

UNIVERSITE DE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUE DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER II

Discipline: Chimie des matériaux

Formation doctorale: Matériaux

Ecole doctorale: Sciences Chimiques et Physiques

**Isolation céramique pour câbles
supraconducteurs en Nb₃Sn**

Par

Alexandre PUIGSEGUR

Soutenue le 31 janvier 2005 devant le jury composé de:

Jean-François BAUMARD	Professeur	Rapporteur
Pascal TIXADOR	Directeur de recherche	Rapporteur
André LARBOT	Professeur	Examineur
Michel RIBES	Professeur	Examineur
Denis AUTISSIER	Ingénieur chercheur CEA	invité
Françoise RONDEAUX	Ingénieur chercheur CEA	Co-encadrant
Eric PROUZET	Chargé de recherche	Directeur de thèse

UNIVERSITE DE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUE DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER II

Discipline: Chimie des matériaux

Formation doctorale: Matériaux

Ecole doctorale: Sciences Chimiques et Physiques

**Isolation céramique pour câbles
supraconducteurs en Nb₃Sn**

Par

Alexandre PUIGSEGUR

Soutenue le 31 janvier 2005 devant le jury composé de:

Jean-François BAUMARD	Professeur	Rapporteur
Pascal TIXADOR	Directeur de recherche	Rapporteur
André LARBOT	Professeur	Examineur
Michel RIBES	Professeur	Examineur
Denis AUTISSIER	Ingénieur chercheur CEA	invité
Françoise RONDEAUX	Ingénieur chercheur CEA	Co-encadrant
Eric PROUZET	Chargé de recherche	Directeur de thèse

A mes Parents, ma famille, mes amis.

Remerciements

Je remercie Monsieur Pascal Debus chef du service des accélérateurs de cryogénie et de magnétisme, appartenant au DAPNIA du Commissariat à l’Energie Atomique de Saclay, de m’avoir accueilli au sein de son équipe.

Je remercie également le Professeur Gerald Pourcelly de l’Institut Européen des Membranes de Montpellier pour m’avoir accueilli au sein de son laboratoire, ce travail étant issu d’une collaboration entre le CEA et l’IEM.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Jean-François Baumard, Professeur de l’Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges et Monsieur Pascal Tixador, Directeur de recherches du Laboratoire d’Electrotechnique de Grenoble d’avoir accepté d’être rapporteur de cette thèse.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur Michel Ribes, Monsieur le Professeur André Larbot et Monsieur Denis Autissier qui m’ont fait l’honneur de participer au jury de thèse.

Il faut en particulier noter l’implication des personnels CEA qui, à tous les niveaux, ont permis par leur implication dans un sujet a priori périphérique de leurs activités habituelles, de faciliter ce travail. Je souhaite adresser un remerciement tout particulier à Marcel Jacquemet qui, au CEA, en soutenant fortement ce projet, a permis que cette thèse existe et que ce travail aboutisse.

J’adresse toute ma sympathie à mon directeur de thèse, Eric Prouzet, de m’avoir fait confiance pour ce travail, pour ces conseils, et pour avoir gardé son sang froid pendant la correction du document.

Cette sympathie est également dédiée à Françoise Rondeaux, qui encadrait ce travail au sein du CEA, pour son implication et sa bonne humeur pendant ces 3 années de travail.

Un remerciement particulier à Jean-Michel Rey, investigateur de ce projet, qui a toujours suivi l’avancement de ce travail et m’a prodigué de nombreux conseils.

Je n’oublie pas les nombreuses personnes du CEA Saclay, du CEA le Ripault et de l’IEM qui ont grandement participé à l’avancement de ce projet. Je ne les citerais pas car ils sont trop nombreux mais ils se reconnaîtront.

Mes amis pour m’avoir régulièrement accueilli (et supporté) pendant mes nombreux déplacements entre Montpellier et Paris, qui se reconnaîtront également...

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I: Rappels bibliographiques	5
.I. La supraconductivité	7
.I.1. Rappels historiques.....	7
.I.2. Comportements magnétiques des supraconducteurs.....	10
.I.2.a. Effet Meissner.....	10
.I.2.b. Supraconducteurs de type I et II.....	11
.I.2.c. Courant critique.....	12
.II. Le système niobium étain	13
.II.1. Structure et propriétés.....	14
.II.2. Brin composite multifilamentaire.....	17
.II.2.a. Saut de flux.....	17
.II.2.b. Protection en cas de transition.....	19
.II.2.c. méthodes d'élaboration.....	19
.II.3. Câbles de Rutherford.....	25
.III. Fabrication des aimants d'accélérateur en Nb₃Sn	28
.III.1. Description d'un quadripôle.....	28
.III.2. Bobinage du niobium étain.....	28
.IV. Bibliographie	34
Chapitre II: Etude des suspensions céramiques	43
.I. Préparation de la barbotine céramique d'imprégnation	45
.I.1. Rappels sur les essais précédents et le but de l'étude.....	45
.I.2. Morphologie des matières premières.....	46
.II. Etude des suspensions	48
.II.1. Préparation des suspensions.....	49
.II.2. Plans de mélanges.....	50
.II.2.a. Mélange avec le kaolin BIP.....	50
.II.2.b. Le kaolin CGU.....	53
.II.2.c. La montmorillonite Arvel.....	56
.II.2.d. La montmorillonite Expans.....	59
.II.2.e. Tests de plasticité et de traitements thermiques.....	62
.III. Choix de la composition finale	64
.III.1. Formulation.....	64
.III.2. Adaptation aux variations de matières premières.....	65
.IV. Conclusion	67

Chapitre III: Fabrication du ruban céramique.....	69
.I. Introduction.....	71
.II. Les rubans de fibre verre.....	71
.III. Le banc d'imprégnation.....	74
.III.1. Description du banc d'imprégnation.....	75
.III.2. Caractéristiques des différents éléments.....	76
.III.2.a. Système de mise en tension du ruban.....	76
.III.2.b. Système d'agitation de la solution.....	76
.III.2.c. Système de séchage.....	76
.III.2.d. Système de défilement du ruban.....	77
.III.2.e. Système de guidage.....	78
.III.2.f. Système de contrôleur d'épaisseur.....	79
.III.3. Imprégnation des rubans de verre.....	80
.IV. Conclusion.....	83
.V. Bibliographie.....	85
Chapitre IV: Traitement thermique et caractérisations mécaniques.....	87
.I. Introduction.....	89
.II. Traitement thermique de l'isolation.....	89
.II.1. Empilements de rubans imprégnés.....	89
.II.2. Frittage de la céramique seule.....	92
.II.2.a. Protocole de préparation.....	93
.II.2.b. Résultats des traitements thermiques.....	94
.II.2.c. Caractérisation du comportement.....	95
.II.2.d. Conclusion: composition céramique optimale.....	101
.II.3. Caractérisation par mesure de rupture d'éprouvettes céramiques.....	102
.II.3.a. Mesure en flexion 4 points.....	102
.II.3.b. Analyse de la rupture selon le modèle statistique des répartitions de Weibull.....	103
.II.3.c. Préparations des éprouvettes et résultats.....	106
.III. Caractérisations en compression.....	109
.III.1. Préparation des échantillons.....	111
.III.2. Description des tests de compressions.....	114
.IV. Conclusion.....	119
.V. Bibliographie.....	120
Chapitre V: Caractérisations électriques et test d'un démonstrateur.....	123
.I. Introduction.....	125
.II. Mesure de RRR.....	125
.II.1. Principe de la mesure RRR.....	127
.II.2. Résultats.....	128
.III. Mesure de courants critiques.....	129
.III.1. Préparation des échantillons.....	130
.III.2. La station d'essais: Le CétacéS.....	131

.III.3. Principe des mesures de courant critique.....	133
.III.3.a. Courbe Tension-courant.....	133
.III.3.b. Détermination du courant critique.....	133
.III.3.c. Indice de transition.....	135
.III.3.d. Théorie.....	135
.III.3.e. Résultats.....	136
.IV. Mise au point et test d'un démonstrateur.....	137
.IV.1. Introduction.....	137
.IV.2. Choix techniques.....	138
.IV.3. Modélisation.....	140
.IV.4. Description des tests.....	141
.IV.5. Résultats.....	143
.V. Conclusion.....	149
.VI. Bibliographie.....	150
Conclusion.....	153
Annexes.....	i
A-I. Accélérateur de particules et fusion à confinement magnétique.....	iii
.I. Les accélérateurs de particules.....	iii
.I.1. Principes.....	iii
.I.2. Les aimants d'accélérateurs.....	iii
.I.3. Le projet LHC.....	iv
.I.4. Après le LHC.....	v
.II. La fusion à confinement magnétique.....	vii
.II.1. Le phénomène de la fusion.....	vii
.II.2. La fusion contrôlée.....	vii
.II.3. Le projet ITER.....	viii
.II.4. Principe de fonctionnement à la production d'électricité.....	viii
A-II. les minéraux argileux.....	xi
.I. Introduction.....	xi
.II. Les grandes familles.....	xi
.III. Les kaolins et les montmorillonites.....	xii
.III.1. La famille des kaolins.....	xii
.III.1.a. A couche dioctaédrique non hydratés.....	xii
.III.1.b. A couche dioctaédrique hydratés.....	xiii
.III.2. la famille des montmorillonites.....	xiii

Introduction

Cette thèse constituait à l'origine l'aboutissement d'une démarche de collaboration initiée depuis plusieurs années entre l'Institut Européen des Membranes et le CEA. Cette collaboration avait pris forme autour d'une problématique très "appliquée": comment trouver un matériau de gainage céramique permettant d'isoler des câbles supraconducteurs à base de Nb_3Sn ? Il s'agissait donc d'un travail à finalité technologique forte car, à aucun moment, on ne pouvait oublier le cahier des charges initial de l'étude. Si la présentation de ce travail semble aujourd'hui facile et les choix proposés évidents, il faut rappeler qu'il est survenu après plusieurs travaux qui avaient permis de resserrer l'éventail des possibilités (différents contrats, un stage post-doctoral d'un an et un stage de DEA), le tout dans le cadre d'une collaboration étroite entre le CEA et le CNRS.

Les besoins en systèmes pouvant générer des champs magnétiques intenses vont croissant, tant en termes de puissance totale qu'en termes d'intégration dimensionnelle. Parallèlement aux travaux nombreux visant à pouvoir utiliser les céramiques supraconductrices dites "à haut T_c ", les besoins actuels atteignent les limites des composés à base de niobium de titane. Le développement de matériaux supraconducteurs à base de niobium d'étain, capable de générer des champs magnétiques intenses, devrait donc s'accélérer dans les prochaines années car ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir être déjà produits sous forme de câbles à l'échelle industrielle. Cependant, un grave handicap obère leur développement: une fois le composé formé à l'issue d'un traitement thermique long, on ne peut plus manipuler l'objet ni le déformer, au risque de voir ses propriétés être considérablement réduites. La technique habituellement utilisée pour les fils Nb-Ti, à savoir gainage du fil puis mise en forme de bobinages complexes, ne peut donc plus être utilisée. Il faut donc mettre d'abord en forme la bobine supraconductrice puis appliquer le traitement thermique pour obtenir le composé final. Si ceci n'engendre pas de difficultés majeures lorsqu'il s'agit de réaliser des pièces de petites dimensions, il n'en est plus de même quand on s'intéresse à des objets de la taille des éléments de quadripôle destinés à la construction du LHC (Large Hadron Collider) au CERN. Dans cette optique, l'isolation électrique, nécessaire d'une part pour éviter les courts-circuits, et d'autre part pour contrôler précisément la géométrie totale de l'édifice, gage d'une génération de champs magnétiques intenses, doit pouvoir supporter le traitement thermique de 600 à 700°C pendant plusieurs dizaines d'heures. Sachant qu'on ne peut plus utiliser des isolations organiques, il fallait trouver un composant céramique susceptible de former finalement un ruban servant d'isolant autour des câbles conducteurs. Une difficulté supplémentaire s'imposait: le traitement thermique s'effectuant en atmosphère inerte, tout ajout d'organique dans la composition céramique (plastifiants,...) conduirait à la formation de carbone néfaste aux propriétés finales d'isolation électrique. Ce travail a donc débuté avec cette double contrainte: pouvait-on trouver un système céramique capable de constituer un ruban de gainage? Ce système pouvait-il conserver des propriétés de souplesse en l'absence de tout agent plastifiant organique? Le principe retenu depuis le début de cette étude était de partir d'un ruban de fibres de verre ou de silice qu'on imprégnerait d'une solution contenant des précurseurs céramiques. L'avantage de l'utilisation d'un tel ru-

ban était de résoudre les problèmes de contraintes dimensionnelles.

Un vieil adage dit que c'est dans les vieux pots qu'on fait les meilleures soupes. Les plus vieux pots retrouvés étaient faits de terre cuite. C'est dire si les argiles constituent un matériau ayant accompagné l'évolution technologique depuis la nuit des temps... Il est donc particulièrement significatif de constater que la solution technique proposée dans ce travail pour répondre à un besoin lié à la haute technologie, repose sur un savoir qui doit constituer l'un des premiers artisanats de l'homme. Il s'agit donc d'une réactualisation de l'histoire du vieux pot, la soupe étant constituée par l'une des familles de supraconducteurs du XXIème siècle.

Enfin, ce travail s'est forgé à la confluence de plusieurs domaines scientifiques et techniques, depuis celui des matériaux jusqu'à celui des mesures magnétiques en milieu cryogénique. A une période où l'on parle de plus en plus d'interdisciplinarité, ce travail constitue sans doute un exemple type où la mise en synergie des compétences de deux structures de recherche (une Unité mixte CNRS/UM2/ENSCM et le CEA) a permis de faire évoluer le sujet jusqu'au succès final même si certains points demeurent à régler.

Ce travail a donc débuté par la définition du système céramique servant à l'imprégnation du ruban de fibres de verre. Après un rappel bibliographique présenté dans le premier chapitre, notre approche est définie dans le deuxième chapitre. Devant la complexité de l'approche, nous avons adopté une stratégie de plan de mélange en identifiant des critères d'évaluation simples. Cette approche nous a ainsi permis de résoudre le problème de la variation dans les matières premières. Le chapitre 3 décrit la mise au point du système permettant l'imprégnation d'une grande longueur de ruban. La démarche dictée par le cahier des charges initial était de pouvoir diviser le processus complet en plusieurs étapes unitaires pouvant être réparties dans le temps (le matériau pouvant être stocké à l'issue de chaque étape) et dans l'espace (le processus peut être appliqué par différents partenaires en des lieux différents). Le système développé a permis l'imprégnation de grandes longueurs et les défauts inhérents à un premier prototype ont été clairement identifiés, des réponses étant proposées pour le futur. Le chapitre 4 aborde la question de la céramisation du mélange argile: fritte de verre. Un problème initial important pour cette approche était de pouvoir réaliser un frittage de la céramique à une température modérée -du point de vue céramique- dans une atmosphère inerte. La nature de la fritte de verre est ici importante mais nous avons mis en évidence un problème annexe lié à la combinaison des deux composants. En raison de ce problème, la question de la céramisation, en particulier la validation des propriétés mécaniques requises par le cahier des charges, demandera encore des travaux supplémentaires mais le protocole général n'est pas remis en cause. Enfin, le dernier chapitre décrit les tests de validation électrique et magnétique obtenus avec le premier démonstrateur réalisé par cette nouvelle technique.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

Chapitre I: Rappels bibliographiques

I. La supraconductivité

I.1. Rappels historiques

L'histoire de la supraconductivité débute dans un laboratoire de l'université de Leiden, au Pays Bas [1]. L'équipe de H. Kammerling Onnes travaille sur la liquéfaction de l'hélium et l'étude des propriétés électriques des métaux à basses températures pour déterminer leur comportement lorsqu'on approche du zéro absolu. Ceci leur permet de travailler à des températures cryogéniques inférieures à 4,2 K.

Un de ses étudiants, G. Holst, doit alors mesurer la résistivité du mercure car il peut être obtenu à l'état très pur par distillation. La manipulation consiste à mesurer la résistance d'un fil de mercure, préparé en gelant un tube capillaire en verre rempli de mercure. Cette expérience, après de nombreuses vérifications, permet de communiquer pour la première fois le 28 avril 1911, à l'académie Royale des Pays Bas à Amsterdam, que la résistivité du mercure semble disparaître en dessous de 4 K (**figure 1**).

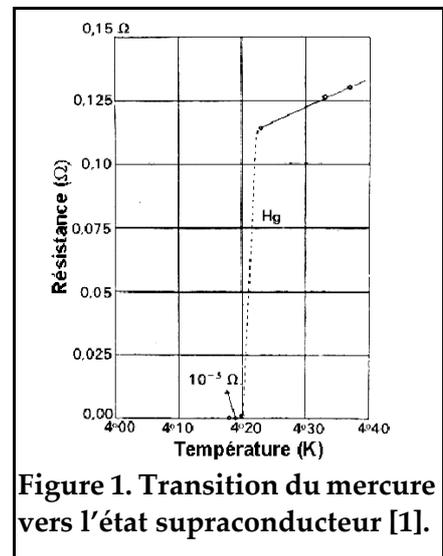


Figure 1. Transition du mercure vers l'état supraconducteur [1].

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Figure 2. Eléments supraconducteurs avec leur température de transition.

Kammerling Onnes reçut par la suite le prix nobel de physique en 1913 pour ses travaux sur les propriétés de la matière à basse température et découvrit entre temps que l'étain et le plomb perdaient également leur résistance électrique à des températures respectivement de 3,7 et 6 K. Par la suite, le phénomène de supraconductivité fut découvert pour un grand

nombre d'éléments purs (**figure 2**).

La supraconductivité resta longtemps une curiosité de laboratoire jusqu'à la découverte des alliages en 1931 par De Haas, à Leiden en Hollande. Actuellement, de nombreux alliages sont connus pour être supraconducteurs. Outre la recherche d'une température de transition plus élevée, l'objectif était d'appliquer cette propriété à la réalisation de dispositifs pouvant créer des forts champs magnétique grâce à de fortes densités de courants et des propriétés de formes satisfaisantes.

Au début des années 60, le niobium-zirconium fut considéré comme le matériau idéal mais il fut rapidement supplanté par l'alliage de niobium-titane (NbTi) très ductile et dont la température critique est de l'ordre de 9 K à 0 T. La première étude sur ce matériau fut publiée en 1961 dans le cadre d'une revue des propriétés supraconductrices des solutions solides d'éléments, par J.K. Hulm et R.D. Blaugher au laboratoire de recherche de Westinghouse à Pittsburgh en Pennsylvanie [2]. Cet alliage est encore utilisé de nos jours dans la majorité des bobines supraconductrices. Un autre composé intermétallique, le niobium-étain (Nb₃Sn), est également utilisé. Il possède des propriétés supraconductrices supérieures avec une température critique d'environ 18 K à 0 T. Il fut découvert avant le NbTi, en 1954, par le groupe de B. Matthias au laboratoire de Bell Telephone, à Murray Hill dans le New Jersey [3]. Il est cependant beaucoup plus difficile à mettre en oeuvre dans des dispositifs réalistes en raison d'une plus grande difficulté de synthèse et d'une importante fragilité (ce point sera développé plus tard dans ce chapitre).

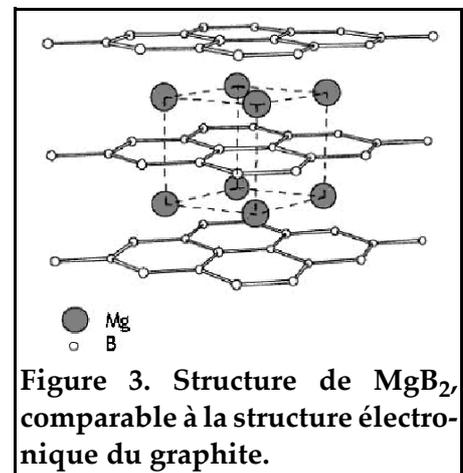
En 1972, Matthias découvrit la supraconductivité des phases du molybdène [4] qui présentent des températures critiques dans la gamme de 2 à 14 K à 0 T. Ces composés, synthétisés originellement en 1971 par R. Chevrel et Sergent à l'Université de Rennes [5], sont maintenant communément appelés "phases de Chevrel". Elles sont du type M_xMo₆X₈ où X est un chalcogène (S, Se, Te) et M, soit un métal tel que l'étain ou le plomb, soit une terre rare. Ils ont suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique dans les années 75-85 et principalement PbMo₆S₈ qui possède les meilleures propriétés. Cependant, la production n'a jamais atteint le stade industriel pour remettre en cause la prééminence des deux alliages de niobium.

Une nouvelle avancée majeure se produisit le 27 janvier 1986 avec la découverte d'une décroissance rapide de la résistivité d'un composé céramique à base de Ba-La-

Cu-O à une température de 30 K. Cette découverte, faite par J.G. Berdnoz et K.A. Müller au laboratoire IBM de Zurich, en Suisse [6], leur conféra le prix nobel de physique en 1987. Ce composé avait été synthétisé pour la première fois en 1985 par C. Michel *et al.* à l'Université de Caen [7]. Ils avaient déjà remarqué des propriétés électriques remarquables pour un matériau céramique avec une diminution linéaire de la résistivité entre 600 et 200 K mais n'étant pas équipés pour la cryogénie, ils ne validèrent pas les propriétés supraconductrices. Par la suite, un nombre important d'oxydes de cuivre avec des propriétés supraconductrices furent découverts, avec des températures critiques variant entre 90 et 120 K. Parmi les plus connus, on trouve la famille des YBaCuO découverte en 1987 [8] ou celle des BiSrCaCuCo découverte en 1988 [9]. Le record de température critique est actuellement détenu par le composé $Hg_{0,8}Tl_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ avec 138 K à 0 T [10].

Ces oxydes céramiques ont pris le nom générique de "supraconducteurs à haute température critique (Haut Tc)" pour les différencier des supraconducteurs à basse température critique tels que les alliages de niobium (bas Tc). Leur développement est toujours en pleine évolution avec une augmentation régulière de la production industrielle et des techniques de mise en œuvre.

Le composé supraconducteur le plus récemment découvert est le composé intermétallique MgB_2 qui était depuis les années 50 plus connu pour ses propriétés de catalyseur. La découverte de ses propriétés supraconductrices a été annoncée le 10 janvier 2001 au symposium de Sandaï "Transition métal oxyde" par J. Akimitsu de l'Université de Aoyama-Gakuin de Tokyo au Japon. Il devient supraconducteur à partir de 39 K sous 0



T et est donc classé dans la catégorie des Hauts Tc [11]. Il s'agit d'un produit bon marché, facile à synthétiser, avec des propriétés magnétiques capables de rivaliser avec le NbTi. De nombreux développements sont en cours et permettront de déterminer s'il possède suffisamment d'avantages pour remplacer à court terme le NbTi. Sa structure correspond à des couches hexagonales d'atomes de bore séparées par des plans constitués d'atomes de magnésium (**figure 3**). Cette structure est assimilée au carbone graphite en particulier par sa structure électronique.

Dans l'échantillon, une aimantation I , se développe, égale et opposée à l'excitation magnétique, H . L'induction magnétique résultante B reste nulle car ces grandeurs sont reliées par la relation:

$$B = \mu_0 \times (H + I) \quad (1)$$

Dans laquelle μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

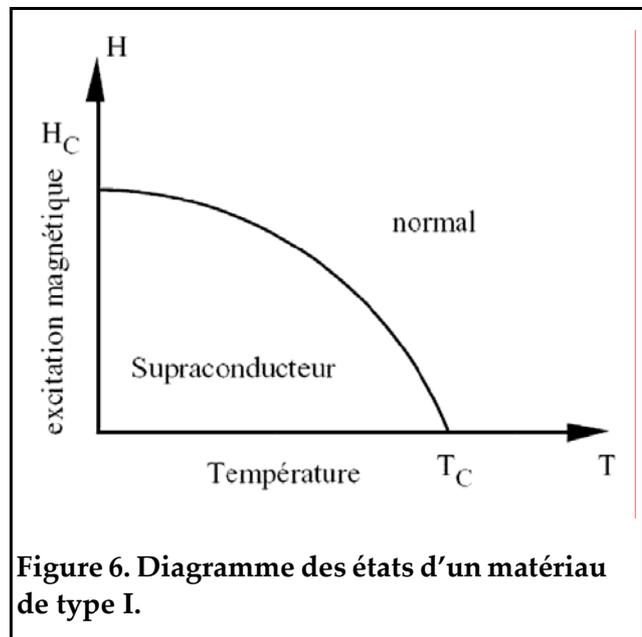
Les matériaux supraconducteurs se comportent donc comme des diamagnétiques parfaits.

1.2.b. Supraconducteurs de type I et II

En plus de la limite en température de l'état supraconducteur, il existe également une limite en champ magnétique. Au dessus d'une certaine valeur du champ magnétique auquel est soumis le matériau, celui-ci transite et perd ses propriétés supraconductrices. Ce phénomène a classé les supraconducteurs en deux catégories nommées type I ou type II.

- Type I:

Dans un supraconducteur de type I, le matériau transite subitement à l'état normal à partir d'une excitation magnétique H_c . Cette transition en champ est thermodynamiquement de premier ordre et elle s'effectue avec une chaleur latente de transformation. La courbe d'excitation magnétique en fonction de la température permet de déterminer le domaine de stabilité de la phase supraconductrice (Figure 6). Les

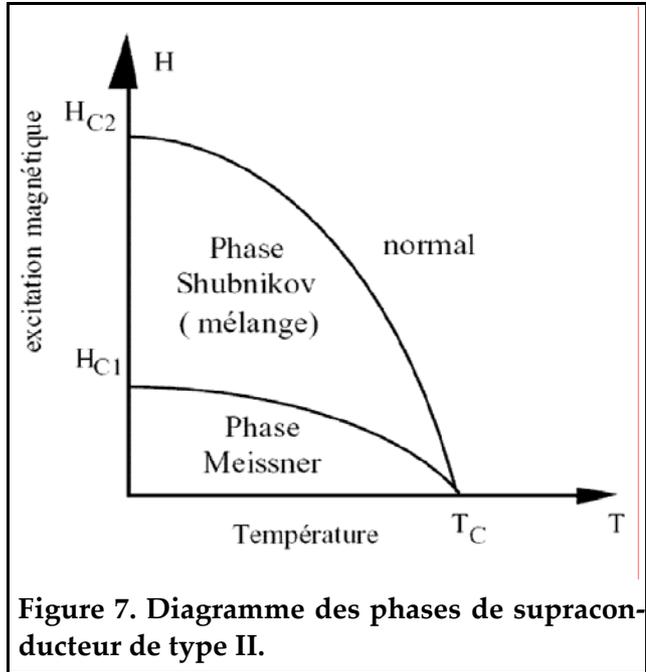


deux domaines -normal et supraconducteur- sont séparés par une ligne $H_c(T)$. Les types I sont principalement des composés purs et leurs champs magnétiques critiques sont relativement faibles.

- Type II:

De manière similaire au type I, les supraconducteurs de type II voient, sous champ faible, leur aimantation I compenser le champ magnétique H .

Toutefois, à l'inverse des types I, leur aimantation ne chute pas brusquement de $I = -H$ à $I = 0$ pour un champ critique H_c . I décroît progressivement à partir d'un premier champ critique H_{c1} jusqu'à 0 pour un second champ critique plus élevé H_{c2} . Il apparaît alors un domaine d'effet Meissner complet et un domaine d'effet incomplet appelé également "phase de Shubnikov" ou encore "état mixte" (**figure 7**). H_{c1} et H_{c2} sont appelés respectivement



champs critiques de première et de seconde espèce. Le champ critique de seconde espèce peut être très élevé pouvant atteindre 60 Teslas. **Cette caractéristique permet l'utilisation des supraconducteurs de type II dans des applications nécessitant de forts champs magnétiques et électromagnétiques.**

1.2.c. Courant critique

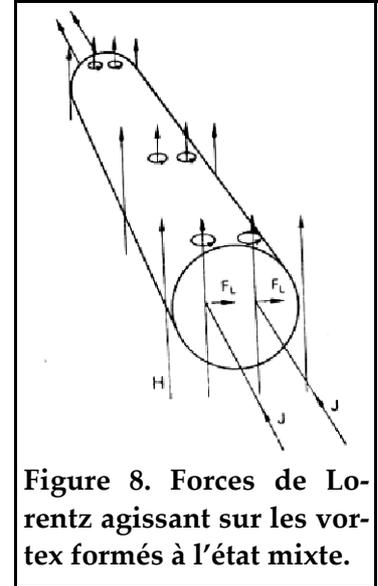
Quand un courant passant dans un fil supraconducteur atteint une valeur critique notée I_c , la supraconductivité disparaît avec une transition du conducteur vers l'état résistif.

Dans les supraconducteurs de type I, la densité de courant critique est étroitement liée au champ critique. **Il est admis que le courant critique est atteint lorsque la somme des champs appliqués et produits par le courant, atteint le champ critique à la surface de l'échantillon.**

Dans les supraconducteurs de type II, la situation est beaucoup plus complexe. Dans l'état mixte (entre H_{c1} et H_{c2}), le composé de type II est toujours supraconducteur mais n'est plus complètement diamagnétique. Le champ magnétique peut pé-

nétrer dans le supraconducteur, ce qui entraîne la formation de vortex. Leur densité est proportionnelle au champ magnétique extérieur et ils se positionnent de manière à former un réseau régulier.

Si on applique alors un courant dans le supraconducteur de type II, il se crée sur le réseau de vortex une pseudo-force de Lorentz qui tend à le mouvoir (**figure 8**). Ce déplacement amène une dissipation d'énergie par effet Joule entraînant un échauffement du matériau. Cet échauffement peut alors créer une transition vers l'état résistif.



Il est donc très important d'ancrer le réseau de vortex. On peut ainsi le piéger en créant des défauts (dislocations, impuretés) dans la phase cristalline. En effet, l'intérieur des vortex étant considéré à l'état normal, lorsqu'il rencontre un défaut microstructural, ce volume -dans lequel la propriété de supraconduction est brisée- est plus faible et la situation est plus favorable [12]. Les défaut microstructuraux agissent alors comme des points d'ancrages attractifs. Quand la pseudo-force de Lorentz est supérieure à la force d'ancrage, les vortex se mettent en mouvement. Ce phénomène est similaire à l'apparition d'une résistance connue sous le nom de "résistance de flux flow" [12]. **Le courant critique théorique dans un supraconducteur de type II, correspond donc au point où les vortex se mettent en mouvement.**

.II. Le système niobium étain

Le matériau supraconducteur le plus utilisé pour la réalisation d'aimants supraconducteurs est un alliage métallique de niobium titane (NbTi) dont la température critique est de 9 K à 0 T. Cependant, l'augmentation de la demande en champs magnétiques plus élevés posée par la réalisation des grands aimants supraconducteurs bute sur la limite théorique du système NbTi. En effet, la densité de courant critique du NbTi décroît quasi linéairement en fonction de l'induction [13]. Pour aller au delà de 11 T, il apparaît donc nécessaire de changer de matériau.

Le seul matériau présentant de bonnes performances à haut champ et produit de manière industrielle, est le niobium d'étain (Nb_3Sn). Il possède à la fois un champ critique de seconde espèce H_{c2} et une température critique T_c , beaucoup plus élevés. Une comparaison de ces propriétés, en particulier la densité de courant critique J_c , est donnée dans le **Tableau I**.

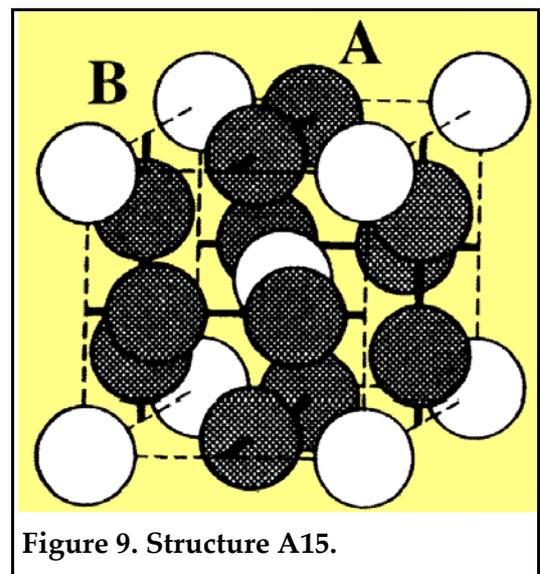
Tableau I: Caractéristiques du Nb_3Sn et du NbTi

	NbTi	Nb_3Sn
T_{CO} (K)	9	18
$\mu_0 \cdot H_{C2}$ à 4,2 K (T)	12	28
J_c à 4,2 K et 5 T ($\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$)	3000	2700
J_c à 4,2 K et 9 T ($\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$)	600	1300

Nb_3Sn s'avère donc un matériau prometteur pour la fabrication d'aimant à champ élevé. Il reste cependant difficile à utiliser car il est fragile et ses propriétés électriques sont extrêmement sensibles aux défauts pouvant être induits par une déformation.

.II.1. Structure et propriétés

Le niobium étain est un composé intermétallique polycristallin appartenant à la famille cristallographique A15 [14-15]. Lorsqu'il est refroidi à moins de 18,2 K, le Nb_3Sn devient un supraconducteur de type II. La famille des A15 de stoechiométrie A_3B comporte d'autres composés supraconducteurs tels que Nb_3Al et V_3Si . Les A_{15} de type A_3B possèdent une structure de type cubique, avec les atomes B au centre et sur les quatre sommets (**figure 9**). Les paires d'atomes A sont alignées de telle sorte qu'elles forment trois familles de chaînes orthogo-



nales non sécantes et parallèles aux trois axes cristallographiques. Nb_3Sn possède un paramètre de maille de l'ordre de 0,53 nm.

La fragilité des composés intermétalliques provient du fait que les électrons de valence ne sont pas libres de se déplacer dans le réseau cristallin (à l'inverse des métaux). Ils sont partagés entre atomes voisins afin de former des liaisons ionocovalentes. Ces liaisons augmentent la dureté du matériau mais le rendent fragile et cassant, ce qui complique grandement sa mise en œuvre.

La stoechiométrie de la phase A15 du Nb_3Sn peut varier entre 18,5 et 25% d'atomes d'étain. Comme l'illustre la **Figure 10**, la température critique à 0 T et zéro déformation T_{c0m} , et l'induction magnétique critique de seconde espèce à 0 T et zéro déformation B_{c20m} , dépendent fortement de cette teneur en étain [16]. Ainsi, T_{c0m} et B_{c20m} augmentent de manière quasi linéaire entre 18,5 et 23% d'atomes d'étain. Au-delà, T_{c0m} sature à environ 18 K alors que B_{c20m} passe par un maximum puis décroît. Ce changement de comportement est attribué au fait que les composés ayant une teneur en étain dépassant 24,5% d'atomes subissent une transformation de type martensitique lorsqu'ils sont refroidis en dessous de 43 K [17]. Cette transformation se manifeste par une modification du réseau cristallin qui passe de cubique à tétragonal.

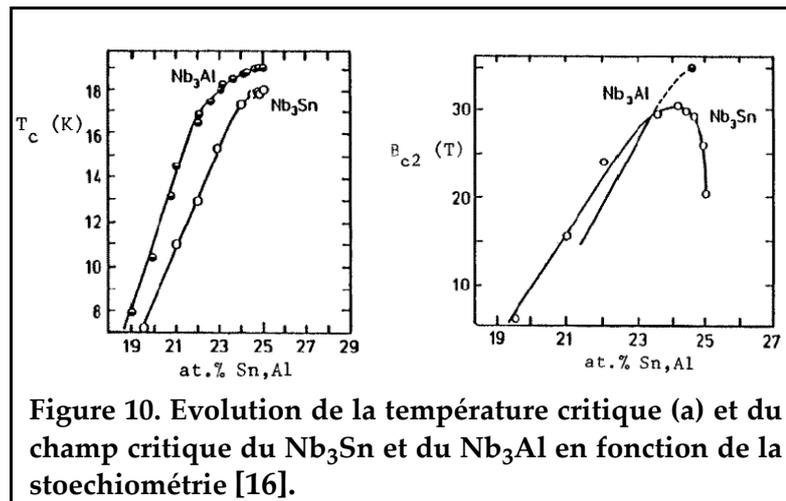


Figure 10. Evolution de la température critique (a) et du champ critique du Nb_3Sn et du Nb_3Al en fonction de la stoechiométrie [16].

La transformation martensitique observée avec Nb_3Sn peut être éliminée en alliant le niobium à une petite quantité de tantale (typiquement: 4,0% d'atomes ou 7,5% en poids) [18-19] ou de titane (typiquement: 1,9 à 3,8% d'atomes ou 1 à 2% en poids) [19-20]. Cette addition permet d'éviter la dégradation du B_{c20m} aux fortes te-

neurs en étain. De plus, dans le cas du titane, elle augmente la cinétique de précipitation de la phase A15 [20-23]. Ainsi, à la différence de NbTi, la plupart des applications utilisent du Nb₃Sn ternaire avec un T_{c0m} de l'ordre de 18 K et un B_{c20m} de l'ordre de 28 T. En ce qui concerne la densité de courant critique, et comme pour d'autres composés A15 tels que V₃Ga [24], il a été démontré que les joints de grain constituaient la source principale de sites d'ancrage des tubes de flux [25]. **Pour obtenir une densité de courant critique J_c élevée, il convient donc de traiter Nb₃Sn de manière à obtenir une structure la plus fine et la plus homogène possible, avec des diamètres de grains entre 30 et 300 nm.**

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'une des principales difficultés de mise en oeuvre du niobium-étain est sa fragilité. De plus, il est connu depuis le début des années 1960, qu'à l'instar des autres composés supraconducteurs de la famille des A15, sa température critique, son induction magnétique critique de seconde espèce ainsi que sa densité de courant critique

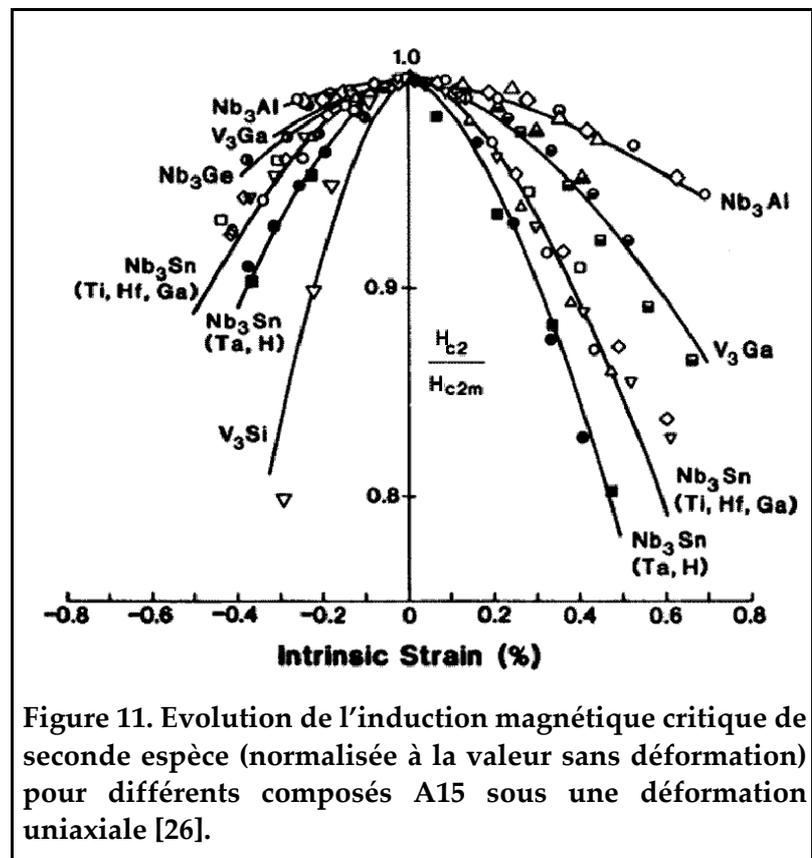


Figure 11. Evolution de l'induction magnétique critique de seconde espèce (normalisée à la valeur sans déformation) pour différents composés A15 sous une déformation uniaxiale [26].

dépendent des contraintes appliquées et/ou du taux de déformation [24], [25]. La **figure 11** montre l'évolution de l'induction magnétique critique de seconde espèce en fonction du taux de déformation (normalisée à la valeur sans déformation) pour différents composés A15 [26].

Une fois formé, il est donc impératif de manipuler Nb₃Sn avec précaution, ce qui nécessite des techniques de fabrication particulières. Le niobium-étain est adapté à la génération d'inductions magnétiques de 10 à 21 T et est généralement refroidi à l'hélium liquide pour tirer le meilleur parti de ses performances. Le niobium-étain

est actuellement utilisé pour fabriquer les bobines internes des aimants pour la spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les systèmes RMN les plus récents fonctionnent jusqu'à 900 MHz, ce qui correspond à une induction magnétique maximale sur l'axe de 21,1 T [27]. Nb₃Sn a aussi été utilisé de manière massive pour les conducteurs [28-29] des bobines modèles [30-31] réalisées dans le cadre des activités de conception et d'ingénierie ("Engineering Design Activités" ou EDA) du programme international de réacteur thermonucléaire expérimental ("International Thermonuclear Experimental Reactor" ou ITER) [32].

.II.2. Brin composite multifilamentaire

Dans les applications pratiques, le supraconducteur est subdivisé en fins filaments, torsadés et noyés dans une matrice de métal normal ayant une faible résistivité à basse température (en général à base de cuivre de grande pureté répertorié sous la dénomination "Oxygen-Free High-Conductivity" ou OFHC). Comme détaillé ci-après, la subdivision en fins filaments est nécessaire pour éliminer des instabilités dans le supraconducteur. Ces instabilités sont connues sous le nom de sauts de flux. La torsade des filaments est introduite pour réduire les couplages interfilairentaires en champ magnétique variable, et la matrice de faible résistivité est utilisée pour détourner le courant lorsque les filaments transitent vers l'état normal résistif. Cette dérivation est indispensable afin de limiter la dissipation de puissance par effet Joule et l'échauffement du conducteur, car la résistivité des matériaux supraconducteurs dans l'état normal est en général beaucoup plus élevée que celle des métaux classiques tels que le cuivre ou l'aluminium pur. La matrice joue également un rôle dans la stabilisation du composite vis à vis des sauts de flux.

.II.2.a. Saut de flux

Le saut de flux est un phénomène néfaste qui a toujours limité l'utilisation de supraconducteurs massifs. Pour le décrire, on considère un filament supraconducteur de section cylindrique soumis à une variation de l'induction magnétique extérieure. Si le filament subit un échauffement local, cet échauffement va amener une baisse de la densité de courant critique du brin. Au même moment, une réorganisation des vortex apparaît et entraîne leur déplacement. Ce déplacement s'accompagne d'une dissipation de chaleur qui peut induire une perte de l'état supraconducteur.

Un dimensionnement correct du diamètre des filaments supraconducteurs permet d'éviter ces sauts de flux. Un modèle développé par K. H. Mess et al. [33] permet de déterminer le rayon maximum, r_{max} , des filaments:

$$r_{max} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{C(T_c - T_0)}{\mu_0 \cdot J_c^2}} \quad (2)$$

Où C est la chaleur spécifique par unité de volume du filament, T_0 la température initiale, T_c la température critique du supraconducteur, μ_0 la perméabilité magnétique du vide et J_c la densité de courant critique du filament.

Par exemple, dans le cas de Nb_3Sn , avec $J_c = 2 \cdot 10^{10} \text{ A.m}^{-2}$, $C = 1,2 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ et $T_c = 16 \text{ K}$, on obtient $r_{max} = 4 \text{ }\mu\text{m}$ [34]. Il est donc nécessaire de subdiviser le supraconducteur en éléments de très faibles rayons pour éviter le phénomène de saut de flux d'où la nécessité de fabriquer des brins composites multifilamentaires. Une vue en coupe d'un brin en NbTi est donnée sur la photo 1. Ce brin fabriqué par Alstom est utilisé pour le LHC.

