SRBEI),
- détecteur d'électrons secondaires en mode Low Vacuum,
- détecteur d'électrons rétrodiffusés en mode Low Vacuum,
- détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés in-lens,
- détecteur EDS SDD X-Max 80mm² Oxford Instruments AZtecEnergy,
- détecteur EBSD AZtec HKL Advanced Nordlys Nano équipé de 4 détecteurs FSD couplé à l'EDS

Les électrons incidents qui frappent l'échantillon sont diffusés et une partie est rétrodiffusée hors de l'échantillon. Certains électrons rétrodiffusés sont en condition de Bragg avec les différentes familles de plans atomiques. Ces électrons diffractés forment deux cônes de diffraction. C'est l'intersection de ces deux cônes avec l'écran de phosphore du détecteur, qui permet la formation des lignes de Kikuchi (Fig. A-1). Une fois le diagramme de Kikuchi formé, il est possible d'indexer l'orientation cristallographique correspondante. Afin de recueillir le maximum d'électrons rétrodiffusés au niveau du détecteur lors de l'analyse EBSD l'échantillon est incliné de 70° par rapport au faisceau incident.

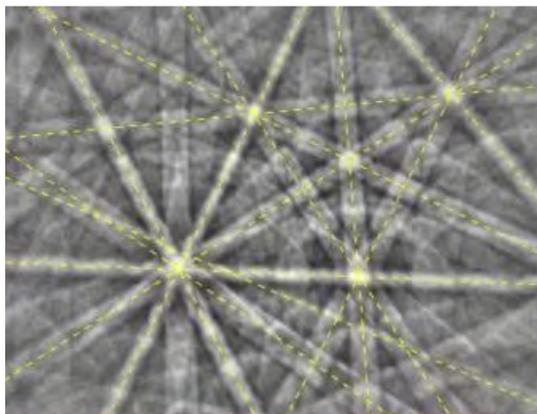


Figure A-1 : Exemple de diagramme de Kikuchi.

La préparation de surface des échantillons est essentielle car il est nécessaire de minimiser leur écouissage superficiel. En effet, l'écrouissage occasionné par un polissage traditionnel tend à rendre l'acquisition plus difficile à cause de la création de dislocations pouvant induire plusieurs diffractions en même temps à partir d'un même point d'analyse. La surface des échantillons a donc été préparée à l'aide d'un polisseur ionique Cross section polisher JEOL modèle IB-19510CP. L'acquisition des données est réalisée à l'aide de l'interface «AztecSynergy» (Oxford Instruments). La tension d'accélération choisie est de 10 kV et le pas d'acquisition est de 0,05 μm . Le cuivre et l'argent cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées, ils ont le même groupe d'espace (225 ou F m -3 m) mais ont des paramètres de maille différents ($a_{\text{Cu}} = 0,361$ nm et $a_{\text{Ag}} = 0,408$ nm). L'analyse EBSD est très résolue concernant l'orientation cristallographique mais n'est pas performante pour remonter aux paramètres de maille (erreur d'environ 10-15 % sur la mesure) à partir des diagrammes de Kikuchi. Un couplage avec une analyse EDS a été utilisé afin de discriminer les phases. Ainsi, l'analyse EBSD permet de déterminer l'orientation et la taille des grains (angle de désorientation de 5° pour définir les joints de grains [A-1, A-2] et l'analyse EDS permet de seuiller la discrimination entre les deux phases. Avec les paramètres d'acquisition, l'utilisation de l'EDS limite la détection à un diamètre de grain de 0,14 μm . Les données sont exploitées via le logiciel « Channel 5 ».

A-4 Mesures électriques

Les mesures de résistivité électrique ont été faites en utilisant la méthode dite « quatre pointes ». Des brasures à l'étain permettent de raccorder l'échantillon à un générateur de courant et à un voltmètre. Les mesures sont faites à l'aide d'une unité de source et mesure Keithley 2450. La distance entre les contacts 1-2 et 3-4 (Fig. A-2) est d'au moins 2,5 fois le périmètre du fil [A-3]. Le courant est injecté entre les contacts 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les contacts 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.

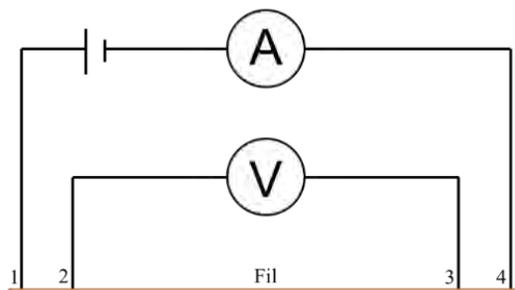


Figure A-2 : Schéma du dispositif de mesure « quatre pointes ».

La résistivité électrique (ρ) du fil, en $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, est calculée grâce à l'équation (A-1) :

$$\rho = R \times \frac{S}{L} = \frac{V \times S}{I \times L} \quad (\text{A-1})$$

V est la tension mesurée en μV ,

S est la section du fil en cm^2 ,

I est l'intensité imposée en A,

L est la longueur entre les contacts 2 et 3 en cm.

A-5 Microdureté Vickers

Les mesures de microdureté Vickers ont été effectuées sur des barreaux et des fils par indentation à l'aide d'un microduromètre Shimadzu HMV-M3. Le poinçon Vickers est constitué d'un diamant ayant une forme pyramidale à base carrée. La vitesse de pénétration de l'indenteur est de 0,017 mm/s. La mesure de la diagonale est effectuée grâce à un viseur optique contenant une échelle dont la précision est de 0,5 µm. Les essais de microdureté ont été réalisés avec une charge appliquée de 100 g pendant 10 s. La microdureté Vickers (*HV*) est calculée à partir de la charge appliquée et de la longueur de la diagonale de l'empreinte selon l'équation (A-2) :

$$HV = 1854,4 \frac{F}{D^2} \quad (A-2)$$

F est la masse de la charge en g,

D est la longueur de la diagonale de l'empreinte en µm.

A-6 Essais de traction

Les essais de traction à température ambiante et à 77 K ont été faits avec une machine de traction de type Instron 1195 sur des fils dont le diamètre est compris entre 1 mm et 0,2 mm et dont la longueur est d'au moins 170 mm. La Figure A-3 présente la machine de traction ainsi que les mors permettant de réaliser les essais de traction à température ambiante et à 77 K. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 1 mm/min et la cellule de force est calibrée pour 250 N pour les fils de diamètre 0,2 - 0,5 mm et pour 1000 N pour les fils de diamètre 0,6 - 1 mm.

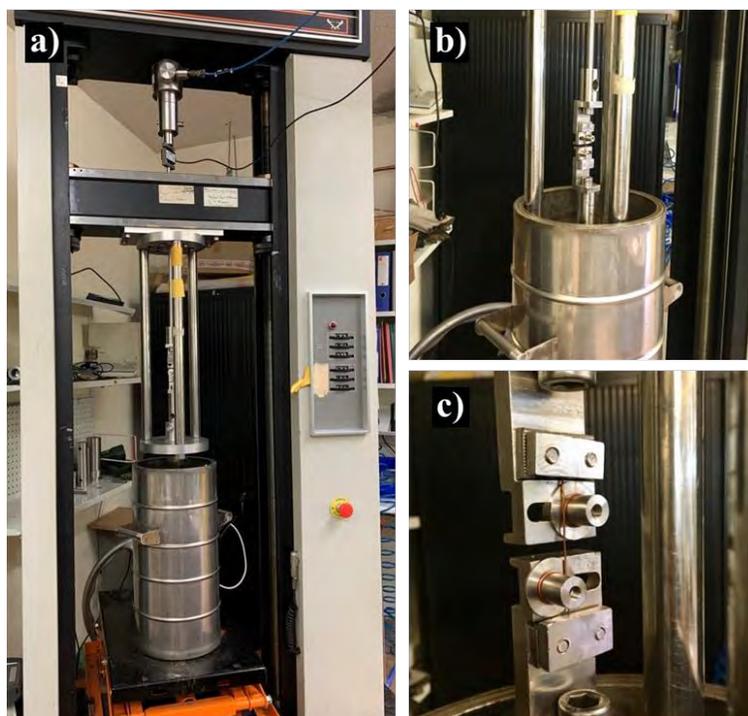


Figure A-3 : a) machine de traction de type Instron 1195, b) système d'immersion de la zone de mesure dans le cryostat rempli d'azote liquide et c) mors permettant de réaliser les essais de traction à température ambiante et à 77 K.

[A-1] J. R. Medy, *Evaluation des effets de taille et d'architecture sur les propriétés mécaniques et électriques de fils composites métalliques cuivre/niobium fabriqués par déformation plastique sévère*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2006.

[A-2] C. Arnaud, *Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.

[A-3] Commission Electrotechnique Internationale. *Méthode de mesure de la résistivité des matériaux métalliques*. Technical report, Publication CEI 468, 1974.

Annexe B

Poudre de cuivre commerciale

Comme l'a montré C. Arnaud au cours de ses travaux de thèse, des lots de poudre de cuivre, pourtant commandés au même fournisseur (Alfa Aesar) sous la même référence, peuvent présenter des caractéristiques différentes (grains polyédriques ou sphériques, granulométrie unimodale ou bimodale, impuretés métalliques diverses et plus ou moins abondantes) amenant à des différences de propriétés des fils de cuivre ayant été élaborés avec ces différents lots de poudres [B-1].

Deux lots de poudre de cuivre commerciale (Alfa Aesar) ont été utilisés lors de ces travaux. Le lot 1 a servi à l'élaboration des fils présentés dans les chapitres II et III et le lot 2 à l'élaboration des fils du chapitre IV. L'observation des poudres par MEB (Fig. B-1) permet de confirmer la morphologie sphérique des particules de cuivre annoncée par le fournisseur. La taille des particules (d_{10} , d_{50} , d_{90} : données par Alfa Aesar) des deux lots est équivalente et est comprise entre 0,5 et 1,5 μm avec la présence de grosses particules ($> 4 \mu\text{m}$) (Tableau B-I).

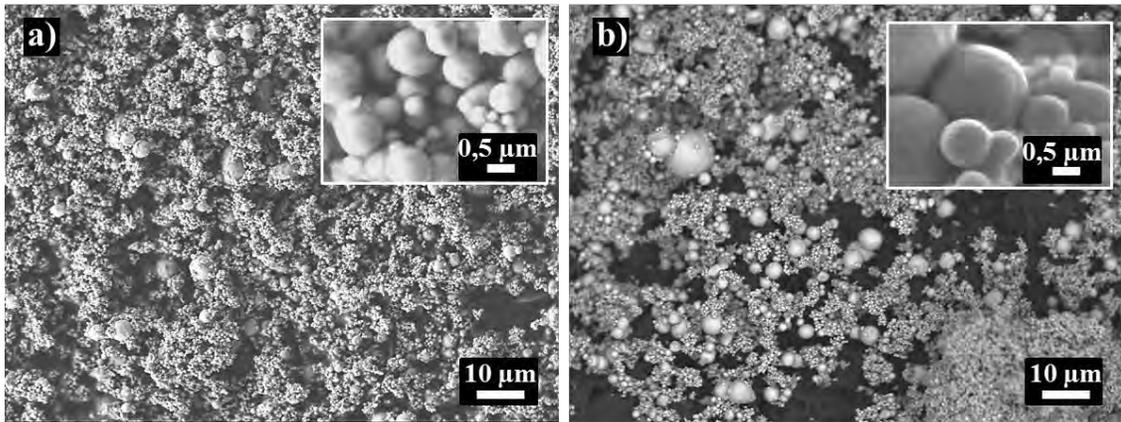


Figure B-1 : Images de MEB des poudres de cuivre commerciales : a) lot 1 et b) lot 2.

Tableau B-I : Caractéristiques morphologique et granulométrique des lots de poudres de cuivre commerciales.

Lot	Morphologie	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
1	Sphérique	0,51	0,83	2,66
2	Sphérique	0,58	1,03	3,14

L'analyse élémentaire (provenant du fournisseur) des deux lots de cuivre (Tableau B-II) indique que les teneurs des différentes impuretés sont très faibles. Il n'y a pas de différence significative entre les deux lots.

Tableau B-II : Impuretés présentes dans les lots de poudres de cuivre commerciales.

Lot	Ag (ppm)	C (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Si (ppm)
1	< 20	60	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 10	< 20
2	< 20	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	20	< 20

Des images de MEB ont aussi révélé que certaines particules présentent un aspect rugueux caractéristique de la présence d'oxyde de cuivre en surface [B-1, B-2]. La présence de Cu_2O a été confirmée par l'analyse d'un diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre de cuivre provenant du lot 1 (Fig. B-2). L'oxyde de cuivre doit être éliminé afin de garantir une bonne densification de la poudre par SPS et le tréfilage des barreaux sans rupture.

Environ 14 g de poudre sont soumis à un traitement thermique sous un flux de H_2 (15 L/h) dans un réacteur en silice vitreuse. La montée en température jusqu'à 160 °C s'effectue en 1 h. Cette température est ensuite maintenue pendant 1 h. Le réacteur est refroidi à l'aide d'un ventilateur. Une purge de N_2 de 30 min est nécessaire pour s'assurer qu'il n'y ait plus de H_2 dans le réacteur avant de l'ouvrir. La poudre de cuivre n'est sortie du réacteur que lorsque la température du four est inférieure à 30 °C afin d'éviter toute ré-oxydation. L'analyse par DRX de la poudre de cuivre du lot 1 après réduction à 160 °C confirme l'élimination de l'oxyde de cuivre Cu_2O . En effet, le pic correspondant n'est plus détecté sur le diagramme de DRX (Fig. B-2).