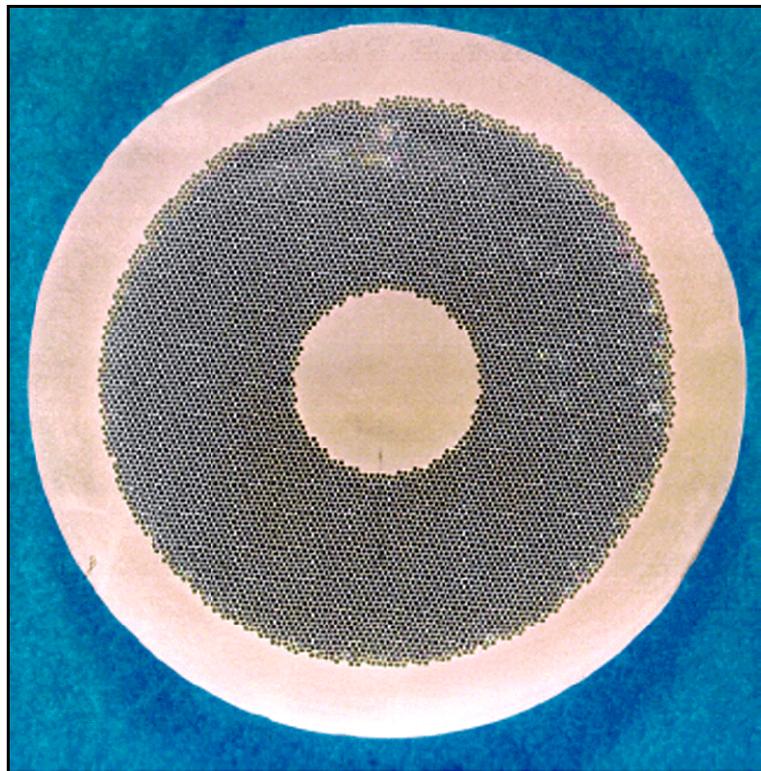


Photo 1. Coupe d'un brin composite multifilamentaire en NbTi fabriqué par Alstom et utilisé pour le LHC.

.II.2.b. Protection en cas de transition

Les nombreux filaments de supraconducteur sont noyés dans une matrice métallique le plus souvent en cuivre. Le cuivre est choisi pour ses bonnes propriétés de conductivité électrique et thermique ainsi que pour sa ductilité qui facilite la fabrication du brin composite. De plus, la bonne conductivité thermique de la matrice en métal permet d'obtenir un refroidissement correct des filaments supraconducteurs. La bonne conductivité électrique est très utile pour la stabilité dynamique contre les sauts de flux, mais elle permet également de protéger le brin en cas de transition. En effet, à l'état normal, le supraconducteur étant beaucoup plus résistif que le cuivre, ce dernier sert de chemin parallèle au courant lors de la transition d'un filament. Le courant se redistribue dans les autres filaments en permettant au filament ayant transité de retrouver son état supraconducteur. Le cuivre sert également à éviter une élévation trop importante de la température. Ce phénomène sera développé dans l'étude des mesures de courant du chapitre V.

.II.2.c. méthodes d'élaboration

La première tentative de fabrication d'un conducteur en Nb_3Sn a été effectuée par Kunzler et al. en 1961 [35]. Ils ont compacté des poudres de niobium et d'étain dans un tube en étain puis étiré le tube jusqu'à obtenir un brin. Puis en 1964, Hanak proposa une technique de CVD (Chemical Vapor Deposition) pour déposer le Nb_3Sn sur des substrats en forme de ruban [36]. Actuellement, il existe différents procédés industriels de fabrication des brins composites en Nb_3Sn que nous allons décrire par la suite. Il est cependant nécessaire d'insister sur la difficulté de fabriquer ces conducteurs. En raison de sa très grande fragilité, il n'est pas envisageable de faire subir des opérations d'étirage ou de filetage post-synthèse au Nb-Sn sans le détériorer. Les différentes techniques conditionnent les éléments nécessaires à la formation du brin. Ainsi, toutes les opérations mécaniques doivent être effectuées avant le traitement thermique nécessaire à la formation de Nb_3Sn .

- Méthode du bronze

Pour cette méthode de fabrication du brin composite, des barreaux de niobium pur ou possédant un faible pourcentage de tantale (ou de titane) sont introduits dans un tube en bronze [37]. Après extrusion, les billettes sont étirées jusqu'à former des barreaux hexagonaux. Elles sont introduites dans un nouveau tube en bronze et de nouveau extrudées et étirées jusqu'à l'obtention de la taille désirée (**photo 2**). Un traitement thermique à 650°C permet à l'étain du bronze de diffuser

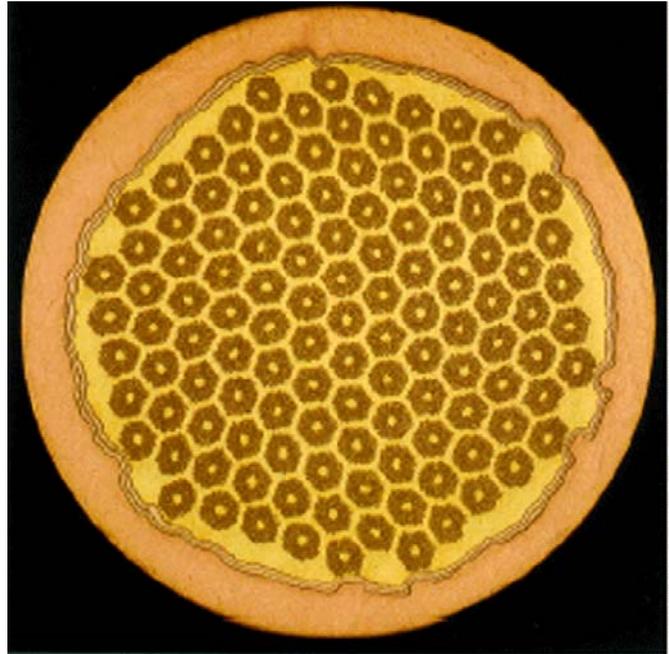


Photo 2. Fil de niobium dans une matrice en bronze. Le traitement thermique à 650°C permet le diffusion de l'étain du bronze pour former le Nb_3Sn .

à travers le niobium pour former le composé Nb_3Sn .

L'inconvénient de cette méthode provient du durcissement des alliages pendant les phases mécaniques de mise en forme nécessitant un grand nombre de recuits intermédiaires. Pendant ces recuits, il peut apparaître une pré réaction entre le niobium et l'étain amenant des phases indésirables pendant la fabrication [38]. Un autre problème est la limite de dissolution de l'étain dans le bronze afin qu'il possède les propriétés mécaniques adéquates en terme de dureté. En effet, le pourcentage maximum d'étain dans le bronze est d'environ 14% en masse et cette faible concentration nuit à la réaction complète des filaments de niobium [39].

L'ajout d'une faible quantité de tantale ou de titane accentue la cinétique de formation de Nb_3Sn et permet d'augmenter sensiblement les performances du matériau supraconducteur à haut champ (> 12 T) [40]. Les atomes de tantale (ou titane) et de niobium sont en effet complètement miscibles, ils peuvent occuper indifféremment les sites du niobium sans effet sur la taille du réseau ni modifier la ductilité ou augmenter l'érouissage [41].

- Méthode du "Modified Jelly Roll"

Des grillages de niobium pur (ou d'alliage de niobium) sont interfoliés avec des feuilles de bronzes formant un "Jelly Roll" [42]. Ce dernier est enroulé autour d'un barreau d'étain puis l'ensemble est inséré dans un tube en cuivre. Une ou plusieurs barrières antidiffusions sont placées entre le Jelly Roll et le cuivre pour empêcher l'étain de venir polluer le cuivre. La billette formée est alors étirée jusqu'à former un barreau hexagonal. Ces barreaux sont introduits dans un tube de cuivre et à nouveau extrudés et étirés jusqu'à la taille désirée. Pendant le traitement thermique à 700°C, l'étain diffuse à travers le bronze pour former le Nb₃Sn (**photo 3**).

C'est potentiellement la méthode la moins onéreuse et elle permet d'obtenir des densités de courant critique J_c très élevées avec des valeurs proches de 3000 A/mm² à 4,2 K et 12 T pour le non cuivre, mais le diamètre des filaments est difficile à contrôler [43].

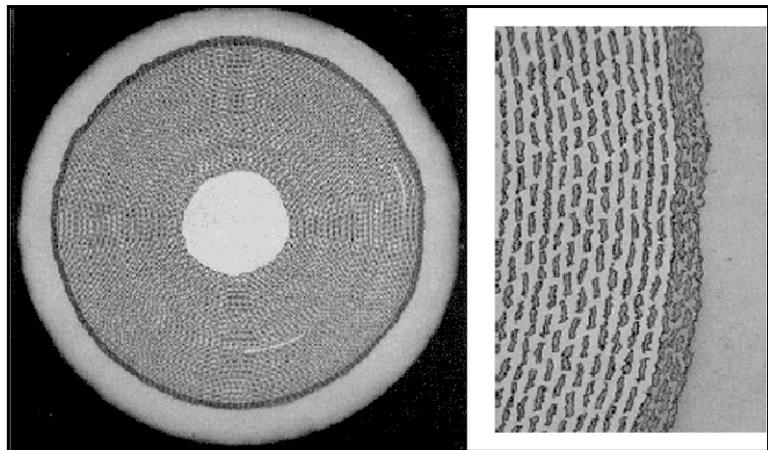


Photo 3. Brin constitué d'un treillis de niobium roulé avec une feuille de bronze avant le traitement thermique nécessaire à la formation du Nb₃Sn. Un grossissement montre clairement la structure multifilamentaire [44].

- Méthode de l'étain interne

Les barreaux de niobium (pur ou alliage) sont introduits dans une matrice de cuivre préalablement usinée et contenant un bain d'étain. Un ensemble de billettes est étiré puis placé dans un autre tube en cuivre. Une ou plusieurs barrières de diffusion sont placées entre les billettes et la couronne extérieure de cuivre. Le brin est par la suite étiré jusqu'à la taille finale (**photo 4**), puis il subit un traitement thermique pour permettre la diffusion de l'étain à travers la matrice de cuivre et ainsi former le composé Nb₃Sn. Le traitement thermique typique correspond à une montée de 6°C par heure jusqu'à 660°C suivi d'un palier de 240 heures à 660°C sous un débit de gaz inerte (ou sous vide) [45].

La méthode de l'étain interne, comparativement à celle du bronze, élimine les traitements thermiques d'adoucissement pendant la fabrication du fil et permet de fabriquer des billettes avec une plus grande densité de filaments de niobium afin d'augmenter J_c dans le non cuivre, grâce à une quantité d'étain disponible non limitée à celle du bronze.

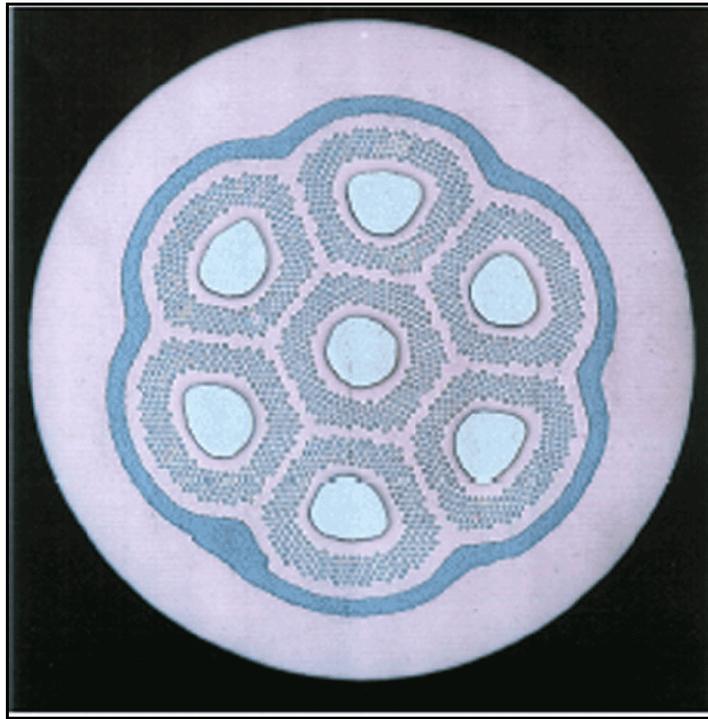


Photo 4. brin non réagi constitué de filaments de niobium entourant une piscine d'étain dans une matrice en cuivre avec une barrière en tantale (Alstom) .

Cependant, cette méthode possède un désavantage lié à l'augmentation de la densité des filaments. La diminution des distances interfilamentaires peut favoriser des pontages entre filaments (**photo 5a**) pendant le traitement thermique. Il en résultera une aimantation indésirable car ce pontage va induire un comportement magnétique collectif des filaments pontés pouvant entraîner des sauts de flux à bas champ et des aimantations élevées à fort champ [46]. Ce problème de pontage peut être résolu en espaçant davantage les filaments, ce qui diminuera irrémédiablement J_c , ou en implantant des barrières de diffusion supplémentaires de façon à isoler les petits groupes de filaments (**photo 5b**).

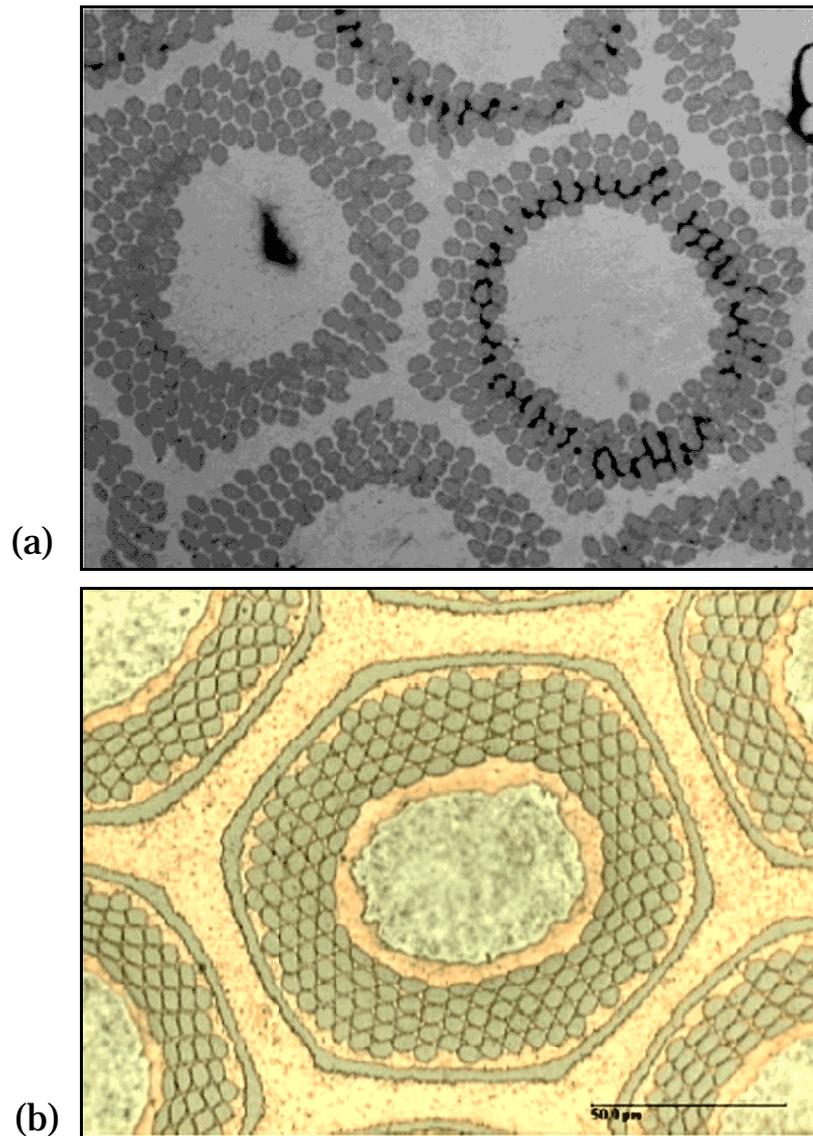


Photo 5. Phénomène de pontage des filaments avec la méthode d'étain interne après le traitement thermique (CEA-Saclay) (a). Une augmentation des sous-éléments entourés d'une barrière de diffusion permet de limiter le phénomène (Université de Milan) (b).

Plusieurs programmes de R&D, lancés par différents fabricants à travers le monde comme IGC au USA, Mitsubishi au Japon ou encore Alstom en France, existent pour améliorer cette technique. L'un des enjeux est de parvenir à augmenter la densité de courant critique dans le non cuivre tout en diminuant le diamètre effectif des filaments.

- Méthode des poudres ou "powder in tube"

Parmi les autres méthodes de production de fils Nb_3Sn , on trouve divers procédés utilisant des précurseurs sous forme de poudres agglomérées dans des tubes (procédés dits du "Powder In Tube" ou PIT).

Le seul de ces procédés qui ait été développé à une échelle quasi industrielle est celui mis au point à la fin des années 1970 par le Centre Néerlandais de Recherche sur l'Énergie ("Energy research Center of the Netherlands" ou ECN), localisé à Petten [47].

Pour cette méthode, de la poudre pure de Nb_2Sn est mélangée à de la poudre d'étain et de cuivre [48]. Le mélange est compacté dans un tube de niobium lui même inséré dans un

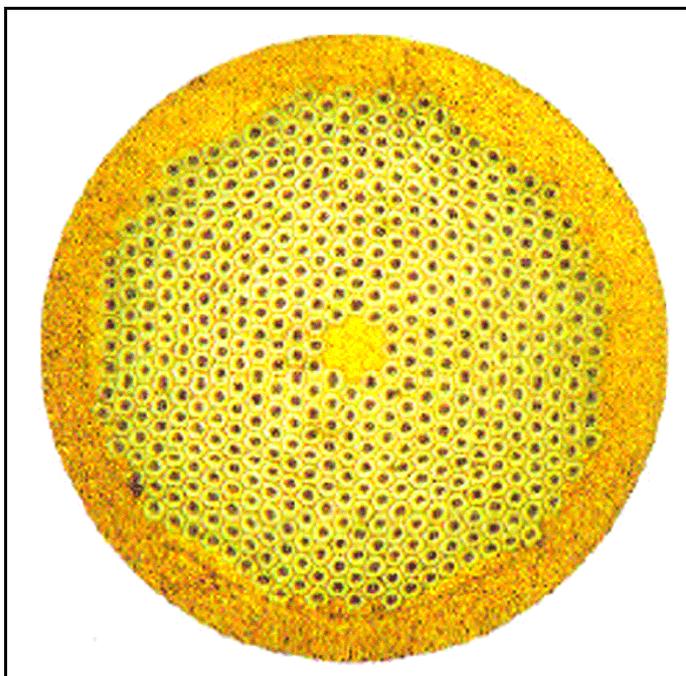


Photo 6. Brin non réagi par la méthode "powder in tube", les fils sont constitués de tubes de niobium remplis de poudre de Nb_2Sn (Université de Twente).

tube de cuivre. Cet assemblage correspond à une billette monofilamentaire. Il est ensuite étiré pour produire une tige de petit diamètre. Ces tiges sont par la suite insérées dans un tube en cuivre avec un barreau en cuivre au centre puis l'ensemble est étiré pour former un brin multifilamentaire (**photo 6**). Contrairement aux méthodes précédentes, la réaction de formation du Nb_3Sn a lieu en deux étapes avec dans un premier temps, la formation de Nb_6Sn_5 suivie par la précipitation de Nb_3Sn [48].

Ce procédé présente trois avantages: une qualité de l'agencement des billettes monofilamentaires permettant d'obtenir de fortes valeurs de J_c , la possibilité de prédire et de contrôler les effets d'aimantations ainsi que la brièveté du traitement thermique grâce à une proximité des sources d'étain et des tubes de niobium. Cependant, cette méthode reste relativement coûteuse comparativement à celle de l'étain interne.

.II.3. Câbles de Rutherford

La plupart des grands aimants supraconducteurs sont bobinés avec des câbles conducteurs de type Rutherford. Il s'agit d'un câble plat, légèrement trapézoïdal, constitué de plusieurs dizaines de brins torsadés répartis en 2 couches telles que schématisées sur la **figure 12** [49]. Cette

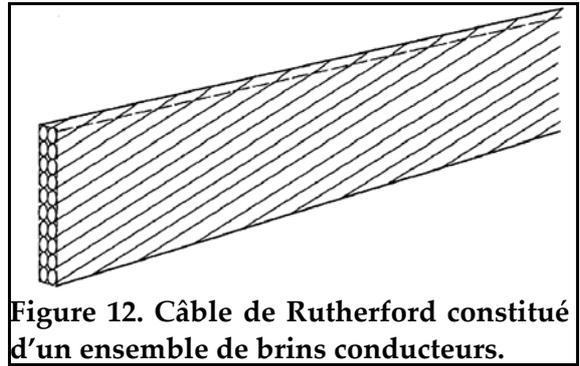


Figure 12. Câble de Rutherford constitué d'un ensemble de brins conducteurs.

forme trapézoïdale est liée à la géométrie voulue par la conception des aimants. Un exemple de câble constitué de 36 brins composites de Nb_3Sn est donné sur la **photo 7**. Ce type de câble a été développé au début des années 70 au laboratoire de Rutherford Appleton, au Royaume Uni [50]. Ils l'ont principalement employé pour la réalisation d'aimants dipolaires ou quadripolaires pour accélérateurs de particules. La forme trapézoïdale permet la réalisation de bobines de type $\cos\theta$ ou $\cos 2\theta$ où les conducteurs sont situés en arche autour du faisceau [51].

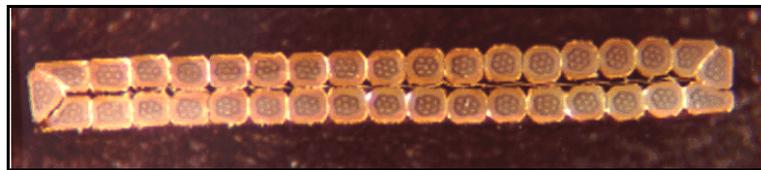


Photo 7. Câble de Rutherford constitué de 36 brins de Nb_3Sn répartis sur deux couches.

Un câble multi-brins de type Rutherford possède au moins quatre avantages sur l'utilisation d'un conducteur monolithique:

- (1) La possibilité d'appliquer un faible rayon de courbure aux extrémités des bobines.
- (2) Le nombre de spires nécessaire à la réalisation de l'aimant est limité, ce qui facilite grandement la phase de bobinage.
- (3) La redistribution du courant entre les brins est possible dans le cas d'un défaut ou lorsqu'un brin transite.
- (4) L'inductance de la bobine est bien plus faible. En effet, une bobine réalisée avec un câble à N brins possède une inductance N^2 fois plus faible que celle d'une bobine similaire réalisée avec un seul brin. Une diminution de l'inductance diminue la tension nécessaire au générateur pour monter l'aimant à son courant de fonctionnement en un temps donné. Elle limite également la tension maximale à la terre en cas de transition.

Le grand inconvénient de l'utilisation de ce type de câble multi-brin est la très grande valeur du courant de fonctionnement. Ce courant requiert un puissant générateur de courant et des aménagements de courant adéquats.

On définit un taux de compaction Γ pour les câbles de Rutherford. Ce taux doit être suffisamment élevé pour assurer une bonne stabilité mécanique et une grande densité de courant. Il doit cependant être assez faible pour laisser du vide afin de permettre un bon passage de l'hélium:

$$\Gamma = \frac{N\pi d^2}{2 \cdot (2C) \cdot h_m \cdot \cos\phi} \quad (3)$$

Où N est le nombre de brin, d est le diamètre, $2C$ la largeur du câble, h_m la hauteur moyenne du câble et ϕ l'angle de câblage. ϕ est défini par:

$$\tan\phi = \frac{2C}{L} \quad (4)$$

Où L est le pas de torsade du câble.

Les dimensions externes du câble doivent être rigoureusement contrôlées afin d'obtenir la géométrie désirée pour le bobinage et une bonne cohésion mécanique.

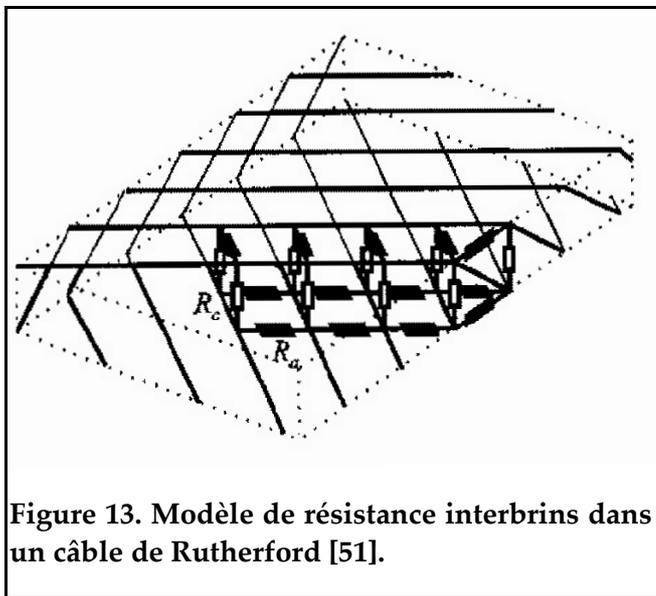
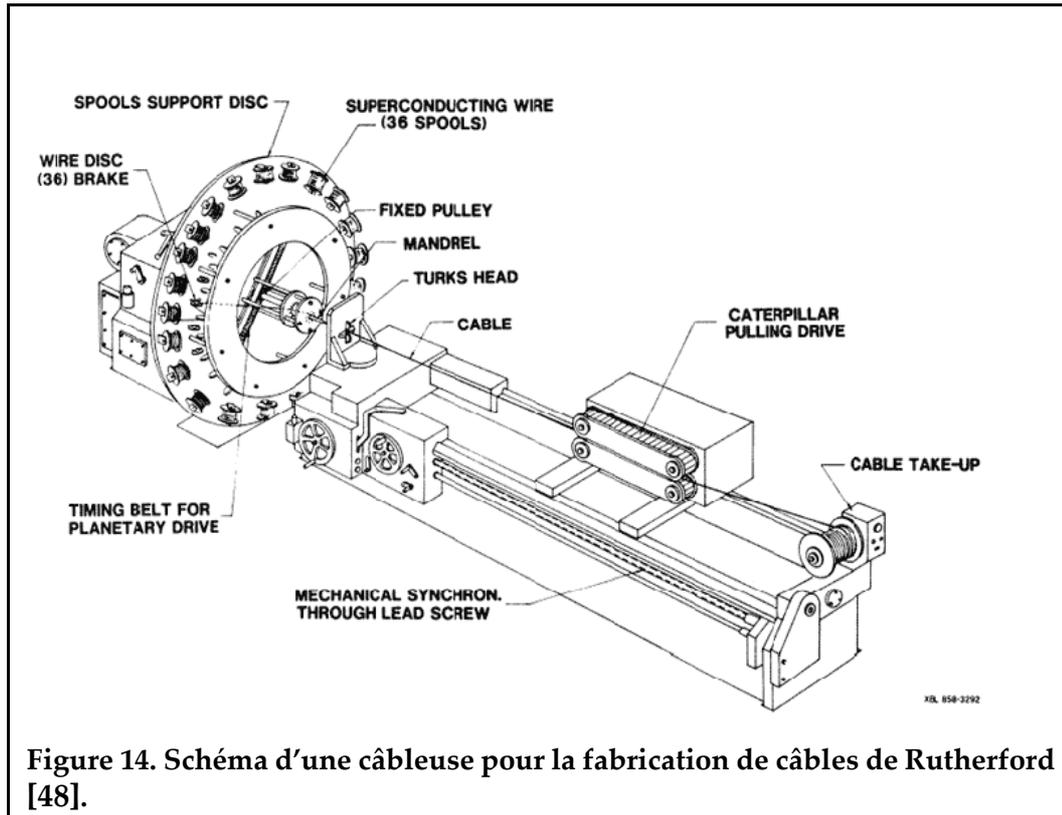


Figure 13. Modèle de résistance interbrins dans un câble de Rutherford [51].

Avec la géométrie de Rutherford, il apparaît un critère de résistance inter-brin. Les contacts entre brins sont décrits sous forme de résistances [52-53]. Deux types de résistances sont décrits (figure 13).

- Les résistances de croisement R_c , localisées aux croisements entre les brins des 2 couches.
- Les résistances adjacentes R_a , qui apparaissent entre les brins adjacents d'une même couche.

Les résistances interbrins ne doivent pas être trop faibles (R_c) pour limiter les courants de couplages interbrins qui entraînent des distorsions de champs. Mais ces résistances (R_a) ne doivent pas être trop grandes pour permettre une redistribution du courant entre brins en cas de transition [54]. Pour contrôler leur valeur, il est possible de chromer le brin ou de placer un feuillard isolant entre les deux couches.



La **figure 14** montre un exemple de câbleuse utilisée pour fabriquer les câbles de Rutherford [49]. La machine est constituée d'un grand tambour sur lequel sont positionnées les bobines de fils composites. Les brins sont guidés et torsadés autour d'une forme cylindrique biseautée (forme de lame de couteau). Le câble obtient la géométrie désirée grâce à un système de quatre galets disposés à des angles bien précis qui l'écrasent. Ces galets sont nommés "têtes de turc".

La mise en forme des brins composites en un câble de Rutherford fait apparaître une dégradation de la densité de courant critique. En général, la densité de courant critique mesurée sur un brin extrait d'un câble est plus faible que celui mesuré sur un brin avant câblage. Cette dégradation provient des segments où le brin est tordu, sur les côtés du câble. Dans le cas du Nb_3Sn , elle est attribuée à des cassures des barrières de diffusion qui entraînent des fuites d'étain et des réactions incomplètes du brin. En pratique, il est possible de limiter cette dégradation à quelques pourcents [55]. De plus, le fait d'extraire un fil câble pour mesurer le courant critique nécessite de lui imposer une déformation inverse qui accentue probablement les dégradations internes.

.III. Fabrication des aimants d'accélérateur en Nb₃Sn

Les propriétés supraconductrices du Nb₃Sn à haut champ magnétique comparées à celle du NbTi permettent d'envisager le développement d'aimants quadripolaires courts et de forte puissance, pour les régions d'interactions d'un grand accélérateur de particules comme le LHC [56]. Dans le cas de l'accélérateur linéaire TESLA, l'aimant quadripolaire sera situé à l'intérieur du détecteur et devra travailler en plus de son champ propre, sous un champ externe de 4 T [57]. Ces applications montrent les limites actuelles de la technologie NbTi par rapport aux possibilités qu'offre le Nb₃Sn.

.III.1. Description d'un quadripôle.

Les aimants à champ quadripolaire sont constitués de quatre bobines à deux couches constituées de câbles de type Rutherford. Les conducteurs sont positionnés pour obtenir une distribution de courant en $\cos 2\theta$. Cette distribution permet de focaliser le faisceau de particules. Cependant, en pratique, il n'est pas possible d'obtenir cette distribution. Elle est alors approchée par une distribution dite "en coquille"

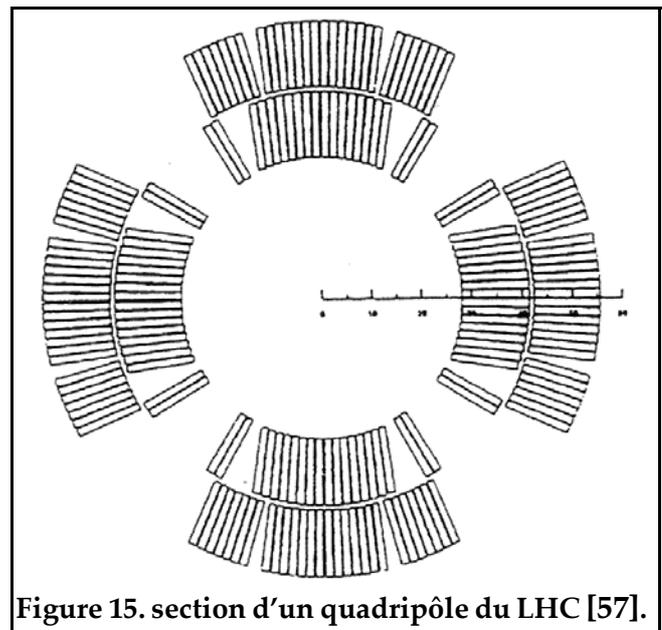


Figure 15. section d'un quadripôle du LHC [57].

dont un exemple est donné sur la **figure 15** avec la section d'ouverture d'un quadripôle du LHC [58]. Ces bobines sont retenues mécaniquement par des frettes constituées d'empilements de colliers en acier inoxydable amagnétique. Ces dernières sont fixées par huit clavettes et permettent de reprendre toutes les forces de Lorentz et de limiter ainsi le déplacement et la déformation des bobines.

.III.2. Bobinage du niobium étain

Nous avons vu précédemment que les caractéristiques intermétalliques du

Nb_3Sn le rendent fragile. De plus, ses propriétés supraconductrices sont sensibles à la déformation. Le maintien de ces propriétés affecte la mise en œuvre des brins composites par rapport au brin de niobium titane. Il est donc nécessaire de minimiser les déformations pour réaliser un bobinage.

Dans certains dispositifs, il est possible de déformer le matériau sans dégrader de façon dramatique la valeur de la densité de courant critique du conducteur [59]. Dans ce cas, le traitement thermique est appliqué sur le conducteur avant de le bobiner. Cette technique est connue sous le nom de "React and Wind" mais elle nécessite de faibles angles de déformation.

Dans le cas de dispositifs comme les quadripôles, les déformations sont trop importantes et il est alors nécessaire d'appliquer le traitement thermique sur la bobine déjà formée. Cette technique est appelée "Wind and React". Plusieurs dipôles ont été développés avec succès par cette méthode dans les années 1990. L'université de Twente a fabriqué en 1995, un dipôle $\cos\theta$, qui a atteint un champ supérieur à 11 T à 4,2 K [60]. En 1997, Le LBNL a testé un autre dipôle $\cos\varphi$ qui a développé un champ de 13,5 T à 1,8 K puis un autre modèle leur a permis d'atteindre un champ de 14,7 T à 4,2 K [61,62].

La principale difficulté pour réaliser une bobine en Nb_3Sn par la technique "Wind and React" provient de l'isolation électrique. Dans le cas du NbTi , le conducteur est préalablement recouvert d'une couche composée d'un film de polyimide. Un traitement thermique à 180°C permet d'obtenir une polymérisation du ruban isolant et amène la tenue mécanique. Dans le cas du Nb_3Sn , le traitement thermique interdit l'emploi de composés organiques tels que les polyimides. De plus, sous atmosphère inerte, les composés organiques constituent une importante source de carbone, élément critique pour obtenir une isolation électrique efficace. Généralement, l'isolation de bobine en Nb_3Sn par la méthode "Wind and React" est donc réalisée en deux étapes:

- Le câble est enrubanné par une fibre minérale avant d'être bobiné et traité thermiquement
- Après le traitement thermique, la bobine est transférée dans un moule pour être imprégnée d'une résine de type époxy. Cette phase s'avère très délicate car au moment du transfert, la bobine ne possède aucune tenue mécanique et il existe d'importants risques de détériorer de manière critique le conducteur.

La fibre minérale a différents rôles. Elle permet d'espacer les conducteurs afin de faciliter l'imprégnation de résine. Elle limite également la propagation des fissures dans la résine grâce à une structure composite. Enfin, sans cette fibre, il serait également très délicat de positionner correctement les câbles nus, la géométrie étant un point primordial pour obtenir un champ homogène. La résine époxy procure une bonne rigidité au bobinage, que ce soit à la température ambiante ou dans l'hélium à 4,2 K. Elle augmente également de façon significative l'isolation électrique entre conducteurs avec une tension de claquage qui dépasse $10 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ dans l'hélium liquide.

Enrubannage du câble conducteur:

Un problème s'est rapidement posé sur le choix de la fibre minérale qui doit posséder les propriétés adéquates:

- Elle doit supporter un cycle à température élevée (celui du Nb_3Sn).
- Elle doit être la plus fine possible pour permettre une densité de courant totale maximum dans la bobine.
- Elle doit être facile à enrubanner pour éviter des déformations néfastes à un bon positionnement.

Le choix s'est rapidement porté sur des fibres de verres de type R ou E qui sont des verres constitués d'une majorité de silice SiO_2 (entre 55 et 60% en masse), d'agent de fusion tel que CaO ou MgO (entre 15 et 25% en masse) ainsi que de stabilisant pour augmenter les propriétés de la fibre tel que Al_2O_3 pour la tenue mécanique et B_2O_3 pour la tenue électrique. Le verre R possède une température de recristallisation plus élevée (750°C) comparé au verre E (650°C) ainsi qu'une

très faible quantité de bore qui est néfaste en cas de radiations. Le principal problème de ces rubans de verres commerciaux provient de leur épaisseur relativement importante de 0,1 mm. Pour enrubanner un conducteur correctement, il est nécessaire d'effectuer un recouvrement de 50% ce qui double l'épaisseur de l'isolant (**Figure 16**) à 0,2 mm. Cette épaisseur est considérée comme excessive pour la majorité des bobinages.

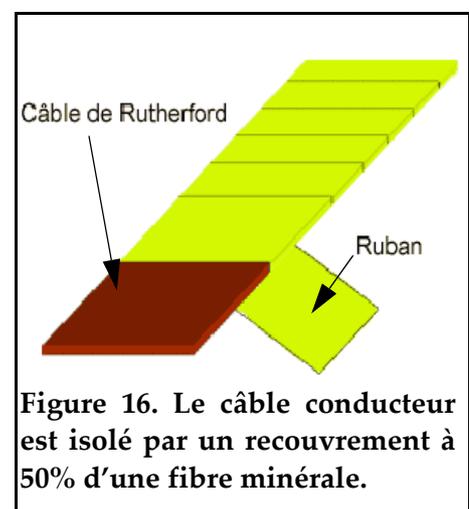


Figure 16. Le câble conducteur est isolé par un recouvrement à 50% d'une fibre minérale.

Pour éviter ce problème, différentes solutions ont été proposées:

L'équipe du DAPNIA/SACM de Saclay a utilisé une fibre en quartz (99,5% en masse de SiO_2) qui possède une température de recristallisation d'environ 1200°C dont l'épaisseur du ruban est de $60\ \mu\text{m}$, mais elle s'est avérée trop délicate à mettre en œuvre [63] en raison d'une trop grande fragilité après le désensimage de la fibre. Rappelons que le désensimage permet d'éliminer toute trace des organiques qui avaient été placés sur la fibre pour permettre son tissage. Une explication plus complète sur l'intérêt du désensimage et ses conséquences est fournie dans le chapitre II.

Le LBNL, utilise un manchon en fibre de verre qui est glissé sur le conducteur avant d'effectuer le bobinage. Cette technique permet d'obtenir une épaisseur d'environ $110\ \mu\text{m}$ par face de conducteur sous $14\ \text{MPa}$ [64]. Cette technique permet d'isoler 250 mètres de câble. Pour une plus grande longueur, il serait nécessaire de tisser directement le manchon sur le conducteur.

L'Université de Twente utilise une feuille de mica replié qui permet de recouvrir une face de conducteur ainsi que les petits côtés [65]. Un ruban de verre R est enrubanné avec un recouvrement à 0% autour de l'ensemble conducteur + mica. Cette méthode donne une isolation de $140\ \mu\text{m}$ par face de conducteur. Cependant, le mica et le ruban doivent être positionnés manuellement et le feuillet de mica tend à se délaminer après le traitement thermique.

Imprégnation de résine:

L'imprégnation sous vide de résine pour isoler les aimants supraconducteurs est souvent utilisée et il existe des résines d'époxy produites commercialement pour cette application [66-67]. La configuration du moule d'imprégnation dépend de la géométrie de la bobine. Les tolérances de ce moule sont très étroites afin de permettre un parfait positionnement des conducteurs bobinés. De plus, il est important de rappeler que la phase de transfert du bobinage au moule d'imprégnation est une phase délicate qui peut facilement détériorer le bobinage.

Isolations innovantes:

Pour se soustraire aux nombreuses difficultés de fabrication d'une bobine en Nb_3Sn par la méthode "Wind and React", quelques projets de recherche ont développé des méthodes innovantes, avec plus ou moins de réussite, pour faciliter la mise

en oeuvre de l'isolation sur une bobine en niobium étain. Le plus abouti à ce jour, est le projet de la société CTD (Composite Technology Development), projet soutenu par le Fermilab.

CTD a développé deux familles de matériaux isolants pour la technique Wind and React [67-69]. La première technique utilise une isolation hybride organique/inorganique: dans un premier temps, un ruban inorganique dénommé CF100 (**photo 8**) est imprégné d'une solution cé-

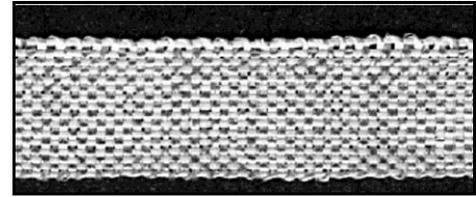


Photo 8. Ruban inorganique CF100 développé par CTD.

ramique nommée CTD-1002x qui permet de recouvrir le câble conducteur de manière similaire aux rubans de verres. L'ensemble doit subir un court traitement thermique de quelques heures à plus de 100°C qui procure une cohésion mécanique correcte de la bobine. Ce traitement est suffisamment faible pour ne pas entraîner une réaction du brin composite non réagi. Le bobinage subit par la suite le traitement thermique à plus de 650°C nécessaire à la formation de Nb₃Sn. La couche de céramique devenant poreuse à la suite de ce traitement thermique, une imprégnation de résine est toujours nécessaire pour amener une isolation électrique et une cohésion mécanique adaptées aux contraintes de l'aimant. Cette résine est référencée sous la dénomination CTD-101k. L'épaisseur de l'isolation entre les conducteurs est suffisamment faible et les premiers pôles ont été fabriqués au Fermilab. Cependant cette méthode utilise toujours la phase d'imprégnation coûteuse. Il faut cependant remarquer qu'après la réaction du Nb₃Sn, la bobine possède une certaine tenue qui limite les risques de détérioration du conducteur pendant la phase de transfert. CTD a également lancé un programme de développement sur une isolation toute céramique, ne nécessitant pas de phase d'imprégnation. Cependant ce projet n'a pas encore abouti et il est probable que le développement soit toujours en cours.

La voie de synthèse par la méthode sol-gel est développée par E. Célik *et al.* du laboratoire National High Magnetic Laboratory de l'Université de Floride [70]. Cette méthode bien connue permet de synthétiser des couches minces de matériaux céramiques à des températures relativement faibles. Leur technique permet de déposer directement la couche d'isolation sur le câble conducteur en le faisant circuler dans un sol stable, de différentes natures, pour former divers oxydes tel que ZrO₂. Le câble imprégné circule dans un tube chauffant avec différentes zones de

température variant de 300 à 650°C afin d'évaporer les solvants et de densifier le dépôt. Un certain nombre de passages est nécessaire pour avoir un dépôt homogène d'une centaine de μm . Cette méthode reste relativement complexe et délicate à mettre en œuvre dans le cas de grands aimants car elle nécessite une mise en forme rapide du câble isolé. De plus, ce système n'amène pas réellement une tenue mécanique et se limite à une bonne isolation électrique. Leurs derniers travaux montrent que l'équipe de Célik s'oriente vers l'isolation de supraconducteurs HTS dont la préparation à plus haute température facilite l'emploi de céramiques comme systèmes d'isolations [71-72].

On peut également noter le développement d'isolations par des techniques de CVD (Chemical Vapor Deposition) qui utilisent également des oxydes tel la zircone [73-74]. Ces méthodes sont relativement proches de la technique sol-gel car faisant appel à une isolation directe du câble conducteur et restent donc relativement complexes à mettre en œuvre. Comme pour le sol-gel, les températures de synthèse des supraconducteurs HTS sont plus adaptées à ces différentes techniques.

Cette thèse a débuté avec la problématique présentée dans le présent chapitre: **comment développer une isolation nouvelle des câbles supraconducteurs à base de niobium-étain ?** La solution retenue lors des différentes études préliminaires consistait à employer une solution céramique permettant l'imprégnation du ruban de fibre de verre, le maintien à cru de ce gainage et la céramisation de l'ensemble lors du traitement thermique de synthèse de l'alliage. Mon travail, s'appuyant sur des études antérieures effectuées au CEA Saclay et à l'IEM, a donc consisté à définir quelle composition céramique pouvait convenir pour le dépôt et la céramisation dans les conditions de préparation de Nb_3Sn , comment mettre en forme le ruban céramique et quelle était l'influence de ce nouveau type de gainage sur les propriétés finales du câble supraconducteurs. Ces différents points sont abordés dans les chapitres successifs. Le chapitre 2 présente la formulation céramique, le chapitre 3, le dispositif d'enrubannage, le chapitre 4 décrit la céramisation de l'ensemble et le chapitre 5 traite des tests électriques et magnétiques effectuées sur une première bobine test.