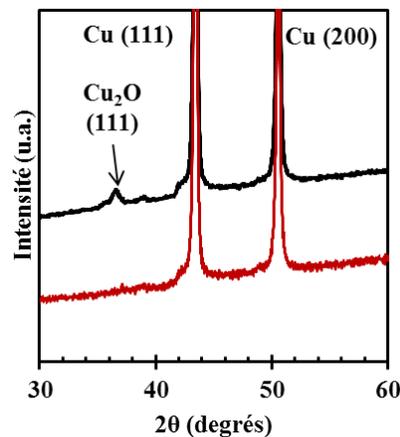


Figure B-2 : Diagrammes de DRX de la poudre de cuivre provenant du lot 1 : avant (—) et après (—) le traitement de réduction.

Les deux lots de cuivre présentent un aspect cohésif après le traitement de réduction. Cette cohésion est due à la formation de cous de frittage (Fig. B-3). Il a été observé que si des cous de frittage ne sont pas créés durant le traitement de réduction, le barreau préparé par SPS ne peut pas être tréfilé sans que des ruptures interviennent dès les premières étapes de déformation [B-1, B-2]. En effet ceux-ci cassent dès les premières étapes de déformation.

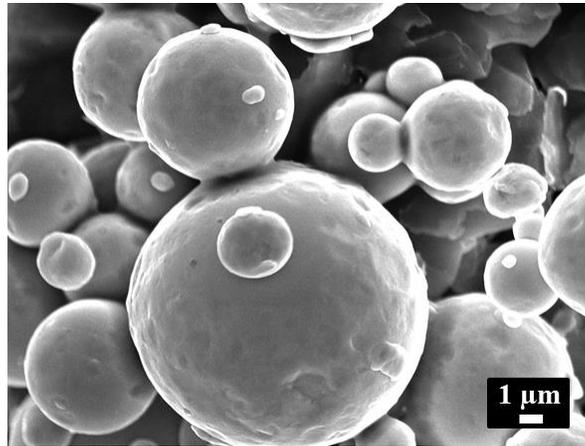


Figure B-3 : Image de MEB de la poudre de cuivre provenant du lot 1 après réduction.

Les deux lots de poudres de cuivre présentent une morphologie, une granulométrie et des teneurs d'impuretés similaires. De plus, un même traitement (160 °C, 1h, H₂) a permis, pour les deux lots, de réduire les oxydes présents à la surface des particules de cuivre et de pré-fritter la poudre en formant des cous de frittage. Il n'est donc pas nécessaire de différencier ces deux lots.

[B-1] C. Arnaud, *Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.

[B-2] C. Arnaud, F. Lecouturier, D. Mesguich, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, A. Peigney, C. Laurent, *High strength–high conductivity nanostructured copper wires prepared by spark plasma sintering and room-temperature severe plastic deformation*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 649, 2016, 209 - 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.122>.

Annexe C

Consolidation des poudres par Spark Plasma Sintering

C-1 Machine SPS Syntex Inc. Dr Sinter 2080

Les frittages par Spark Plasma Sintering (SPS) ont été réalisés avec une machine Dr Sinter 2080 (SPS Syntex Inc. Japon) (Fig. C-1) à la Plateforme Nationale de Frittage-Flash (PNF²) du CNRS située dans le bâtiment « Module de Haute Technologie » de l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier.



Figure C-1 : Machine SPS Syntex Inc. Dr Sinter 2080.

La régulation en température s'effectue par l'intermédiaire de l'intensité du courant injecté dans l'outillage. Le courant pulsé, dont la durée d'impulsion est de 3,3 ms, est produit par un générateur de courant. Une séquence de pulsations (notée X-Y) est composée de X impulsions de courant et de Y temps morts. L'échantillon est mis sous pression uniaxiale 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 basse pression résiduelle (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 maximale pouvant être délivrée par le générateur de courant : 8000 A.

C-2 Consolidation de la poudre de cuivre commerciale par Spark Plasma Sintering

C-2-1 Cycle de frittage SPS

Une feuille de papier graphite (Papyex®) d'épaisseur 0,2 mm est placée contre la paroi du moule de diamètre 8.4 mm. Elle permet d'éviter toute interaction entre la poudre et la matrice et facilite le démoulage du barreau. Le diamètre utile est de 8 mm une fois la feuille de Papyex® en place. Les 14 g de poudre préalablement réduits sont insérés dans la matrice. La poudre de cuivre est frittée sous vide (pression résiduelle < 10 Pa). La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé dans un trou usiné dans la matrice. Avant le frittage, un pré-chargement de 25 MPa est appliqué sur la poudre afin de rendre l'état de compaction initiale de la poudre le plus reproductible possible. Lors du cycle SPS le cuivre est chauffé jusqu'à 400 °C avec une rampe de montée de 25 °C/min puis un palier est appliqué pendant 5 min. La montée en pression se fait pendant la première minute du palier en température puis la pression est maintenue à 25 MPa pendant les 4 minutes restantes. La pression est relâchée progressivement durant le refroidissement. Le barreau est retiré du SPS lorsque que la chambre a atteint une température inférieure à 100 °C sans quoi, il risquerait de s'oxyder. Le cycle de frittage est représenté sur la Figure C-2.

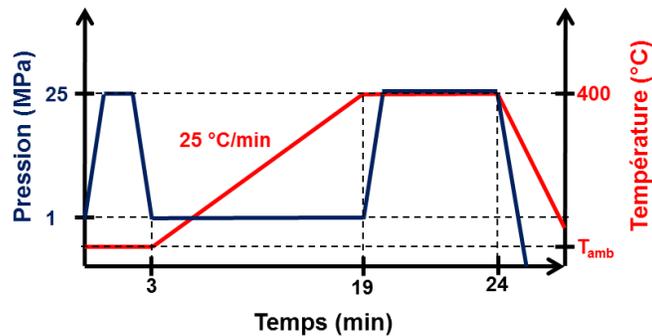


Figure C-2 : Consignes de température et de pression du traitement SPS.

Après consolidation, le barreau obtenu a un diamètre d'environ 8 mm et une longueur d'environ 30 mm. La densité finale du barreau de cuivre a été évaluée par la méthode d'Archimède. Les mesures de densification relative sont données avec une erreur de 1 %. Elle est de 96,7 % pour Cu400/8. La courbe de densification (Fig. C-3) a été calculée à partir du déplacement enregistré, de la densité relative finale mesurée, ainsi que des dimensions finales du barreau.

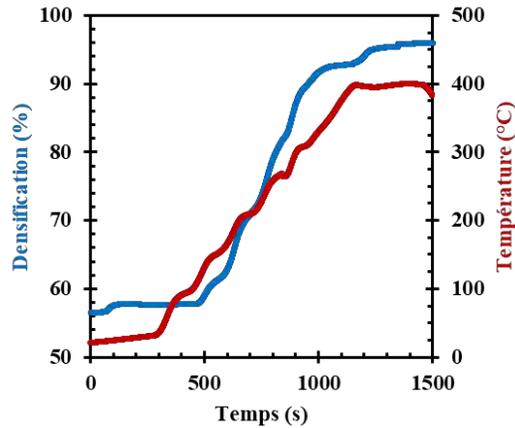


Figure C-3 : Courbes de densification et de température en fonction du temps de frittage pour la poudre de cuivre commerciale

Lors du frittage de la poudre de cuivre, la montée en température s’est faite de façon non linéaire en raison d’un problème de régulation causé par un mauvais contact entre les électrodes, les pistons, les galets et l’échantillon qui ne permet pas une bonne circulation du courant électrique. A cause de la montée en température non linéaire, il est difficile d’interpréter la courbe de densification. L’échantillon atteint une densification maximale de 96 % avant la fin du cycle de frittage signifiant l’arrêt de la densification sous l’effet des paramètres SPS choisis.

C-2-2 Microstructure du barreau

La microstructure de Cu400/8 a été étudiée par EBSD (Fig. C-4). La coupe transversale de Cu400/8 présente des grains de cuivre micrométriques isotropes contenant des macles thermiques. La distribution de taille de grains de cuivre ($d_{10} = 0,42 \mu\text{m}$; $d_{50} = 1,04 \mu\text{m}$; $d_{90} = 2,22 \mu\text{m}$) reflète l’absence de croissance granulaire lors du frittage à 400 °C.

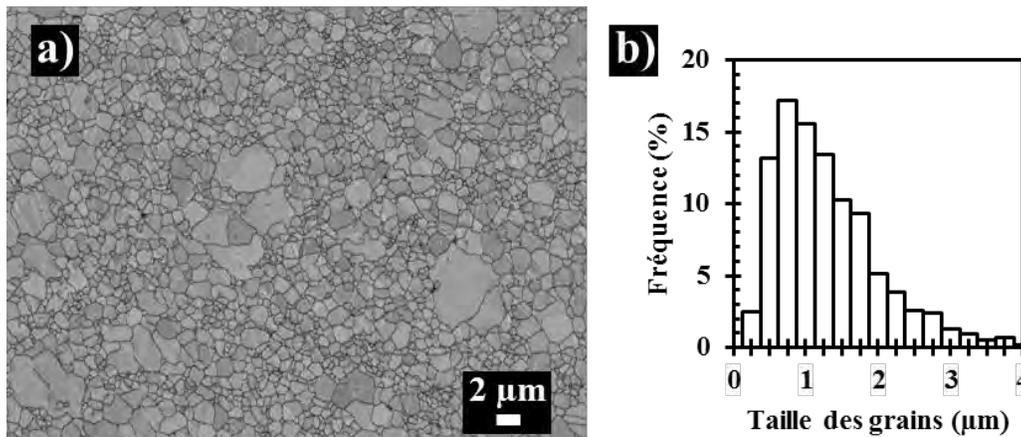


Figure C-4 : a) Cartographie en contraste de bandes obtenue par EBSD et b) distributions de la taille des grains de cuivre pour Cu400/8.

Les cartographies d'orientation de Cu400/8 (Fig. C-5) selon la direction d'étirage (DE), la direction normale (DN) ne présente aucune texturation du barreau après frittage SPS.

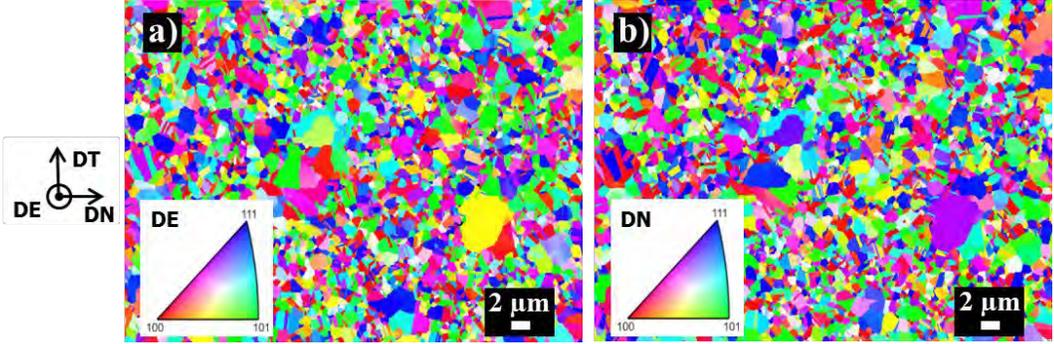


Figure C-5 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD d'une coupe transversale de de Cu400_{lot1}/8 analysée selon : a) la direction d'étirage et b) la direction normale.

Annexe D

*Tréfilage à température ambiante
et à température de l'azote liquide*

D-1 Présentation des méthodes de tréfilage

Des essais de tréfilage à température ambiante (RT) et à la température de l'azote liquide (LNT) ont été effectués sur des barreaux de cuivre pur obtenus par SPS. Quelle que soit la méthode de tréfilage, la section du fil est réduite par le passage à travers une succession de filières coniques (Fig. D.1a). Le noyau de ces filières est en carbure de tungstène et est caractérisé par son angle de travail α (Fig. D.1b). Le taux de réduction de section ($RA(\%)$) du fil après son passage à travers une filière est défini par l'équation D.1 :

$$RA(\%) = \frac{S_i - S_f}{S_i} \times 100 = \left(1 - \left(\frac{\varnothing_f}{\varnothing_i}\right)^2\right) \times 100 \quad (D.1)$$

S_i est la section initiale,

S_f est la section finale,

\varnothing_i est le diamètre initial,

\varnothing_f est le diamètre final.

L'angle de travail et le taux de réduction de section doivent être adaptés au matériau déformé [D-1] et à la température de déformation [D-2] afin de contrôler l'érouissage.