.IV. Bibliographie

- [1] R. Simon et A. Smith, "Superconductors: Conquering Technology's New Frontier" *New York: Plenum Press*, 1988, p. 61.
- [2] J.K. Hulm et R.D. Blaugher, "Superconducting solid solution alloys of the transition elements", *Phys. Rev.*, 123 (1961) 1569.
- [3] B.T. Matthias, T.H. Geballe *et al.*, "Superconductivity of Nb₃Sn", *Phys. Rev.*, 95 (1954) 1435.
- [4] B.T. Matthias, M. Marezio *et al.* "High temperature superconductors, the first ternary system", *Science*, 175 (1972) 1465.
- [5] R. Chevrel, M. Sergent *et al.*, "Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène", *J. Solid State Chemistry*, 3 (1971) 515.
- [6] J.G. Berdnos et K.A. Müller, "Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", *Z. Phys B – Condensed Matter*, 64 (1986) 189.
- [7] C. Michel, L. Er-Rakho *et al.*, "The oxygen defect perovskite BaLa₄Cu₅O_{13.4}, a metallic conductor," *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 667.
- [8] M.K. Wu, J.R. Ashburn *et al.*, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 908.
- [9] H. Maeda, Y. Tanaka *et al.*, "A new high TC oxide superconductor without a rare earth element", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L209.
- [10] P. Dai, B.C. Chakoumakos *et al.*, "Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+d} by Tl substitution," *Physica C*, 243 (1995) 201.

- [11] J. Nagamatsu, N. Nakagawa *et al.*, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature*, 410 (2001) 63.
- [12] T. Matsushita et J.W. Ekin, "Composite superconductor", *K. Osamura Ed.* New York: Marcel Dekker Inc. (1994).
- [13] G.K. Hoang, C.E. Bruzek *et al.*, "Development of Nb_{44wt%}Ti_{25wt%}Ta based superconducting conductor for LHC magnets," *IEEE Trans. App. Supercond.*, 5 (1995) 412.
- [14] P.J. Lee, D.C. Larbalestier *et al.*, "Fabrications Methods" in , *Composite Superconductors*, *K. Osamura Ed*, New York: Marcel Dekker Inc. (1994) pp. 237–321.
- [15] B.H. Wiik, "The status of HERA," *Conf. Record of 1991 IEEE Particle Accelerator Conference (PAC 91)*, IEEE Catalogue 91CH3038–7, (1991) 2905.
- [16] R. Flükiger, W. Goldacker *et al.*, "Characterization of bulk and multifilamentary Nb₃Sn and Nb₃Al by diffractometric and resistive measurements," *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 32 (1985) 925.
- [17] R. Mailfert, B.W. Batterman *et al.*, "Observations related to the order of the low temperature structural transformation in V₃Si and Nb₃Sn", *Phys. Stat. Sol.*, 32 (1969) K67.
- [18] J.D. Livingston, "Effect of Ta additions to bronze-processed Nb₃Sn superconductors," *IEEE Trans. Magn.*, 14 (1978) 611.
- [19] W. Goldacker et R. Flükiger, "Phase transition and superconducting properties of binary and Ti, Ta, Ga and H alloyed Nb₃Sn," *Physica*, 135B (1985) 359.
- [20] K. Tachikawa, T. Asano *et al.*, "High-field superconducting properties of the composite processed Nb₃Sn with Nb-Ti cores", *Appl. Phys. Lett.*, 39 (1981) 766.

- [21] K. Tachikawa, H. Sekine *et al.*, "Composite processed Nb₃Sn with titanium addition to the matrix", *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 5354.
- [22] E. Nembach et K. Tachikawa, "An electron investigation of the flux pinning centres in superconducting V₃Ga tapes", *J. Less Common Metals*, 19 (1969) 359.
- [23] R.M. Scanlan, W.A. Fietz *et al.*, "Flux pinning centers in superconducting Nb₃Sn", *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 2244.
- [24] C.B. Müller et E.J. Saur, "Influence of the mechanical constraints on the superconducting transition of Nb₃Sn-coated niobium wires and ribbons", *Adv. Cryo. Eng.*, 8 (1962) 574.
- [25] E. Buehler et H.J. Levinstein, "Effect of tensile stress on the transition temperature and current-carrying capacity of Nb₃Sn", *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 3856.
- [26] J.W. Ekin, "Strain effects in superconducting compounds", *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 30 (1984) 823.
- [27] T. Kiyoshi, A. Sato *et al.*, "Development and operation of superconducting NMR magnet beyond 900 MHz", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11 (2001) 2347.
- [28] N. Mitchell, D. Bessette *et al.*, "Conductor development for the ITER magnets", L. Liangzhen, S. Guoliao and Y. Luguang (Eds.), *Proc. of 15th Int. Conf. Magn. Tech. (MT 15)*, Beijing: Science Press, (1998), pp. 347–352.
- [29] J.L. Duchateau, M. Spadoni *et al.*, "Development in Europe of high current high field conductors for fusion application", *Supercond. Sci. Technol.*, 15 (2002) R17.
- [30] N. Mitchell et E. Salpietro, "ITER R&D: Magnets: Toroidal Field Model Coil", *Fusion Engineering and Design*, 55 (2001) 171.

- [31] N. Martovetsky, P. Michael *et al.*, "ITER CS Model Coil and CS Insert Test Results", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11 (2001) 2030.
- [32] R. Aymar, "ITER R&D: Executive Summary: Design Overview" *Fusion Engineering and Design*, 55 (2001) 107.
- [33] K.H. Mess, P. Schmüser *et al.*, "Superconducting accelerator magnets", *World Scientific*, (1996).
- [34] T. Ogasawara, "Composite superconductors", K. Osamura Ed., New York: Marcel Dekker Inc. (1994) p. 177.
- [35] J.E. Kunzler, E. Buehler *et al.*, "Superconductivity in Nb₃Sn at high current density in a magnetic field of 88 kG", *Phys. Rev. Lett.*, (1961) 6.
- [36] J.J. Hanak, K. Strater *et al.*, "Preparation and properties of vapor-deposited niobium stanide", *RCA Rev*, 25 (1964) 342.
- [37] K. Tachikawa, *Proc. 3rd ICEC, Ilife, Surrey, England* (1971) p. 339.
- [38] D.B. Smather, K.R. Marken *et al.* "Observation of the effect of prereaction on the properties of Nb₃Sn bronze composites", *IEEE Trans. Magn.*, 19 (1983) 1417.
- [39] K. Yoshisaki, M. Wakata *et al.*, "Properties of Nb₃Sn discrete filamentary wires by a new reliable process", *IEEE Trans. Magn.*, 19 (1983) 1128.
- [40] E. Gregory, G.M. Ozeryansky *et al.*, "Improvement of the structure and properties of internal tin Nb₃Sn conductors", *Adv. Cryo. Engin. (Materials)*, 38 (1992) 579.
- [41] E. Springer, M. Wilhelm *et al.*, "Properties of (NbTa)₃Sn filamentary conductors", in *Filamentary A15 superconductors*, M. Suegana and A.F. Clarks, eds, Plenum Press, N.Y., (1980).

- [42] P.J Lee et D.C. Iarbaletier, "Composite superconductor", K. Osamura Ed., New York: Marcel Dekker (1994.)
- [43] E. Barzi, G. Ambrosio *et al.*, "Superconductor and cable R&D for high field accelerator magnets at Fermilab," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, (2002).
- [44] D.B. Smathers, P.M. O'Larey *et al.*, "Status of the superconductor development program et Teledyne Wah Chang Albany", *Adv. Cryo. Engin.*, 34 (1988) 515.
- [45] R.E. Schwall et G.M. Ozeryanski, "Properties and performance on high current density Sn-core process MF in Nb₃Sn", *IEEE trans. Magn.*, 19, (1983) 1135.
- [46] A.K. Ghosh et M. Suenaga, "Magnetization and critical currents of tin-core multifilamentary Nb₃Sn conductors," *IEEE Trans. Magn.*, 27 (1991) 2407.
- [47] J.D. Elen, C.A.M. van Beijnen *et al.*, "Multifilament V₃Ga and Nb₃Sn superconductors produced by the ECN-technique," *IEEE Trans. Magn.*, 13 (1977) 470.
- [48] C.D. Hawes, P.J. Lee *et al.*, "Measurement of the critical temperature transition and composition in Powder-In-Tube Nb₃Sn," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 10 (2000) 988.
- [49] J.M. Royet et R.M. Scalan, "Manufacture of keystone flat superconducting cables for use in SCC dipoles", *IEEE Tran. Magn.*, 17 (1981) 374.
- [50] D.B. Thomas and M.N. Wilson, "Filamentary superconductors for pulsed magnets. in "Y. , Proc. of 4th International Conference on Magnet Technology (MT 4), Upton, Winterbottom Ed. New-York: Brookhaven National Laboratory, (1972) pp. 493.
- [51] A. Devred, "Superconducting magnets for particle accelerators and storage rings", in , *Engineering Superconductivity*, P.J. Lee Ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., (2001) pp. 577.

- [52] T. Verhaege, P. Estop, W. Weber *et al.*, "A new class of AC superconducting conductors", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 3 (1993) pp. 164
- [53] A. Devred, L. Bacquart *et al.*, "Interstrand resistance measurements on Nb₃Sn Rutherford-type cables", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9 (1999) 722.
- [54] A. Devred, "Review of superconducting dipole and quadrupole magnets for particle accelerators", in *The Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronic Engineering*, (1998).
- [55] T. Shintomi, A. Terashima *et al.*, "Development of large keystone angle cable for dipole magnet with ideal arch structure" *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 36 (1990) 323.
- [56] R. Ostojic, "The LHC insertion Magnets," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 12 (2002) 196.
- [57] R. Brinkman, N. Walker *et al.*, "A new delivery beam system (BDS) for the TESLA linear collider", *Proceeding of EPAC* (2000) 513.
- [58] "LHC, The Large Hadron Collider: conceptual design," *CERN/AC/95-05* (1995).
- [59] J. Escalier, M. Anerelle *et al.* "Technology development for react and wind common coils magnets", *Proceeding of the 2001 Part. Acc. Conf.*, Chicago, (2001).
- [60] A. den Ouden, S. Wessel, *et al.*, "Quench characteristic of the 11 T Nb₃Sn model dipôle magnet MSUT," *Proc. of 15th Int. Conf. Magn. Tech. (MT15)*, Beijing: science press, (1998) pp. 339.
- [61] A.D. McInturff, R. Benjegerdes *et al.*, "Test result for a high field (13 T) Nb₃Sn dipole," *Proc. of 1997 Part. Accel. Conf.*, *IEEE Catalogue*, (1998) pp. 3212.

- [62] R. Benjegerdes, P. Bish *et al.*, "Fabrication and test result of a high field, Nb₃Sn superconducting racetrack dipole magnet, " *Proc. of 2001 Part. Acc.*, (2001).

- [63] A. Devred, "Insulation system for Nb₃Sn accelerator magnet coils manufactured by the Wind and React technique," *17th Int. Conf. on Magn. Tech. (MT17)*, Geneva, (2001).

- [64] A. den Ouden, J.M. von Oort *et al.*, "Thermal conduction in full impregnated Nb₃Sn winding for LHC type of dipole magnets," *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 38 (1992) pp. 635.

- [65] D. Evans et J. T. Morgan, "Epoxide resins for use at low temperature," *Non-Metallic Materials and Composite at Low Temperature, Vol. 2*, New York: Plenum Publishing Corp, (1982) pp. 73.

- [66] D. Evans et J.T. Morgan, "An innovative process for the impregnation of magnet coils and other structure," *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 38 (1992) 413.

- [67] J.A. Rice, P.E. Fabian *et al.*, "Mechanical and electrical properties of wrappable ceramic insulation" *IEEE Trans. on Appl. Superc.*, 9 (1999) 220.

- [68] J.A. Rice, C.S. Hazelton *et al.*, "Wrappable ceramic insulation for superconducting magnets," *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 46 (1999) 267.

- [69] J.A. Rice, C.S. Hazelton *et al.*, "Reduction in the thermal contraction of hybrid ceramic insulated composite stacks," *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 2001.

- [70] E. Celik, I.H. Mutlu *et al.*, "Electrical characterization of ceramic insulation coating for magnet technology," *IEEE Trans. On Appl. Superc.*, 11 (2001).

- [71] E. Celik, Y. Islamoglu *et al.*, "Thermal analysis of high temperature ZrO₂ insulation ceramic coatings on Ag tapes used as sheath of Bi-2212 superconducting materials using finite element method," *Materials & Design*, 24 (2003) 543.

- [72] E. Celik, E. Avci *et al.*, "Adhesion properties of MgO-ZrO₂ insulation coatings for 5 Tesla HTS coils," *Mat. Sci. and Eng. B*, 97 (2003) 25.

- [73] Y. Xue, S. Mark *et al.*, "Development of high mechanical and dielectric strength ceramic insulator for superconducting wires," 8th Int. Symp. On Adv. Pack. Mat., (2002).

- [74] S.A. Lelekhov, S.I. Novikov *et al.*, "Superconducting monolithic Nb₃Sn magnetic system with ceramic insulation: technology of manufacturing. Test result," *IEEE Tran. On Magn.*, 28 (1992).

Chapitre II

Etude des suspensions céramiques

Chapitre II: Etude des suspensions céramiques

.I. Préparation de la barbotine céramique d'imprégnation

Le principe de fabrication retenu depuis le début de cette étude, a été celui de l'imprégnation d'un ruban minéral. Le ruban permet de satisfaire deux conditions, celle de cohésion de l'ensemble, avant traitement thermique, et celle de la contrainte dimensionnelle d'écartement entre les spires de la bobine.

Un cahier des charges strict a été défini pour la mise en œuvre de l'isolation dans un aimant de type quadripôle:

- Un traitement thermique imposé par la réaction du supraconducteur Nb_3Sn de $660^{\circ}C$ pendant une durée de 300 heures sous atmosphère inerte.
- Une épaisseur d'isolation de $130\ \mu m$ sous $80\ MPa$ à $4,2\ K$ par face de conducteur.
- Une bonne tenue mécanique du conducteur isolé après le traitement thermique résistant à plusieurs cycles de compression de $100\ MPa$ à température ambiante et de $70\ MPa$ à $4,2\ K$.
- Pas de dégradation après des cycles thermiques répétés entre la température ambiante et $4,2\ K$.
- Une bonne tenue diélectrique typiquement de $75\ V$ entre chaque spire de conducteur.
- Une bonne tenue au rayonnement.
- Une porosité de l'isolation à l'hélium pour faciliter le refroidissement du matériau supraconducteur.

.I.1. Rappels sur les essais précédents et le but de l'étude

Les premiers essais portant sur ce thème, ont eu pour but d'inventorier parmi les composants minéraux, ceux pouvant être retenus comme candidats. Les critères de sélection étaient basés sur l'obtention d'une couche homogène imprégnée dans le ruban minéral, sans détérioration du support de cuivre lors du dépôt ou au cours du traitement thermique.

A l'issue de cette première phase, une première composition, basée sur l'utilisation d'un oxyhydroxyde d'aluminium, la boehmite, a été retenue. Les tests initiaux d'imprégnation d'un ruban de fibre de verre par une solution de précurseurs céramiques ont donc été effectués avec des solutions composées de mica, de boehmite et d'eau acidifiée. Ces composants avaient été choisis car le mica présente une morphologie lamellaire, donc des propriétés théoriquement filmogènes, et qu'il constitue un excellent isolant électrique alors que la boehmite, se gélifiant en milieu acide, devait constituer la matrice minérale permettant la tenue à cru.

Les essais d'imprégnation du ruban furent encourageants, mais le ruban imprégné restait peu manipulable après séchage du dépôt. De plus, aucune cohésion n'était obtenue après traitement thermique. Ce premier système a été ensuite amélioré en modifiant la composition (suppression du mica) et en tentant l'ajout de quelques additifs organiques pour améliorer la mise en forme. Il faut noter que l'addition d'additifs organiques de mise en forme était en contradiction avec le cahier des charges initial, mais qu'il paraissait peu probable à l'époque, qu'on puisse obtenir un système uniquement céramique présentant les caractéristiques de plasticité à cru souhaitées.

Suite à cette étude, un travail destiné à explorer les possibilités offertes par les alumino-silicates lamellaires a été entrepris. En effet, ces argiles possèdent d'excellentes propriétés plastifiantes et l'on pouvait espérer que leur utilisation se substituerait à l'addition des additifs organiques précédemment utilisés. Lors d'une première étude, le minéral choisi fut le kaolin. Cette étude a permis une avancée notable dans le travail car elle a démontré que l'ajout d'une argile possédant de bonnes propriétés plastifiantes permettait de s'affranchir de plastifiants organiques qui entraîneraient la formation de résidus carbonés néfastes à une bonne isolation électrique lors du traitement thermique de synthèse du supraconducteur. L'ajout du kaolin ne permettant pas à lui seul d'assurer une céramisation de la gaine lors du traitement thermique, la nécessité de lui adjoindre un fondant de type fritte de verre a été établie.

L'étude présente a donc débuté avec les impératifs suivants:

- explorer parmi les diverses sources potentielles d'argiles, celles qui présenteraient la meilleure compatibilité.
- trouver une formulation adéquate d'un mélange argile:fritte:eau, permettant d'assurer l'imprégnation correcte des rubans de fibre de verre, une plasticité à cru permettant les mises en forme sur le câble conducteur, et enfin une céramisation complète de la gaine sans formation de résidus néfastes au fonctionnement.
- effectuer les essais de résistance mécanique et de propriétés magnétiques sur un premier système test.

.I.2. Morphologie des matières premières

La fritte de verre retenue, de type 2495F provient de la société Johnson & Matthey. Elle possède un point de fusion de 538°C, suffisamment bas pour permettre une réaction pendant le traitement thermique de formation du supraconducteur. De plus, elle ne contient pas de bore, un élément habituellement constitutif de ce type de matériau, mais qui a la propriété de diffuser sous l'effet de radiations, ce qui peut être néfaste à la tenue de l'isolation dans certains dispositifs.

La fritte de verre devant procurer la cohésion mécanique entre les particules d'argile, après le traitement thermique, elle doit pouvoir être dispersée au mieux dans la composition initiale. Une analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (**photo 1**) montre qu'elle est constituée de particules anguleuses de 30 μm maximum mais avec une forte répartition de particules inférieures à 10 μm . La diminution de la taille des particules doit améliorer l'homogénéité des solutions ainsi que la densification après le traitement thermique mais divers essais de broyage ne nous ont pas permis de diminuer cette répartition granulométrique.

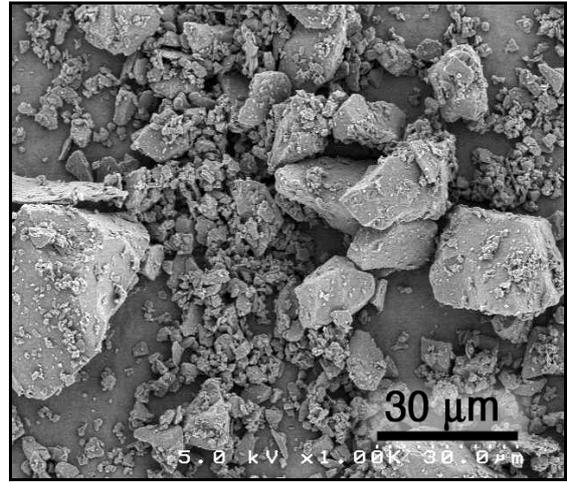


Photo 1. Observation MEB de la fritte de verre.

Les argiles ont été choisies pour leurs propriétés plastifiantes devant permettre une bonne tenue du dépôt, ainsi qu'une bonne plasticité du ruban après séchage. Quatre types d'argiles ont été étudiés. Il s'agit de deux argiles de la famille des kaolins (le kaolin BIP de Beauvoir et le kaolin CGU-nano qui possède la particularité d'être exfolié industriellement) et de deux argiles de la famille des montmorillonites produites par la société Arvel S.A (les montmorillonites nommées Expans et Arvel).

Les argiles ont été choisies pour leurs propriétés plastifiantes devant permettre une bonne tenue du dépôt, ainsi qu'une bonne plasticité du ruban après séchage. Quatre types d'argiles ont été étudiés. Il s'agit de deux argiles de la famille des kaolins (le kaolin BIP de Beauvoir et le kaolin CGU-nano qui possède la particularité d'être exfolié industriellement) et de deux argiles de la famille des montmorillonites produites par la société Arvel S.A (les montmorillonites nommées Expans et Arvel).

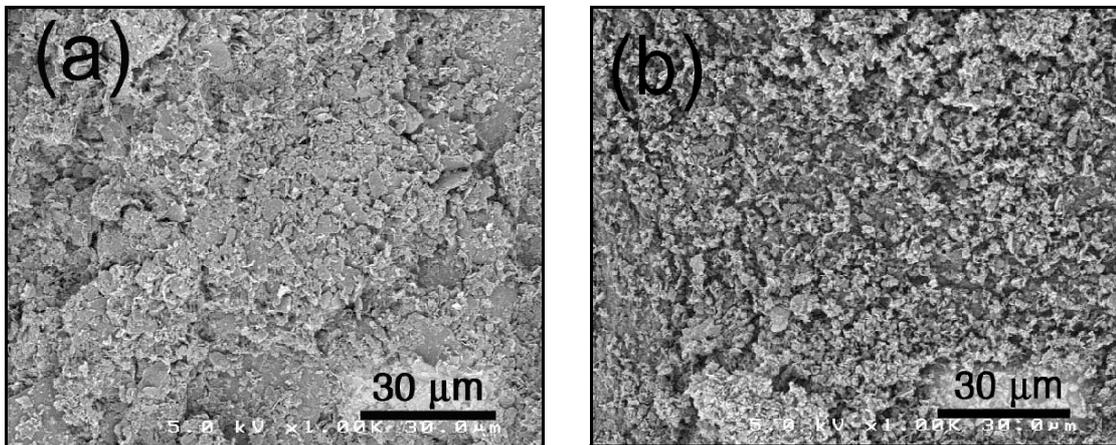


Photo 2. Observations MEB du kaolin BIP (a) et CGU-nano (b).

Les poudres ont été caractérisées par MEB (**photos 2 et 3**). Les kaolins sont constitués de feuillets parallèles d'environ 3 μm pour le kaolin BIP et 0,5 μm pour le kaolin CGU, le traitement d'exfoliation lui ayant donné une répartition très homogène. Les montmorillonites sont constituées de petits feuillets d'environ 100 nm qui, contrairement aux kaolins, forment des agrégats désordonnés de taille relativement importante. La faible charge de ces feuillets ainsi que leur bonne affinité avec l'eau doivent permettre une séparation aisée de ces particules en milieu aqueux.

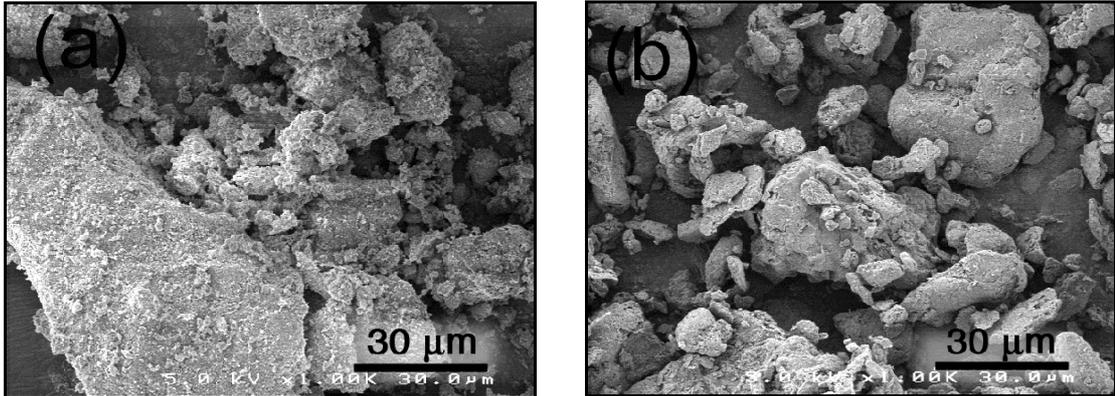


Photo 3. Observations MEB de la montmorillonite Arvel (a) et Expans

.II. Etude des suspensions

Il est important que le ruban, une fois imprégné, possède une bonne tenue à la déformation à cru afin que le dépôt céramique ne soit pas détérioré pendant l'enrubannage des câbles conducteurs. L'argile confère la plasticité attendue dans ce revêtement. Parallèlement, la cohésion mécanique, qui doit apparaître après le traitement thermique, ne peut être amenée que par la fusion ultérieure de la fritte de verre. Chacun des constituants minéraux procure donc une propriété complémentaire et l'apport en excès de l'un d'entre eux peut nuire à l'action de l'autre. On doit donc trouver les proportions entre argile et fritte permettant d'obtenir de façon convenable, ces deux effets. De plus, la qualité du dépôt initial étant dépendante de la viscosité de la solution d'imprégnation, cette viscosité peut être adaptée en variant d'une part les proportions en matière minérale (fritte et argile) et d'autre part, en variant la quantité totale de matière minérale dispersée dans l'eau.

Afin d'explorer au mieux l'éventail des possibilités, nous avons choisi d'étudier ces compositions par des plans de mélanges définis dans le diagramme ternaire eau:argile:fritte. Cette étude a eu pour but de déterminer par un minimum de tests, le domaine de composition qui sera le plus adapté pour remplir les conditions fixées. Dans ce but, nous avons déterminé un certain nombre d'indicateurs nous permettant d'évaluer de manière plus fine, l'influence des différents composants de la solution d'enrubannage. Ces indicateurs sont les suivants:

- Le comportement rhéologique de la barbotine (mesurable).
- La qualité d'imprégnation du ruban (observable).
- La plasticité du ruban après séchage (observable).
- La cohésion d'empilement de ruban après traitement thermique (observable).

Une étude préliminaire ayant montré que chaque type d'argile possédait des propriétés particulières en suspension, nous avons dû définir un plan de mélange pour

chaque argile. Le domaine du diagramme de phase retenu a été le plus large possible tout en restant cohérent avec les propriétés attendues. Il était en effet inutile d'étudier des barbotines de viscosité trop faible ou trop forte qui ne satisferaient pas de manière évidente aux conditions de dépôt sur le ruban de verre. Des compositions possédant une trop faible quantité de fritte de verre, et qui ne permettraient pas la céramisation ultérieure, ont été également rejetées.

Les plans de mélanges sont étudiés sur des diagrammes ternaires de composition argile: fritte: eau. La nature de l'argile est le seul constituant qui diffère entre chaque plan de mélange. Le comportement rhéologique a été analysé avec un rhéomètre de type couette (volume de solution de 50 ml), la vitesse de cisaillement augmentant progressivement de 0 à 800 s^{-1} . Cinquante points de mesures ont été enregistrés avec une stabilisation de 5 secondes de la vitesse de cisaillement avant chaque mesure. La courbe de descente est analysée de manière similaire, de 800 à 0 s^{-1} .

.II.1. Préparation des suspensions.

Un protocole de préparation des barbotines a été préalablement défini pour assurer la meilleure reproductibilité des mesures. Considérant que la dispersion des constituants ainsi que le temps de séjour en solution pourraient potentiellement jouer sur les propriétés rhéologiques, ce protocole a été respecté pour toutes les mesures. Chaque mélange est effectué dans un flacon en polyéthylène de 500 ml selon le protocole suivant:

- La fritte de verre est mélangée à l'eau avec un agitateur magnétique. Il est nécessaire de maintenir une agitation forte pour éviter la sédimentation des particules de verre qui ont tendance à s'agglomérer fortement en solution et former une pâte compacte.
- Le mélange est traité sous agitation par un canon à ultrasons pendant 10 minutes pour casser les agrégats (Vibracell de Bioblock d'une puissance de 650 watts, le canon mesure 15 mm de diamètre). Le traitement est effectué par impulsion de 2 secondes avec une puissance de consigne de 300 watts pour éviter un échauffement trop important de la solution.
- La suspension est maintenue sous agitation pendant 4 heures pour permettre une stabilisation du pH. Celui-ci devient fortement basique après ajout de la fritte de verre et atteint des valeurs supérieures à 11.
- L'argile est ajoutée par petites quantités sous forte agitation mécanique afin d'éviter la formation d'agrégats trop importants. L'ajout d'argile amène une forte augmentation de la viscosité qui peut rendre l'opération délicate si on procède trop rapidement (formation d'agrégats).
- La suspension obtenue est retraitée aux ultrasons de manière similaire au mélange de fritte de verre pour homogénéiser et casser les agrégats de feuillets formés par les argiles.
- Après cet ultime traitement, une vingtaine de billes en porcelaine est incorporée au flacon et la solution est homogénéisée sous un agitateur à rouleau pendant 12

heures avant utilisation.

Cette technique de mélange est scrupuleusement respectée pour chaque solution, l'expérience nous ayant montré que la variation d'un paramètre tel que l'utilisation d'un volume plus important ou l'absence de traitement aux ultrasons entraînait une forte variation des propriétés de la barbotine.

Un exemple de composition type est constituée de 160 ml d'eau, 160 g de fritte de verre et 80 g d'argile.

.II.2. Plans de mélanges

.II.2.a. Mélange avec le kaolin BIP

Après tests préliminaires, le domaine d'étude, de type triangulaire, est délimité par les 3 points de compositions **A**, **B** et **C**. Leur position dans le diagramme ternaire est représentée sur la **figure 1**. Un ensemble de 4 points supplémentaires choisis selon la procédure des plans de mélange, est étudié pour obtenir une cartographie plus complète des propriétés de ce mélange dans la zone considérée. Dans cette procédure, les nouvelles compositions sont calculées comme représentant un mélange des trois compositions **A**, **B** et **C**, même si celles-ci ne sont pas des phases pures.

La composition des différents points est définie dans le **Tableau I**. Ces points ont été choisis pour un plan de mélange de type centroïde simple qui est composé d'une permutation des compositions primaires (**A**,**B**,**C**) et secondaires (**D**,**E**,**F**) ainsi que de l'ajout d'un point central (**G**). Dans le cas d'un système ternaire, 7 compositions sont nécessaires pour déterminer ce type de plans. Le rapport **V/Ms** correspond à la quantité **V** de fritte de verre par rapport à la quantité **Ms** de matière sèche totale (argile+fritte de verre).

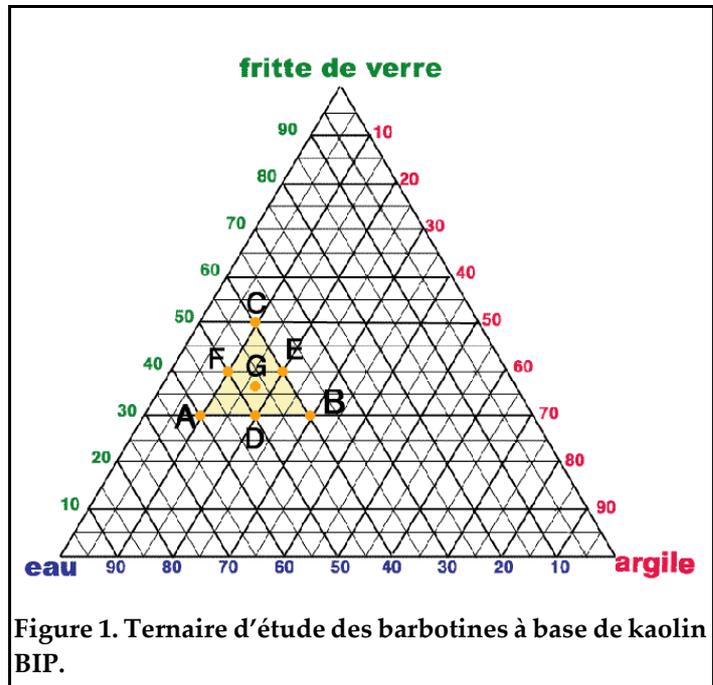


Tableau I: Composition des suspensions pour le plan du kaolin BIP

Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/Ms
A	60	30	10	0,75
B	40	30	30	0,5
C	40	50	10	0,83
D	50	30	20	0,6
E	40	40	20	0,67
F	50	40	10	0,8
G	46,66	36,66	16,66	0,69

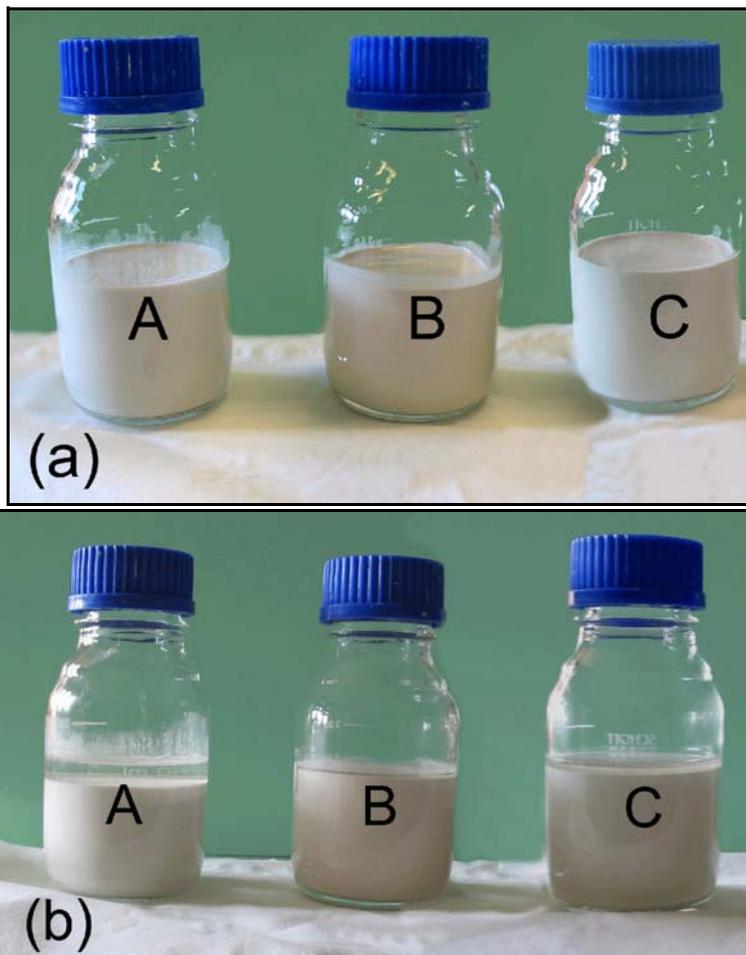
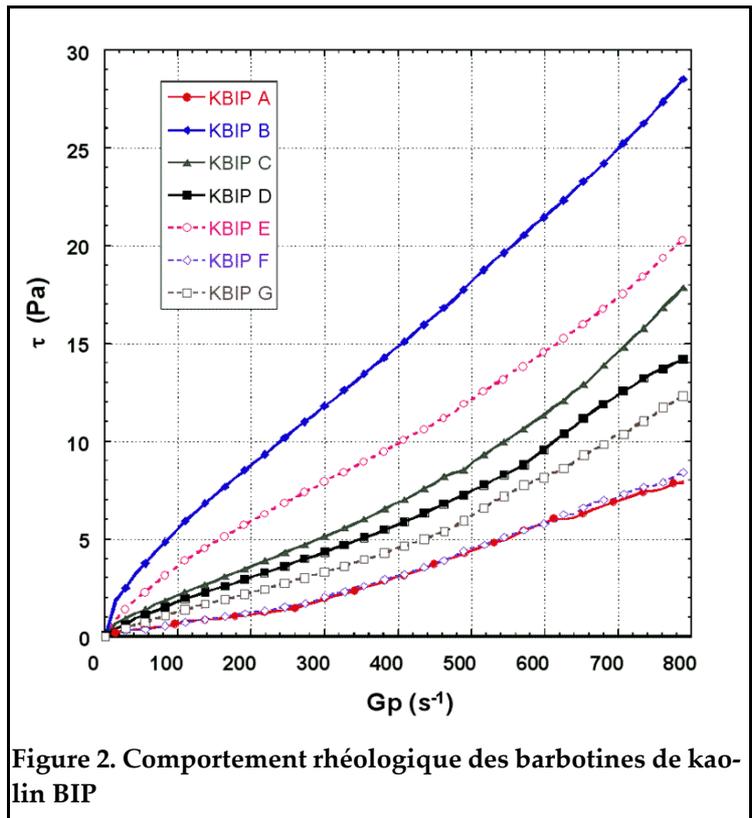


Photo 4. Comparaison des compositions A, B et C après arrêt de l'agitation (a) et après 12 heures de repos (b).

Les suspensions à base de Kaolin BIP possèdent une très bonne stabilité: aucune sédimentation n'est observée après l'arrêt de l'agitation. Un exemple des compositions A, B et C est donné sur la **photo 4a** après l'agitation. Après un repos de 12 h, on observe une légère sédimentation sur les mélanges les moins chargés en matière minérale (cf A) (**photo 4b**). Malgré cette décantation, la suspension reste stable et il n'apparaît pas de sédimentation majeure des particules d'argiles et de fritte de verre.

Une comparaison des courbes de contraintes en fonction de la vitesse d'écoulement est donnée sur la **figure 2** pour les différentes compositions du plan de mélange. Toutes les courbes de rhéologie présentent un comportement quasi-linéaire de type newtonien. Une légère rupture de pente est cependant observée à la vitesse de cisaillement de 300 s^{-1} pour les solutions de composition **A** et **F**. Cette rupture est due aux réarrangements des particules de formes hétérogènes, plus particulièrement les plaquettes d'argile, assimilables à des objets 2D, qui prennent une orientation préférentielle à haute vitesse de cisaillement.



Le comportement newtonien de ces barbotine permet de les caractériser par la valeur de viscosité correspondant à la pente des droites $t=f(G_p)$. Une cartographie des valeurs de viscosité dans le domaine d'étude a pu être établie (**figure 3**) à l'aide du programme STATISTICA® développé par la société StatSoft.

Les valeurs sont obtenues avec un modèle de réponse de type quadratique (1):

$$Y = (B_1 \times X_1) + (B_2 \times X_2) + (B_3 \times X_3) + (B_{12} \times X_1 \times X_2) + (B_{13} \times X_1 \times X_3) + (B_{23} \times X_2 \times X_3)$$

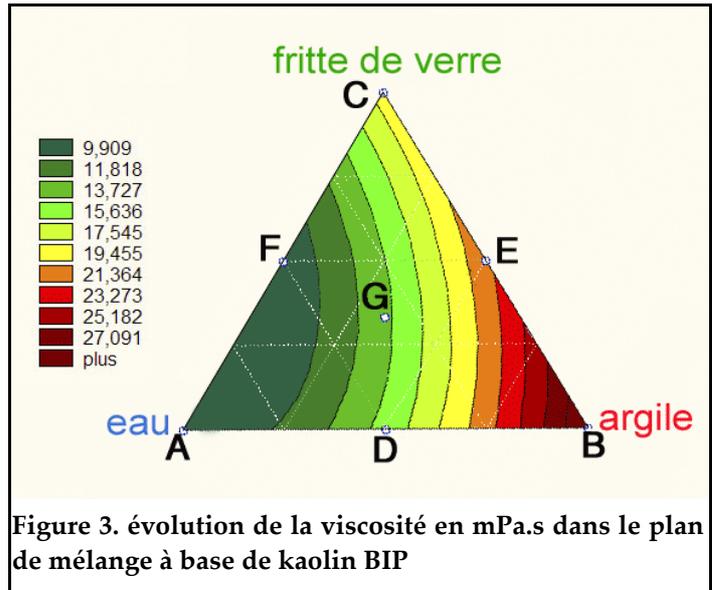
avec

Y : réponse du plan de mélange, dans notre cas, la valeur de viscosité,

X_i : concentration des composants du mélange ternaire,

B_i et B_{ij} : Constantes déterminées analytiquement grâce à l'analyse du plan centroïde simplex.

Il apparaît sur ce diagramme que les solutions les plus chargées en argile possèdent des viscosités importantes tandis que la quantité de fritte de verre a moins d'influence sur le comportement des suspensions. Il en résulte que la variation de la viscosité est significativement importante pour les compositions les plus chargées en argile.



.II.2.b. Le kaolin CGU

Le domaine d'étude initial était identique à celui du kaolin BIP, mais une contrainte supplémentaire a été appliquée pour les compositions les plus chargées en argile. En effet, la composition **B** ayant donné une pâte qui ne permettait pas d'obtenir une imprégnation du ruban de verre ainsi qu'une mesure de rhéologie cohérente, le domaine triangulaire initial a été restreint à quatre nouveaux points (**A**, **B1**, **B2**, **C**) (Tableau II). Ce domaine est représenté sur le diagramme ternaire de la **figure 4**. La quantité d'argile a été limitée à 25% en masse. Comme pour le kaolin BIP, quatre points supplémentaires sont étudiés avec des compositions similaires au kaolin BIP.

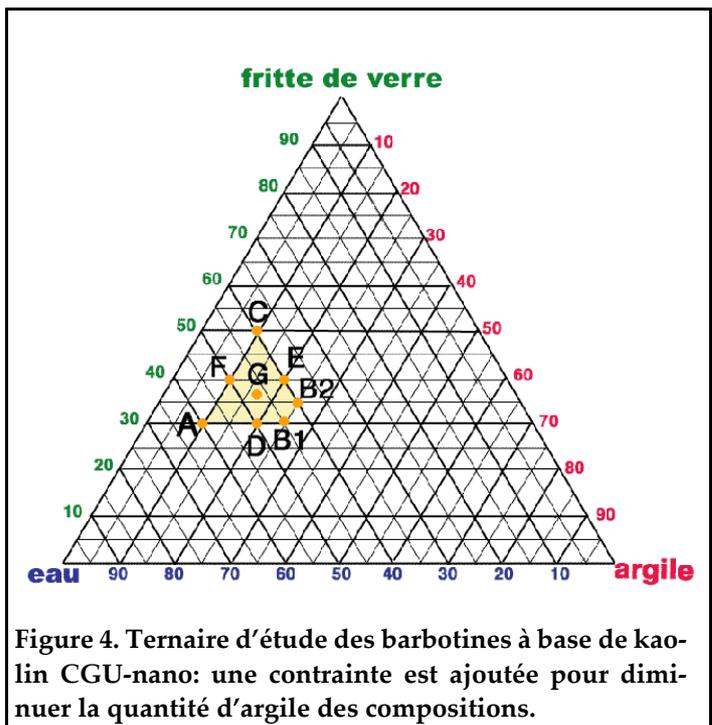


Tableau II: Domaine d'étude du kaolin CGU.

Composition	Eau (%m)	Fritte de verres (%m)	kaolin (%m)	V/Ms
A	60	30	10	0,75
B1	45	30	25	0,5
B2	40	35	25	0,58
C	40	50	10	0,83
D	50	30	20	0,6
E	40	40	20	0,67
F	50	40	10	0,8
G	46,66	36,66	16,66	0,69

Les compositions à base de Kaolin CGU possèdent une très bonne stabilité: aucune sédimentation n'est observée après l'arrêt de l'agitation ni après un repos de 12 heures. L'exemple des compositions **A**, **B1** et **C**, est donné sur la **photo 5**. Les barbotines ont une couleur blanche en raison de la présence du kaolin. Le traitement d'exfoliation industriel lui donne cette aspect plus blanc car il a permis d'éliminer une grande partie des molécules d'eau intercalées initialement présentes dans ces argiles.