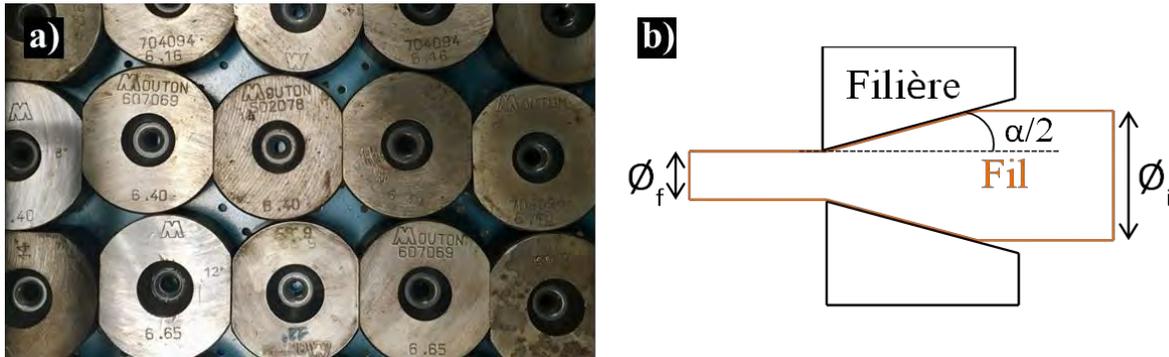


Figure D.1 : a) photographie de filières coniques et b) schéma d'une filière de tréfilage.

Avant chaque passage dans une filière, il est nécessaire d'apointer le fil en réduisant la section de son extrémité afin qu'il puisse passer à travers la filière et qu'il soit possible de le saisir avec les mors auto-serrants du chariot d'entraînement. De plus, l'utilisation d'un lubrifiant adapté au matériau déformé ainsi qu'à la température de tréfilage est nécessaire afin d'éviter tout grippage. Un grippage du fil dans la filière peut avoir comme conséquence de dégrader la filière ou de provoquer la rupture du fil.

Le tréfilage à RT a été effectué au LNCMI sur un banc d'étrépage développant une force de traction maximale de 100 kN et ayant une longueur de 16 mètres (Fig. D-2a). Avec ce banc et les filières disponibles, il est possible de tréfiler des fils de cuivre dont le diamètre est compris entre 30 mm et 0,2 mm. Le taux de

réduction de section par passe appliqué est de 15 %. Lors de l'étirage des fils un lubrifiant adapté au tréfilage du cuivre est utilisé, il a l'aspect d'une huile très visqueuse.

Le tréfilage LNT a été effectué à Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) à Dresde (Allemagne) en collaboration avec J. Freudenberger sur un banc d'étirage spécialement préparé pour ce mode de déformation (Fig. D-2b) [D-2]. Il est composé d'un caisson rempli d'azote liquide en amont du chariot d'entraînement. La filière conique ainsi que le fil sont immergés dans l'azote liquide, ainsi la déformation appliquée a bien lieu à 77 K. Ce banc permet de tréfiler des fils dont le diamètre est compris entre 4 et 0,6 mm. Le taux de réduction de section appliqué est de 20 % par passe. La déformation du fil nécessite l'utilisation d'un lubrifiant afin d'éviter les risques de grippage. Cependant, la température de 77 K empêche l'utilisation d'un lubrifiant conventionnel qui se solidifierait. Un lubrifiant sec en spray à base de bisulfure de molybdène (MoS_2) est donc utilisé.

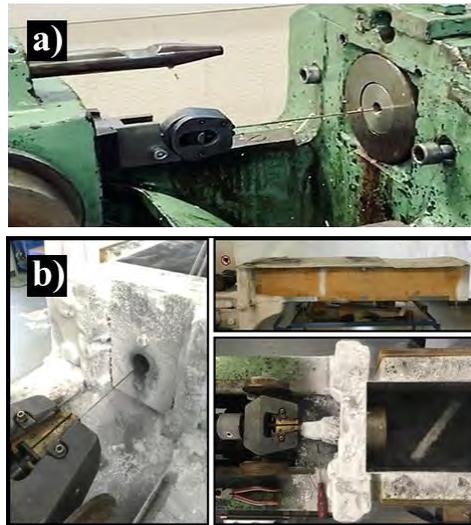


Figure D-2 : a) Banc d'étirage à température ambiante au LNCMI, Toulouse et b) banc d'étirage à LNT à l'IFW, Dresde.

D-2 Tréfilage des barreaux de cuivre

Des fils de cuivre pur ont été tréfilés à RT ou LNT à partir d'un barreau de cuivre pur obtenu par SPS. Le processus de tréfilage à RT et à LNT effectué respectivement au LNCMI et à l'IFW est présenté sur la Figure D-3. Les deux barreaux ont subi une première étape de tréfilage à RT au LNCMI car ils sont trop courts (30 mm environ) pour être directement étirés. De plus, le banc de tréfilage de l'IFW ne peut pas déformer des fils dont le diamètre est supérieur à 4 mm. Les barreaux sont placés dans une gaine en acier inoxydable de diamètre 20 mm. Après neuf passes successives permettant une réduction de section de 15 % par passe la gaine présente un diamètre de 10 mm. Une fois la gaine en acier inoxydable retirée par usinage,

il est ainsi possible d'obtenir un fil de diamètre 4 mm. Les densités relatives des fils de diamètre 4 mm sont de 98 %.

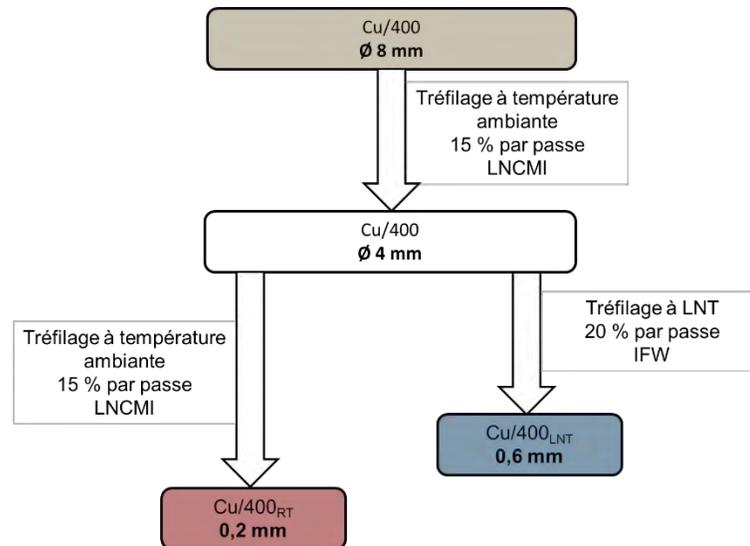


Figure D-3 : Schéma du processus de tréfilage des barreaux de cuivre pur à température ambiante et à LNT.

Un des fils de diamètre 4 mm ainsi obtenus a été étiré sans rupture à RT au LNCMI jusqu'à un diamètre final de 0,198 mm. Le taux de réduction de section appliqué est de 15 %. Des prélèvements ont été effectués pour les diamètres compris entre 1 et 0,2 mm afin d'effectuer les caractérisations.