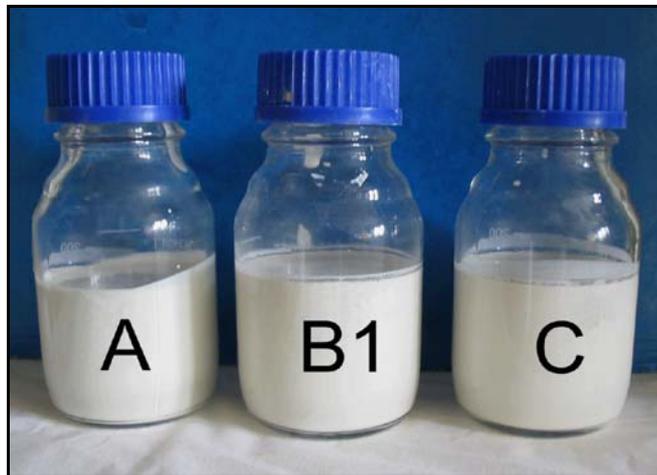
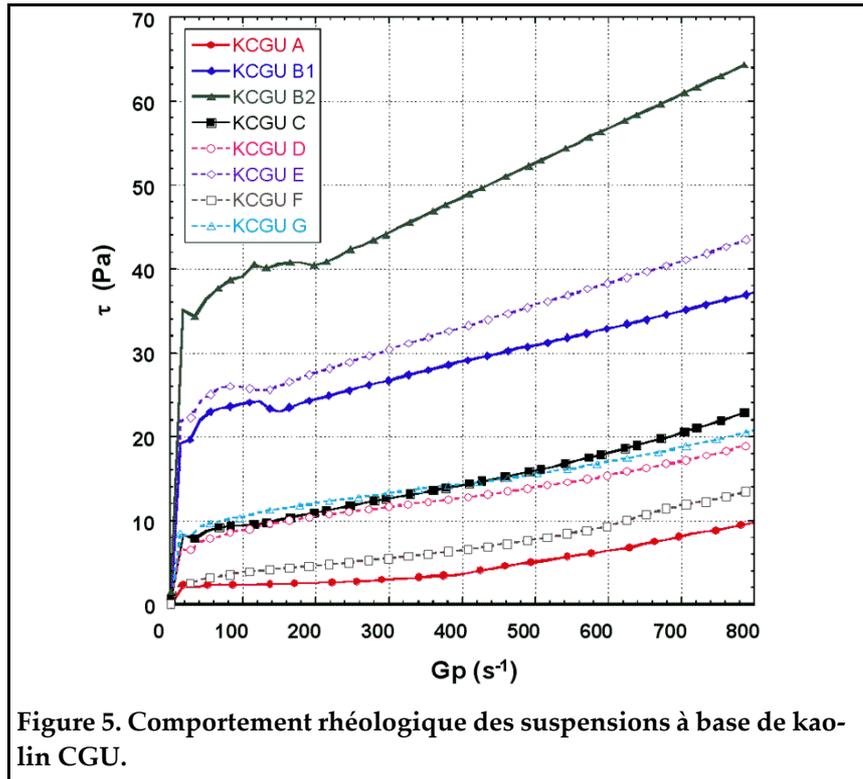


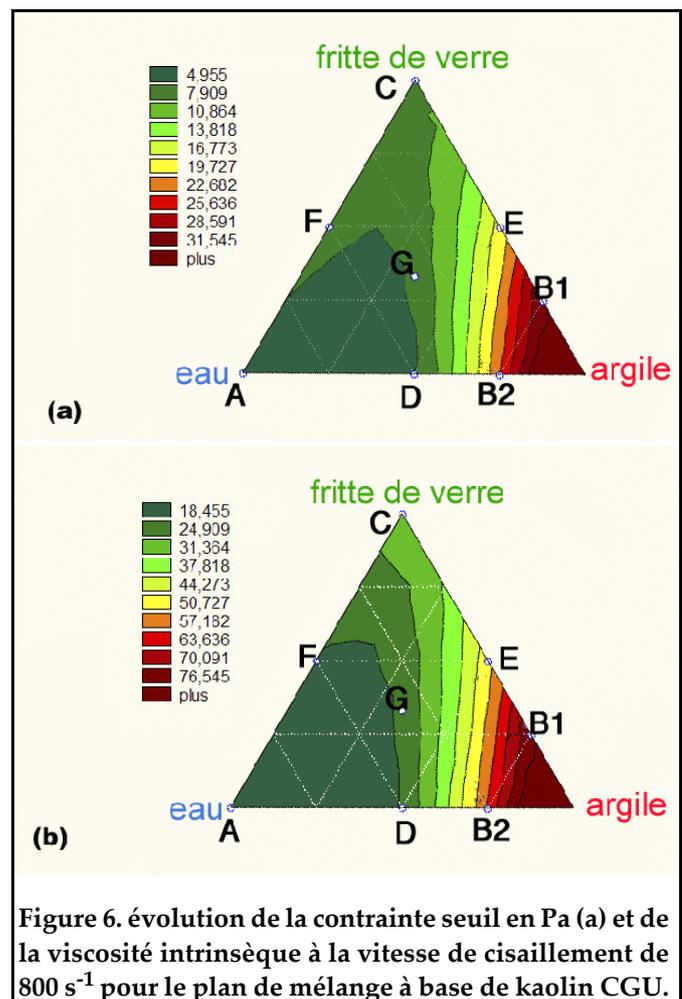
Photo 5. Comparaison des barbotines A, B1 et C après 12 heures

Le comportement rhéologique de ce mélange est différent du résultat obtenu pour le kaolin BIP: les courbes d'écoulement ne deviennent linéaires (comportement newtonien) qu'au-delà d'une contrainte seuil correspondant au comportement d'un fluide de Bingham. Une rupture de pente est à nouveau observée pour les compositions **A** et **F**. Une comparaison des courbes d'écoulement est donnée sur la **figure 5**. Les valeurs de contraintes sont beaucoup plus élevées, comparées au kaolin BIP, pour les mêmes proportions. Ceci donne alors des solutions moins fluides.



En raison du comportement plus complexe obtenu avec cette argile, il est plus délicat de déterminer un paramètre caractérisant les courbes d'écoulement comme la viscosité dans le cas d'un comportement linéaire. Les **figures 6 (a)** et **6 (b)** décrivent respectivement les cartographies, calculées pour le plan de mélange, de contraintes seuils et de viscosité dynamique à la vitesse de cisaillement de 800 s^{-1} . Le résultat obtenu pour ces 2 paramètres est cependant similaire: l'influence de la quantité d'argile est plus déterminante avec le kaolin CGU qu'avec le kaolin BIP.

Toutes proportions gardées, la viscosité dynamique des compositions à base de kaolin CGU est



plus élevée que celle obtenue avec le kaolin BIP. Cette augmentation de viscosité ainsi que l'apparition d'une contrainte seuil sont liées à la grande homogénéité du kaolin CGU, la petite dimension des plaquettes parfaitement exfoliées créant l'apparition d'interactions beaucoup plus importantes dans la suspension.

II.2.c. La montmorillonite Arvel

Le domaine d'étude est toujours de type triangulaire mais des essais préliminaires ont montré la nécessité de déplacer ce domaine vers des compositions plus chargées en argile et contenant moins d'eau. Le domaine est défini par trois points de composition **A**, **B** et **C** ainsi que par quatre points supplémentaires toujours selon la définition d'un plan centroïde simple, tels que définis dans le **Tableau III**. Leur position dans le diagramme ternaire est donnée dans la **figure 7**.

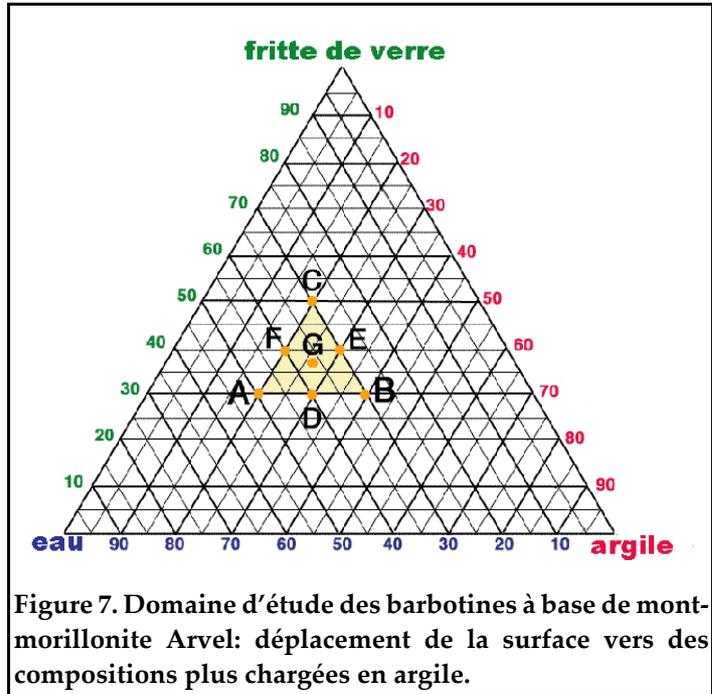


Tableau III: Domaine d'étude de la montmorillonite Arvel.

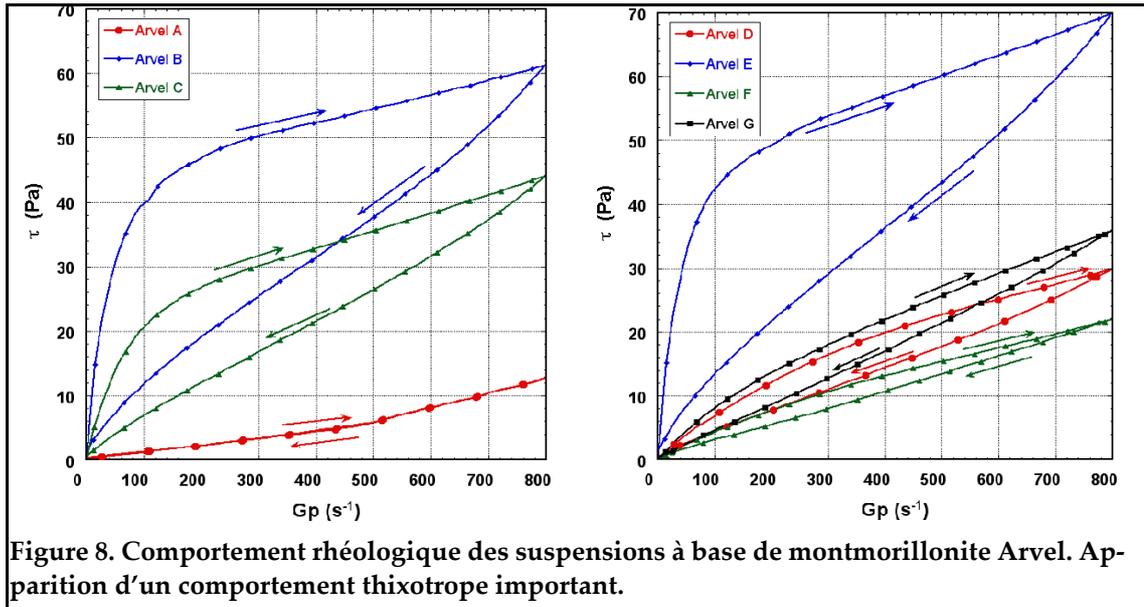
Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/Ms
A	50	30	20	0,6
B	30	30	40	0,43
C	30	50	20	0,71
D	40	30	30	0,5
E	30	40	30	0,57
F	40	40	20	0,67
G	36,66	36,66	26,66	0,58

Les barbotines à base de montmorillonite Arvel sont moins visqueuses que celles à base de kaolin. Elles ont donc besoin d'une charge plus importante d'argile si on veut éviter une sédimentation. Ceci est bien illustré par l'exemple des solutions **A**, **B** et **C** observées après 12 heures de repos (**photo 6**). La composition **B** est restée stable tandis que les compositions **A** et **C** ont fortement sédimenté contrairement aux kaolins. La sédimentation n'est pas homogène car les particules de fritte de verre s'agglomèrent rapidement pour former une pâte compacte au fond du flacon. Il est alors difficile d'obtenir de nouveau une suspension homogène par une simple agitation magnétique.



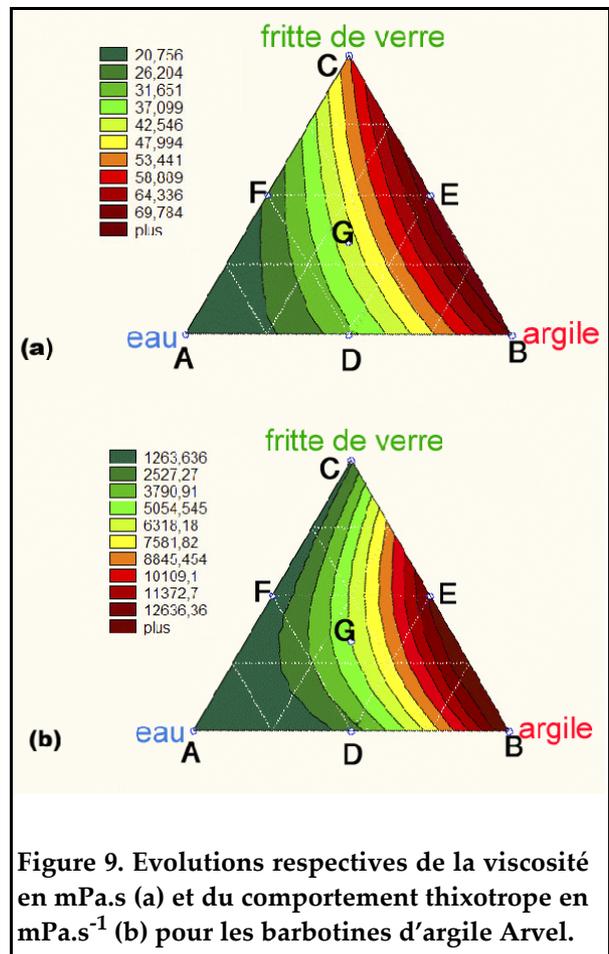
Photo 6. Comparaison des suspensions de composition A,B et C de montmorillonite Arvel après 12 heures de repos: la fritte de verre sédimente plus rapidement que dans le cas du kaolin BIP.

Comparativement aux kaolins, le comportement rhéologique de cette montmorillonite est très différent (**figure 8**). Pour les compositions les plus chargées en matière minérale, il apparaît un fort comportement thixotrope: sur la courbe de montée: le comportement est de type rhéofluidifiant avec une diminution de la viscosité jusqu'à atteindre une asymptote qui entraîne un comportement linéaire de viscosité constante. La courbe de descente linéaire est alors de type newtonien. Les contraintes obtenues sont du même ordre de grandeur que dans le cas du kaolin CGU. La composition **A** qui est la moins chargée en argile a un comportement linéaire de thixotropie nulle, mais une rupture de pente est observée à la vitesse de cisaillement de 500 s^{-1} .



Plusieurs paramètres permettent de caractériser le comportement rhéologique des compositions pour le plan de mélange. Deux cartographies sont données montrant la viscosité de la courbe de descente en mPa.s sur la **figure 9 (a)** et la différence de surface entre la courbe de montée et de descente prise comme signature du comportement thixotrope sur la **figure 9 (b)**, cette aire est donnée en Pa.s⁻¹.

Les résultats obtenus pour ces deux paramètres dénotent une évolution similaire du comportement visqueux. La contribution de la quantité d'argile sur le comportement rhéologique reste plus importante que les autres composants mais devient moins prédominante que dans le cas des argiles de type kaolin: la composition E donne des valeurs de viscosité plus élevées que la composition B, pourtant plus chargée en argile. Toutefois, la thixotropie de E reste légèrement inférieure, confirmant l'influence de l'argile sur les interactions dans la solution. La valeur de viscosité plus faible peut être liée aux limites des rhéomètres de type couette. En effet, pour des solutions trop visqueuses, il apparaît, à hautes vitesses de cisaillements, des couches limites



sur l'entrefer donnant des valeurs de viscosité plus faibles. L'utilisation d'un rhéomètre cône-plan serait plus adaptée à ces viscosités élevées. Les compositions faiblement chargées en matières minérales et qui contiennent un rapport V/Ms élevé, possèdent quant à elles une thixotropie quasi nulle.

II.2.d. La montmorillonite Expans

Cette argile est de la même famille que la montmorillonite Arvel mais possède des propriétés en suspension très différentes. Les premiers essais que nous avons effectués ont montré que contrairement à l'Arvel, l'obtention d'une viscosité similaire à celles des compositions à base de kaolin, nécessitait de diminuer notablement la charge en argile.

Le plan de mélange retenu a donc subi de fortes contraintes et nous avons retenu une surface

de géométrie quadrilatère, avec une faible quantité d'argile (compositions de 2% à 10% en masse). En effet, au-dessus de cette valeur, les solutions forment rapidement une pâte. La quantité de fritte de verre a ainsi pu être augmentée et atteindre une proportion variant de 30% à 58% en masse.

Le plan de mélange est caractérisé par 4 points de composition A, B, C et D, plus un ensemble de 5 points supplémentaires définis à l'intérieur de la surface d'étude. Il ne s'agit plus d'un plan centroïde simple mais d'un plan de mélange sous contrainte. Les différentes compositions sont définies dans le **Tableau IV** et le plan de mélange est défini sur la **figure 10**.

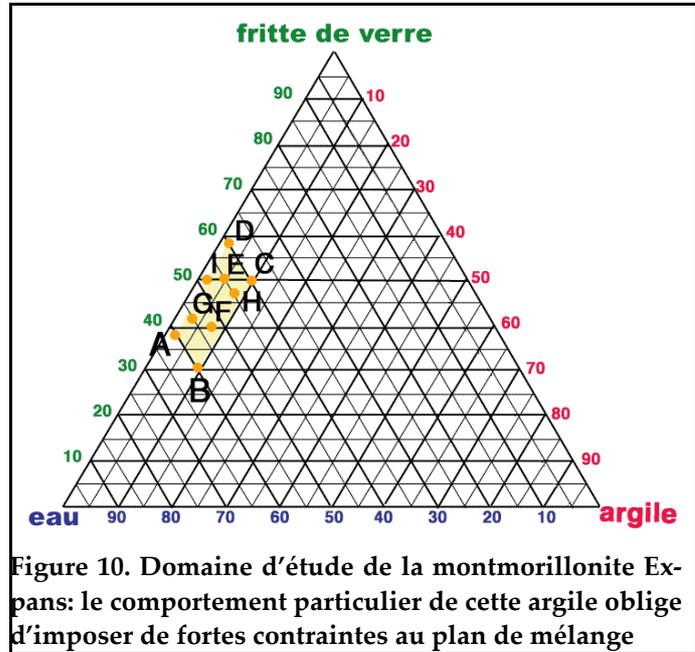


Tableau IV: Domaine d'étude de la montmorillonite Expans.

Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/Ms
A	60	38	2	0,95
B	60	30	10	0,75
C	40	50	10	0,83
D	40	58	2	0,97
E	45,5	50	4,5	0,92
F	52,5	40	7,5	0,84

Tableau IV: Domaine d'étude de la montmorillonite Expans.

Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/Ms
G	55	40,5	4,5	0,9
H	45	47,5	7,5	0,86
I	48	50	2	0,96

Seules les compositions faiblement chargées en matière minérale, sédimentent après 12 heures de repos. L'exemple des compositions A, B et D est donné sur la photo 7 après arrêt de l'agitation et 12 heures de repos. Comme dans le cas de l'Arvel, cette sédimentation forme une agglomération de la fritte de verre.

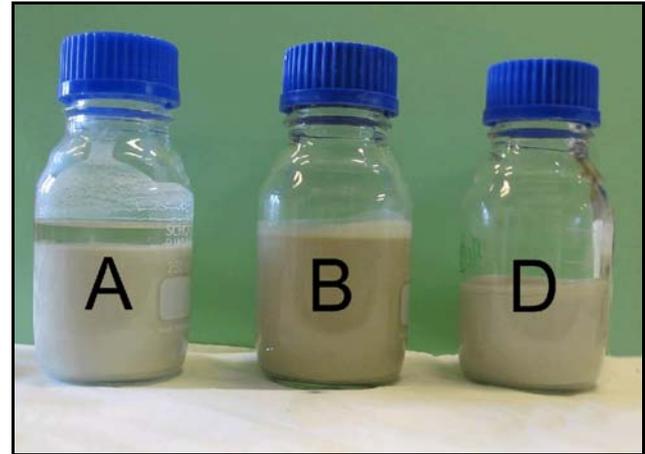


Photo 7. Comparaison des barbotines de montmorillonite Expans après 12 heures de repos: seules les suspensions faiblement chargées sédimentent.

Avec cette argile, les barbotines stables gélifient rapidement après arrêt de l'agitation, mais cette gélification est un phénomène réversible et une courte agitation permet de récupérer les propriétés de fluidité de la barbotine (photo 8).



Photo 8. Phénomène de gélification obtenu avec la montmorillonite Expans: ce gel est réversible et une agitation permet de retrouver l'aspect liquide.

Le comportement rhéologique général est similaire à la montmorillonite Arvel, aux variations de proportions près (figure 11). Pour les compositions les plus chargées en matières minérales, il apparaît une thixotropie entre la courbe de montée qui possède d'abord un comportement rhéofluidifiant puis linéaire, et la courbe de descente qui est linéaire et de type newtonien. Les compositions A et G ont une thixotropie nulle: leur comportement est newtonien mais une rupture de pente est observée respectivement aux vitesses de cisaillement de 300 s^{-1} et 500 s^{-1} . Une exception apparaît avec la composition D fortement chargée en fritte de verre pour laquelle la courbe de montée n'est ni rhéofluidifiante, ni linéaire. La composition C n'a pas pu être analysée car elle n'était plus liquide après l'agitation. Les contraintes mesurées sont similaires à celles du kaolin BIP.

Le comportement rhéologique général est similaire à la montmorillonite Arvel, aux variations de proportions près (figure 11). Pour les compositions les plus chargées en matières minérales, il apparaît une thixotropie entre la courbe de montée qui possède d'abord un comportement rhéofluidifiant puis linéaire, et la courbe de descente qui est linéaire et de type newtonien. Les compositions A et G ont une thixotropie nulle: leur comportement est newtonien mais une rupture de pente est observée respectivement aux vitesses de cisaillement de 300 s^{-1} et 500 s^{-1} . Une exception apparaît avec la composition D fortement chargée en fritte de verre pour laquelle la courbe de montée n'est ni rhéofluidifiante, ni linéaire. La composition C n'a pas pu être analysée car elle n'était plus liquide après l'agitation. Les contraintes mesurées sont similaires à celles du kaolin BIP.

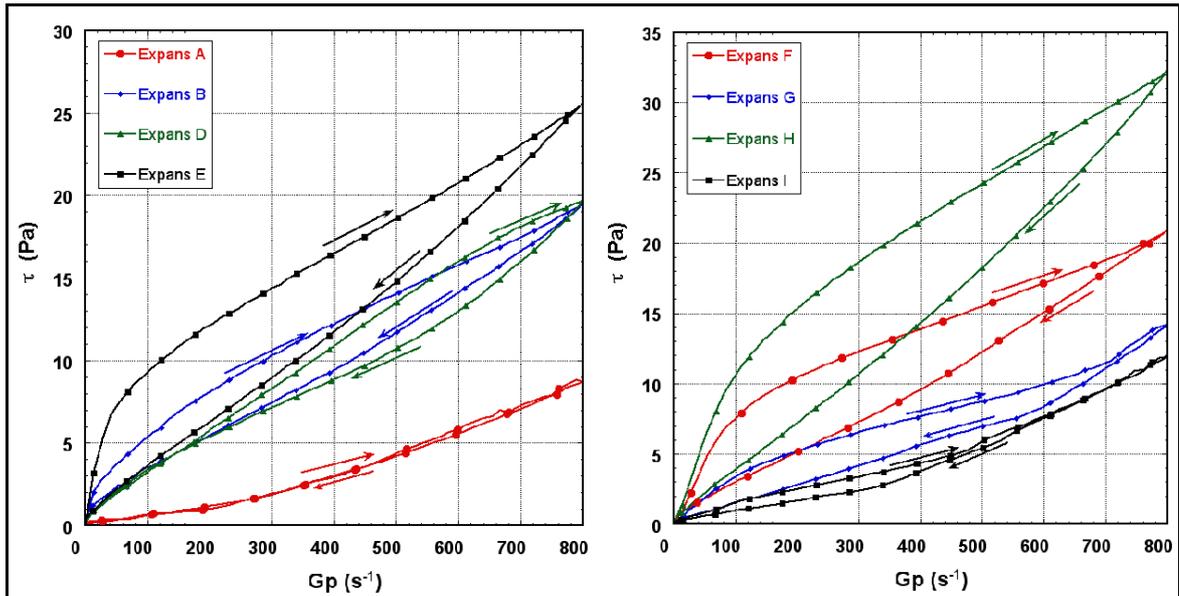


Figure 11. Comportement rhéologique des suspensions de montmorillonite Expans: propriétés thixotropes importantes.

Les deux paramètres choisis pour caractériser le comportement rhéologique sont identiques à ceux de la montmorillonite Arvel: il s'agit de la viscosité déduite de la courbe de descente (figures 12a) ainsi que la différence de surface entre la courbe de montée et de descente (comportement thixotrope) (figures 12b).

La quantité d'argile a une très forte influence sur les valeurs de thixotropie et de viscosité des différentes compositions. La thixotropie augmente progressivement avec l'augmentation de la quantité d'argile sur l'ensemble du domaine d'étude tandis que la viscosité augmente plus significativement pour les compositions contenant le plus d'argile. Les compositions de rapport $V/M_s > 0,9$ possèdent un comportement thixotrope moins marqué montrant comme dans le cas de l'Arvel, l'influence de l'argile sur cette propriété.

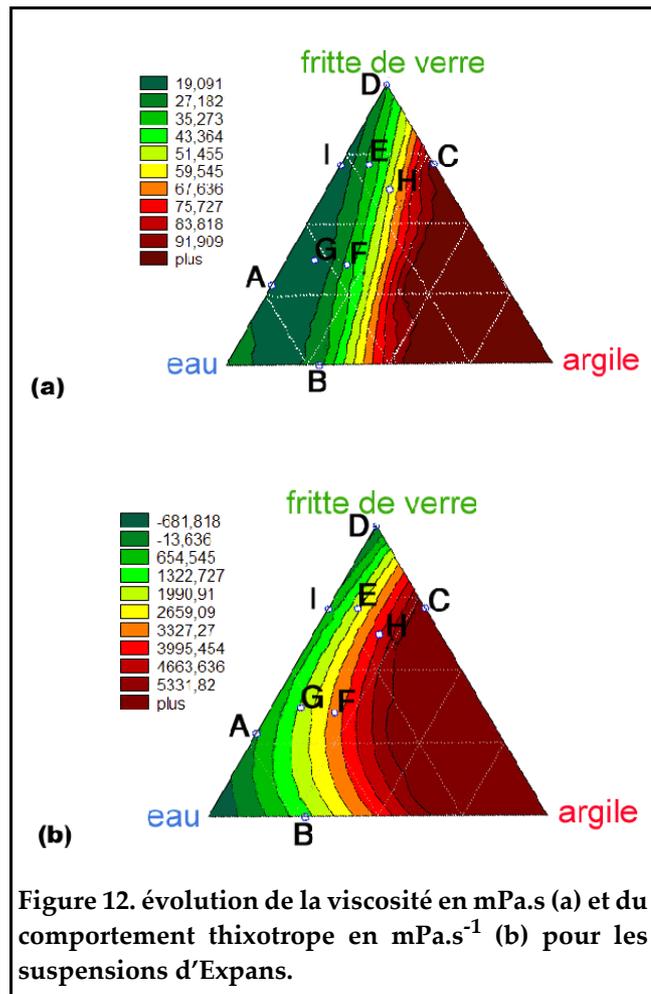


Figure 12. évolution de la viscosité en mPa.s (a) et du comportement thixotrope en mPa.s⁻¹ (b) pour les suspensions d'Expans.

.II.2.e. Tests de plasticité et de traitements thermiques

Ces tests ont permis de déterminer quels domaines de compositions pour chaque type d'argile possédant une bonne qualité d'imprégnation du ruban de verre, permettront un enrubannage autour du câble conducteur de type Rutherford sans détérioration du dépôt. **L'analyse est faite qualitativement, en appliquant une déformation sur le ruban imprégné autour d'un cylindre de 5 mm de diamètre.**

Pour le kaolin BIP, une bonne imprégnation du ruban est obtenue dans le domaine des compositions **F**, **G** et **D**. Dans les domaines moins chargés en matières minérales le dépôt est trop faible. A l'inverse, pour les domaines plus chargés, la plasticité devient trop faible. Une comparaison d'imprégnation des compositions **A**, **B** et **G** est donnée sur la **photo 9**. Alors que le dépôt

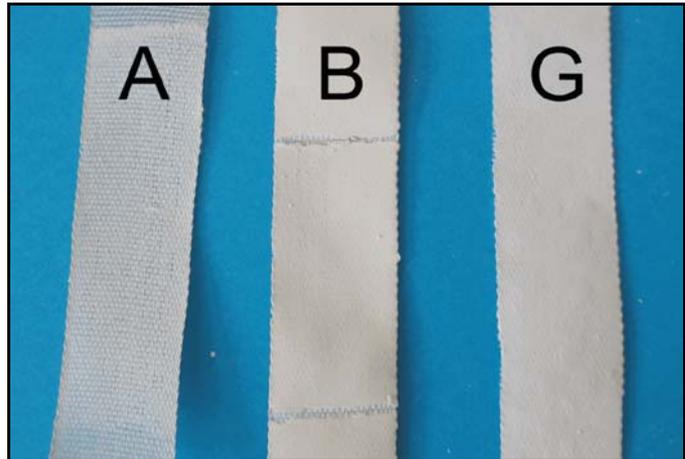


Photo 9. Comparaison d'imprégnation de rubans de verres avec les barbotines de kaolin BIP.

obtenu avec la composition **A** est très faible, celui issu de la composition **B** ne possède aucune plasticité en raison d'un dépôt trop important (le dépôt s'est fortement fissuré suite à une déformation lors de la manipulation du ruban imprégné). En revanche, **la composition G permet d'obtenir une bonne imprégnation avec un ruban manipulable.**

Dans le cas du kaolin CGU, le domaine permettant une bonne imprégnation est plus restreint. Il correspond aux compositions proches de la solution **A**. En effet, dans les domaines plus chargés en matières minérales, le dépôt est toujours suffisant mais n'apporte plus une plasticité suffisante au ruban imprégné. Il s'ensuit une forte détérioration du dépôt pour les compositions fortement chargées (**photo 10**).

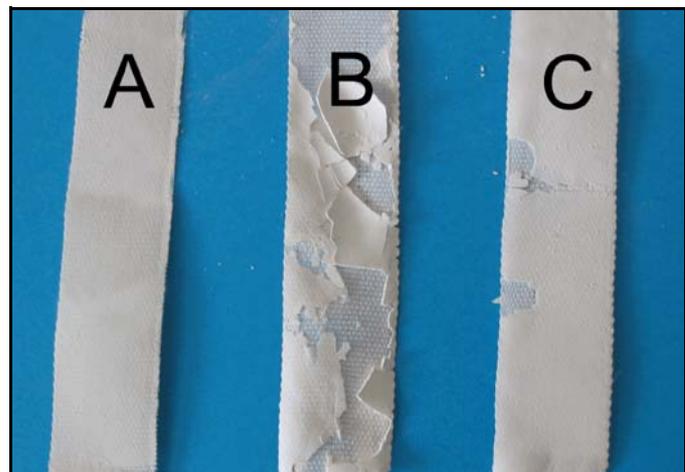


Photo 10. Comparaison d'imprégnation de rubans de verres avec les barbotines de kaolin CGU.

Dans le cas de la montmorillonite Arvel, aucun domaine de composition n'a les propriétés adéquates pour la mise en œuvre de l'enrubannage: dès que le dépôt devient homogène, la plasticité demeure très faible, comparée aux kaolins. Une comparaison d'imprégnations des compositions **A**, **B** et **C** est donnée sur la **photo 11**. On constate que le dépôt est insuffisant pour les compositions **A** et **C**, tandis que pour la composition **B**, une déformation induite du ruban entraîne une détérioration importante du dépôt.

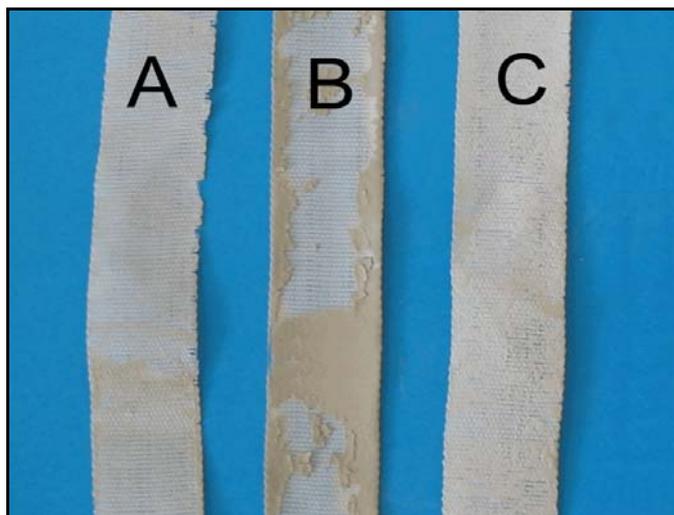


Photo 11. Comparaison d'imprégnations de ruban de verre par les barbotines de montmorillonite Arvel.

La montmorillonite Expans permet d'obtenir un dépôt homogène dans les domaines les plus chargés en argile, au-dessus des compositions **F** et **H**. De plus, la plasticité est beaucoup plus importante que dans les cas des kaolins. Toutefois, pour les compositions faiblement chargées, le dépôt reste trop faible et la plasticité reste insuffisante pour les compositions de rapport $V/M_s > 0,9$. Une comparaison

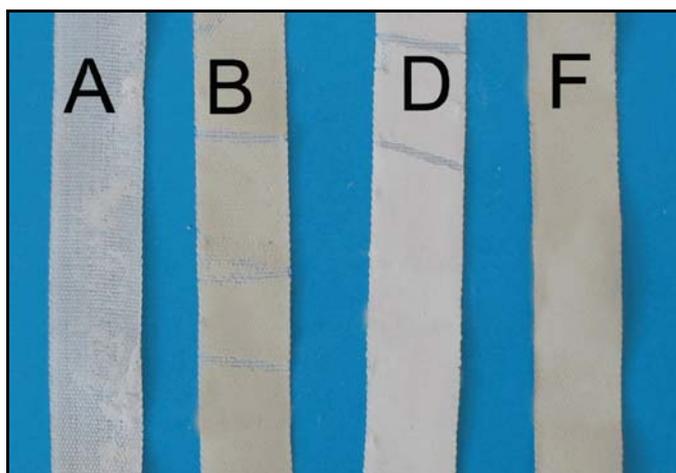


Photo 12. Comparaison d'imprégnation de rubans de verre par les barbotines de montmorillonite Expans.

d'imprégnation est donnée pour les compositions **A**, **B**, **D** et **F** sur la **photo 12**. Le dépôt reste trop faible pour la composition **A**, pour les compositions **B** et **D**, la plasticité du ruban est faible tandis que **la composition F permet d'obtenir un dépôt de bonne qualité avec une très bonne plasticité**.

A l'issue de ces études, nous avons vérifié de manière rapide que les compositions susceptibles d'être retenues pour leurs propriétés d'enrobage et de plasticité ne présentaient pas des défauts rédhibitoires face à la céramisation ultérieure. Dans ce but, nous avons effectué différents traitements thermiques sur des empilements d'une dizaine de rubans imprégnés et légèrement compressés. Ces tests ont permis de vérifier l'apparition d'une cohésion entre les rubans après le cycle thermique, basé sur le traitement du Nb_3Sn sous atmosphère inerte (balayage d'argon) en limi-

tant le palier de 660°C à 50 heures - cette durée est suffisante pour tester la réactivité de notre matériau. Les compositions retenues sont celles pour lesquelles les rubans imprégnés possèdent une bonne plasticité et une imprégnation homogène à cru.

Dans cette opération de céramisation, le rapport V/Ms constitue un paramètre primordial car il décrit la quantité de fritte de verre contenu dans le dépôt, constituant destiné à apporter la cohésion lors du traitement thermique. Rappelons que les critères de plasticité précédents ne permettent pas de varier ce rapport librement. Dans le cas de la montmorillonite Expans, les rubans imprégnés utilisés pour les tests d'empilements possèdent un rapport V/Ms plus élevé ($> 0,8$) que pour ceux à base de kaolin ($< 0,75$). Pour la Montmorillonite Arvel, V/Ms est inférieure à 0,6. **La composition basée sur la montmorillonite Expans permet donc d'obtenir une charge importante de fritte de verre nécessaire à une bonne cohésion mécanique tout en conservant une plasticité importante aux rubans imprégnés.**

Les tests thermiques ont conforté cette première analyse puisque la cohésion entre les rubans est restée très faible pour les empilements réalisés avec les deux types de kaolins ou avec la montmorillonite Arvel, alors que les résultats ont été satisfaisants pour la montmorillonite Expans qui présente une très bonne cohésion des empilements. **A l'issue de cette première étude, nous avons donc abouti au choix du système céramique "montmorillonite Expans - fritte de verre 2495F (Johnson & Matthey) - eau".**

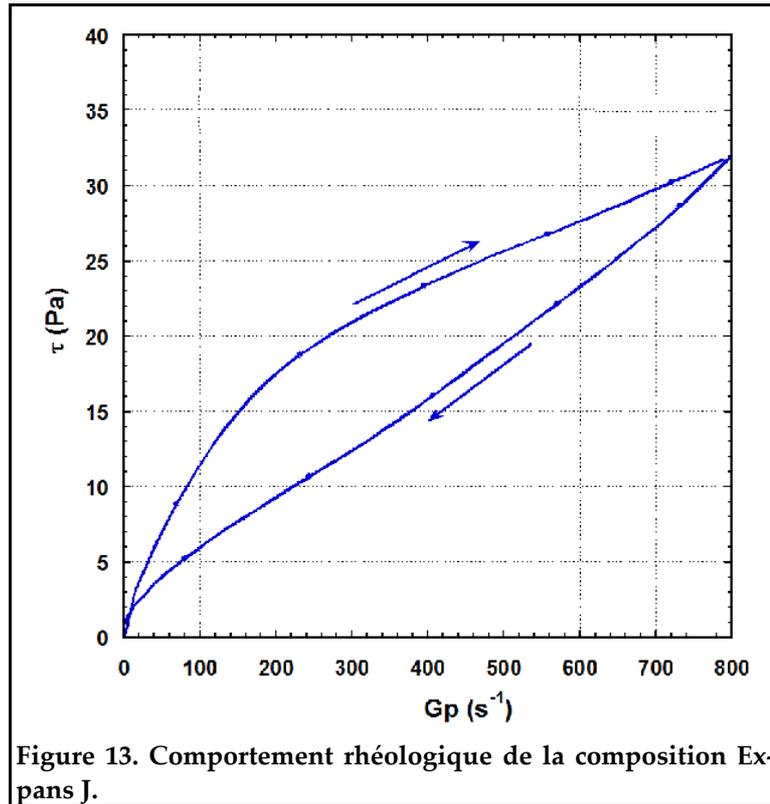
.III. Choix de la composition finale

.III.1. Formulation

Le plan de mélange basé sur la montmorillonite Expans nous a permis de déterminer qu'une imprégnation homogène est obtenue pour une viscosité (mesurée sur la courbe de descente) comprise entre 30 et 60 mPa.s, un rapport V/Ms $< 0,9$ permettant d'obtenir une bonne plasticité. Le meilleur compromis a été obtenu pour la barbotine de composition J donnée dans le **Tableau V** et dont le comportement rhéologique est donné sur la **figure 13**.

Tableau V: Composition de la barbotine montmorillonite Expans (J).

Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/Ms	Viscosité (mPa.s)
J	50	40	10	0,8	40



.III.2. Adaptation aux variations de matières premières

Pour les préparations des compositions du plan de mélange de la montmorillonite Expans, nous avons utilisé un échantillon d'argile fourni par la société Arvel S.A. A la suite de l'étude précédente, une commande d'une quantité d'argile plus importante a été faite pour poursuivre l'étude. Cependant, nous n'avons pas réussi à retrouver des propriétés analogues avec ce nouveau stock d'argile Expans. Le dépôt était de moins bonne qualité après imprégnation et aucune cohésion n'était obtenue après le traitement thermique.

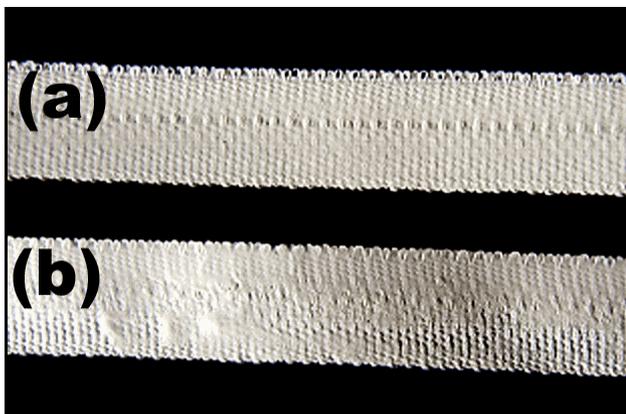
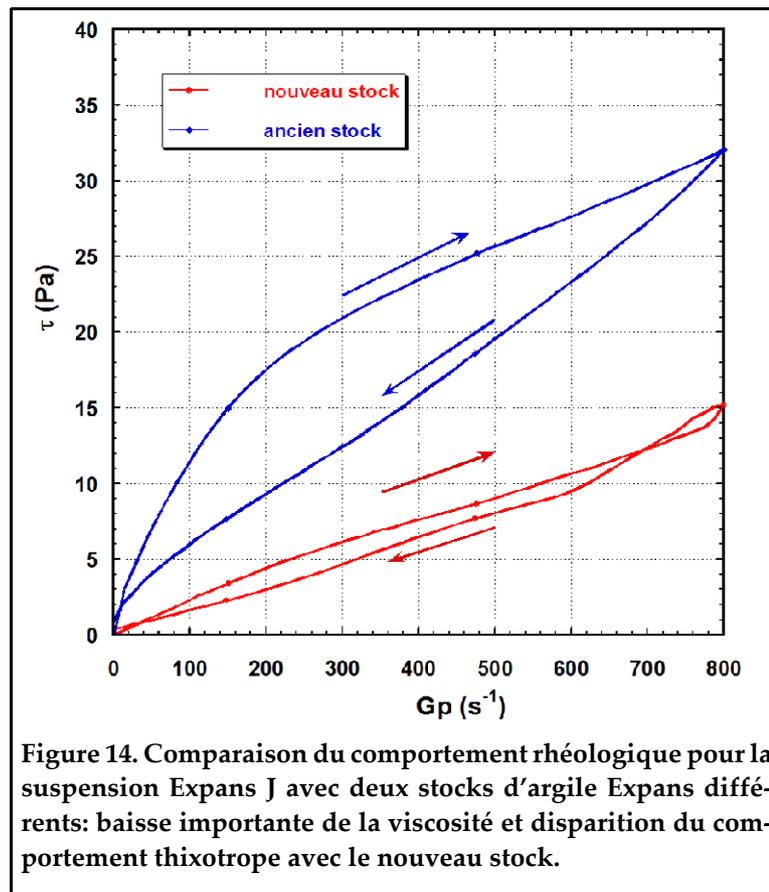


Photo 13. Comparaison d'imprégnation pour la composition (J) avec deux stocks d'argile Expans différents: premier stock (a), deuxième stock (b).

La **figure 14** reporte une comparaison des comportements rhéologiques, la **photo 13** présentant une comparaison de la qualité d'imprégnation entre les 2 stocks d'argiles pour la même composition (J). Les argiles étant d'origine naturelle et obtenues par extraction, leurs propriétés peuvent varier de façon significative selon leur lieu de prélèvement. Les différents stocks fournis par la société Arvel proviennent bien

d'une carrière identique mais ils n'ont pas la possibilité de garantir des propriétés similaires entre leurs différents prélèvements.

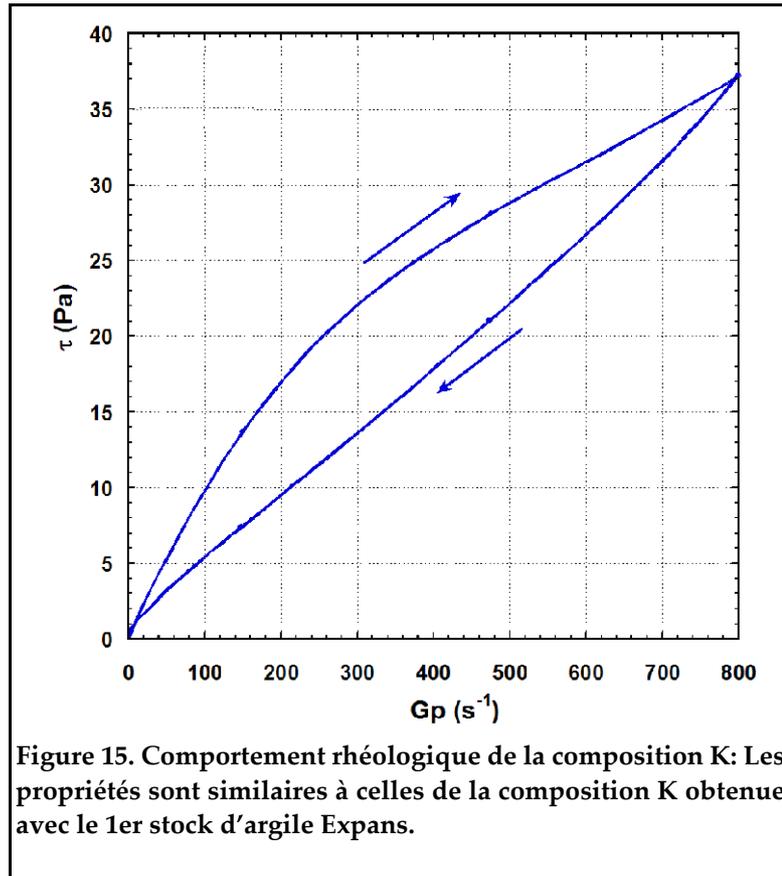
Une telle variabilité pourrait constituer un handicap pour une future industrialisation mais, dans notre cas, nous avons pu illustrer de manière quantitative, par l'étude rhéologique, quel comportement permettait d'obtenir les propriétés attendues. Nous avons donc modifié la composition pour retrouver une courbe d'écoulement analogue à celle trouvée avec le premier stock, le but étant de conserver le rapport $V/Ms=0,8$ qui donnait une bonne cohésion après le traitement thermique.



Le comportement rhéologique a donc été ajusté grâce aux résultats obtenus par le plan de mélange: les propriétés de thixotropie et de viscosité adaptées ont été retrouvées par une modification de la quantité d'eau dans la solution. La composition K (Tableau VI) a permis d'obtenir une imprégnation homogène avec une bonne cohésion des rubans après le traitement thermique. Le comportement rhéologique est donné sur la figure 15.

Tableau VI: Composition de la suspension K

Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/Ms	Viscosité (mPa.s)
K	42,5	46	11,5	0,8	45,5



.IV. Conclusion

Le premier objectif de ce travail était de parvenir à déterminer un groupe de matières premières et leur composition, permettant de répondre aux premiers critères du cahier des charges, à savoir:

- absence de matières organiques,
- utilisation de matières premières simples pouvant être obtenues en grande quantité et à un coût modique,
- propriétés de plasticité conservées après séchage du dépôt,
- possibilité de céramisation du dépôt en dépit de la faible température du traitement thermique et de son atmosphère non oxydante.

L'étude par plan de mélange portant sur quatre précurseurs phyllosilicatés, nous a permis d'identifier le minéral permettant d'obtenir des propriétés rhéologiques convenables. Il s'agit de la montmorillonite Expans de chez Arvel S.A. Il est intéressant de constater que les mêmes argiles, matières premières naturelles mises en forme par l'homme pour réaliser des poteries, se retrouvent au XXI^e^{me} siècle, impliquées dans des réalisations de haute technologie.

Cette étude rhéologique nous a permis de qualifier un comportement type tel que celui reporté sur la **figure 15**, où un certain comportement thixotrope est requis

pour favoriser un dépôt suffisant et homogène. Ceci nous a surtout permis de résoudre le problème posé par l'origine naturelle de cette montmorillonite dont les caractéristiques peuvent varier d'un lot à l'autre. Ayant été confronté à cette question, nous avons pu retrouver les propriétés attendues en ajustant simplement la quantité d'eau de façon à retrouver la signature "rhéologique" désirée.

Ces plans de mélange nous ont permis en outre d'identifier de manière plus globale, les zones de composition dans lesquelles les propriétés peuvent convenir. Les cartographies obtenues ne permettent pas de déterminer une valeur précise telle que la viscosité pour une composition donnée mais elles nous ont servi pour définir un domaine de comportement.

La plasticité du ruban imprégné est liée aux propriétés intrinsèques de l'argile et elle est augmentée si on augmente la quantité d'argile dans le mélange. Cependant, ceci a une limite car on peut obtenir des dépôts trop épais qui se désagrègent quand ils sont soumis à une déformation. De plus, compte tenu des paramètres du traitement thermique, la céramisation ne peut se faire qu'en présence d'une quantité importante de fritte de verre dans le dépôt, ce qui est apparemment contradictoire avec l'obtention de la plasticité. Il s'avère au bilan de cette étude que seule la montmorillonite Expans a permis d'obtenir l'ensemble des propriétés adéquates à la mise en oeuvre de l'isolation. **La composition céramique utilisée par la suite sera la formulation K (Tableau VI).**

Chapitre III

Fabrication du ruban céramique

Chapitre III: Fabrication du ruban céramique

.I. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment l'étude par plan de mélange nous a permis de déterminer de manière précise quels composants et quelles proportions conduisaient à la composition la plus adaptée pour la réalisation d'une solution céramique permettant l'imprégnation d'un ruban de fibre de verre. **La composition K à base d'argile de type montmorillonite Expans a fourni les propriétés adéquates, c'est-à-dire une imprégnation homogène possédant une très bonne plasticité combinée avec une cohésion mécanique correcte après le traitement thermique de 660°C nécessaire à la formation du composé Nb₃Sn.** Jusqu'alors, les tests d'imprégnation avaient été effectués sur de courtes longueurs de ruban de verre (typiquement 10 centimètres). La fabrication d'un pôle magnétique pour réaliser un aimant comme les quadripôles du LHC, nécessite des longueurs de plusieurs centaines de mètres de ruban imprégné pour permettre l'isolation d'un câble conducteur de type Rutherford [1]. L'obtention de ces longueurs importantes requièrait donc la mise au point d'un banc permettant d'imprégner de grandes quantités de ruban de fibre de verre.

La première partie du chapitre comporte un rappel sur les rubans de verres, en particulier sur les produits d'ensimage qui permettent d'améliorer les propriétés des fibres nécessaires à leur fabrication mais qui se révèlent néfastes dans notre application. La seconde partie décrit le montage et le fonctionnement de ce banc d'imprégnation.

.II. Les rubans de fibre verre

Nous avons utilisé un ruban de fibre de verre fourni par la société Bourgeois. Il s'agit d'un verre de type E dont le point de ramollissement est à 580°C. Ce ruban est tissé sur un métier à aiguille, il possède un fil de trame central en polyimide destiné à servir de repère pendant l'enrubannage. Ce type de ruban utilise un ensimage de type organique indispensable à sa fabrication et qui permet d'améliorer les propriétés de la fibre. Quelques exemples d'améliorations apportées par l'ensimage sont données ci-dessous:

- Il protège la fibre contre l'abrasion et maintient la cohésion des fils;
- Il confère des propriétés antistatiques;
- Il améliore le glissement des fils;
- Il apporte de la raideur aux fils.

Des isolations sont actuellement en cours d'utilisation avec de tels rubans, mais avec une imprégnation par de la résine thermoréticulable plutôt que la solution céramique. Dans cette approche, l'imprégnation par la résine doit se faire après mise en forme et synthèse du Nb_3Sn et dans ce cas, l'ensimage préalable du ruban peut contenir des agents spécifiques pour améliorer le mouillage des fibres par la résine.

Le maintien de cet ensimage organique est néfaste car son brûlage incomplet pourrait laisser des résidus conducteurs. Nous avons donc évalué dans un premier temps si le traitement thermique à $600^\circ C$, sous atmosphère inerte, permettait la décomposition totale de cet ensimage. Il apparaît que ce traitement thermique fait apparaître une quantité de carbone importante sur les fibres de verre (**photo 1**). Une telle source de carbone est néfaste car elle nuit fortement aux futures propriétés d'isolant électrique. Il s'est donc avéré nécessaire d'effectuer un désensimage préalable du ruban de verre avant son utilisation pour l'imprégnation par la solution céramique.

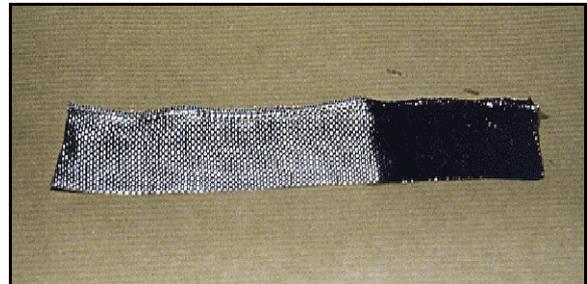


Photo 1. Ruban de verre seul après traitement thermique à $660^\circ C$ sous argon: une quantité importante de carbone demeure dans le ruban.

Il existe deux techniques pour supprimer l'ensimage:

- Un traitement chimique.
- Un traitement thermique sous air permettant d'obtenir une carbonisation.

La méthode chimique est la plus utilisée mais elle possède des inconvénients. Pour être efficace, il est en effet nécessaire de connaître la composition détaillée de l'ensimage et les fabricants sont souvent peu enclins à fournir ce type d'information.

La méthode thermique est plus radicale pour éliminer toute trace d'éléments organiques mais pour être efficace, il est nécessaire d'appliquer un traitement de plusieurs heures à $350^\circ C$.

Le problème soulevé par ce désensimage préalable vient du fait que, une fois celui-ci effectué, les filaments de verre ne sont plus protégés contre l'abrasion. Le ruban devient très fragile et facilement déchirable par friction ou par une traction modérée [2]. Cette fragilité pourrait être due à une recristallisation des fibres de verre mais une analy-

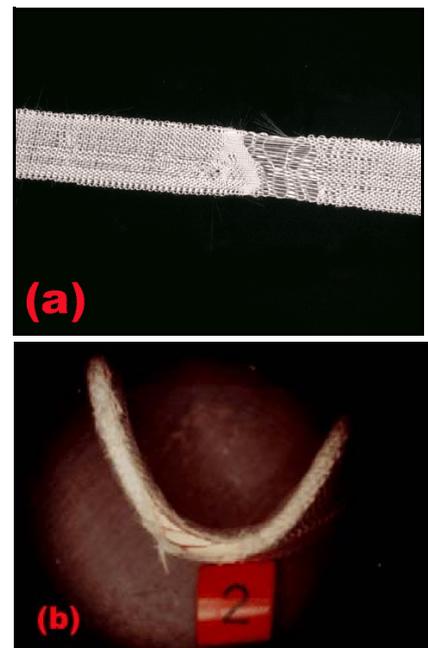


Photo 2. Le ruban désensimé devient très fragile (a) et sa mise en oeuvre devient très délicate (b).

se par MEB ne nous a montré aucune modification notable de la surface de la fibre, et les analyses par diffraction X ne révèlent aucune cristallisation [3]. Ce phénomène rend délicat les différentes étapes de fabrication d'un pôle comme l'enrubannage ou le guipage du câble conducteur (**photos 2a et b**) avec un ruban désensimé.

Pour limiter cette fragilité, il est possible de ré-ensimer la fibre par un produit connu et plus volatil que l'ensimage industriel. Une telle opération permet de réintroduire les propriétés tribologiques des fibres. Nous avons tenté un ré-ensimage par l'acide palmitique qui est un acide gras dont le point de fusion est à 64°C et le point d'ébullition à 350°C. Ce produit est éliminé en grande partie pendant le traitement thermique du Nb₃Sn mais l'utilisation d'un gaz neutre tel que l'argon limite fortement son brûlage. Il reste beaucoup de traces, marquées par une teinte grise de la bobine de ruban de verre à la sortie du four [4]. Ces résidus de carbone, même si ils sont en quantité beaucoup moins importante que dans le cas du produit d'origine, restent toutefois incompatibles avec une bonne isolation électrique. Nous avons donc abandonné l'idée de ré-ensimer le ruban.

L'ensimage assure également une propriété hydrofuge apportant une protection contre l'humidité car l'adsorption d'eau sur les fibres de verres entraîne une dégradation importante des propriétés mécaniques [5-6]. Il nous est donc apparu *a priori* préférable de conserver les fibres de silice désensimées dans un dessiccateur pour limiter ce phénomène. Cependant, nous avons remarqué que dans le cas du verre E, **le ruban qui est très fragile après le traitement thermique et le reste après stockage à l'abri de l'air, recouvre une meilleure résistance mécanique quand il a été exposé à l'humidité ambiante pendant plusieurs jours**. L'amélioration de ces propriétés mécaniques nous a permis de poursuivre sa mise en œuvre sans contrainte. Signalons que ce comportement a également été observé par l'Université de Twente car ils stockent leur ruban à l'air libre pendant plusieurs jours avant de l'utiliser [4]. Nos analyses ne nous ont pas permis d'identifier de manière formelle l'origine de la fragilité du ruban: l'observation par MEB ne révèle rien malgré une détérioration importante des propriétés mécaniques. En l'état actuel, nous pensons que le désensimage crée ou révèle des micro-fractures sur la surface des fibres de verre. Ces micro-fractures peuvent constituer des défauts sous-critiques qui vont s'étendre lors de la mise sous contrainte de la fibre. Lors d'un maintien à l'humidité ambiante, l'eau atmosphérique peut contribuer à "guérir" ces défauts en aidant à compenser les liaisons pendantes silanol. L'eau est connue pour être un facteur déterminant dans la fracture du verre, mais ceci survient quand le front de propagation de fracture est mis sous tension. Dans notre cas, la fibre n'est pas mise sous contrainte mais bien relaxée. Bien entendu, ce point essentiel pour un meilleur contrôle de l'opération d'enrubannage, devra être approfondi ultérieurement.

.III. Le banc d'imprégnation

Après la détermination de la composition de la solution céramique, nous avons dû faire face à un problème technique pour effectuer des imprégnations des rubans de verre, de manière contrôlée, homogène et reproductible, sur de grandes longueurs... **Nous avons privilégié une approche où le procédé total est segmenté en plusieurs opérations unitaires pouvant être clairement séparées dans l'espace et dans le temps.** Une telle approche est garante d'un développement à grande échelle plus facile et moins coûteux.

Les étapes opératoires unitaires sont les suivantes:

- (1) *désensimage du ruban.*
- (2) *préparation de la solution d'imprégnation.*
- (3) *imprégnation du ruban de verre.*
- (4) *enrubannage du câble conducteur.*
- (5) *bobinage du pôle avec le câble isolé.*
- (6) *traitement thermique.*
- (7) *mise en œuvre du bobinage isolé.*

Par exemple, la séparation des étapes (2) et (3) implique de pouvoir préparer de grandes longueurs du ruban imprégné puis de les stocker afin de pouvoir réaliser ultérieurement l'enrubannage du câble conducteur. Ceci permettrait de confier à des unités (ou sous-traitants) différentes la réalisation de chacune de ces étapes.

La définition du système d'imprégnation a dû tenir compte d'un certain nombre de paramètres. Lors de la réalisation de cette imprégnation, il est particulièrement important de pouvoir contrôler de manière fine l'épaisseur du dépôt. En effet, cette épaisseur constitue un facteur primordial pour la qualité finale des propriétés magnétiques de la bobine [7-8]. Il nous fallait donc introduire un contrôle de l'épaisseur du dépôt dès la phase d'imprégnation. Enfin, la fabrication de grandes longueurs nécessite de pouvoir enrouler le ruban imprégné au fur et à mesure qu'il est produit. Il faut donc introduire une étape de séchage rapide du ruban imprégné afin de faciliter son conditionnement avant l'enrubannage. Le premier prototype de banc a rapidement fait émerger différentes difficultés telles que la fragilité du ruban, qui a nécessité une mise en place aisée avec un minimum de tensions. Le défilement du ruban doit se faire sans à coup tout en maintenant une tension constante. De plus, le système de guidage du ruban doit être précis pour éviter une trop grande déformation pendant l'imprégnation. En effet, une déformation asymétrique entraînerait des contraintes résiduelles qui nuiraient à l'enrubannage ultérieur.

.III.1. Description du banc d'imprégnation

Les différentes contraintes décrites ci-dessus nous ont amené à adopter la configuration suivante:

- Un frein électromagnétique maintient une tension constante dans le ruban de verre désensimé.
- Un système d'agitation garde la solution céramique homogène pendant l'imprégnation du ruban.
- Une colonne de séchage sèche le ruban après l'imprégnation.
- Une bobineuse permet de rembobiner et récupérer le ruban imprégné sec.
- Un système de guidage constitué par un ensemble de roulettes, permet de guider précisément le ruban sur la trajectoire d'imprégnation.
- Un système de mesure contrôle l'épaisseur du dépôt.

La **figure 1** constitue un schéma de principe de fonctionnement du banc d'imprégnation, une vue d'ensemble du système est donnée sur la **photo 3**.

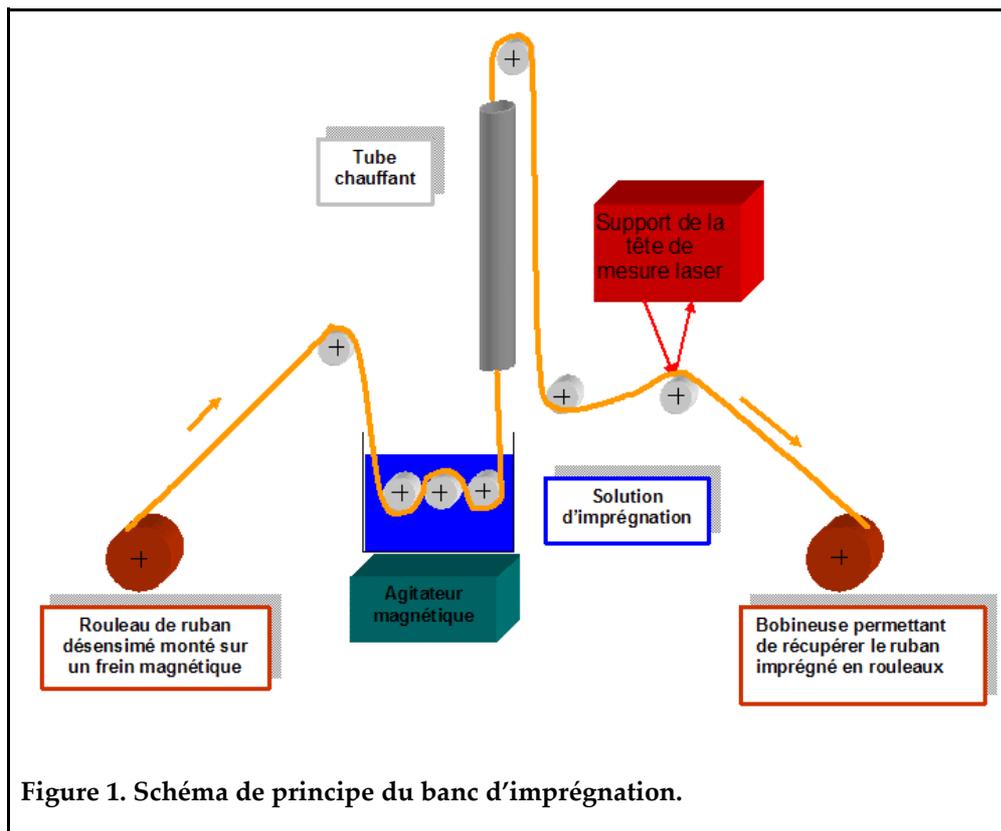




Photo 3. Vue d'ensemble du banc d'imprégnation.

.III.2. Caractéristiques des différents éléments

.III.2.a. Système de mise en tension du ruban

Le frein magnétique de MAYR France est un limiteur de couple à glissement continu qui ne nécessite pas de maintenance. Il garantit un couple constant sur toute sa plage de vitesse, son fonctionnement est sans à-coup et permet de réaliser des démarrages en douceur. Le limiteur possède un système de réglage micrométrique du couple allant de 0 à 0,5 N.m.

.III.2.b. Système d'agitation de la solution

La solution d'imprégnation est versée dans un bûcher de 500 ml. Elle est maintenue sous agitation par un aimant magnétique pour garantir l'homogénéité de la solution pendant la durée de l'imprégnation. Une table élévatrice permet d'amener la solution au niveau du système de guidage du ruban.

.III.2.c. Système de séchage

La colonne de séchage (**photo 4**) assure l'évaporation de l'eau sur le ruban de fibre de verre désensimé après son imprégnation dans la solution de céramique. Cette colonne est constituée d'un tube creux en acier inoxydable de diamètre externe 53 mm et de longueur 3 200 mm. Elle est fixée sur un tube microcontrôle qui permet d'apporter une excellente rigidité.



Photo 4. Tube chauffant.

La colonne est entourée d'un cordon électrique chauffant de 7 mètres réparti sur 2 660 mm, maintenu sur la colonne par un film en aluminium autocollant. L'isolation du tube est réalisée sur toute la longueur du cordon chauffant par une couche de feutre maintenue en position par un film en aluminium autocollant. La longueur du tube chauffant est surdimensionnée pour une facilité de mise en œuvre dans la structure du banc mais il est possible de sécher le ruban sur une longueur moins importante. Ce surdimensionnement permet d'obtenir un ruban sec avec des vitesses de défilement élevées ou un dépôt de solution important.

Le cordon est relié à un transformateur de tension variable pour régler la température de la colonne. Un thermocouple de type K placé à l'intérieur de la colonne mesure la température à mi-hauteur de la zone de sé-

chage. Ce thermocouple est relié à un enregistreur qui permet de suivre l'évolution de la température tout au long de l'expérience d'imprégnation. Un test a été réalisé pour déterminer l'évolution de la température de la colonne en fonction de la tension appliquée sur le cordon chauffant. Il a permis de contrôler les déperditions de chaleur au niveau de l'isolation et au niveau des fixations de la colonne ainsi que de déterminer la courbe de variation de la température de séchage. La stabilisation de la température de séchage est observée au bout d'une heure pour des températures supérieures à 100 °C.

III.2.d. Système de défilement du ruban

La bobineuse permet d'entraîner le ruban de fibre de verre. Elle est constituée d'un moteur VASSAL utilisant une dynamo-tachymétrique de chez RADIO ENERGIE. Un variateur de vitesse permet de régler la vitesse d'entraînement linéaire du ruban. Aux bornes du variateur, on a la vitesse angulaire de rotation w . La vitesse linéaire V du défilement du ruban est obtenue par la relation $V \text{ (m.s}^{-1}\text{)} = R \text{ (m).}w \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}$. Un multimètre est utilisé aux bornes du variateur de vitesse pour visualiser la tension à ses bornes. Un test pour déterminer la vitesse de défilement du ruban en fonction de cette tension a été effectué car une variation de cette vitesse peut modifier l'imprégnation du ruban de verre.

.III.2.e. Système de guidage

Le système de guidage est constitué d'un ensemble de 6 roulettes et de 2 bobines. Le diamètre interne des roulettes a été alésé de telle façon que les roulettes tournent sans blocage sur l'arbre sur lequel elles sont montées. Aucun système à bague ou roulement n'est utilisé car après une courte période dans la solution, ce type de système a tendance à se bloquer.

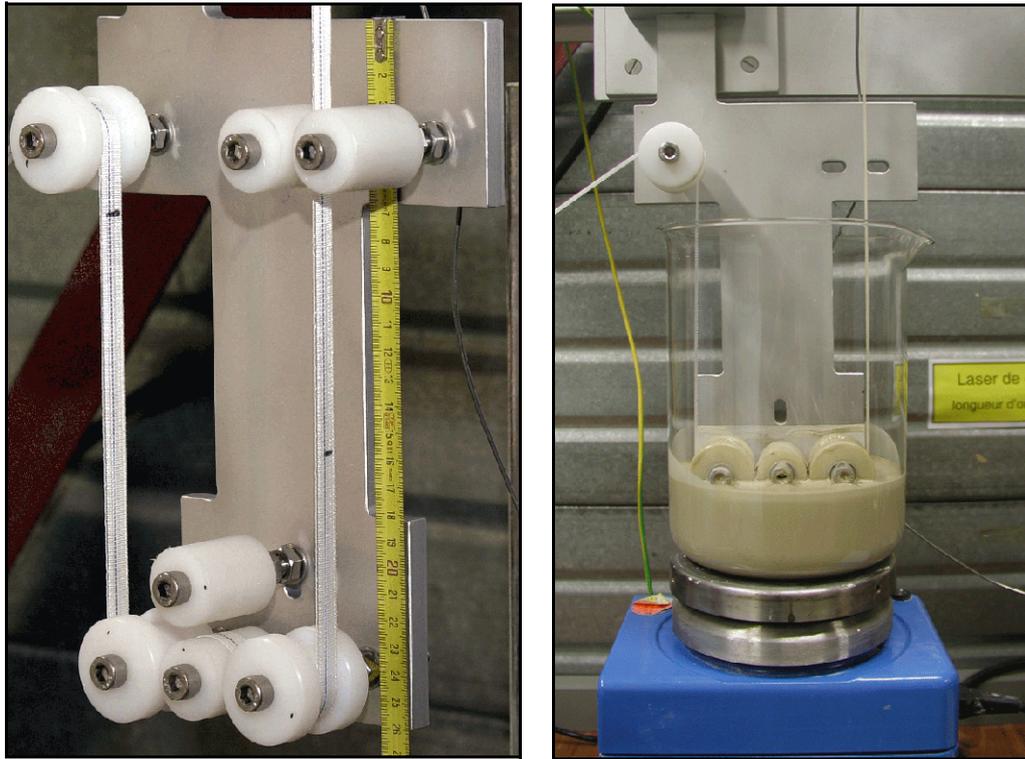


Photo 5. Système de guidage du ruban dans la solution d'imprégnation. gauche: configuration; droite: en fonctionnement.

La **photo 5** présente la partie du système de guidage placée en-dessous de la colonne de séchage. La plaque supportant les roulettes qui trempent dans la solution, possède un système de réglage qui permet de compléter voire de remplacer la table élévatrice. Le principe est de faire coulisser cette plaque dans un rail qui assure un glissement rectiligne. Le blocage de la plaque dans sa position se fait par une vis située au centre du rail. Les supports des roulettes sont en Dural. L'écartement des roulettes par rapport à leur support est fixé par des cales d'épaisseur en acier inoxydable. Aucun réglage n'est nécessaire pour positionner les différentes roulettes afin d'éviter les problèmes d'alignement du ruban et les risques de détérioration. Le passage alterné du ruban entre les trois roues du bas permet également de forcer l'imprégnation de la solution dans le ruban de fibre de verre.

.III.2.f. Système de contrôleur d'épaisseur



Photo 6. Support de la tête laser et de système de guidage du ruban.

Un télémètre laser fourni par la société Jeanbrun Automation permet d'effectuer une mesure d'épaisseur du ruban imprégné sec pendant le défilement du ruban. Il est constitué d'une tête laser composée d'une diode à source laser de classe 2b, typiquement d'une puissance de 15 mWatts et d'un récepteur convertisseur. Le signal est renvoyé sur un contrôleur analogique pour afficher une mesure en temps réel. Un enregistreur Sefram de type Arc-en-ciel relié au contrôleur permet d'effectuer un enregistrement de la mesure d'épaisseur pour la totalité de l'imprégnation d'un ruban de verre. Pour des raisons de coût, nous avons choisi de n'utiliser qu'une seule tête laser pour effectuer la mesure d'épaisseur. Ceci s'est révélé un mauvais choix car cette méthode

nécessite un référentiel fixe pour déterminer le zéro. Le choix du référentiel s'est d'abord porté sur une roulette en acier inoxydable montée sur roulements à billes, le ruban prenant appui sur cette roulette pendant le défilement. Le zéro est effectué préalablement sans le ruban. Une structure rigide d'acier en L (photo 6) solidarise le système de guidage du ruban et la tête laser.

Ce système de mesure laser permet d'obtenir une précision théorique de 10 μm . La fixation de l'ensemble du système de mesure sur une pièce compacte et rigide permet de limiter au maximum les artefacts engendrés par une vibration de la structure. La tête laser est montée sur un ensemble de deux plaques de déplacement micro-contrôle pour effectuer un réglage précis de sa position:

- Le déplacement vertical permet de positionner la tête pour obtenir une distance adéquate à la réflexion du faisceau laser sur le capteur.
- le déplacement horizontal peut s'effectuer sur toute la largeur du ruban.

La tête laser utilise une méthode d'analyse par réflexion diffuse. Le faisceau est envoyé sur la surface du ruban puis réfléchi vers le capteur. La variation de l'angle

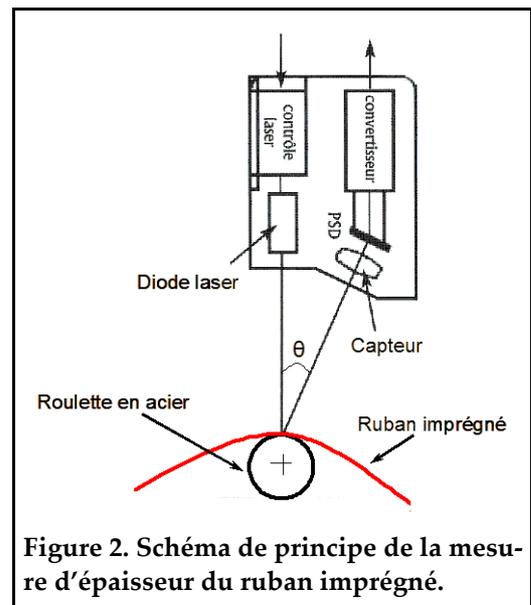


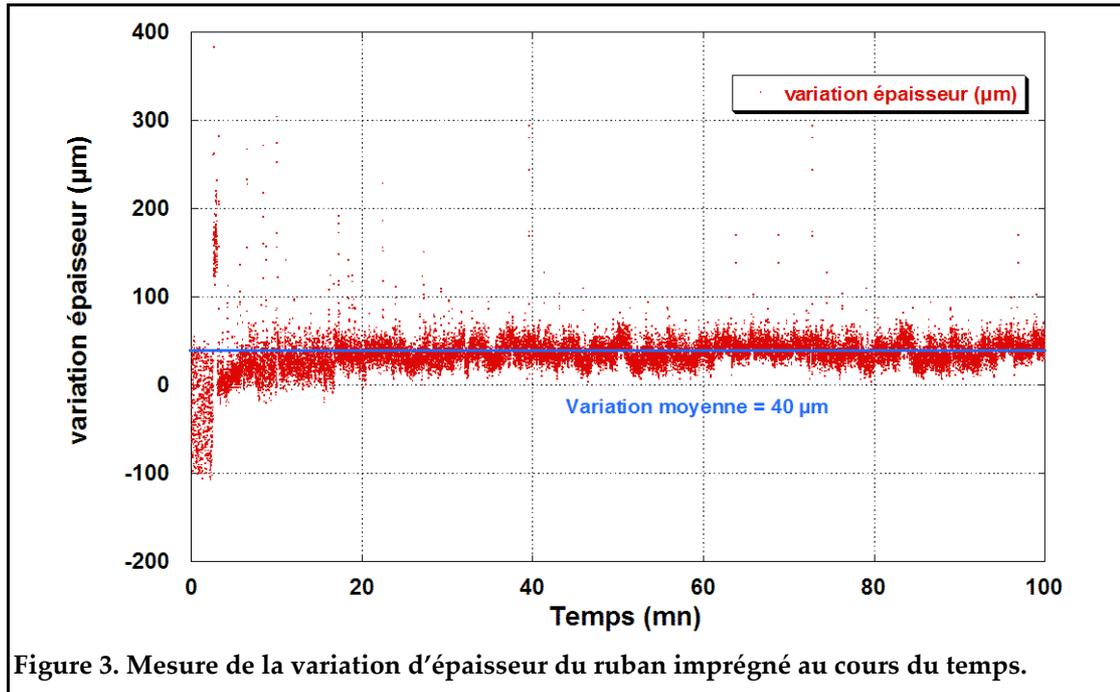
Figure 2. Schéma de principe de la mesure d'épaisseur du ruban imprégné.

de réflexion entre le référentiel (la roulette en acier) et le ruban imprégné permet de déterminer la différence d'épaisseur. Pour cette tête, la position du point de réflexion doit se trouver à 62,5 mm de la diode. A cette distance la mesure permet de mesurer une variation de plus ou moins 500 μm . Un schéma de principe est donné sur la **figure 2**.

.III.3. Imprégnation des rubans de verre

Après différents essais, la vitesse de défilement du ruban a été fixée à 30 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette vitesse permet d'imprégner un rouleau de ruban de 50 mètres en moins de 3 heures. La tête de mesure laser nous permet de vérifier si le dépôt reste homogène et constant pendant toute la durée de l'imprégnation.

Nous n'avons pas pu réaliser une mesure précise de l'épaisseur car il existe une variation trop importante de la réflexion entre la roulette en acier et le ruban imprégné. Une fois le zéro effectué sur la roulette, les valeurs obtenues pour l'épaisseur du ruban devenaient incohérentes en raison de la variation importante de la réflectivité entre le matériau de référence et le matériau mesuré. Connaissant l'épaisseur du ruban désensimé, nous avons étalonné le zéro sur celui-ci afin de mesurer l'épaisseur du dépôt mais un problème similaire est apparu car le ruban désensimé présente une réflectivité plus grande que le ruban de verre seul. De plus, la structure cylindrique des fibres et les interstices dues aux maillages ne permettent pas de savoir si le faisceau est positionné correctement sur le ruban au moment de la mesure de zéro. Nous avons finalement choisi d'étalonner le zéro sur les premiers centimètres de ruban imprégné, ce qui limitait notre analyse à une étude de la variation d'épaisseur relative en fonction du temps. La **figure 3** donne un exemple de mesure de la variation d'épaisseur du ruban après imprégnation et séchage. Les handicaps signalés ne sont toutefois pas rédhibitoires et pourront être supprimés au cours des développements futurs.



Sur les trois premiers mètres de l'imprégnation, il apparaît une faible homogénéité du dépôt. La mesure montre une variation très importante de $-100\ \mu\text{m}$ à $+400\ \mu\text{m}$ avec une augmentation progressive de l'épaisseur moyenne. Par la suite, la variation d'épaisseur oscille de quelques dizaines de micromètres autour d'une valeur moyenne de $\pm 40\ \mu\text{m}$ par rapport au référentiel (le début de la zone imprégnée). Il apparaît des pics importants jusqu'à $+300\ \mu\text{m}$, dus à la présence d'agrégats d'argile et de fritte de verre qui se sont mal mélangés dans la solution malgré le traitement aux ultrasons. Ces agrégats sont de dimension relativement importante et une filtration de la solution grâce à un tamis de $200\ \mu\text{m}$ permettrait de les éliminer facilement.

Face au cahier des charges qui préconise une épaisseur de $120\ \mu\text{m}$ d'isolant par face de conducteur, les variations d'épaisseur mesurées ici peuvent sembler importantes. Cependant, nous pensons qu'elles sont plus probablement liées à la méthode de mesure plutôt qu'une véritable variation du dépôt:

- La roulette d'appui ne possède pas une concentricité parfaite, elle peut entraîner une variation de plusieurs dizaines de micromètres.
- La structure du ruban de verre est composée de fils tressés qui ne permettent pas d'obtenir un dépôt parfaitement plan.

La méthode de mesure par deux têtes lasers opposées permettrait d'effectuer une mesure précise de l'épaisseur du ruban imprégné car ce système n'utilise pas de référentiel fixe. Cette technique est également indépendante de la nature et de la précision d'usinage du référentiel.

Cette analyse nous a néanmoins permis de vérifier que l'épaisseur moyenne du dépôt restait homogène au cours de l'imprégnation. Une variation importante

aurait été néfaste à l'obtention d'une géométrie précise du quadripôle. Grâce à des mesures manuelles par Palmer, nous avons ensuite estimé l'épaisseur du ruban imprégné à $200\mu\text{m}$. Cette valeur reste encore élevée par rapport au cahier des charges initial mais il faut cependant remarquer que la valeur d'épaisseur préconisée de $120\mu\text{m}$ par face de conducteur, est donnée pour un isolant sous une contrainte de compression de 80 MPa .

Pour vérifier la variation d'épaisseur sous contrainte, nous avons utilisé un empilement composé de 20 rubans imprégnés d'une longueur de 100 mm . La mesure est effectuée dans une machine de compression électromécanique INSTRON d'une capacité de 150 kN . La charge est appliquée avec une vitesse de déplacement constante de $0,2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La cellule de mesure en acier (**photo 7**) est habituellement utilisée dans le laboratoire pour effectuer les tests de compression sur des empilements de câbles de conducteur type Rutherford [9-10].

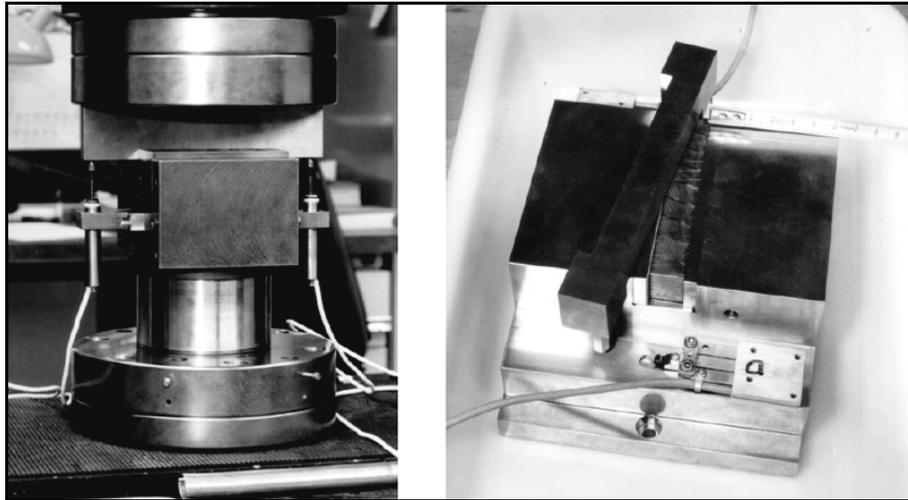
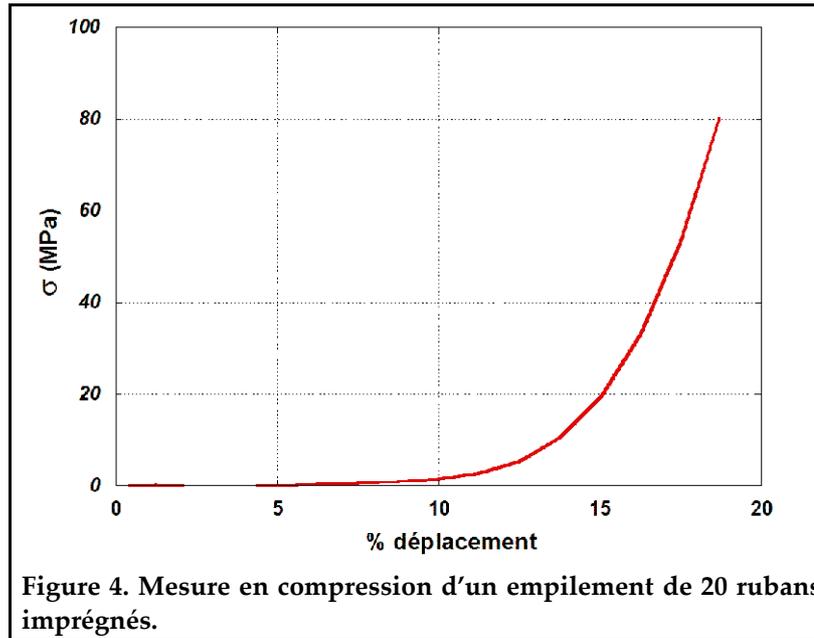


Photo 7. Cellule de mesure de compression.

Une rainure permet de positionner l'empilement sur lequel est positionnée une cale en aluminium. Des capteurs inductifs d'une capacité de 3 mm sont positionnés de part et d'autre de l'empilement. Ils permettent de mesurer le déplacement de la cale en fonction de la force appliquée. Les déplacements sont mesurés entre le fond du moule et le bas de la cale d'appui. La **figure 4** présente le déplacement de l'empilement de ruban sous pression. La surface d'appui de la cale étant de 120 mm^2 , la force uniaxiale maximum exercée de 96 kN correspond à une pression de 80 MPa .



L'empilement a subi une compression de 18 % sous 80 MPa: l'épaisseur de l'empilement est passé de 4 mm à 3,28 mm ce qui ramène l'épaisseur unitaire pour chaque ruban à 164 μm . On est toujours éloigné des valeurs du cahier des charges mais cette valeur a été obtenue pour des rubans crus. Le traitement thermique amènera un rétreint non négligeable par la densification du dépôt.

.IV. Conclusion

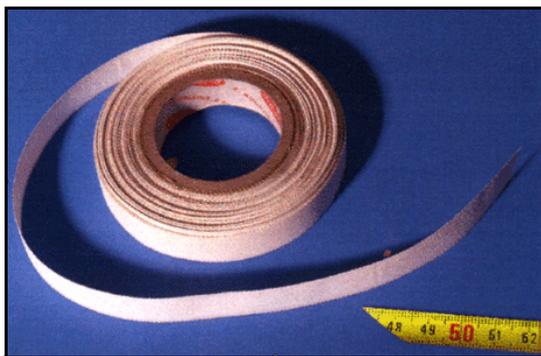


Photo 8. Rouleau d'une quarantaine de mètres de ruban imprégné .

La mise au point du banc d'imprégnation a été finalisée après de nombreuses expériences infructueuses. Sa définition prenait en compte les critères de définition de tâches unitaires indépendantes, de contrôle et d'adaptabilité et bien sûr de reproductibilité. Les premiers rubans utilisés étaient très fragiles, ce qui nous a orienté vers une définition plus fine du système de guidage et d'entraînement du ruban.

Ces contraintes ont ralenti sa mise au point mais nous sommes parvenus à un système pouvant être conservé, moyennant certaines améliorations mineures, pour une mise en œuvre à plus grande échelle. Les défauts résiduels que nous avons identifiés, en particulier la nécessité d'introduire une mesure d'épaisseur en ligne fiable, pourront ainsi être résolus facilement. **Ainsi, le ruban de verre E fourni par la société Bourgeois permet d'obtenir de grandes longueurs de ruban imprégné par un dépôt homogène (photo 8).**

D'autres tests avec d'autres types de rubans nous ont montré qu'une bonne qualité d'imprégnation n'est pas obtenue dans tous les cas. Le type de tissage semble être un paramètre important car un maillage trop serré empêche d'obtenir un mouillage correct du ruban de verre par la solution céramique qui ne peut traverser le ruban pour solidariser les deux faces du dépôt. Il en résulte un dépôt peu adhésif et une plasticité faible. Une étude plus complète sera poursuivie sur la nature des rubans, principalement sur l'influence du tissage.

.V. Bibliographie

- [1] M. Arnella, A.K. Ghosh, *et al.*, "Improved cable insulation for superconducting magnet," *Proc. of 1993 part. Accel. Conf., IEEE Catalogue 93CH3279-7*, (1993) 2790.
- [2] P. Bruzzone, K. Nylund *et al.*, "Electrical insulation system for superconducting magnet according to the wind & react technique," *Adv. Cryog. Eng.*, 36 (1990) 999.
- [3] " Procédé de fabrication d'une gaine électriquement isolante et mécaniquement structurante sur un conducteur électrique", A. Devred, S. Marchant, E. Prouzet & J.M. Rey, Brevet WO/03010781 (18/07/2002); CEA, rapports internes: S. Marchand, L. Girard,.
- [4] A. Devred, "Insulation system for Nb₃Sn accelerator magnet coil manufactured by the wind & react technique," *17th Int. Con. on Magn. Tech. (MT17)*, Genève, (2001).
- [5] "Physics and chemistry of glass surface", special issue, *J. non-cristalline solids*, 120 (1990).
- [6] G.M. Nishioka, "Adsorption/desorption of water on glass fiber surfaces", *J. non-cristalline solids*, 120 (1990) 34.
- [7] A. Devred, P. Bredy *et al.*, "Insulation system for Nb₃Sn accelerator magnet coils fabricated by wind & react technique,» *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 46 (2000) 143.
- [8] A. Devred, M. Durante *et al.*, "Development of a Nb₃Sn quadripole magnet model," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11 (2001) 2184.
- [9] M. Reytier, A. Devred *et al.*, "Characterisation of the thermo-mechanical behavior of insulated cable stacks representative of accelerator magnet coils," *IEEE Trans. Appl. supercond.*, 11 (2001) 3066.

- [10] P. Védrine, B. Gallet *et al.*, "Measurement of thermo-mechanical properties of NbTi winding for accelerator magnet," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9 (1999) 236.

Chapitre IV

Traitement thermique et caractérisations mécaniques

Chapitre IV: Traitement thermique et caractérisations mécaniques

.I. Introduction

Les deux chapitres précédents ont décrit, d'une part la mise au point d'une composition céramique présentant des propriétés rhéologiques compatibles avec la mise en œuvre envisagée, et d'autre part, la définition d'un système fiable d'imprégnation de rubans de verre par cette solution céramique. Dans le chapitre II, la réaction du dépôt céramique à un traitement thermique a été observée de manière qualitative, en considérant uniquement la bonne tenue d'empilements de rubans imprégnés après un traitement thermique simplifié, par rapport à celui requis pour la synthèse du Nb_3Sn (50 heures à 660°C sous argon avec une rampe de montée à 60°C/h). Une fois la composition céramique optimisée du point de vue de l'imprégnation et le système d'imprégnation défini, nous avons entrepris de caractériser plus précisément le matériau isolant une fois le traitement thermique effectué. Ceci sera exposé dans la première partie de ce chapitre. Ainsi, diverses analyses ont permis de soulever un problème qui n'avait pas été révélé lors de nos tests préliminaires sur les empilements de rubans. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux tests mécaniques: il s'agit d'une caractérisation primordiale pour l'utilisation de cette isolation dans un aimant subissant de fortes contraintes. Les tests ont été effectués sur des éprouvettes de céramiques massives et des tests standardisés pour les aimants supraconducteurs utilisant des empilements de câbles conducteurs isolés ont été également réalisés.