Le second fil de diamètre 4 mm a été étiré sans rupture à LNT à l'IFW jusqu'à un diamètre final de 0,6 mm. Des prélèvements ont été effectués pour les diamètres compris entre 1 et 0,6 mm.

[D-1] V. Vidal, *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.

[D-2] A. Kauffmann, J. Freudenberger, D. Geissler, S. Yin, W. Schillinger, V. Subramanya Sarma, H. Bahmanpour, R. Scattergood, M. S. Khoshkhoo, H. Wendrock, C. C. Koch, J. Eckert, *Severe deformation twinning in pure copper by cryogenic wire drawing*, *Acta Mater.*, vol. 59, 2011, 7816 - 7823, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.042>.

Annexe E

*Propriétés des fils de cuivre élaborés par
tréfilage à température ambiante et à température de
l'azote liquide*

E-1 Microstructure des fils de cuivre pur

La microstructure du fil Cu400/1 tréfilés à RT et à LNT a été étudiée par EBSD dans le sens transversal (Fig. E-1) et dans le sens longitudinal (Fig. E-1). La distribution de la taille des grains observées sur les coupes transversales de Cu400/1 est la suivante : $d_{10} = 0,17 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,29 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,52 \mu\text{m}$ quelle que soit la méthode de déformation.

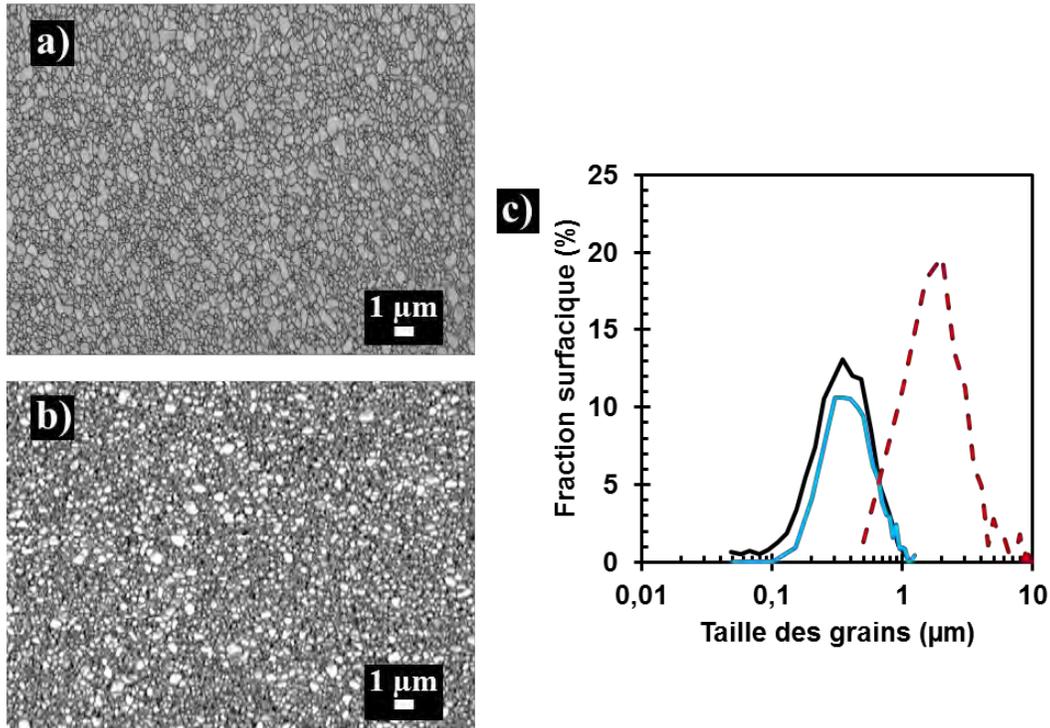


Figure E-1 : Cartographies en contraste de bandes obtenues par EBSD pour une coupe transversale de Cu400/1 déformé a) à RT et b) à LNT. c) Distributions de la taille des grains de cuivre pour une coupe transversale de Cu400/1 déformé à RT (—) et à LNT (—), distribution des grains du barreau Cu400/8 (---).

L'affinement de la microstructure observé dans le sens transversal s'accompagne d'un allongement des grains dans le sens de l'étirage pour le fil déformé à RT (Fig. E-2a). Lors du tréfilage LNT les grains semblent s'être subdivisés dans le sens de la longueur (Fig. E-2b). Cette observation est en accord avec la bibliographie, et s'explique par le fait que la déformation cryogénique permet d'accumuler des nano-macles et une haute densité de dislocations par l'intermédiaire de l'annihilation et de la réduction de la recristallisation dynamique à basse température [E-1-3]. Le fil déformé à LNT présente donc une quantité non négligeable de nouveaux joints de grains comparativement à celui déformé à RT.

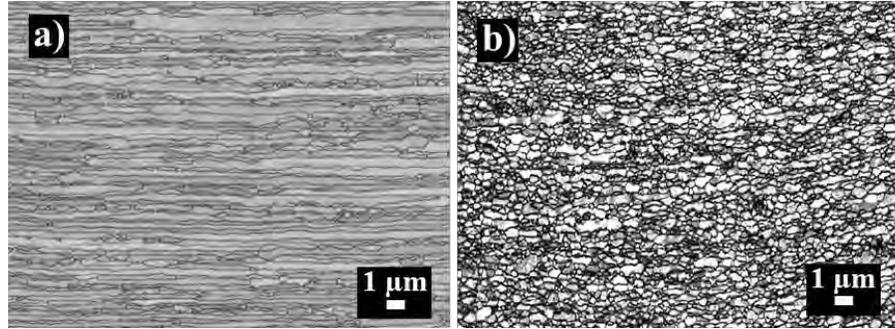


Figure E-2 : Cartographies en contraste de bandes obtenues par EBSD pour une coupe longitudinale de Cu400/1 déformé a) à RT et b) à LNT.

Les fils Cu400/1 présentent deux orientations principales : $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$. Elles sont représentées dans des proportions similaires quelle que soit la température de tréfilage (Fig. E-3).

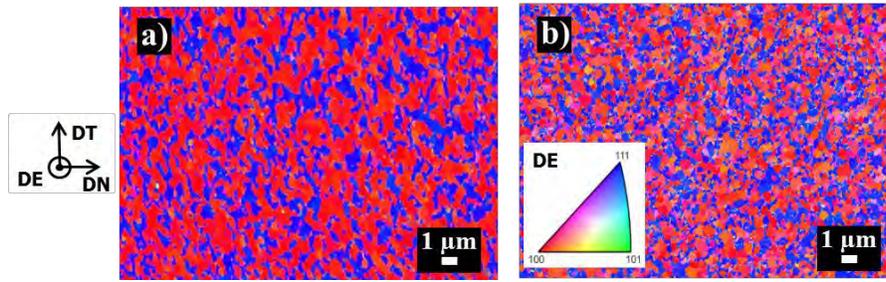


Figure E-3 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD analysée selon la direction d'étirage pour une coupe transversale de Cu400/1 déformé a) à RT et b) à LNT.