.II. Traitement thermique de l'isolation

.II.1. Empilements de rubans imprégnés

L'influence du traitement thermique sur des empilements de rubans imprégnés, a été analysé par des mesures de densité ainsi que par des analyses de microscopie électronique à balayage. Les empilements sont constitués de 30 rubans imprégnés d'une longueur de 5 cm. Ils sont confinés dans un moule de réaction en acier inox constitué d'une base rainurée aux dimensions des échantillons. Un couvercle et un ensemble de cales permettent de comprimer et dimensionner les empilements pour éviter une déformation importante pendant le rétreint thermique. Le moule de réaction permet de traiter 10 empilements simultanément. L'évolution de leur densité avec la température a été suivie en leur appliquant différents traitements thermiques à 660°C , 720°C et 750°C pendant 50 heures.

Pour rappel, la solution d'imprégnation utilise la composition **K** définie dans le **Tableau I**.

Tableau I: composition de la solution K.

Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/C	Viscosité (mPa.s)
K	42,5	46	11,5	0,8	45,5

Un exemple d'empilement obtenus à 660°C et 720°C est donné sur la **photo 1**.

On remarque visuellement une densification beaucoup plus élevée pour des traitements thermiques supérieurs à 700°C: les empilements ont un aspect plus solide avec une texture proche du verre. Le retrait est également beaucoup plus important, avec une diminution en moyenne de la largeur de 12 à moins de 11 mm et de 4,5 à 3,5 mm pour l'épaisseur des empilements.

La masse volumique moyenne de ces empilements a été mesurée grâce à un pycnomètre à hélium qui utilise la loi des gaz parfaits pour déterminer le volume d'un échantillon. Cette technique prend en compte uniquement la porosité fermée de l'échantillon, la masse volumique étant calculée par une pesée préalable de l'échantillon.

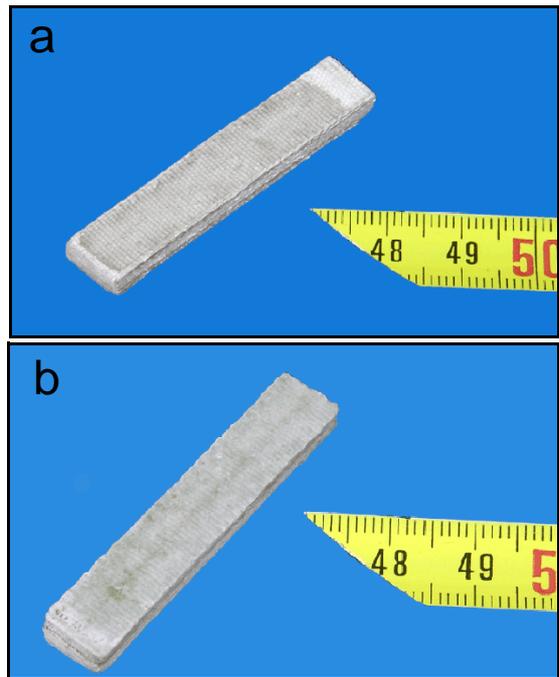


Photo 1. Empilement de 30 rubans imprégnés après un traitement thermique à 660°C (a) et t 720°C (b).

La **figure 1** présente l'évolution de la masse volumique moyenne des empilements en fonction de la température du traitement thermique. Chaque mesure est obtenue par une moyenne calculée sur un ensemble de 5 empilements.

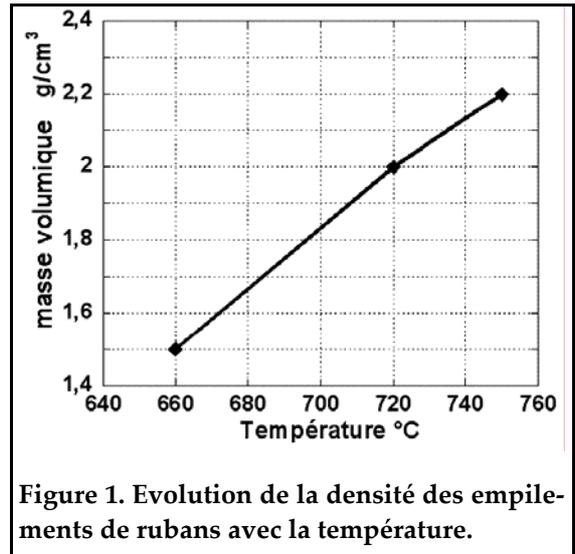


Figure 1. Evolution de la densité des empilements de rubans avec la température.

La masse volumique de ces échantillons varie de façon importante lorsqu'on varie la température de traitement entre 660 (1,5 g.cm⁻³) et 750°C (2,2 g.cm⁻³). La densification se poursuit au-delà de 750°C mais nous n'avons pas poursuivi les tests plus

avant car un traitement thermique supérieur n'est pas adapté à la formation de Nb₃Sn tel qu'elle est définie par la Sté Alstom, fournisseur des brins. Des analyses par microscopie électronique à balayage montrent clairement l'amélioration de la densification du matériau par une augmentation de la température (**photo 2**).

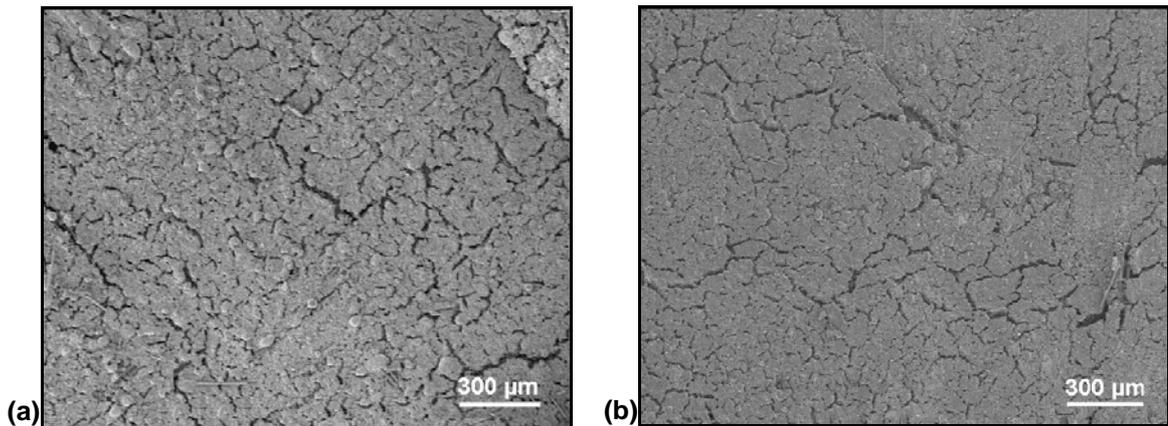


Photo 2. Photos MEB de la surface des empilements: l'échantillon à 660°C (a) est moins homogène que celui à 720°C (b) en raison d'une densification plus faible.

Des cracks importants sont présents dans les deux cas mais leur nombre diminue sensiblement sur l'empilement à 720°C. On remarque la présence de particules non réagies sur l'échantillon à 660°C. Ces particules correspondent à des amas de grandes dimensions (> 10 µm) présents dans la fritte de verre. La densification peu homogène en surface des échantillons est fortement améliorée à l'intérieur des empilements. La **photo 3** est une vue par microscopie à balayage de la tranche d'un échantillon traité à 720°C qui a été préalablement brisé.

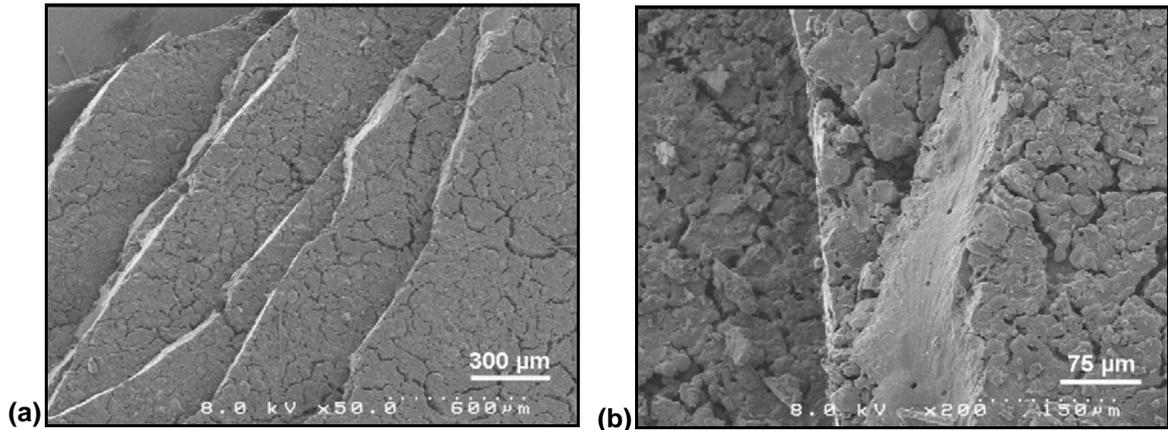


Photo 3. Photos MEB d'une fracture d'un empilement traité à 720°C. Chaque couche représente un ruban imprégné (a). Avec un agrandissement, on remarque la bonne densification sur toute l'épaisseur (b).

Chaque couche de ruban imprégné est clairement visible. Sur la surface des rubans, on retrouve l'aspect peu homogène de la **photo 2** avec la présence de défauts importants. Un agrandissement sur l'épaisseur d'une couche montre un aspect bien plus homogène du matériau. Les fibres de verres ne sont plus visibles, ce qui implique une réaction importante avec le dépôt céramique. Quelque soit la température de traitement thermique, la tenue mécanique entre couches successives des empilements est importante mais il est plus facile de délaminer les échantillons traités à 660°C en raison d'une cohésion moins marquée entre les surfaces des rubans.

Avec la composition **K**, l'étude sur les empilements de ruban n'a pas posé de problème de tenue des échantillons. Nous avons alors entrepris de fabriquer les premiers échantillons de câbles conducteurs isolés. Les premiers échantillons traités à 660°C possédaient une tenue correcte mais avec un traitement thermique à 720°C, le gainage céramique se délaminaient très facilement. Ce phénomène nous a incité à faire une étude plus poussée sur le matériau massif pour comprendre cette détérioration. Nous avons donc engagé une première étude sur la composition céramique seule afin d'en analyser ses propriétés intrinsèques.

.II.2. Frittage de la céramique seule

La composition **K** a été retenue car elle possède la plus grande quantité de fritte de verre (élément fusible du dépôt) tout en laissant une plasticité suffisante au ruban imprégné. Or, dans notre formulation, la garantie d'une bonne céramisation est la quantité de fritte de verre. Pour étudier la densification du dépôt, nous avons décidé de ne pas travailler sur des rubans imprégnés mais sur des mélanges de poudres correspondant au dépôt sec après l'évaporation de l'eau. Les mélanges sont effectués à partir des poudres sèches de montmorillonite Expans et de fritte de verre

laissées préalablement une nuit à l'étuve sous 100°C pour éliminer l'humidité résiduelle.

II.2.a. Protocole de préparation

Afin d'homogénéiser au maximum les différentes compositions, 200 g de poudres mélangées dans les proportions adéquates, sont d'abord placés dans un flacon en polyéthylène de 500 ml puis laissés sous agitation en Turbula pendant deux heures. Une quinzaine de billes en porcelaines (similaires à celles utilisées pour l'homogénéisation des barbotines) permet d'accentuer la qualité du mélange tout en effectuant un léger broyage. Le mélange de poudre obtenu est ensuite compressé sous forme de pastilles de 2 cm de diamètre avec un moule similaire aux modèles utilisés pour fabriquer les pastilles d'analyses infra-rouge. Le pressage est obtenu sous une pression uniaxiale de 5 MPa nécessaire pour garantir la bonne tenue des pastilles. Les différents mélanges de poudre sont répertoriés dans le **Tableau II**. Pour rappel, le rapport V/Ms définit la quantité de fritte de verre sur la quantité totale de matière sèche. Les quantités sont exprimées en pourcentage massique.

Tableau II: Compositions des mélanges étudiés.

Compositions	Pa1	Pa2	Pa3	Pa4	Pa5
Quantité d'argile (%m)	40	30	25	20	10
Quantité de verre (%m)	60	70	75	80	90
V/Ms	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9

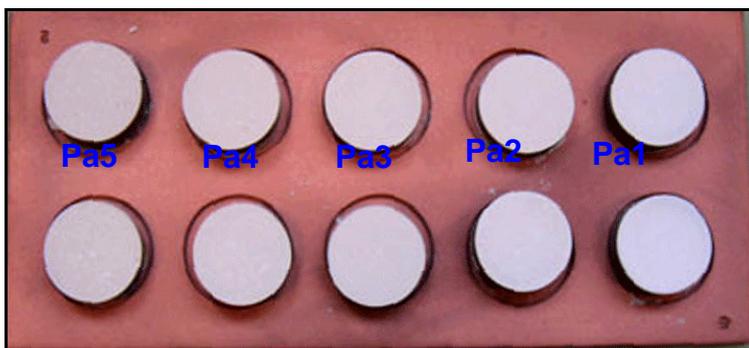


Photo 4. Pastilles de poudres sèches compressées, 2 pastilles de même composition vont permettre d'effectuer les tests à 660°C et 720°C.

Ces mélanges ne sont pas forcément adaptés à la mise en œuvre de l'isolation. En effet, certains comportent des quantités de verre ou d'argile trop importantes et incompatibles avec le résultat des études réalisées au chapitre II. Toutefois, le fait de balayer un domaine relativement étendu nous

permettait de mieux identifier les variations de comportement résultant du traitement thermique. Deux pastilles de chaque composition vont permettre d'effectuer un test à 660°C et à 720°C. Pendant chaque traitement thermique, les pastilles sont

positionnées dans un support en cuivre (**photo 4**). Un support similaire est déposé par-dessus pour les maintenir en place pendant l'insertion dans le four. Le cycle thermique est similaire à celui appliqué aux empilements de rubans.

II.2.b. Résultats des traitements thermiques

Une augmentation de la densification des pastilles était attendue avec l'augmentation du rapport C/V. Suivant les résultats obtenus avec les empilements, cette densification devait logiquement augmenter significativement pour la même composition, entre le traitement thermique à 660°C et celui 720°C. Le résultat obtenu (**photo 5**) nous a confirmé les problèmes de tenue du dépôt.

A 660°C, les pastilles avec un rapport V/C inférieur à 0,8 ont réagi correctement et on observe une bonne densification du mélange de poudres. **Pour les pastilles Pa4 et Pa5, comportant la plus grande quantité de fritte, il apparaît un phénomène de gonflement ou moussage avec la formation d'une structure "spongieuse"**. Ce gonflement est accentué sur la pastille Pa5 la plus chargée en verre.

A 720°C, le phénomène est encore plus accentué car la composition Pa3 a commencé à se détériorer. La pastille Pa5 est complètement désagrégée avec la formation d'alvéoles plus prononcées qu'à 660°C.

Il est intéressant de remarquer que le support en cuivre sous la pastille Pa5 traitée à 720°C a gardé son aspect brillant. Ce phénomène semble indiquer qu'il ne s'agit pas d'une réaction directe entre le cuivre et le mélange de poudre mais plutôt d'une réaction au sein de la poudre

qui amènerait ultérieurement la formation de ce dépôt noirâtre sur le cuivre.



Photo 5. Pastilles de poudres compressées après le traitement thermique à 660°C (a) et 720°C (b).

.II.2.c. Caractérisation du comportement

Analyses thermogravimétriques:

L'obtention d'une structure spongieuse pour les compositions les plus riches en fritte, considérant qu'il n'y a pas de réaction avec le support de cuivre, ne peut être attribuée qu'à la libération de gaz au sein de la pastille lors du traitement thermique. Nous avons tenté d'identifier ce départ par diverses mesures thermiques (ATG, ATD, DSC) mais les résultats présentés ci-dessous montrent qu'il est difficile de mettre en évidence de façon nette un phénomène thermique particulier. Nous avons ensuite décidé d'approfondir cette étude en couplant l'analyse thermique à la détection des espèces libérées. Ces mesures ont été réalisées grâce à la collaboration du Centre CEA du Ripault.

Une série d'analyses thermogravimétriques couplées à une analyse thermique différentielle a été réalisée sur l'ensemble des compositions. Nous avons d'abord étudié la poudre de fritte de verre seule (**figure 2**) ainsi que l'argile (**figure 3**). Les poudres sont laissées une nuit à l'étuve à 100°C avant la mesure. Les analyses sont effectuées sous azote avec une rampe de 10°C/ min jusqu'à une température supérieure à 750°C.

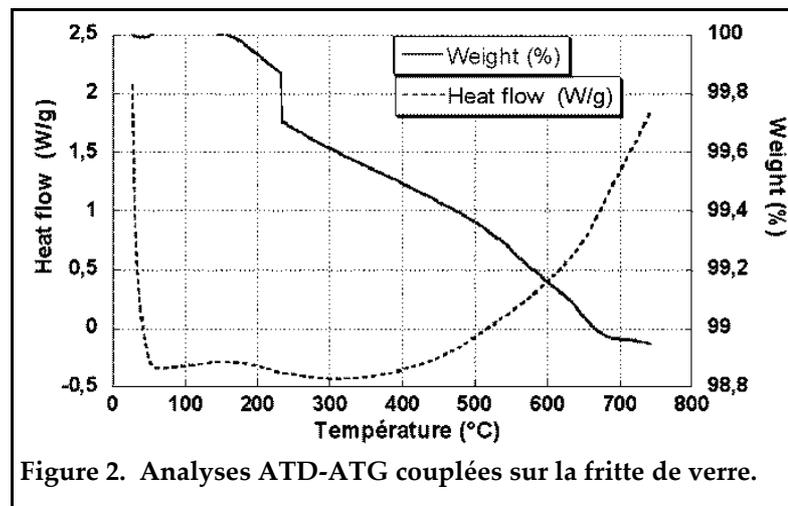


Figure 2. Analyses ATD-ATG couplées sur la fritte de verre.

La perte est très faible pour la fritte de verre avec un départ de 1% en masse jusqu'à 660°C. Ce départ est probablement dû à des résidus organiques. Après la mesure, la poudre de verre avait fondu et formé une bille dense au fond du creuset mais il n'apparaît aucun phénomène énergétique visible sur la courbe d'ATD. La fusion du verre n'est en effet pas aisée à déterminer et nécessite des appareillages de plus grande précision.

Dans le cas de la montmorillonite, on observe une première perte en masse importante jusqu'à 100°C, correspondant à l'humidité résiduelle de la poudre. Une perte continue suit cette première phase, en s'accroissant vers 400°C jusqu'à atteindre un palier à 650°C. Cette perte correspond à la déshydratation des feuillettes, un phéno-

mène classique pour les matériaux argileux [1-3]. Cette perte est probablement cumulée au départ de traces d'organiques toujours présents dans ce type de matière première naturelle.

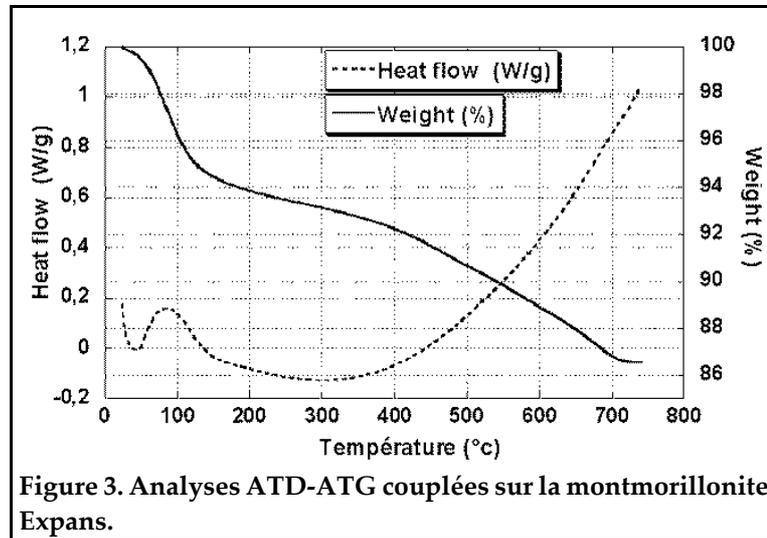


Figure 3. Analyses ATD-ATG couplées sur la montmorillonite Expans.

Lorsqu'on compare l'évolution thermique des échantillons Pa1 et Pa5 (Figure 4), on remarque une perte de masse proportionnelle à la quantité d'argile présente dans le mélange, liée au départ d'eau due à la déshydroxylation de l'argile ainsi qu'à celui des matières organiques résiduelles.

Au niveau énergétique, il n'apparaît pas de phénomènes particuliers, mis à part un faible pic endothermique pour la composition Pa5 entre 630 et 720°C. Ce pic pourrait correspondre à la réaction de moussage.

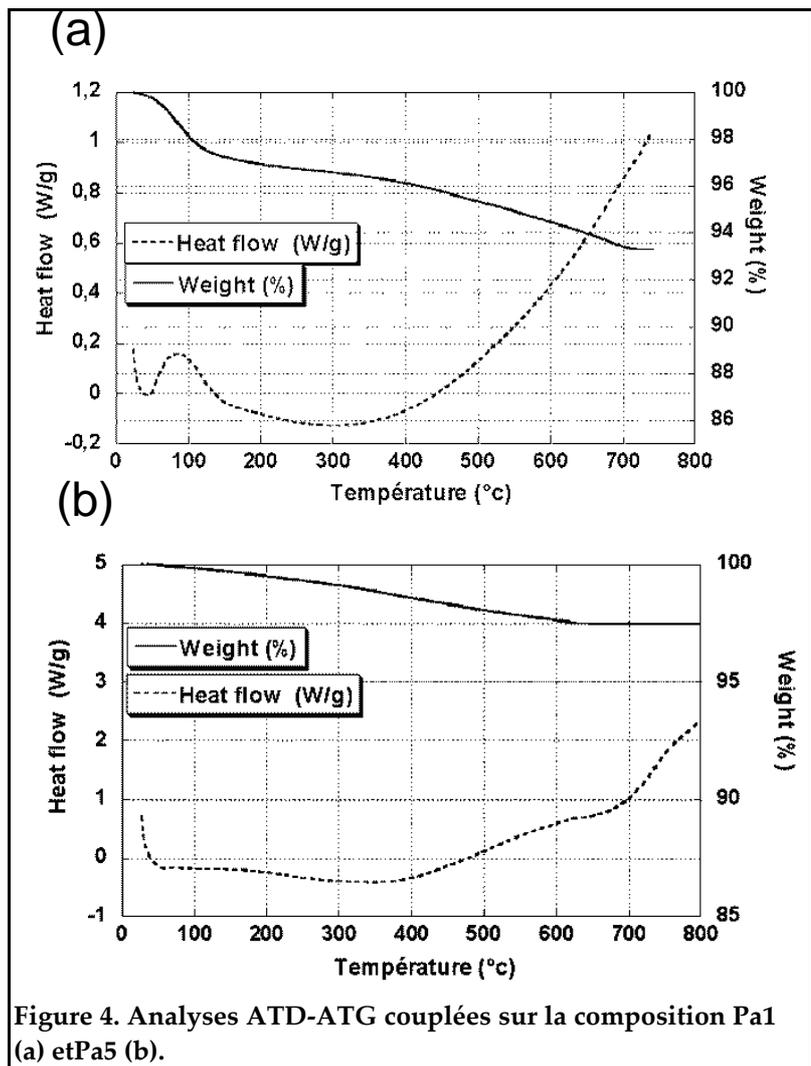


Figure 4. Analyses ATD-ATG couplées sur la composition Pa1 (a) et Pa5 (b).

Son énergie est cependant très faible et, par exemple, le phénomène de déshydroxylation n'apparaît pas alors qu'il est clairement défini dans le cas des matériaux argileux entre 300°C et 600°C [4].

Les analyses thermiques n'étant pas suffisantes pour identifier l'origine de ce phénomène de moussage, observé avec les pastilles mais non avec les rubans imprégnés, nous avons entrepris d'effectuer des analyses complémentaires couplant la spectrométrie de masse. **Ces analyses ont permis de vérifier que la nature des gaz émis correspondait à un départ important en eau et en gaz carbonique.**

L'obtention de matériaux expansés à base de composés minéraux, en particulier de composés contenant une proportion plus ou moins importante de phases vitreuses et/ou mal cristallisées est connue depuis longtemps. Ces matériaux peuvent même se former naturellement lors d'éruptions volcaniques. Les gaz occlus se trouvent piégés lors du refroidissement de la lave ou des verres basaltiques éjectés en fusion. On récupère ainsi des matériaux légers, d'importante porosité (fermée ou ouverte), bien connus sous le nom de "pierre ponce". Il est possible de fabriquer ce type de matériaux en piégeant dans une matrice minérale des gaz provenant de la décomposition thermique de certains composés comme des carbonates.

Ainsi, le carbonate de calcium (ou de baryum) CaCO_3 (BaCO_3) se décompose à haute température selon la réaction:



Le dioxyde de carbone libéré peut se trouver piégé dans un verre si sa viscosité est assez élevée. On obtient alors un matériau expansé si la fusion du verre est compatible avec la température de décomposition du carbonate. Si la viscosité du verre est trop faible, le gaz s'échappe et le verre reste tel quel ou se fritte légèrement.

Il nous semble logique de faire l'analogie entre nos observations et la réaction naturelle de création de la pierre ponce car ce phénomène est lié à un dégagement gazeux important pendant la fusion du verre. A cette température, le verre est dans un état suffisamment liquide pour permettre le piégeage de bulles de gaz qui créent cette structure. Nous avons procédé à un test similaire sur une pastille de fritte de verre pure compressée. Lors du traitement thermique, la fritte de verre fond sans réaction particulière et on obtient une pastille fortement aplatie, dense et de couleur blanche. **Lorsque la fritte est mélangée avec de l'argile puis fortement compactée, le comportement de l'ensemble va être modifié.** Nous ne pouvons exclure la possibilité de réaction physico-chimiques supplémentaires résultant du mélange des deux constituants, mais des analyses de diffraction X sur des zones expansées ne nous ont pas permis d'identifier des phases cristallines supplémentaires. **Nous attribuons donc plutôt ce comportement de moussage à l'effet du mélange d'argile créant des**

dégagements gazeux de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, dans un système où la présence de fritte de verre visqueuse combinée avec la forme plaquettaire de l'argile, contribue à piéger ces bulles de gaz. Nous avons en effet observé que ce phénomène est amplifié par plusieurs paramètres: quantité de fritte de verre, température de traitement et force de pressage.

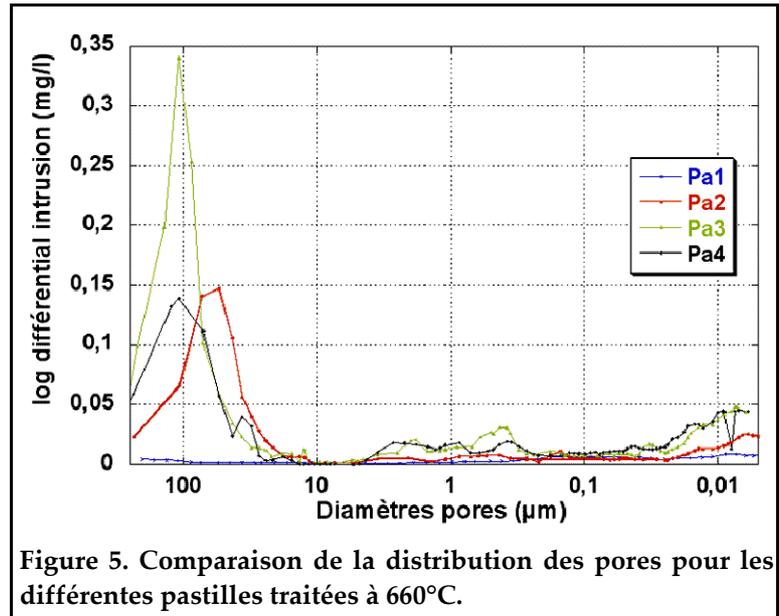
Ce phénomène n'est pas observé avec les rubans imprégnés car le mode de dépôt préserve une porosité ouverte notable permettant la libération gazeuse. En revanche, ce problème doit être pris en compte et résolu car l'optimisation des gainages céramiques intégrera fort probablement une diminution de cette porosité ouverte, ce qui fera émerger le problème de moussage observé avec les pastilles.

A priori, ce problème pourrait être résolu par un traitement thermique préalable de l'argile afin d'éliminer toutes les substances pouvant se vaporiser. Cependant, la déshydratation de l'argile lui ferait perdre ses propriétés plastifiantes indispensables pour la tenue à cru. **Compte tenu des résultats des analyses thermiques, nous proposons qu'un palier de température soit appliqué vers 500°C, lors du traitement thermique complet.** Ainsi, on pourrait dégazer le revêtement à une température où la fritte est encore solide, ce qui éviterait qu'elle piège les gaz libérés. Outre le phénomène parasite de moussage, le déclenchement non contrôlé d'un dégazage pourrait nuire aux opérations de fabrication de la bobine, généralement effectuées dans un moule relativement étanche. Nous n'avons pas eu le temps de vérifier cette hypothèse mais ceci constitue l'une des opérations prioritaires à réaliser dans un futur proche.

Mesures de porosité:

Une analyse par porosimétrie mercure sur les différentes compositions permet de vérifier l'évolution de la porosité des différents échantillons. Cette méthode sert à déterminer la distribution en taille des pores d'une poudre ou d'un matériau massif par intégration de la porosité ouverte (dans ce cas, la porosité fermée n'est pas prise en compte, contrairement aux mesures précédentes de densité).

L'analyse est effectuée par intrusion de mercure sous pression dans l'échantillon. Son principal défaut est d'être destructive pour l'échantillon car le mercure peut rester enfermé dans les pores. L'appareil utilisé est un modèle Autopore 9220 avec une plage d'utilisation de taille de pore de 5 nm à 500µm. Pour obtenir une mesure précise, il est nécessaire de faire pénétrer une quantité de mercure suffisante. De ce fait, l'échantillon doit posséder une porosité ouverte supérieure à 3% en volume. Plus l'échantillon est dense et plus la quantité d'échantillon nécessaire doit être importante. Une pesée précise de la masse d'échantillon analysée permet de déterminer la densité du matériaux. La **figure 5** présente une comparaison de la répartition de la porosité des différentes pastilles traitées à 660°C en fonction du logarithme de l'intrusion différentielle de mercure donnée en mg/l.



Le pourcentage de porosité ouverte ainsi que la densité effective et la densité du matériau massif sont donnés dans le **Tableau III**.

Tableau III: Porosités et densités des différents échantillons.

Compositions	Pa1	Pa2	Pa3	Pa4	Pa5
Porosité (%)	4,5	19	29	23	-
Densité totale (g/cm ³)	2,32	1,84	1,57	1,72	-
Densité de la structure (g/cm ³)	2,43	2,27	2,22	2,36	-

La composition Pa5, la plus chargée en verre, n'a pas pu être analysée car la pastille n'est plus structurée après le traitement thermique. La mesure de porosité s'effectue sur des morceaux denses ne prenant pas en compte les importantes alvéoles formées par le gaz dans le verre en fusion. La densité de ces morceaux ne permet pas d'obtenir une mesure sur ce porosimètre. La pastille Pa1, la moins chargée en verre possède une faible porosité de 4,5% avec une répartition en taille de pores très hétérogène car aucun pic n'est prédominant sur la **figure 5**.

En modifiant l'échelle, on peut déterminer une répartition plus importante pour des pores inférieurs à 1 μm . La porosité augmente fortement à 19%, pour la composition Pa2 et à 29 % pour Pa3 avec une répartition de pores de taille importante de l'ordre de 100 μm . Ces pores deviennent plus importants pour la pastille Pa3 avec la présence d'un pic bien défini. Enfin, pour la composition Pa4, la porosité diminue à 23% avec l'apparition d'un pic plus large. Comme dans le cas de l'échantillon Pa5, la pastille n'est plus structurée après le traitement thermique. L'analyse est encore possible mais probablement faussée car le volume poreux et la densité d'une pastille structurée devraient être bien plus élevés.

Les **photos 6 (a) à (c)** présentent des observations par microscopie électronique à balayage sur les pastilles Pa1 **(a)**, Pa3 **(b)** et Pa4 **(c)**, après le traitement thermique de 660°C. On aperçoit clairement l'évolution de la porosité en fonction de la quantité de fritte de verre: la pastille Pa1 est relativement dense avec la présence de pores de dimensions très hétérogènes dont on peut estimer la taille maximale à 50 μm ; avec la composition Pa3, il apparaît des pores de dimension supérieure à 100 μm , avec une forte augmentation de la porosité totale. Le phénomène s'accroît pour la composition Pa4 avec des cavités de diamètre supérieur à 500 μm . Dans ce cas, la répartition de pores de faibles dimensions semble beaucoup moins importante que pour la composition Pa3.

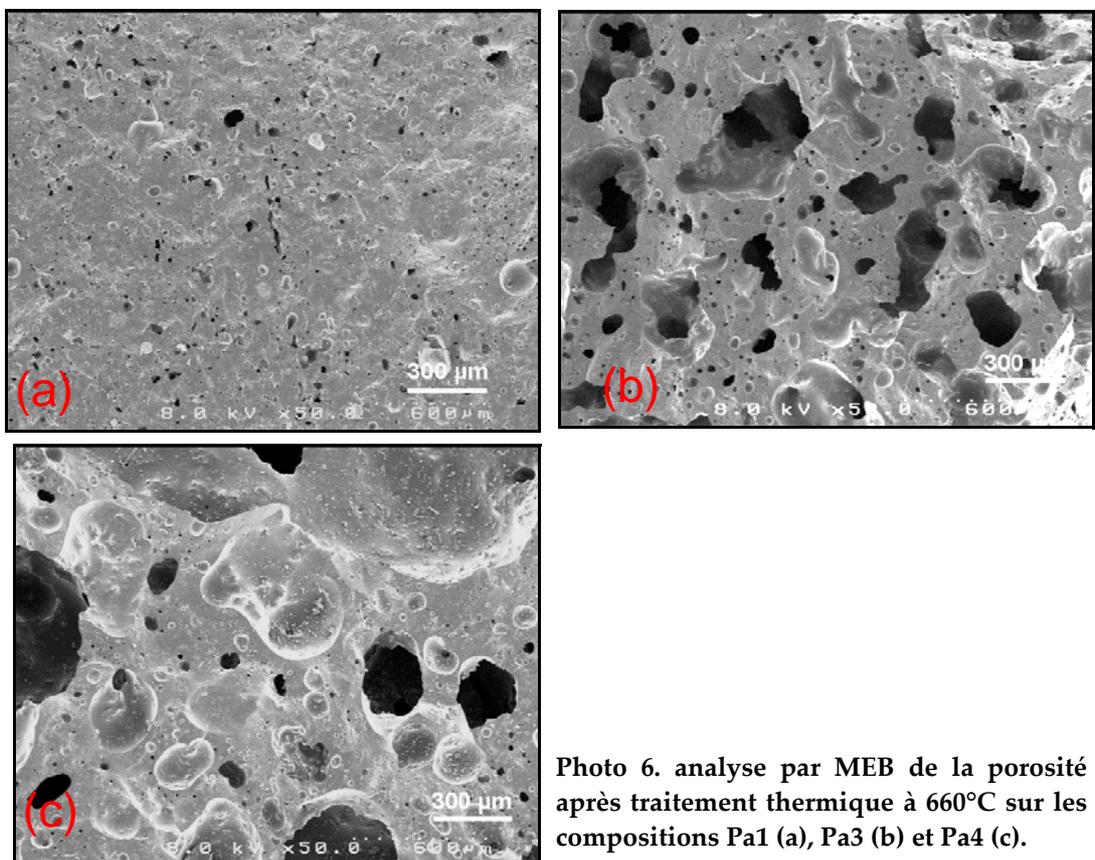
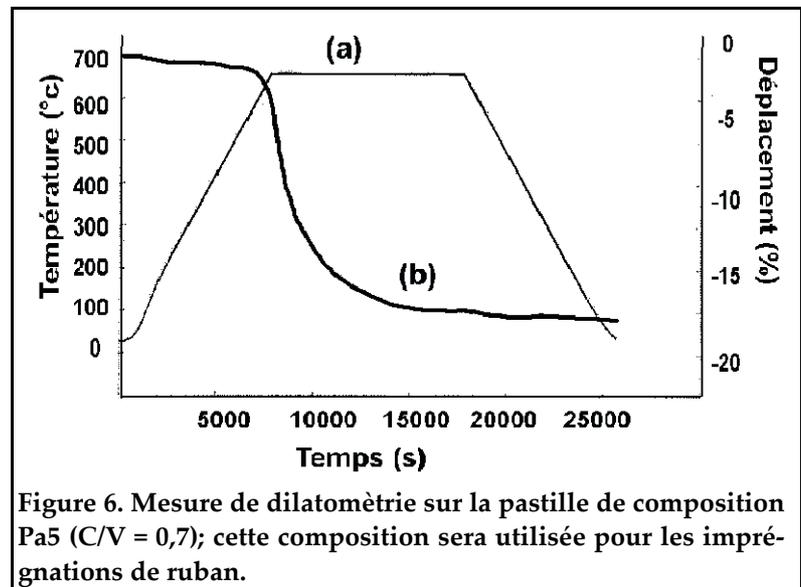


Photo 6. analyse par MEB de la porosité après traitement thermique à 660°C sur les compositions Pa1 (a), Pa3 (b) et Pa4 (c).

.II.2.d. Conclusion: composition céramique optimale

Pour se soustraire du phénomène de moussage, et avant d'avoir bien appréhendé son origine, nous avons décidé de travailler sur des compositions moins chargées en fritte de verre. **D'après les résultats des traitements thermiques obtenus avec les pastilles, nous avons choisi d'utiliser des compositions possédant un rapport C/V = 0,7 correspondant à la pastille Pa2.** Dans ce domaine, la quantité de fritte de verre reste suffisante pour obtenir une fusion importante sans conduire au mécanisme de gonflement destructurant de la matrice céramique. La présence d'une porosité importante (19%) est un atout supplémentaire puisqu'elle sera garante d'une bonne diffusion de l'hélium au sein de l'isolation, jusqu'au contact avec le câble conducteur. Ainsi, la génération locale de surchauffes pourra être évacuée rapidement, ce qui évitera la transition accidentelle et catastrophique de la bobine supraconductrice.

Nous avons vérifié l'évolution du frittage en effectuant une mesure de dilatométrie à température constante (figure 6) sur une pastille de composition Pa2. La mesure est effectuée sous argon à une vitesse de 5°C/min jusqu'à 700°C puis on reste en palier (dilatomètre SETARAM TMA 92). Le capteur est placé sur le tranche de la pastille et mesure l'évolution du diamètre.



Le diamètre de la pastille diminue de 15% avec un palier obtenu rapidement après environ 5 heures de traitement. On peut considérer que la diminution du diamètre est due à un rétreint thermique par densification et non à une simple déformation de fluage. La courbe de déplacement montre que le phénomène de densification apparaît vers 550°C ce qui correspond à la température de fusion du verre. Après le traitement thermique, la pastille était légèrement déformée au point de contact du capteur de déplacement mais toujours de forme cylindrique. Ce test a permis de confirmer que pour cette composition, la fusion de la fritte de verre amène une densification de l'échantillon. Le test n'a pas été étendu à des températures plus élevées.

Les conditions de composition étant fixées afin d'obtenir un frittage correct du

composite fritte-argile tout en évitant le phénomène parasite de moussage, nous avons dû reprendre en compte les paramètres d'enrubannage définis au chapitre III. Ceci nous a conduit à modifier légèrement la composition initialement retenue (K). Grâce à l'étude par plan de mélange sur la montmorillonite Expans, nous avons pu déterminer la solution de rapport $C/V = 0,7$ qui permet d'obtenir le comportement rhéologique permettant une bonne imprégnation du ruban. Cette solution (L) est définie dans le **Tableau IV**: la quantité de matière sèche en solution est plus faible que dans le cas de la solution K afin d'éviter une trop forte augmentation de la viscosité. Pour rappel, la viscosité est fortement influencée par la quantité d'argile qui augmente sensiblement dans L.

Tableau IV: composition de la solution L.

Composition	Eau (%m)	Fritte de verre (%m)	Argile (%m)	V/Ms	Viscosité (mPa.s)
L	47	37	16	0,7	50

Rappelons pour finir que le phénomène d'expansion catastrophique observé avec certaines pastilles, est beaucoup moins sensible sur les rubans imprégnés. La faible épaisseur du dépôt et le fait que les rubans soient moins compressés, comparativement aux pastilles, facilitent le dégazage de l'argile et évitent une déstructuration importante de la matrice céramique.

.II.3. Caractérisation par mesure de rupture d'éprouvettes céramiques.

Les essais de flexion sont couramment utilisés pour caractériser les matériaux dits fragiles tel que le verre, les céramiques ou les composites [6]. Cette technique nécessite des géométries d'éprouvettes simples sans têtes d'accrochage (rectangulaires). Les méthodes de flexions 3 ou 4 points ne demandent pas d'encastrement de l'éprouvette, opération toujours délicate avec les matériaux fragiles tels que les céramiques. Dans le cas des matériaux céramiques, on utilise la flexion 4 points pour éliminer l'effet de cisaillement. Cette méthode permet en effet de limiter les ruptures dues à la présence d'un défaut localisé dans la zone de contrainte.

.II.3.a. Mesure en flexion 4 points

Les éprouvettes typiquement utilisées pour des mesures de ruptures à la flexion sont des barrettes rectangulaires. Le principe de la mesure est donné sur le schéma de la **figure 7**.

Le module de rupture par flexion est le rapport entre le moment fléchissant et le moment de résistance, celui-ci étant exprimé par le quotient du moment d'inertie par la hauteur de l'axe neutre.

Le module de rupture par flexion est calculé d'après la formule suivante:

$$\sigma_R = \frac{M \times c}{I} \quad (1)$$

dans laquelle M désigne le moment du couple de torsion.

Dans le test de flexion 4 points, M vaut:

$$M = \frac{F_r \times d}{4} \quad (2)$$

avec F_r , la charge de rupture et d , la distance entre les cylindres de charge externe et interne.

I représentant le moment d'inertie de l'éprouvette, pour une barre d'épaisseur h et de largeur b , on a:

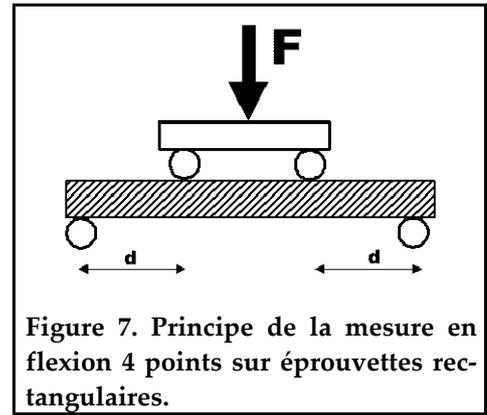
$$I = \frac{b \times h^3}{12} \quad (3)$$

c est la hauteur de l'axe neutre, c'est-à-dire la distance entre l'axe neutre de l'éprouvette et la face en tension, soit $h/2$. Le module de rupture devient alors:

$$\sigma_R = 3 \frac{F \times d}{b \times h^2} \quad (4)$$

II.3.b. Analyse de la rupture selon le modèle statistique des répartitions de Weibull.

Les céramiques sont des matériaux réputés pour leur taux de défauts important et la difficulté à les supprimer par traitement thermique, contrairement aux métaux. De plus, leur difficulté à générer des champs de dislocations importants lors de la mise sous contrainte, ne leur permet pas d'absorber l'énergie de déformation par des mécanismes de fluage, ce qui les rend, d'une part résistantes aux contraintes mécaniques, mais d'autre part fragiles et susceptibles de subir une propagation catastrophique de la fissure dès que la charge appliquée permet à un défaut critique de s'étendre. Malgré tous les soins mis à fabriquer un matériau, le taux de défauts dont les types sont liés à la nature du matériau, aux étapes de l'élaboration et aux conditions d'emploi peut entraîner de grandes disparités dans les propriétés mécaniques, d'un échantillon à l'autre. Les disparités de taille, de géométrie, de localisation et d'orientation des défauts, ainsi que les différences d'état de surface d'éprouvettes similaires expliquent les grandes variations des valeurs de la contrainte à la rupture σ_R observées.



Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour l'analyse statistique et probabiliste de cette dispersion, dans le but d'être en mesure de définir la contrainte limite d'utilisation fiable d'un matériau donné. Le modèle de Weibull -ou "statistique de répartition extrême"- est le plus utilisé en science des matériaux. Cette méthode est aussi nommée "approche de la rupture par le concept du maillon le plus faible" car elle utilise un concept de rupture exclusive à partir d'un seul défaut. La méthode de Weibull fournit donc un indicateur statistique de la fiabilité du matériau face à la rupture fragile.

Théorie de Weibull [6-7]:

La rupture d'une chaîne de N maillons indifférenciés est entraînée par la rupture du maillon le plus faible. Si on considère P_{sm} la probabilité de survie d'un maillon. On peut alors définir la probabilité de survie de la chaîne complète P_{sc} :

$$P_{sc} = (P_{sm})^N \quad (5)$$

Ce qui donne en raisonnant sur les probabilités de ruptures P_{rc} :

$$1 - P_{rc} = (1 - P_{rm})^N \quad (6)$$

$$P_{rc} = 1 - (1 - P_{rm})^N \quad (7)$$

(7) peut se mettre sous la forme:

$$P_{rc} = 1 - \exp(-Nf(x)) \quad (8)$$

dans laquelle f est une fonction croissante et positive du paramètre x . Dans notre cas, x est assimilé à la contrainte de rupture. Weibull proposa la distribution suivante pour la fonction $f(x)$:

$$f(x) = \left[\frac{(x - x_u)}{x_0} \right]^m \quad (9)$$

où x_u , x_0 et m sont caractéristiques de la population étudiée.

m est défini comme le module de Weibull. Le matériau est alors assimilé à une chaîne dont le nombre de maillons est identifié au volume (ou à la surface) sollicitée:

$$P_{rV} = 1 - \exp \left[- \int_V \left[\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_{0V}} \right]^m dV \right] \quad \text{si } \sigma > \sigma_u \quad (10)$$

$$P_{rV} = 0 \quad \text{si } \sigma < \sigma_u$$

avec:

σ : contrainte

σ_u : contrainte seuil

σ_{0V} : constante de normalisation

On considère généralement que la rupture s'amorce dans une région sollicitée par une contrainte σ_r , ce qui réduit l'expression (10) à:

$$P_{rV} = 1 - \exp \left[- \left(\left[\frac{\sigma_r - \sigma_u}{\sigma_{0V}} \right]^m \cdot V \right) \right] \quad (11)$$

Détermination du module de Weibull m :

Il existe différentes méthodes pour déterminer la valeur de m . Nous allons simplement développer la méthode consistant à faire le choix d'une fonction de probabilité: on associe à chaque contrainte de rupture σ_i mesurée expérimentalement sur un lot de N éprouvettes similaires, une probabilité de rupture P_i . Les contraintes sont préalablement ordonnées suivant leur valeur croissante.

On trouvera différentes définitions pour P_i , par exemple:

- $P_i = i/(N + 1)$, équation de la valeur moyenne. Elle est la plus utilisée mais aussi la plus faussée au sens des probabilités.
- $P_i = (i - 0, 3)/(N + 0, 4)$, équation de la valeur médiane.
- $P_i = (i - 0, 5)/N$, il s'agit de l'équation la moins biaisée mais elle nécessite un plus grand nombre d'éprouvettes ($N > 20$).
- $P_i = (i - 3/8)/(N + 1/4)$, c'est la formulation adaptée à un nombre moins importante d'éprouvettes ($N < 20$).

Le choix de l'une des expressions précédentes permet d'établir un graphe regroupant les points de coordonnées $(Ln[Ln(1/(1 - P_i))], Ln(\sigma_i))$:

$$Ln \left[Ln \left(\frac{1}{1 - P_i} \right) \right] = Ln \left[\left(\frac{V}{(\sigma_{0V})^m} \right) + m(\sigma_r - \sigma_u) \right] \quad (12)$$

La contrainte seuil σ_u est généralement prise égale à 0.

Le module de Weibull m , est obtenu par régression linéaire ou en recherchant la droite passant par les barycentres de groupes de points selon l'allure du graphe obtenu. Ce paramètre représente l'homogénéité de la répartition des défauts. Plus m est élevé, moins la résistance à la rupture dépend du volume sollicité. Typiquement,

pour les métaux, $m > 50$. Pour les céramiques industrielles, m se trouve généralement dans l'intervalle $5 < m < 30$. La théorie de Weibull est donc une approche particulière du problème général d'évaluation de la résistance à la rupture, relative à un type particulier de microstructure, qui décrit souvent assez bien le comportement des matériaux fragiles.

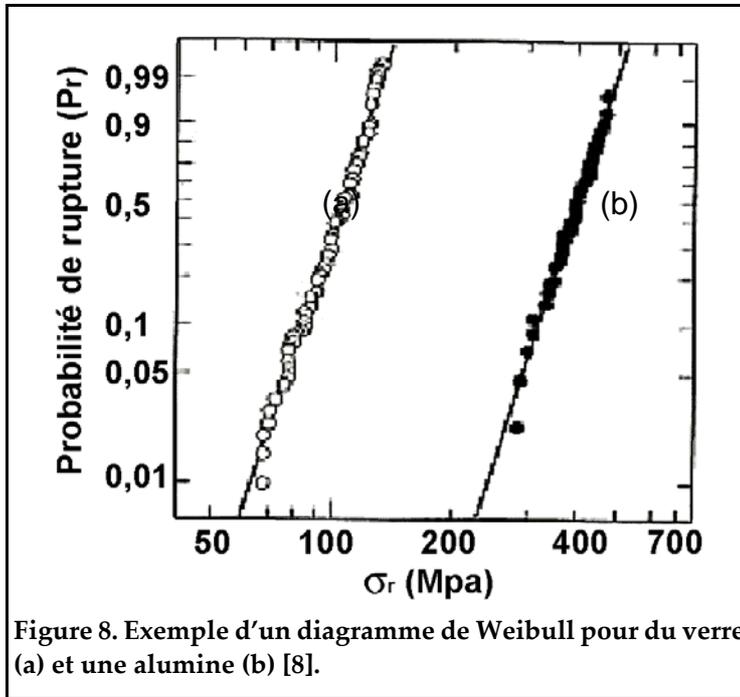


Figure 8. Exemple d'un diagramme de Weibull pour du verre (a) et une alumine (b) [8].

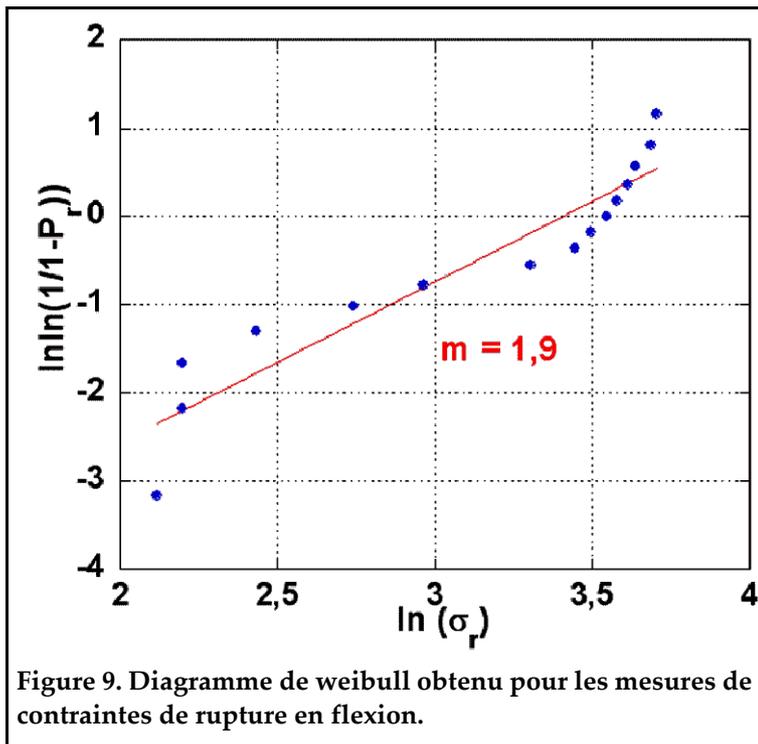
A titre d'exemple, des diagrammes de Weibull correspondant à une distribution unimode "parfaite" sont présentés dans le cas du verre à vitre et d'une alumine polycristalline [8] (figure 8). Les points expérimentaux peuvent être approximés par une droite dans chacun des cas. Toutefois, dans le cas des matériaux céramiques, cette homogénéité dans la distribution des défauts n'est pas souvent observée et il devient nécessaire d'entre-

prendre l'analyse en terme d'une distribution multimode des défauts. Les diagrammes de Weibull permettent ainsi de comparer des matériaux céramiques entre eux et de les classer en terme de fiabilité.

II.3.c. Préparations des éprouvettes et résultats

Pour ne pas fausser les résultats, les éprouvettes doivent être les plus semblables possible. La préparation des échantillons et les tests mécaniques ont été effectués au sein du laboratoire des céramiques avancées du CEA Le Ripault. Ils ont utilisé un protocole préalablement défini à Saclay: les éprouvettes sont obtenues de manière similaire aux pastilles par un pressage uniaxial de poudres sèches préalablement mélangées dans un turbula. Le mélange possède un rapport C/V de 0,7 avec 30% d'argile et 70% de fritte de verre correspondant au mélange utilisé pour les imprégnations de ruban. Cette composition permet d'éviter d'obtenir un gonflement du matériau pendant le traitement thermique. Le moule de pressage permet d'obtenir 5 éprouvettes simultanément par traitement thermique. Elles sont ensuite usinées avant de subir le test de rupture par flexion. Cet usinage homogénéise leurs dimensions et donne un état de surface identique.

Malgré le choix d'une composition moins chargée en verre, le traitement à 660°C a entraîné un gonflement inattendu des éprouvettes rendant leur usinage impossible. Ce problème n'était pas apparu lors des premiers tests à Saclay et il met en évidence que le phénomène de dégazage n'est pas facilement contrôlable. La principale modification peut provenir de la différence de pression appliquée pendant la mise en forme du mélange de poudre. Une augmentation de la compression favorise la fusion de la fritte de verre et limite le dégazage de la poudre ce qui accentue le phénomène de gonflement.



Suite à ce problème et compte tenu des impératifs de temps, nous avons décidé de diminuer le traitement thermique à 640°C, ce qui permet d'obtenir des éprouvettes massives facilement usinables mais qui pouvait s'avérer néfaste à une céramisation correcte. Les différentes contraintes de ruptures d'une série de 15 éprouvettes ont été mesurées afin de tracer un diagramme de Weibull, représenté sur la figure 9. Le Tableau V résume les

valeurs caractéristiques du diagramme.

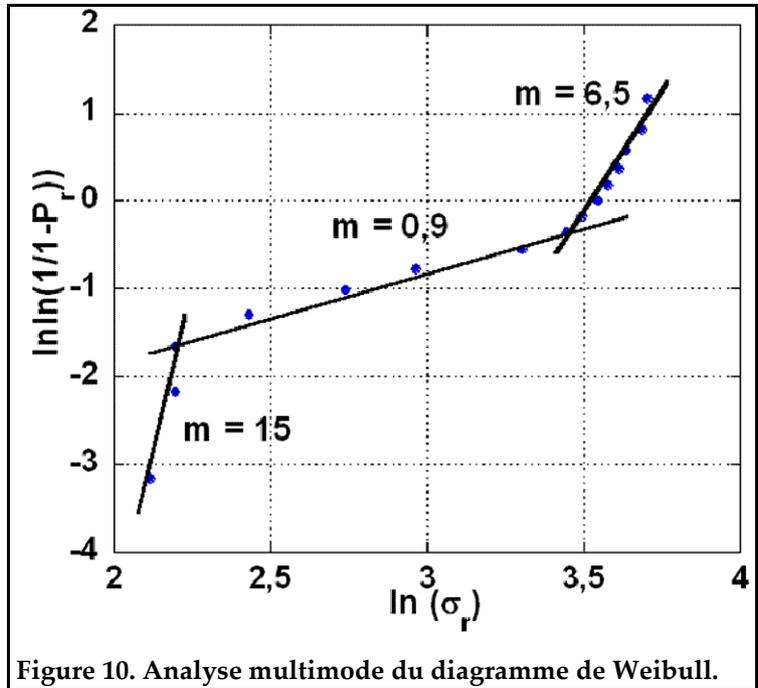
Tableau V: Données caractéristiques de la mesure de rupture en flexion.

s_r max (MPa)	40,7
s_r mini (MPa)	8,3
s_r à $Pr = 0,5$ (MPa)	31,4
Coefficient de Weibull m	1,9
R^2	0,94

Le comportement ne suit pas une loi linéaire et les contraintes de ruptures mesurées sont très disparates variant de 8,3 MPa à 40,7 MPa avec une valeur de 31,4 MPa dans le cas d'une probabilité de rupture de 50%. En traçant la régression linéaire de

la fonction $(Ln[Ln(1/(1 - P_i))], Ln(\sigma_i))$, nous obtenons un coefficient de Weibull de 1,9. Cette valeur très faible découle de la grande disparité des contraintes de rupture, signe d'un matériau hétérogène. Cependant, le faible coefficient de corrélation de cette régression (0,94) montre bien que la loi de Weibull monomodale peut difficilement être appliquée dans ce cas.

En appliquant une analyse multimode du diagramme de Weibull (**figure 10**), on remarque 3 groupes distincts d'échantillons obéissant chacun à une loi particulière. La moitié des éprouvettes qui possèdent les contraintes de ruptures les plus élevées (> 31,4 MPa) suivent un comportement linéaire avec un coefficient de Weibull égal à 6. On peut en déduire qu'elles correspondent à un groupe dans le-



quel on a obtenu une meilleure densification, entraînant une structure plus homogène dont découlent des contraintes de rupture plus élevées. Toutefois, il faut considérer que des contraintes inférieures à 50 Mpa correspondent toujours à un matériau relativement fragile.

Sachant que nous avons dû choisir une composition plus pauvre en verre et définir un traitement thermique moins élevé pour éviter les phénomènes de gonflement, nous avons expertisé les éprouvettes préparées pour ces tests mécaniques afin de voir si elles étaient vraiment représentatives du procédé que nous avons défini. Nous avons donc comparé (**photo 7**) les éprouvettes obtenues à Saclay traitées à 660°C et celles obtenues au Ripault. Cette comparaison montre clairement une importante différence de réaction entre les éprouvettes traitées à 660°C (**a**) et celles traitées à 640°C (**b**) qui ont été utilisées pour les mesures de flexion. La coloration

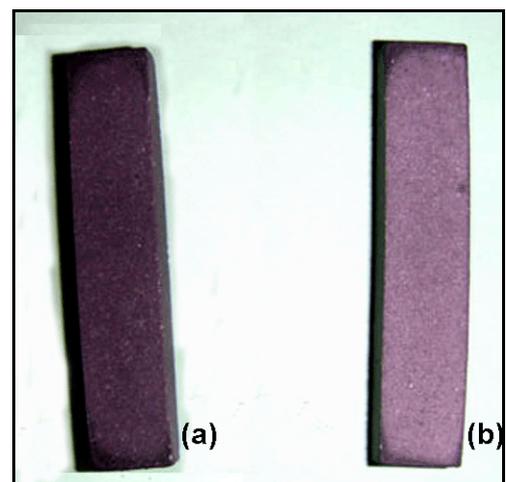


Photo 7. Comparaison d'éprouvettes traitées à 660°C (a) 640°C (b). Une nette différence de coloration apparaît, due à une différence de densification.

gris clair de l'éprouvette (b) provient d'une réaction moins avancée du mélange de poudre pendant le traitement thermique.

Une analyse par microscopie électronique à balayage (**photo 8**) confirme la faible fusion de la fritte de verre à 640°C (b). On remarque la présence de particules de verre de dimensions importantes n'ayant pas fondu, ainsi que quelques zones densifiées. Cet aspect explique la grande disparité des contraintes de ruptures résultant de cette structure fortement hétérogène. La densification de l'éprouvette (a), quant à elle, est similaire au résultat obtenu pour la pastille Pa2 de composition similaire.

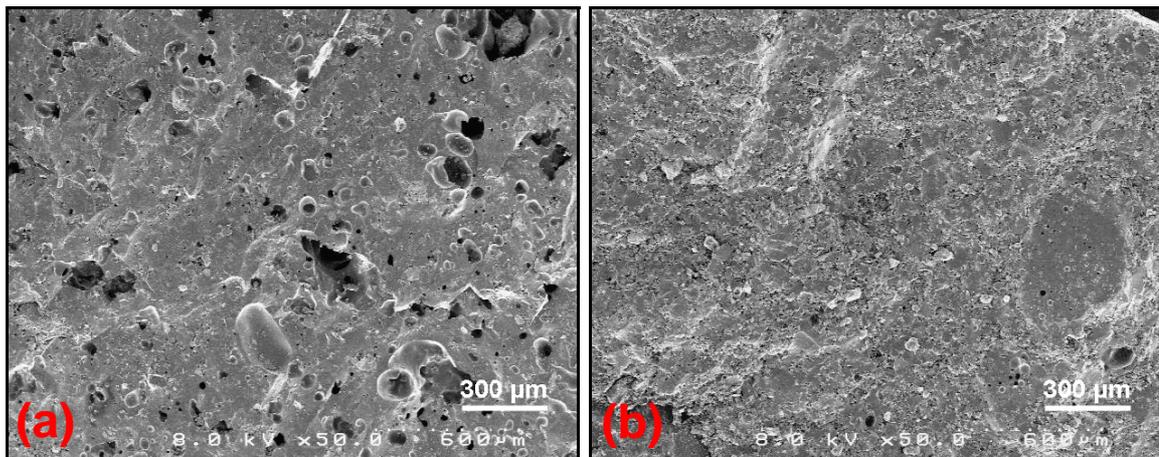


Photo 8. Comparaison par microscopie électronique à balayage de la densification des éprouvettes obtenues à 660°C (a) et 640°C (b).

Des éprouvettes traitées à 660°C auraient amené une forte augmentation des valeurs de résistance mécanique et on peut considérer que les échantillons testés ne sont pas représentatifs du protocole de préparation adopté. L'origine du dégagement gazeux ayant été identifiée et des solutions proposées pour y remédier, une future série de tests avec une préparation des échantillons mieux contrôlée devrait mettre en évidence une importante augmentation des propriétés mécaniques à la rupture.

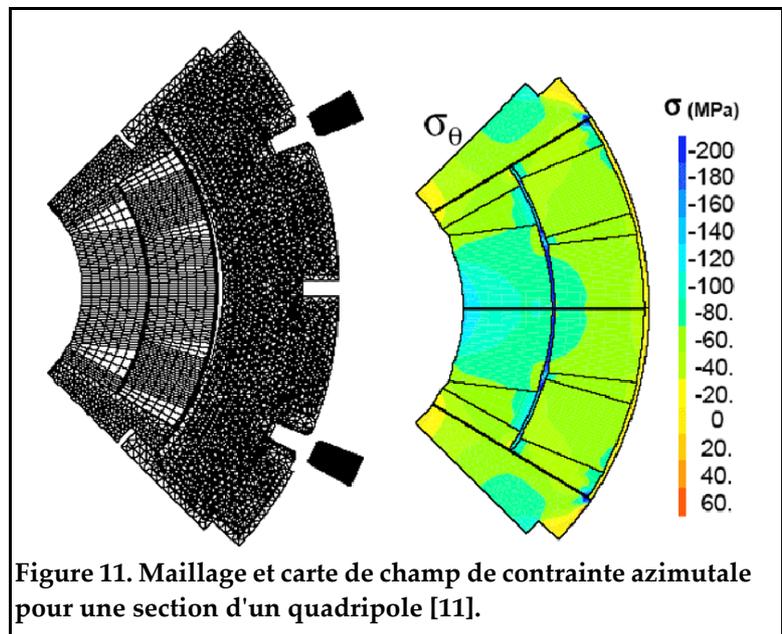
.III. Caractérisations en compression

Au cours de la fabrication, de la mise à froid et du fonctionnement d'un aimant supraconducteur, les bobines de câbles composites supraconducteurs sont soumises à des variations de contraintes mécaniques importantes. Les forces de Lorentz ainsi que le rétreint thermique différentiel des différents matériaux, ont tendance à engendrer des contraintes de traction. Or, pour assurer les bonnes performances de l'aimant en fonctionnement, les bobines doivent toujours être sous contrainte de compression [9-10] (blocage des conducteurs les uns par rapport aux autres). En effet, si tel n'était pas le cas, des déplacements ponctuels des conducteurs pourraient

apparaître et provoquer un échauffement local responsable d'une instabilité de l'aimant en fonctionnement (départ de quench). A l'extrême, les bobines ne seraient plus maintenues mécaniquement, et cela modifierait la configuration électromagnétique de manière dramatique.

C'est pourquoi, un processus de calage, appelé "frettage", est utilisé pour imposer une précontrainte azimutale de compression. Cette précontrainte doit être appliquée lors de l'assemblage afin de compenser les variations de contrainte et d'éviter une déformation sous l'effet d'une relaxation brusque de celles-ci. Un tel comportement aurait pour résultat de provoquer une transition de la bobine. Cependant, la précontrainte imposée au système est limitée par des considérations électromagnétiques ainsi que par des contraintes de fabrication.

Des modélisations mécaniques avec le logiciel CASTEM2000 [11] permettent de déterminer et d'optimiser les différents états mécaniques de l'aimant. Le modèle mécanique représentant un huitième de la géométrie de la section droite est illustré dans la **figure 11**. Un exemple de carte de contraintes azimutales dans les bobinages lors la mise



sous excitation est représenté en parallèle. Cette carte est obtenue en supposant un comportement mécanique linéaire des câbles composites supraconducteurs.

La maîtrise des technologies de fabrication du composé Nb_3Sn ajoutée aux besoins de la physique des particules permet d'envisager la fabrication d'aimants capables de générer de hauts champs magnétiques. Cependant, les efforts de Lorentz engendrés par cette augmentation d'énergie électromagnétique deviennent considérables. L'optimisation des structures mécaniques permettant de reprendre ces efforts doit être de plus en plus riche et proche de la réalité. Le comportement mécanique des câbles composites supraconducteurs devient alors un élément important durant la phase de conception et de dimensionnement de ces aimants.

.III.1. Préparation des échantillons

Pour caractériser mécaniquement un quadripôle, la technique classique consiste à utiliser un empilement constitué de 10 câbles conducteurs de type Rutherford isolés électriquement. Ce type d'échantillon aussi appelé "Ten-stacks" permet de prédire le comportement en compression du bobinage et de déterminer ainsi sa dimension après le frettage [12]. Dans un premier temps, chaque câble est enrubanné de fibre de verre imprégnée par la solution céramique afin de l'isoler. Avec les méthodes d'isolations conventionnelles utilisant une imprégnation de résine après le traitement thermique, le ruban de verre est positionné avec un recouvrement de 50%. Cette technique amène un recouvrement complet du câble et évite d'avoir une partie nue pendant la phase de guipage du conducteur [13]. Dans notre cas, il s'est rapidement posé un problème de plasticité du ruban imprégné. Avec un recouvrement de 50%, le ruban prend un angle trop faible lors de l'enrubannage. La fibre imprégnée possède une plasticité satisfaisante mais largement inférieure au ruban seul désensimé. Cette perte de plasticité entraîne des défauts avec un mauvais plaquage du ruban sur le câble conducteur. Pour compenser cette perte de plasticité, nous avons isolé le câble avec deux couches de recouvrement à 0%. Chaque couche est décalée d'une demi-largeur de ruban (6 mm) pour obtenir une isolation parfaite. La **photo 9** est une comparaison entre un câble isolé avec un recouvrement à 0% (a) et 50% (b). Un grossissement (c) met en évidence les déformations obtenues pendant l'enrubannage.

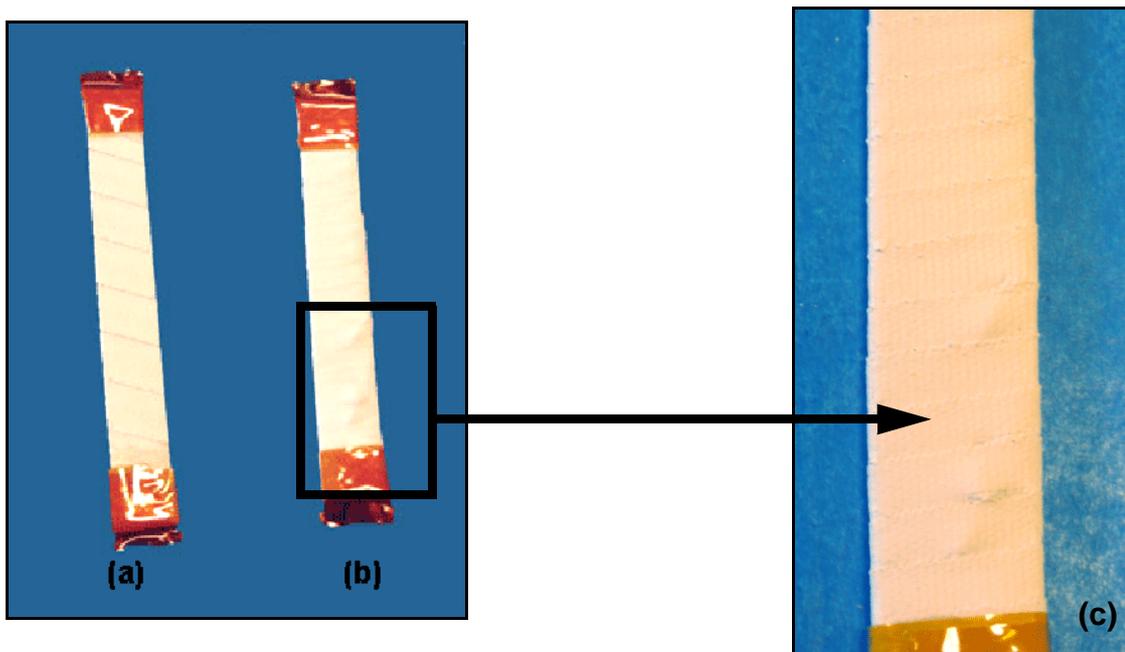


Photo 9. Comparaison d'un câble enrubanné à 0% (a) et à 50% (b). Un grossissement (c) met en évidence les défauts qui apparaissent par le manque de plasticité du ruban imprégné.

Cette technique est bien adaptée pour assurer un plaquage parfait de l'isolation sur le câble conducteur. L'inconvénient potentiel d'un recouvrement nul entre couches ("0%") est le risque de défauts dans l'isolation électrique. C'est pourquoi, la recherche d'une bonne adéquation entre isolation électrique et contrôle de l'épaisseur de l'isolation peut mener à effectuer l'enrubannage avec des taux de recouvrement non nuls mais inférieurs à 50%. Nos tests nous ont montré qu'il est tout à fait envisageable d'obtenir un résultat similaire aux études précédentes avec une seule couche de ruban recouverte à moins de 50%. Cette méthode permettrait de diminuer de manière significative l'épaisseur de l'isolation avec des recouvrement de 25% par exemple [14-15]. Toutefois, les tests ultérieurs ont été effectués avec des éprouvettes issues du recouvrement à 0%.

L'empilement de câbles est positionné ensuite dans un moule rectangulaire en acier, composé de deux pièces symétriques. On prend soin de positionner les câbles tête-bêche afin de compenser leur forme légèrement trapézoïdale. Les parties de l'empilement qui dépassent du moule sont ensuite découpées, ce qui permet de le redimensionner à la longueur du moule, c'est-à-dire 10 cm. L'empilement est traité thermiquement sous argon à 660°C pendant 50 heures pour initier la réaction entre les faces de conducteurs isolés.

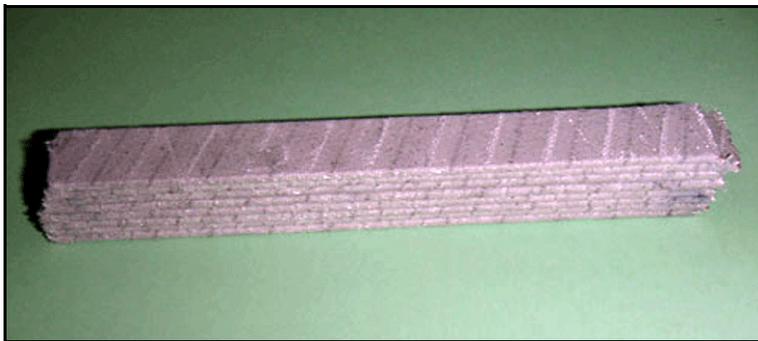
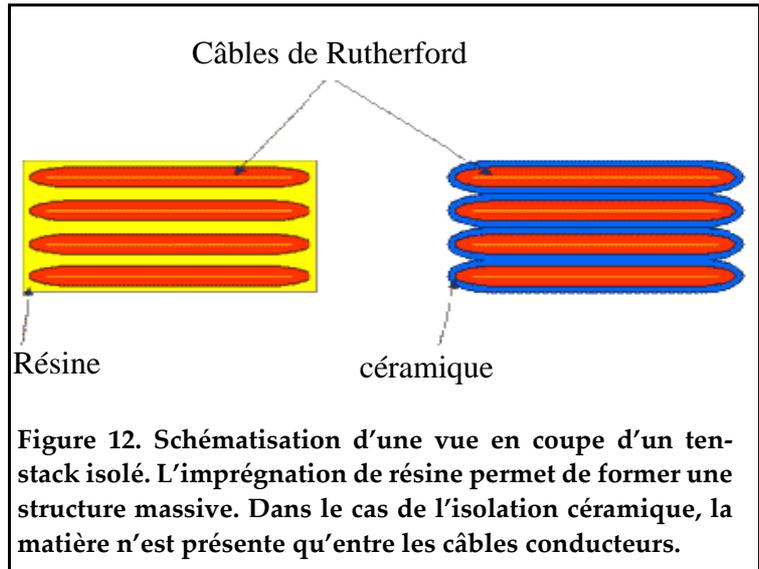


Photo 10. Ten-stack après un traitement thermique à 660°C, il apparaît une cohésion correcte entre les câbles.

Avec cette méthode nous avons obtenu les premiers empilements cohérents (photo 10). Ces empilements constituent les premiers objets manipulables sans crainte de destruction de l'isolation céramique, et avec une cohésion inter-câbles

suffisante pour la manipulation. Cependant, ils présentent encore une rigidité insuffisante pour obtenir des tests exploitables en compression.

Ce manque de rigidité peut être attribué à un manque de matière entre les câbles. En effet, la tenue provient de la réaction entre les faces isolées de chaque conducteur. Contrairement à la résine qui forme un bloc massif autour de l'empilement (figure 12), il n'existe aucune tenue sur les parties latérales de l'empilement. Pour augmenter la quantité



de matière isolante, nous avons badigeonné les câbles (déjà isolés par le ruban imprégné) de solution céramique avant de les positionner dans le moule de réaction. L'ajout de céramique améliore considérablement la tenue de l'empilement pour former un bloc rigide (photo 11a). Cette technique "artisanale" ne permet pas de contrôler la quantité de matière ajoutée et le rétreint thermique ultérieur entraîne un manque important d'homogénéité de l'isolation sur la partie latérale du bloc (photo 11b). Cependant, outre que ce type d'empilement nous a permis d'effectuer les tests en compressions envisagés, il a également dessiné la route pour une amélioration ultérieure du gainage céramique. Ainsi, on peut envisager une injection supplémentaire d'une solution céramique, dans le moule de traitement thermique, afin de finaliser la formation d'un "carter" céramique rigide autour de la bobine.

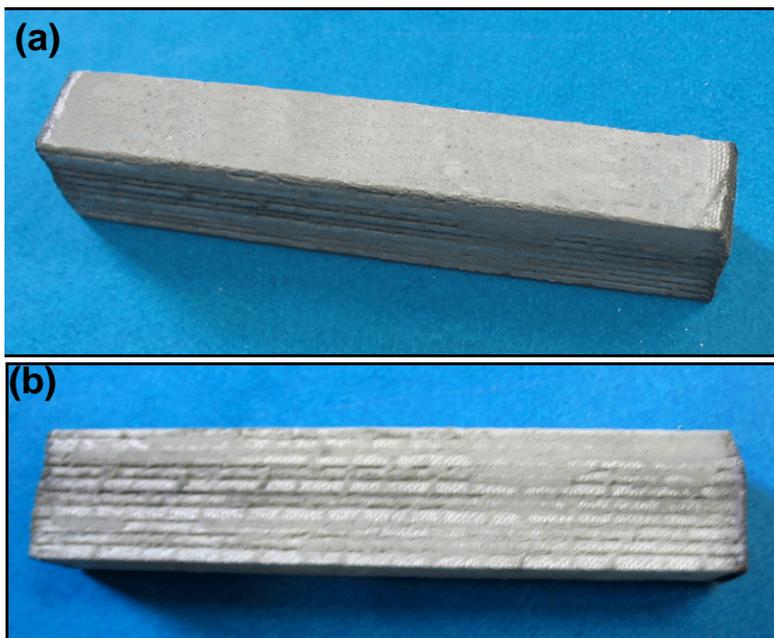
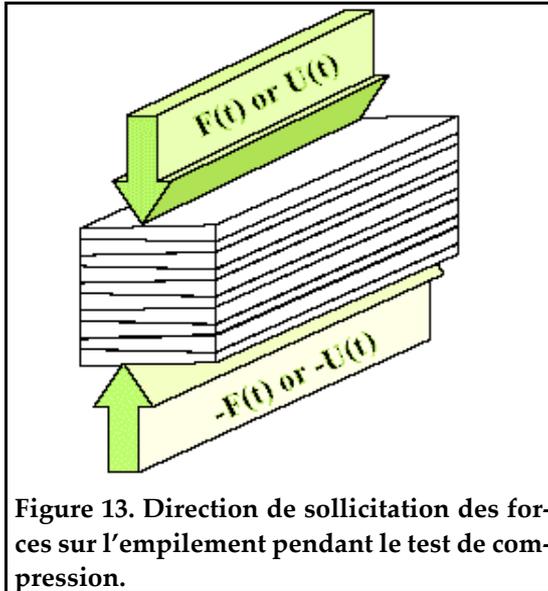


Photo 11. Ten-stack de câble conducteur isolé après un traitement thermique à 660°C et ajout de solution céramique (a). La rigidité du bloc est fortement améliorée malgré un manque d'homogénéité de l'isolation sur la partie latérale (b).

.III.2. Description des tests de compressions

Les empilements de câbles sont placés dans la rainure en forme de U d'un outillage spécifique en acier inoxydable (cf. **photo 7 chap II**) puis sont comprimés suivant la direction azimutale (**figure 13**) par l'intermédiaire d'une cale en acier inoxydable. La procédure d'essai de compression correspond à une succession de trois cycles sous une force appliquée variant de 2.5 kN à 150 kN.



Les essais sont menés sur une machine électromécanique de type INSTRON. Les efforts sont mesurés par une cellule INSTRON d'une capacité de 150kN. Les déplacements sont mesurés entre le fond du moule et le bas de la cale d'appui. Pour les essais réalisés à la température ambiante, les déplacements sont mesurés grâce à des capteurs inductifs d'une capacité de 3 mm. Pour les essais réalisés à température cryogénique dans l'hélium liquide à 4.2 K, les déplacements sont mesurés grâce à des capteurs utilisant des jauges de déformation

d'une capacité de 2.5 mm. Tous ces capteurs ont été étalonnés aux températures d'essais. Enfin, signalons que ces essais sont menés à vitesse de déplacement traversée imposée. L'origine du déplacement ainsi que la hauteur initiale de l'échantillon sont déterminées sous une force de 2,5 kN. Une fois le zéro de déplacement défini, l'éprouvette est comprimée jusqu'à l'effort maximal de l'appareil à 150 kN puis relâchée jusqu'à 2,5 kN. Trois cycles sont ainsi effectués successivement sous une vitesse constante de $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Un test préalable détermine avant chaque mesure la constante de raideur K_m du moule en acier grâce à la compression d'une cale en aluminium de constante K_c connue. La courbe des efforts appliqués sur l'ensemble (cale + moule) en fonction du déplacement, est une droite dont la pente correspond à la constante de raideur totale K_{tot} des 2 pièces en séries. Il est alors aisé de déterminer la constante K_m du moule:

$$\frac{1}{K_{tot}} = \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_{ref}} \quad (13)$$

$$K_m = \frac{K_{tot} \times K_{ref}}{K_{ref} - K_{tot}} \quad (14)$$

Une série de test a montré que K_m variait sensiblement d'une mesure à l'autre (>10%). Il s'avère donc nécessaire de faire un essai de compression sur la cale de référence avant chaque analyse. Il est alors possible de déterminer la constante de raideur de l'échantillon K_{ech} , en reprenant la constante de raideur du moule K_m calculée précédemment:

$$K_{ech} = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_{tot}} - \frac{1}{K_m}\right)} = \frac{K_{tot} \times K_m}{K_m - K_{tot}} \quad (15)$$

d'où la détermination du module d'Young:

$$E = K_{ech} \times \frac{h_0}{l \times L} \quad (16)$$

Où h_0 , l et L sont respectivement la hauteur, la largeur et la longueur de l'échantillon mesurés avant l'essai. La constante de raideur est donnée en $\text{kN} \cdot \text{mm}^{-1}$ et le module d'Young en GPa. La variation de hauteur de l'échantillon d_{ech} , est déterminée à partir du déplacement enregistré par les capteurs pour l'ensemble "moule + échantillon" correspondant à d_{tot} en soustrayant la déformation propre du moule:

$$d_{ech} = d_{tot} + \frac{F - (2,5 \text{ kN})}{k_m} \quad (17)$$

Où F est l'effort appliqué sur l'échantillon. La valeur de 2,5 kN correspond à la valeur de l'effort sous lequel est défini le zéro du déplacement. La hauteur de l'échantillon et sa déformation sont définies par (18) et (19):

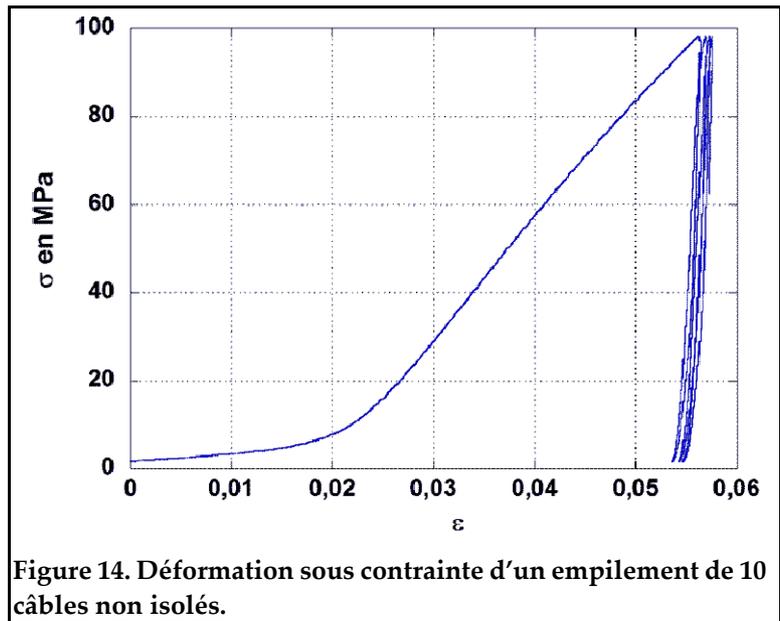
$$h = h_0 - d_{ech} \quad (18)$$

$$\varepsilon = \frac{h_0 + h}{h_0} \quad (19)$$

La contrainte appliquée sur l'échantillon est définie par:

$$\sigma = \frac{E}{S} = \frac{F}{l \cdot L} \quad (20), \sigma \text{ étant donnée en MPa.}$$

Un test de compression sur une empilement de 10 câbles en Nb₃Sn non isolés (**figure 14**) sert à vérifier la déformation des câbles conducteurs sans l'isolation afin de déterminer leur participation à la courbe de déformation des empilements isolés. La première montée correspond à une déformation permanente importante de l'ordre de 5,5 %, tandis

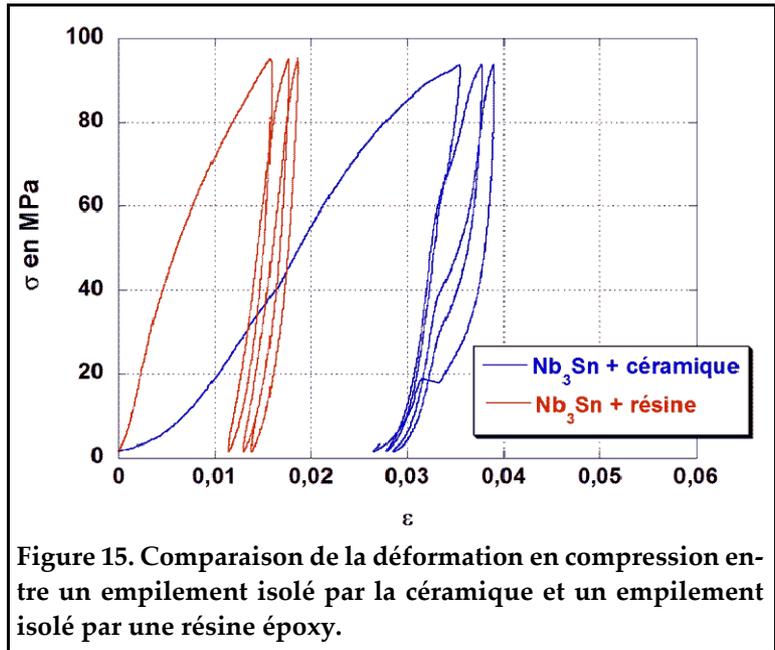


que les cycles suivants sont stabilisés avec un hystérésis entre la courbe de compression et de relâchement très faible. La constante de raideur ainsi que le module d'Young sont déterminés grâce à la pente du dernier cycle de montée. Dans ce cas, nous obtenons une constante de raideur de 46,75 kN.mm⁻¹ et un module d'Young de 47 GPa. La déformation plus marquée lors de la première montée est due à un réarrangement des brins constitutifs des câbles de Rutherford.

La première série de tests sur un empilement isolé, avec une force maximum de 150 kN et à la température ambiante de 293 K, a conduit à une destruction de l'empilement. Après les cycles de compression, l'isolation est détériorée sur les faces inférieures et supérieures de l'empilement car la quantité de matériau est très faible.

Remarque: Après le test, l'empilement garde une bonne tenue, mais après un repos de 24 heures, l'isolation se délamine complètement et il n'existe plus aucune cohésion entre les câbles conducteurs.

La courbe de déformation en fonction de la contrainte appliquée pour l'empilement isolé par la solution céramique est comparée aux résultats obtenus dans le cadre d'une étude similaire pour des empilement isolés par une résine époxy (figure 15). Ces mesures ont été effectuées par M. Durante qui travaille sur le développement d'un quadripôle prototype en



Nb₃Sn au sein du SACM [14]. Le protocole de test est similaire pour les 2 types d'échantillons mais la préparation des échantillons diffère. Dans le cas de l'isolation organique, les câbles conducteurs sont enrubannés par une fibre de verre désensibilisée de type S2 puis placés dans le moule de réaction pour subir le traitement thermique. A la suite du traitement thermique, l'empilement est imprégné de résine époxy sous pression qui amène après réticulation de la résine, l'isolation et la tenue mécanique. Cette technique permet d'obtenir des blocs isolés parfaitement homogènes et de dimension contrôlées. De plus, les deux empilements ne possèdent pas les mêmes dimensions: dans le cas de l'isolation par imprégnation d'époxy, l'empilement mesure 18 mm de hauteur alors qu'elle s'élève à 21 mm pour l'isolation céramique

On retrouve dans les deux cas la première déformation permanente importante due au réarrangement des brins. Elle est beaucoup plus faible dans le cas de la résine avec une déformation de 1,6 % alors qu'elle atteint 3,5 % pour l'isolation céramique. Notons que l'ajout de solution céramique n'est pas maîtrisée ce qui rend le dépôt peu homogène et entraîne cette première déformation plus accentuée. Les deux cycles de compression suivants sont beaucoup plus stabilisés avec la présence d'un phénomène d'hystérésis marqué, ce qui implique l'existence d'une différence de comportement entre la phase de charge et celle de décharge. Alors que les cycles gardent le même type de comportement linéaire élastique pour la résine [14], on observe une modification importante de l'allure des cycles dans le cas de la céramique. La courbe de charge du premier cycle stabilisé montre un comportement élastique voisin pour les deux types d'isolation, avec un module d'Young de 22 GPa pour la résine et de 19 GPa pour la céramique. Au dessus d'une contrainte de 60 MPa, la dé-

formation de l'empilement isolé par la céramique s'accroît avec l'apparition d'une déformation plastique. Le comportement du dernier cycle montre une détérioration importante de l'isolation céramique avec la disparition du comportement élastique.