E-2 Résistance en traction des fils de cuivre pur

Les essais de traction ont permis de déterminer la contrainte à la rupture des différents fils à 77 K (Fig. E-4).

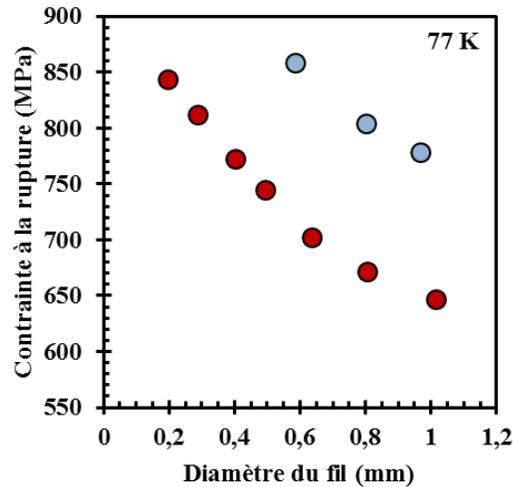


Figure E-4 : Contrainte à la rupture en fonction du diamètre des fils à 77 K pour Cu400 déformé :
à RT (●), et à LNT (●).

A 77 K, la contrainte à la rupture des fils tréfilés à RT est comprise entre environ 646 MPa pour le fil de diamètre 1 mm et 843 MPa pour le fil de diamètre 0,2 mm. Pour ces fils de cuivre pur, il a été démontré que le renforcement provient de la propagation des dislocations par un mécanisme de glissement de dislocations de type Orowan dans des grains inférieurs à 250 nm [E-4, E-5]. A 77 K, la contrainte à la rupture des fils tréfilés à LNT est de 778 MPa pour le fil de diamètre 1 mm. Elle atteint 858 MPa pour le fil de diamètre 0,6 mm. La plus grande densité de joints de grains observée lors de l'étude microstructurale de Cu400/1 déformé à LNT est à l'origine de l'augmentation d'environ 15% de la contrainte à la rupture comparé au fil tréfilé à RT.

E-3 Résistivité électrique des fils de cuivre pur

La résistivité électrique à 77K en fonction du diamètre des fils de cuivre est présentée sur la figure E-5.

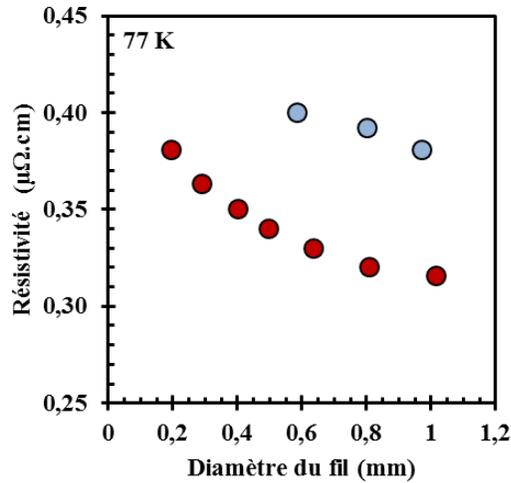


Figure E-5 : Résistivité électrique en fonction du diamètre des fils à 77 K pour Cu400 déformé :
à RT (●), et à LNT (●).

A 77 K, la résistivité électrique des fils de cuivre tréfilés à RT est comprise entre 0,32 et 0,38 $\mu\Omega.cm$. Cette augmentation de la résistivité électrique avec la diminution du diamètre du fil résulte de l'affinement de la microstructure. L'augmentation de la densité des joints a pour conséquence une résistivité électrique supérieure pour les fils les plus fins. La résistivité électrique des fils de cuivre tréfilés à LNT est quant à elle comprise entre 0,38 et 0,40 $\mu\Omega.cm$. La résistivité électrique des fils déformés à LNT étant plus élevée que celle des fils tréfilés à RT, il est possible d'émettre l'hypothèse que les joints supplémentaires observés dans le fil de cuivre déformé à LNT sont la cause de l'accroissement de la résistivité électrique et ne sont donc pas des joints de macles cohérents.

E-4 Discussion sur l'influence de la température de tréfilage

Le graphique contrainte à la rupture à 77 K en fonction de la résistivité électrique à 77 K (Fig. E-6) permet de mettre en avant le compromis entre contrainte à la rupture et résistivité électrique pour les fils de cuivre pur obtenus par frittage SPS puis tréfilage à RT ou LNT ainsi que pour les fils de cuivre OFHC ayant été déformés par les mêmes méthodes [E-3]. Les fils tréfilés à LNT présentent des contraintes à la rupture et des résistivités électriques supérieures à leurs équivalents tréfilés à RT. Ceci indiquerait que les macles formées lors de la déformation cryogénique ne sont pas cohérentes. Le compromis contrainte à la rupture/résistivité électrique est le meilleur pour les fils de cuivre SPS tréfilé à RT.

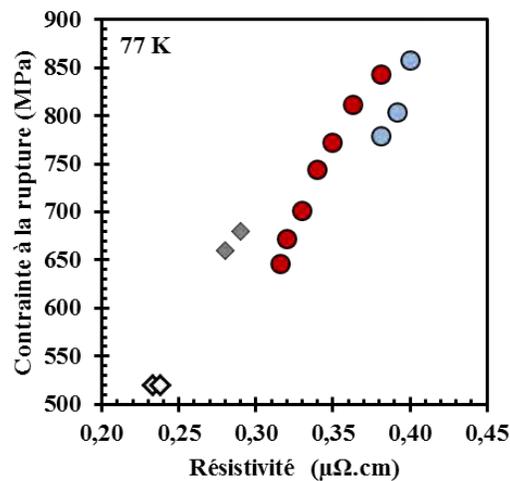


Figure E-6 : Contrainte à la rupture en fonction de la résistivité électrique à 77K pour : Cu400_{RT} (●), Cu400_{LNT} (●), Cu OFHC_{RT} (\diamond) [E-3], Cu OFHC_{LNT} (\blacklozenge) [E-3].

E-5 Conclusion

Deux barreaux de cuivre pur de diamètre 8 mm obtenus grâce au frittage SPS d'une poudre de cuivre commerciale micrométrique ont été tréfilés à température ambiante jusqu'à un diamètre de 4 mm. Un des fils de diamètre 4 mm a été étiré à RT au LNCMI jusqu'à un diamètre final de 0,198 mm. Tandis que le second a été étiré à LNT à l'IFW jusqu'à un diamètre final de 0,6 mm. Les fils de diamètre 1 mm présentent des microstructures équivalentes dans le sens transversal quelle que soit la température de déformation mais ils se distinguent dans le sens longitudinal. En effet, les grains du fil tréfilé à RT ont une longueur d'une dizaine de micromètre le long de l'axe de tréfilage alors qu'ils se sont subdivisés en plus petits grains de seulement quelques micromètres lorsque le fil a été tréfilé cryogéniquement. Cette subdivision des grains a comme conséquence une augmentation de la contrainte à la rupture. A 77 K, elle est de 646 MPa pour le fils de diamètre 1 mm déformé à RT et de 778 MPa pour le fil déformé à LNT. Cependant, une augmentation de la résistivité électrique a aussi été mesurée entre les fils déformés à LNT et ceux déformés à RT. Cette observation indiquerait que les macles formées lors de la déformation cryogénique ne sont pas cohérentes. La constatation que cette technique de déformation à basses températures est difficilement transférable vers une échelle industrielle et que le meilleur compromis contrainte à la rupture/résistivité électrique est obtenu pour des fils tréfilés à RT conduit à élaborer les fils composite Ag-Cu par tréfilage à température ambiante.

[E-1] K. Han, R. P. Walsh, A. Ishmaku, V. Toplosky, L. Brandao, J. D. Embury, High strength and high electrical conductivity bulk Cu, *Philos Mag*, vol. 84, 2004, 3705 - 3716. <https://doi.org/10.1080/14786430412331293496>.

[E-2] A. Kauffmann, J. Freudenberger, D. Geissler, S. Yin, W. Schillinger, V. Subramanya Sarma, H. Bahmanpour, R. Scattergood, M. S. Khoshkhoo, H. Wendrock, C.C. Koch, J. Eckert, Severe deformation twinning in pure copper by cryogenic wire drawing, *Acta Mater*, vol. 59, 2011, 7816 - 7823. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.042>.

[E-3] L. Brandao, R. P. Walsh, K. Han, J. D. Embury, S. Van Sciver, New cryogenic processing for the development of high strength copper wire for magnet applications, *Adv Cryog Eng Mater*, vol. 46 A, 2000, 89 - 96. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4293-3_11.

[E-4] C. Arnaud, *Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.

[E-5] C. Arnaud, F. Lecouturier, D. Mesguich, N. Ferreira, G. Chevallier, C. Estournès, A. Weibel, A. Peigney, C. Laurent, *High strength–high conductivity nanostructured copper wires prepared by spark plasma sintering and room-temperature severe plastic deformation*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 649, 2016, 209 - 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.122>.

Fils conducteurs composites (microfils d'argent-cuivre) pour application en champs magnétiques intenses

Le LNCMI-Toulouse produit les champs magnétiques non-destructifs pulsés parmi les plus puissants du monde (98,8 T). Les fils conducteurs utilisés dans les bobines qui génèrent ces champs magnétiques nécessitent une contrainte à la rupture élevée afin de résister aux forces de Lorentz. De plus, pour obtenir une durée d'impulsion la plus longue possible, ces conducteurs doivent avoir une résistivité électrique la plus proche possible de celle du Cu pur. Le LNCMI et le CIRIMAT explorent la conception et la préparation de fils nano-composites à matrice Cu par une combinaison de métallurgie des poudres, de frittage SPS et de tréfilage. Les poudres composites à faibles teneurs en Ag (< 10 % vol. Ag) sont préparées en dispersant des microfils d'Ag (diamètre 200 nm, longueur 30 µm) synthétisés au CIRIMAT dans une poudre commerciale de Cu sphérique (diamètre 0,5-1 µm). Les poudres ainsi obtenues sont consolidées par SPS sous forme de barreaux. Ceux-ci sont étirés sans rupture, jusqu'à l'obtention de fils fins (diamètre 1 – 0,2 mm) dont la microstructure est sous la forme de grains ultrafins de Cu (200 - 400 nm) allongés sur plusieurs micromètres dans le sens de l'étirage. Les microfils d'Ag sont dispersés le long des joints de grains du Cu. La mesure de la résistivité électrique et de la contrainte à la rupture des fils (à 293 K et 77 K) a permis de déterminer que les fils contenant seulement 1 % vol. Ag présentent le meilleur compromis contrainte à la rupture / résistivité (1100 MPa / 0,49 µΩ.cm à 77 K). La formation d'un alliage Cu/Ag lors du frittage SPS a pour conséquence une augmentation notable de la résistivité électrique des fils et doit donc être évitée. Une matrice de Cu avec une distribution bimodale de la taille des grains permet de réduire la résistivité électrique tout en conservant une haute contrainte à la rupture (1080 MPa / 0,45 µΩ.cm à 77 K). Les fils nano-composites Ag-Cu présentent une contrainte à la rupture équivalente à celle des fils d'alliage Cu/Ag contenant environ 20 fois plus d'Ag élaborés par fusion et solidification, mais présentent une résistivité électrique environ 1,5 fois plus faible.

Composite wires (silver microwires-copper) for high magnetic fields

LNCMI-Toulouse produces some of the most intense non-destructive pulsed magnetic fields in the world (98.8 T). The wires used in coils which generate these magnetic fields require high ultimate tensile strength (UTS) in order to resist the Lorentz forces. Moreover, to obtain the longest possible pulse duration, these wires must have an electrical resistivity closest to that of pure Cu. LNCMI and CIRIMAT explore the design and preparation of Cu-based nanocomposite wires obtained by a combination of powder metallurgy, Spark Plasma Sintering (SPS) and wire-drawing. Composite powders with low Ag contents (< 10 % vol. Ag) are prepared by dispersing Ag microwires (diameter 200 nm, length 30 µm) synthesized at CIRIMAT in a commercial spherical Cu powder (diameter 0.5-1 µm). The so-obtained composite powders are consolidated by SPS in the form of cylinders. These cylinders are drawn, without breaking, in the form of fine wires (1 - 0.2 mm). The microstructure of the wires is made up of Cu ultrafine grains (200 - 400 nm) elongated over several micrometers in the drawing direction. Ag microwires are dispersed along the grain boundaries of Cu. The measurement of the electrical resistivity and the UTS of the wires (at 293 K and 77 K) shows that the wires containing only 1 vol. % Ag present the best compromise between high UTS and low electrical resistivity (1100 MPa / 0.49 µΩ.cm at 77 K). The formation of Cu/Ag alloys during the SPS cycle significantly increases the resistivity of the wires and thus must be avoided. A Cu matrix with a bimodal grain size distribution makes it possible to reduce the electrical resistivity of the wires while keeping high UTS (1080 MPa / 0.45 µΩ.cm at 77 K). Ag-Cu nanocomposite wires present high UTS, equivalent to that of Cu/Ag alloy wires containing about 20 times more Ag produced by melting and solidification, but their electrical resistivity is about 1.5 times lower.