Sur les essais suivants, la force de compression est diminuée de 30 % passant de 150 kN à 100 kN afin de garder une bonne tenue de l'empilement après les mesures. Cette force correspond à une contrainte maximum de 62,5 MPa. Avec cette valeur, les empilements ne se sont pas déstructurés après les mesures. On note cependant une détérioration de l'isolation sur les faces supérieures et inférieures lors de test à 293 K en raison de la très faible quantité d'isolant à ce niveau alors que l'isolant a parfaitement tenu lors des mesures à 4,2 K.

Une comparaison de comportement à la compression d'empilement isolé par la céramique est donnée sur la **figure 16**. Le premier échantillon est testé à la température ambiante de 293 K alors que le deuxième est testé à la température de l'hélium liquide, 4,2 K. A 293 K, la première montée est similaire au test précédent avec une valeur maximum de la déformation de 2,4 %.

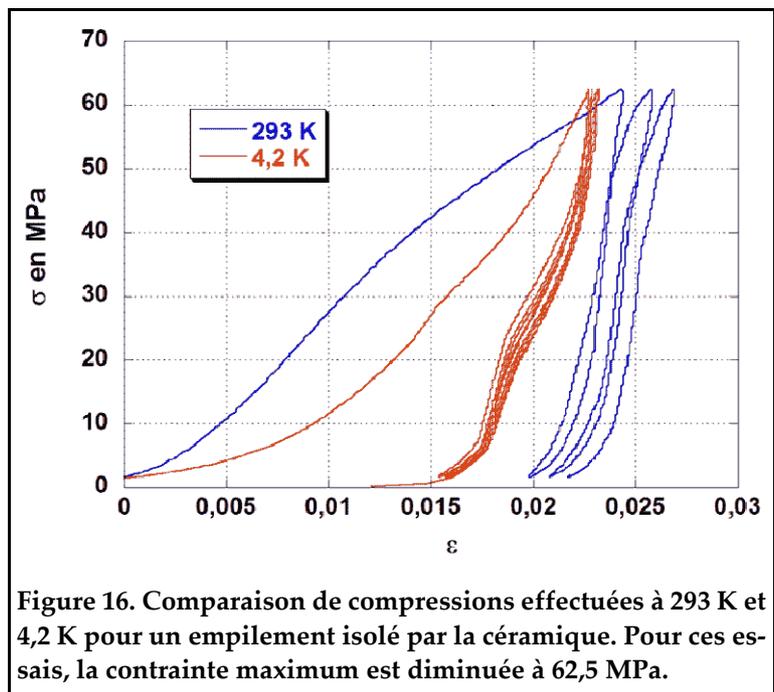


Figure 16. Comparaison de compressions effectuées à 293 K et 4,2 K pour un empilement isolé par la céramique. Pour ces essais, la contrainte maximum est diminuée à 62,5 MPa.

Cette valeur est proche de la mesure obtenue avec le test à 150 kN. En effet, en se plaçant à la contrainte de 62,5 MPa sur la **figure 15**, on mesure une déformation de 2,3 %. Les 2 cycles stabilisés possèdent un comportement similaire. Le module d'Young est de 19 GPa jusqu'à une contrainte de 50 MPa puis le coefficient d'élasticité diminue. Le comportement du matériau reste néanmoins élastique avec la récupération des propriétés d'un cycle à l'autre. A 4,2 K, La première déformation permanente devient légèrement plus faible (2,2 %) mais avec une variation du coefficient d'élasticité avec la contrainte. Les cycles stabilisés sont pratiquement confondus avec une très faible augmentation de la déformation (2,3 % pour le troisième cycle). Un phénomène similaire est observé avec l'isolation époxy [16] mais dans ce cas, l'amplitude de la première déformation diminue aussi fortement (moins de 1 %). Cette différence est caractéristique du manque d'homogénéité de l'isolation céramique. Les cycles stabilisés gardent un comportement non linéaire

.IV. Conclusion

Les mesures mécaniques ont montré que la tenue de l'isolation céramique n'est pas encore suffisante pour une utilisation réelle. Le cahier des charges initial demande une résistance de 80 MPa à la température ambiante, supérieure à la valeur d'environ 60 MPa obtenue avec les mesures de compression.

L'ajout de matière au gainage augmente significativement la tenue mécanique et il est probable qu'un ajout plus homogène permettrait de garantir une tenue bien plus importante que pour nos premiers résultats. De plus le matériau se comporte bien aux températures cryogéniques avec une amélioration marquée de sa résistance mécanique. Les mesures de flexion sur la céramique massive donnent également des résultats faibles pour ce type de matériaux qui, de plus, montrent une structure fortement inhomogène. Les problèmes de résistance mécanique sont fortement liés au départ d'eau et de gaz carbonique à des températures similaires à la fusion de la fritte de verre. Les résultats ont montré que la fusion du verre, et donc sa viscosité, au cours du traitement thermique varient grandement selon les conditions de préparation des échantillons. Un traitement thermique préalable de la poudre devrait permettre d'éviter ce phénomène en éliminant l'eau et les organiques présents dans l'argile.

Même s'il apparaît que des progrès doivent encore être réalisés dans l'optimisation de la céramisation de cette isolation, ces premiers résultats demeurent prometteurs et ils nous ont surtout permis d'identifier les points sur lesquels devraient se porter les efforts futurs, en proposant différentes solutions à étudier. D'une part, nous avons montré que dans la gamme de température envisagée, une faible augmentation de la température du traitement thermique pourrait constituer un apport important dans l'amélioration de la céramisation. La température de traitement est pour l'heure, définie par le procédé de fabrication de la fibre défini par Altsom. Cependant, une légère variation dans les conditions opératoires n'est pas exclue. Le second point concerne le phénomène parasite - et inattendu - de dégazage de l'argile piégé par la fritte de verre liquide. Il nous semble que la meilleure solution serait d'introduire une étape intermédiaire vers 500°C, permettant d'autoriser ce dégazage, sous circulation ou vide dynamique, avant de continuer la montée en température. Là encore, la modification des conditions opératoires pourrait jouer sur les propriétés finales de la fibre. Cet effet potentiel devra donc être étudié avant d'adopter cette solution. Finalement, la cohésion de l'isolation pourrait être renforcée par l'injection d'une solution céramique permettant de combler les vides présents entre câbles empilés. La prise en compte de ces trois facteurs devrait permettre de résoudre les problèmes résiduels liés à cette céramisation.

.V. Bibliographie

- [1] P. Bala, B.K. Samantaray *et al.*, "Dehydration transformation in Ca-montmorillonite", *Bull. Mater. Sci.*, 23 No 1 (2000) 61.
- [2] H.J. Bray et S.A. Refdern, "Influence of counterion species on the dehydroxylation of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ exchanged Wyoming montmorillonite", *Miner. Mag.*, 64 No 2 (2000) 337.
- [3] H.J. Bray, H.J. Refdern *et al.*, "Time temperature dependent dehydration of Ca-montmorillonite", *Miner. Mag.*, 62 (1998) 647.
- [4] R. Bouaziz et A.P. Rollet, "L'analyse thermique tome 1: les changements de phase," *Editions GAUTHIER-VILLARS*, (1972).
- [5] K. Traore, "Frittage à basse température d'une argile kaolinique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales", *Thèse de l'Université de Limoge*, (2003).
- [6] P. Boch, "Propriétés et applications des céramiques," *Mécanique et Ingénierie des Matériaux*, *Editions Hermès Science*, Paris, (2001).
- [7] W. Weibull, "A statistical theory of the strength of material", *Proc. Ing. Vatenskap Akad. Handl.*, (1939) 151.
- [8] W. Weibull, "A statistical distribution function of wide applicability", *J. Appl. Mech.*, 18 No 3 (1951) 253.
- [9] R. Perin et D. Leroy, "Superconducting magnets for particles accelerator (dipoles, multipoles), Handbook of Applied Superconductivity", *edited by Bernd Seeber, institute of Physics Publishing*, (1998).
- [10] C. Gourdin, A. Devred *et al.*, "Mechanical of a Nb_3Sn quadrupole magnet," *Presented at EPAC2000*, Vienna, Austria, (2000).
- [11] C. Gourdin, M. Reytier *et al.*, "Caractérisation and multi-scale modelisation of the thermomechanical behavior of a superconducting composite cable," *12^{ème} journée Nationale sur les composites*, Cachan, France, (2000).
- [12] P. Vedrine, B. Gallet *et al.*, "Measurement of thermo-mechanical properties of NbTi winding for accelerator magnet," *IEEE Trans. Appl. supercond.*, 9 No 2 (1999) 236.
- [13] A. Devred, P. Bredy *et al.*, "Insulation system for Nb_3Sn accelerator magnet

coil fabricated by the Wind and React technique," *Presented at the CEC/ICMC, Montreal, Canada, (1999).*

- [14] M. Durante, A. Devred, *et al.*, "Development and manufacturing of Nb₃Sn quadrupole magnet model at CEA/Saclay for the TESLA interaction Region," *Presented at Int. Conf. Mag. Tech. (MT18), Morioka, Japan, (2003).*
- [15] D. Chichili, T.T. Arkan, *et al.*, "Investigation of cable insulation and thermo-mechanical properties of Nb₃Sn composite," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 10 (2000) 1317.
- [16] M. Reytier, A. Devred, *et al.*, "Caractérisation de la thermo-mécanique de câbles isolés représentatifs de bobines d'accélérateur," *IEEE trans. Appl. supercond.*, 11 No 1 (2001) 3066.

Chapitre V

Caractérisations électriques, développement et test d'un démonstrateur

Chapitre 5: Caractérisations électriques, développement et test d'un démonstrateur

.I. Introduction

La conformité au cahier des charges initial, de l'isolation céramique, ne trouve sa pleine justification qu'à condition que les performances du câble supraconducteur ne soient pas modifiées. Une fois le procédé de mise en œuvre, validé, il est donc particulièrement important de vérifier que ce procédé ne nuit pas à ces propriétés. Ces vérifications s'effectuent à deux niveaux: le maintien des propriétés électriques intrinsèques des brins supraconducteurs, la validation de notre hypothèse originelle par la réalisation d'un démonstrateur simple. Pour caractériser les propriétés du cuivre stabilisant nous avons utilisé une mesure du Rapport de Résistance Résiduelle, RRR (residual resistivity ratio) et des mesures de courant critique pour le supraconducteur. La fabrication ultérieure d'un démonstrateur nous a permis de valider l'hypothèse de la réalisation d'un système pouvant produire son propre champ magnétique.

.II. Mesure de RRR

La stabilité des supraconducteurs composites dépend en grande partie des propriétés électriques et thermiques du métal stabilisant [1]. Dans le cas de Nb₃Sn, il s'agit en général d'un cuivre d'une grande pureté (supérieure à 99,99%) ne contenant aucune trace d'oxyde de cuivre. Il est répertorié sous la dénomination «Oxygen-free High conductivity» ou OFHC [2]. Ce type de cuivre possède une faible résistivité électrique de l'ordre de $3,4 \cdot 10^{-10}$ W.m à 5T sous 4,2K. Cette qualité est nécessaire pour assurer, en cas de transition résistive, le passage du courant sans générer une augmentation trop importante de la température. En effet, la résistivité des matériaux supraconducteurs à l'état normal étant au contraire très élevée - de l'ordre de 10^{-7} W.m -, si on considère un filament de supraconducteur seul dans l'espace transportant 2000 A.mm^{-2} à 4,2K, sa température peut monter à 1000 K en 1 ms s'il se produit une transition supraconducteur/ conducteur normal. Ce laps de temps très court ne permet pas d'utiliser des mesures de protection (coupure d'alimentation, décharge de l'aimant) permettant d'éviter la destruction totale du brin et l'endommagement notable de son environnement. En utilisant une gaine de cuivre stabilisant de type OFHC, il faut 100 ms au même brin pour atteindre 300 K ce qui laisse le temps nécessaire pour stopper l'alimentation et décharger l'aimant sans détériorer le supraconducteur.

Dans les fils composites supraconducteurs, la mesure RRR permet de déterminer si la qualité initiale du cuivre stabilisant a été maintenue. Il s'agit typiquement d'un cuivre avec un $RRR > 100$ possédant les qualités suffisantes pour ce type de brin composite [3]. La résistivité résiduelle du cuivre est due à différents paramètres tels que la présence d'impuretés ou une inhomogénéité de la structure cristalline. On peut estimer la contribution des différents types de défaut pour déterminer sa valeur [4-5]:

$$\rho_{rr} = \rho_{imp} + \rho_{disl} + \rho_{jg} + \dots \quad (1)$$

Au niveau microscopique, on estime que la résistivité résiduelle est la somme des résistivités amenées par les impuretés, ρ_{imp} , les dislocations, ρ_{disl} et les joints de grains, ρ_{jg} . Nous avons comparé les valeurs de RRR de brins composites de Nb_3Sn nus ou recouverts de solution céramique. Ces brins ont été soumis au même traitement thermique afin de limiter les paramètres d'erreurs. Nous avons utilisé des brins fournis par la société Alstom possédant les caractéristiques suivantes:

- Diamètre: 0,825mm
- Rapport cuivre/non cuivre = 1
- Section: 0,535 mm²
- Section non cuivre: 0,267mm²

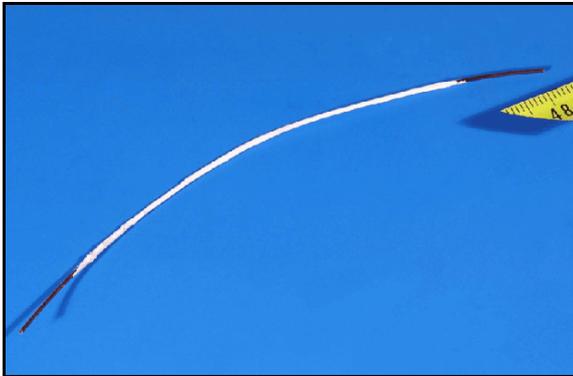


Photo 1. Brin de Nb_3Sn recouvert de solution céramique.

Nous avons choisi d'enduire directement le brin de Nb_3Sn avec la solution céramique (**photo 1**). En raison de la faible dimension de ce type de brin, il est impossible de les enrubanner avec le ruban imprégné comme les câbles de type Rutherford. Cette méthode ne correspond pas à la situation réelle mais augmente les risques de réactions entre le cuivre et la solution. Dans le cas d'un câble de Rutherford, la surface de contact

de chaque brin unitaire avec le ruban serait beaucoup plus faible. L'adhésion du dépôt sur le cuivre est correcte mais le dépôt devient friable après le traitement thermique. Toutefois, le but de cette analyse étant de garder un contact pendant la durée du traitement thermique afin de déterminer si l'interaction câble-gaine peut nuire aux propriétés du cuivre, la stabilité ultérieure de l'isolation est secondaire.

.II.1. Principe de la mesure RRR

Un courant de 1 A circule dans le brin afin de pouvoir limiter l'effet Joule qui pourrait faire varier la température du brin. La mesure utilise quatre fils positionnés aux bornes du brin: cette technique permet de se soustraire de la tension thermoélectrique engendrée par les prises de potentiels et de déterminer précisément la résistance de l'échantillon. Deux fils permettent de faire circuler le courant dans le brin tandis que les deux autres mesurent la différence de potentiel. Une première mesure de tension est effectuée en faisant circuler un courant (+I) puis une deuxième mesure avec un courant (-I): la soustraction de ces deux tensions permet d'éliminer la tension thermoélectrique et d'obtenir la résistance R.

La valeur de RRR pour un brin supraconducteur composite est définie comme le rapport des résistivités du brin à 273 K et à la température de transition du supraconducteur (18,3 K dans le cas de Nb₃Sn). La mesure étant effectuée sur le même échantillon, la valeur de RRR correspond au rapport des résistances du brin aux différentes températures.

$$RRR = \frac{\rho_{273K}}{\rho_{18,3K}} = \frac{R_{273K} \times L}{R_{18,3K} \times L} = \frac{R_{273K}}{R_{18,3K}} \quad (2)$$

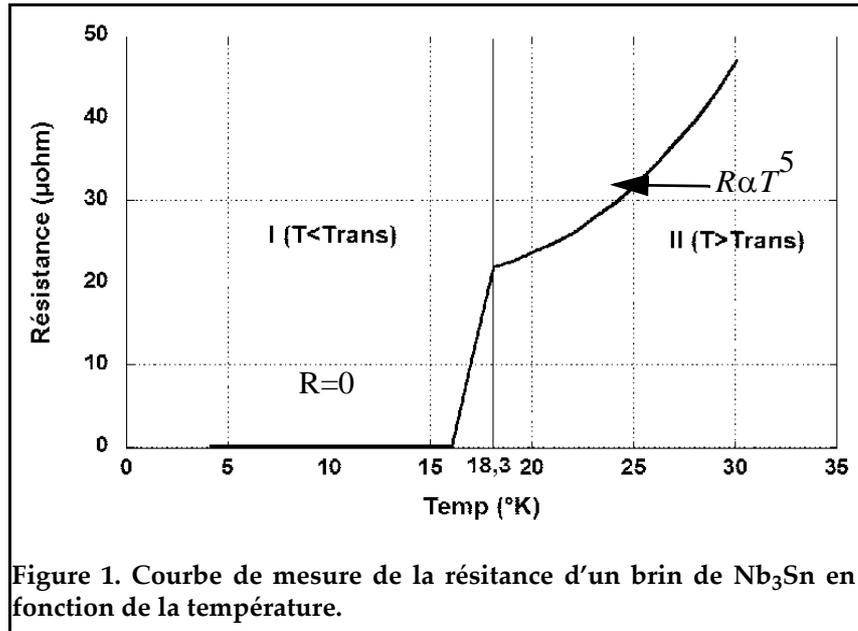
La résistivité d'un métal étant fonction de la température, la courbe possède 3 zones distinctes selon le domaine de température:

- évolution d'un conducteur métallique normal (le cuivre),
- transition vers l'état supraconducteur,
- état supraconducteur.

Dans la cas d'un supraconducteur la résistivité devient nulle après la température de transition. Pour calculer la valeur de RRR, il faut donc tracer la courbe $R = f(T)$. Dans un premier temps la mesure de résistance est effectuée à 273K. Lorsqu'on remplit le cryostat d'hélium liquide, la température baisse progressivement jusqu'à 4,2K. Quand la température atteint 35K nous effectuons une vingtaine de mesures de résistance de 35 à 4,2 K ce qui permet de tracer la courbe $R(T)$. La **figure 1** est un exemple de courbe obtenue pour ce type de mesure. Il y apparaît deux zones remarquables:

- Pour $T > T_{trans}$, la courbe correspond à l'évolution $R(T)$ du métal (dans notre cas le cuivre) avec une évolution en T^5 .
- Pour $T < T_{trans}$, la courbe correspond à un supraconducteur avec une chute rapide de la résistance jusqu'à $R=0$.

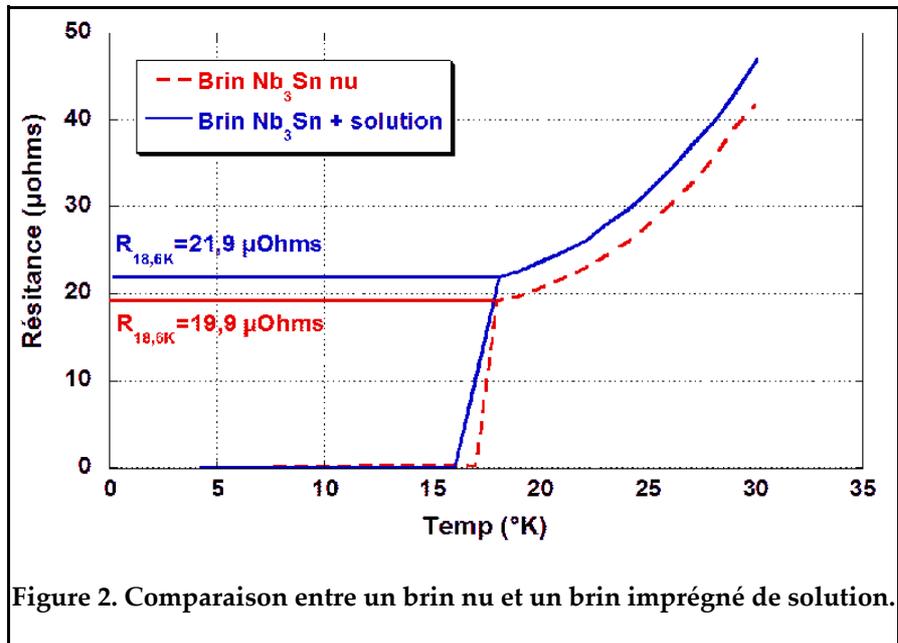
T_{trans} correspond à la température de transition de Nb₃Sn.



.II.2. Résultats

Nous avons effectué ces mesures sur un ensemble de 3 brins nus et de 3 brins imprégnés de solution céramique.

La figure 2 présente une comparaison de courbe R(T) entre les 2 types d'échantillons. Les 2 courbes possèdent un comportement similaire, mais on peut noter une augmentation de la résistivité pour les brins recouverts de solution. La valeur de



RRR diminue de 329 à 290 mais elle reste largement acceptable pour une utilisation dans un aimant puisque les valeurs de RRR demandées pour des grand aimants sont typiquement supérieures à 100.

Le **Tableau I** regroupe les données obtenues par les mesures de RRR pour l'ensemble des échantillons testés

Tableau I: Résultats des mesures de RRR pour l'ensemble des échantillons.

	Echantillons n°	Résistance à 300K	Résistance à 18,3K	RRR
Brins + solu- tion céramique	1	6352	23,2	274
	2	6904	21,9	315
	3	6436	22,9	281
Brins nus	4	6547	19,5	336
	5	6638	20,3	327
	6	6342	19,3	329

L'augmentation de la résistivité du cuivre due au dépôt de la solution céramique, a été observée pour tous les échantillons. Cependant, les propriétés du stabilisant restent largement satisfaisantes si on considère qu'on obtient un RRR proche de 300 pour tous les échantillons testés.

Ces mesures ont été effectuées avec des conditions plus agressives que pour un enrubannage normal puisqu'on a mis directement en contact la solution céramique avec le câble de cuivre. Le dépôt sous forme de solution entraîne un contact plus intime qui ne peut qu'activer la possible oxydation du cuivre. La mise en œuvre réelle est moins agressive car il s'agit d'un enrubannage du câble conducteur par un ruban imprégné et sec, ce qui n'entraîne pas un contact préalable au traitement thermique du Nb₃Sn avec la solution céramique.

La solution étant fortement basique (pH>11), elle peut entraîner la formation de carbonate de cuivre (CuCO₃) ou d'hydroxyde de cuivre (Cu(OH)₂) à l'air libre. Ces composés se dissocient facilement vers 200°C pour former un oxyde de cuivre (CuO) qui diminuerait les propriétés électriques du cuivre pur à 99,99% [6-7]. Cependant, l'aspect de surface du brin reste brillant sous le dépôt, ce qui ne semble pas indiquer la présence d'oxyde de cuivre.

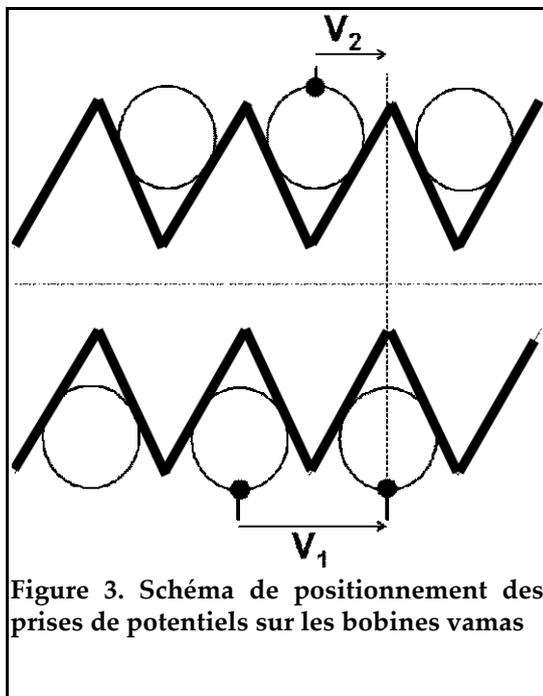
.III. Mesure de courants critiques

Les mesures RRR ont montré que l'isolation ne modifie pas de façon critique les propriétés du cuivre formant la gaine entourant les brins supraconducteurs. Nous avons entrepris dans une seconde partie de tester directement les propriétés du supraconducteur après la réaction avec l'isolation céramique.

.III.1. Préparation des échantillons

Les brins de Nb₃Sn sont bobinés autour d'un mandrin de type VAMAS («Versailles Project on Advanced Materials And Standard») en titane. Ces bobines sont constituées d'une partie centrale filetée permettant de bobiner une dizaine de spires de fil conducteur. Le choix du titane et de la forme du filetage permettent de maîtriser les rétreints et la déformation du brin pendant le traitement thermique. La partie filetée est recouverte de graphite avant le bobinage pour éviter les réactions entre le cuivre et le titane pendant le traitement thermique. Ce type de bobine permet d'obtenir une tenue adéquate et de contrôler et minimiser la déformation due aux forces de Lorentz pendant le passage du courant

Deux bagues en cuivres sont fixées par des vis de part et d'autre du mandrin: elles servent de contact entre les amenées de courant et le brin composite. La partie du brin enroulée autour de la bague de cuivre est soudée à l'étain avant les mesures pour maximiser la zone de contact. Les prises de potentiel sont fixées sur le brin supraconducteur par un point d'étain. la tension est mesurée sur 2 positions correspondant à une demi spire et à une spire complète de longueurs respectives 45 (V2) et 90 mm (V1) (**Figure 3**). Les tensions relevées sur l'échantillon sont de l'ordre du microvolt ce qui nécessite de minimiser les bruits de la mesure:



- Les fils de mesure des prises de potentiel sont co-bobinés avec le brin pour éviter de créer une spire
- Les fils d'une même prise de potentiel sont torsadés pour annuler d'éventuelles forces électromotrices.
- Les prises sont localisées de manière précise sur le mandrin et sont situées sur les spires centrales.
- La partie filetée du mandrin est recouverte de graisse à vide qui durcit à basse température pour permettre de maintenir et protéger le brin et les prises de potentiels.

Pour tester l'isolation céramique, nous avons badigeonné (de manière similaire aux mesures de RRR) le brin conducteur bobiné sur le mandrin. Une partie de chaque côté de la bobine est laissée propre au niveau des prises de potentiel afin de ne pas altérer le contact électrique mais une grande partie du brin bobiné est recouvert de solution céramique avant le traitement thermique (**photo 2**).

Remarque: La procédure standard des bobines VAMAS a été établie pour tester les brin Nb_3Sn dans le cadre du projet Versailles sur les matériaux avancés [8]. Elle a été affinée durant les études de conception du programme ITER [9].

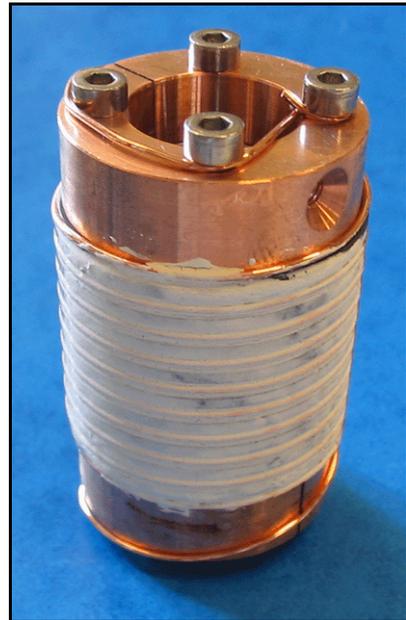


Photo 2. Bobine vamas en Nb_3Sn recouverte de solution céramique.

.III.2. La station d'essais: Le Cétacés

Le champ magnétique critique très élevé du Nb_3Sn demande des stations de caractérisations pouvant travailler sous de forts champs. Dans les années 80-90, le SACM a développé des stations d'essais pour caractériser le NbTi telle que GELOTTE qui avait la possibilité de travailler à 12 teslas. Cette capacité de champ est suffisante pour les projets futurs comme ITER et l'après LHC (environ 11T), mais cette valeur de champ était trop limitée pour obtenir une connaissance approfondie des brins conducteurs de Nb_3Sn à champs élevés. Dans cet objectif, le SACM s'est équipé d'un aimant mixte composé d'une bobine niobium étain et niobium titane. Cet aimant fabriqué par la société OXFORD instruments produit un champ intense.

L'équipe du SACM a développé grâce à cette aimant, la station Cétacés (acronyme de «Cryostat d'Essai Température Ajustable Champ Elevé Saclay»). Elle permet une étude de mesures du courant critique d'un brin constituant un câble supraconducteur dans un environnement magnétique (jusqu'à 17 T) avec une température pouvant varier de 1,8 K à 40 K sur des échantillons de type VAMAS. Un schéma de principe est donné sur la **figure 4**, une vue d'ensemble de la station et du porte échantillon avec une VAMAS est donnée sur les **photos 3(a) et 3(b)**.

Le porte échantillon possède des amenées de courant en cuivre (AdI) surdimensionnées pour faciliter le transport du courant jusqu'à l'échantillon, en limitant tout risque d'échauffement par effet joule. Un système de résistance permet d'éviter les déformations importantes de la longue tige lors du réchauffement à température ambiante dues à des gradients de températures importants.

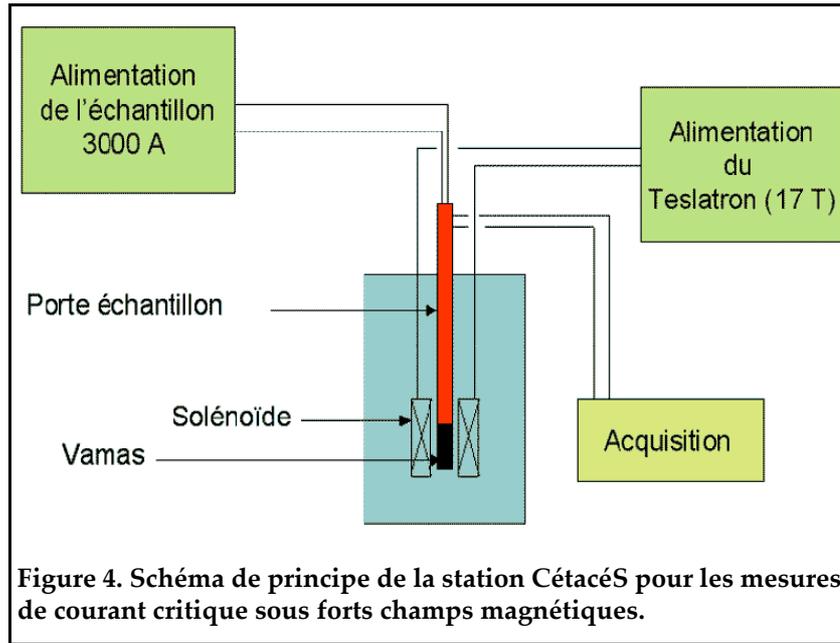


Figure 4. Schéma de principe de la station Cétacés pour les mesures de courant critique sous forts champs magnétiques.

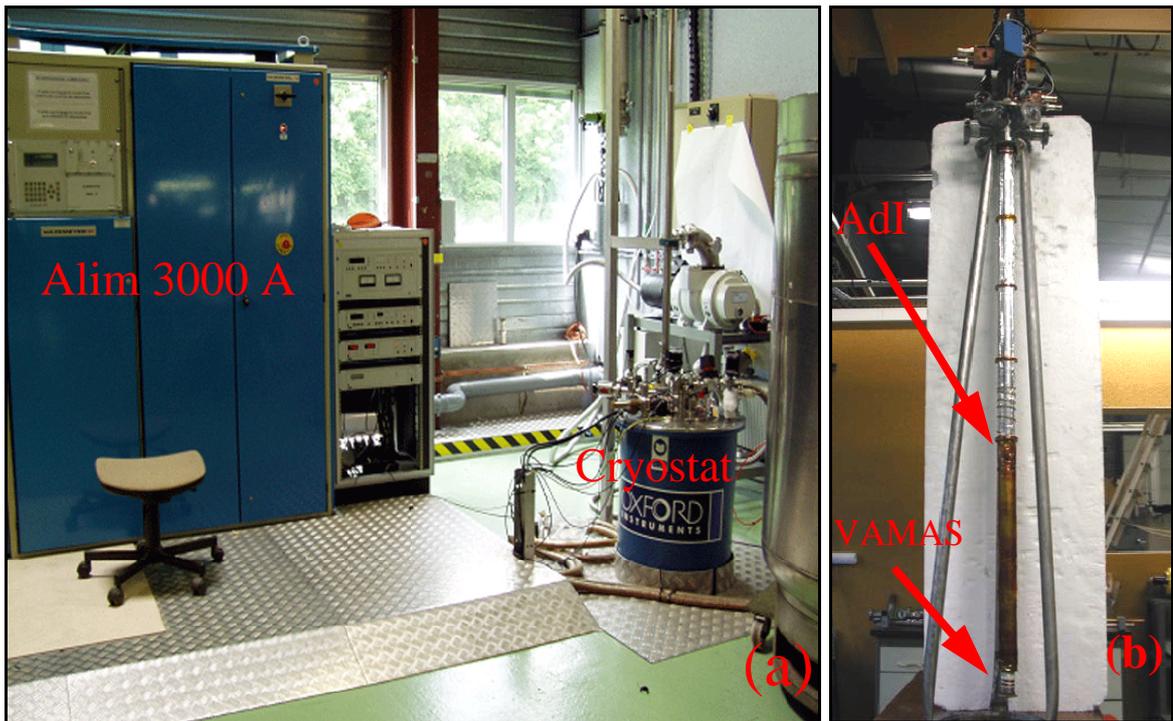


Photo 3. (a) Vue d'ensemble du Cétacés, l'imposante armoire d'alimentation de courant de 3000 A utilise un système de refroidissement par eau. (b) Porte échantillon: l'AdI en cuivre (amenée de courant) est sur-dimensionnée pour éviter tout échauffement lors du passage du courant.

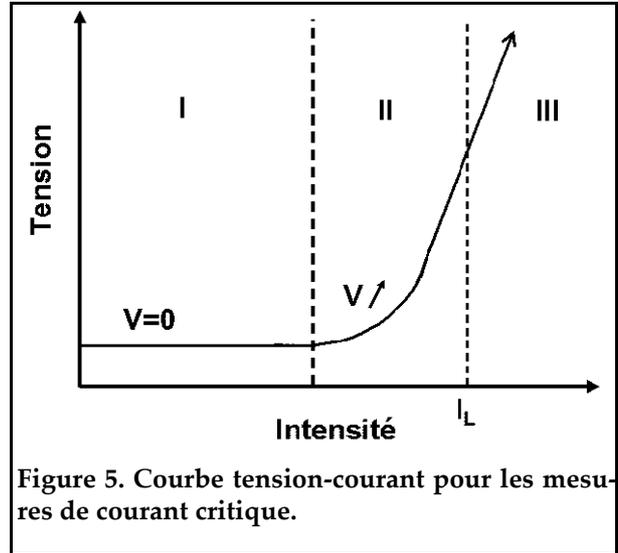
.III.3. Principe des mesures de courant critique

.III.3.a. Courbe Tension-courant

La mesure du courant critique est effectuée en mesurant la tension d'une faible longueur de brin avec une augmentation constante du courant circulant dans le brin composite. L'allure de la courbe $U(I)$ est donnée sur la **figure 5**.

On peut découper cette courbe en 3 domaines distincts:

- (1) Zone I: le fil est supraconducteur et la tension V aux bornes des prises de potentiels est nulle.
- (2) Zone II: avec l'augmentation du courant, V devient non nul et augmente progressivement. Cette montée est dite réversible car si l'on diminue le courant, la tension redescend de manière symétrique et le fil reste supraconducteur.
- (3) Zone III: au-delà d'un certain courant, le phénomène devient irréversible et la tension augmente très rapidement. Le supraconducteur transite vers l'état résistif. Le courant pour lequel le phénomène devient irréversible est appelé courant de transition de l'échantillon court.



La partie non linéaire de la courbe tension-courant (Zone II) provient du relâchement progressif des tubes de flux des sites d'ancrage sous l'effet des forces de Lorentz. Les tubes relâchés, en se déplaçant, entraînent une dissipation de puissance qui tend à échauffer le supraconducteur. Cet échauffement a pour effet de diminuer les forces d'ancrage, entraînant un relâchement plus important des tubes de flux. A partir d'un certain point, la puissance dissipée devient trop importante et le fil transite irrémédiablement vers l'état résistif (Zone III).

.III.3.b. Détermination du courant critique.

Pour un même type de brin, la valeur de courant I_q pour laquelle le supraconducteur transite varie selon son environnement. Comme ceci peut modifier les conditions de refroidissement, il a été nécessaire de déterminer une valeur de référence pour déterminer quelle est la valeur maximale de courant que peut transporter un fil supraconducteur dans un environnement de type aimant. Cette valeur de courant appelée courant critique, I_c , est définie sur des critères empiriques.

En considérant un fil composite multifilamentaire défini par:

L_w : longueur de l'échantillon mesuré

S_w : Section du fil

λ_w : rapport des section cuivre sur non cuivre

V_w : Tension aux bornes de l'échantillon

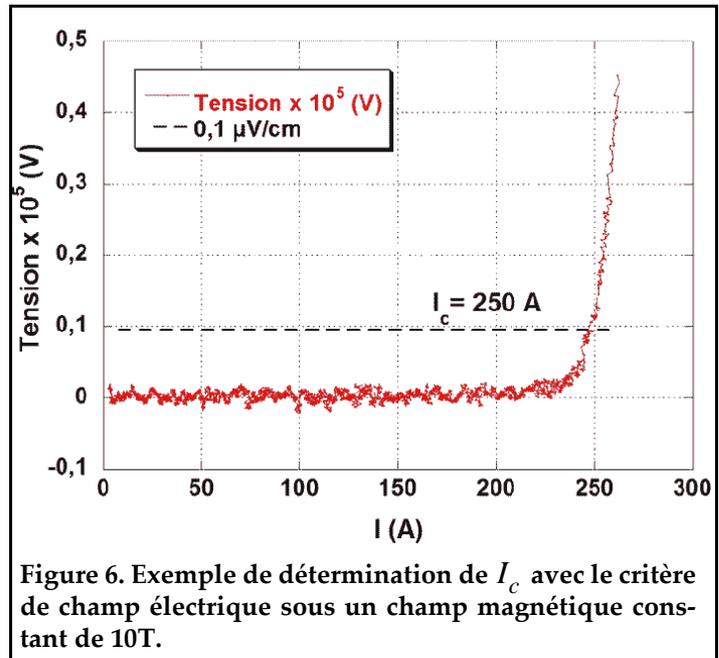
On définit un champ électrique apparent E_{sc} et une résistivité électrique apparente ρ_{sc} :

$$E_{sc} = \frac{V_w}{L_w} \quad (3)$$

$$\rho_{sc} = \frac{1}{1 + \lambda_w} \times \frac{V_w}{L_w} \times \frac{S_w}{I_w}$$

La valeur de courant critique est déterminée pour une valeur de champ électrique apparent de $0,1 \mu\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ou une résistivité de 10^{-14} Wm .

Un exemple de détermination du courant critique à partir du critère de champ électrique apparent, pour un brin de Nb_3Sn , est donné sur la **figure 6**. La mesure est effectuée sous un champ magnétique constant de 10 T. Le choix du critère de résistivité donne le plus souvent des valeurs de I_c plus importantes, mais elles restent cependant inférieures au courant de transition I_q . Dans le cas de la **figure 6**, nous obtenons un courant critique I_c de



250 ampères pour un courant de transition I_q supérieur à 270 ampères.

A partir de la valeur de courant critique I_c , on détermine la densité de courant critique définie par la section de supraconducteur dans le brin (pour les brins de Nb_3Sn , on définit cette partie comme "non-cuivre"):

$$J_c = I_c \times \frac{1 + \lambda_w}{S_w} \quad (4)$$

J_c est couramment donné en $\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$ et J_c et I_c sont fortement dépendants de la température et de l'induction magnétique pendant le test. Il a été montré que cette méthode de détermination du courant critique permet d'estimer précisément le courant de transition d'un aimant supraconducteur [10].

.III.3.c. Indice de transition

Les mesures de courant critique sont complétées par une caractérisation de la courbure tension-intensité au départ de la transition. Cette courbure est décrite par une fonction de type:

$$\frac{V_w}{V_c} = \left(\frac{I_w}{I_c}\right)^N \quad (5)$$

Où $V_c = E_c \times L_w$ représente la tension de l'échantillon pour la valeur du critère de champ électrique. Le paramètre N est l'indice de transition résistive ou " N -value". N est déterminé comme étant la pente de la courbe $Ln(V_w)$ en fonction de $Ln(I_w)$ qui augmente de manière quasi linéaire. Tout comme le courant critique, il est lié à la température et à l'induction magnétique pendant la mesure [11]. L'indice de transition permet de déterminer si le courant critique est limité par des facteurs intrinsèques dus aux interactions entre les tubes de flux et la microstructure ou par des facteurs extrinsèques comme des dégradations de filament ou du "saucissonnage" [12]. En pratique, on considère que plus la pente (qui correspond à N) est prononcée, plus le brin supraconducteur est de bonne qualité. Un supraconducteur idéal possède une transition abrupte. Les fils de bonne qualité possèdent des indices de transitions élevés qui diminuent de manière linéaire avec l'augmentation de l'induction magnétique. Les fils de moins bonne qualité possèdent des indices de transition faibles qui restent constants.

.III.3.d. Théorie

L.T Summers *et al.* [13] ont déterminé un modèle mathématique permettant de calculer la valeur de J_c à un champ magnétique donné. Ce modèle fait apparaître une dépendance de J_c en fonction du champ magnétique B , de la température T et de la déformation ε .

$$J_c(B, T, \varepsilon) = \frac{C_{Nb_3Sn}(\varepsilon)}{\sqrt{B}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}(T, \varepsilon)}\right)^2 \left(1 - \left(\frac{T}{T_{c0}(\varepsilon)}\right)^2\right)^2 \quad (6)$$

Avec

$$B_{c2}(T, \varepsilon) = B_{c20}(\varepsilon) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{c0}(\varepsilon)}\right)\right] \left\{1 - \left[1 - 1,77 Ln\left(\frac{T}{T_{c0}(\varepsilon)}\right)\right]\right\} \quad (7)$$

Où B_{c20} est l'induction magnétique critique de seconde espèce à 0 K et T_{c0} est la température critique à 0 T.

$$B_{c20} = B_{c20}(1 - \alpha_{Nb_3Sn} |\varepsilon|^{1,7}) \quad (8)$$

$$T_{c0m}(\varepsilon) = T_{c0m}(1 - \alpha_{Nb_3Sn} |\varepsilon|^{1,7})^{1/3} \quad (9)$$

$$C_{Nb_3Sn}(\varepsilon) = C_{Nb_3Sn(0)}(1 - \alpha_{Nb_3Sn}|\varepsilon|^{1,7})^{1/2} \quad (10)$$

- α_{Nb_3Sn} est un paramètre égal à 900 pour les déformations en compression ($\varepsilon < 0$) et à 1250 pour les déformation en tensions ($\varepsilon > 0$).
- B_{c20} est l'induction magnétique critique de seconde espèce à 0 K et pour une déformation nulle.
- T_{c0m} est la température critique à 0 T et à déformation nulle.

Dans le cas du Nb_3Sn , on a $B_{c20} = 28$ T et $T_{c0m} = 18$ K.

III.3.e. Résultats

La courbe tension-intensité est obtenue par une mesure de la tension entre les points de potentiel, avec une augmentation constante de l'intensité à 3 A.s^{-1} , jusqu'à ce que la tension atteigne trois fois le critère de champ électrique. Cette marge permet d'éviter des coupures intempestives en raison d'artefacts de mesure de l'alimentation, qui est équipée d'un système de coupure automatique en cas de tension trop élevée, tout en évitant une détérioration irréversible du brin supraconducteur.

Un ensemble de courbe $U(I)$ est déterminé pour chaque type d'échantillon à une température constante de 4,3 K en faisant varier le

champ magnétique de 5 et 15 T. Ces courbes permettent de déterminer pour chaque valeur de champ magnétique un courant critique I_c et un indice de transition N . Les résultats obtenus pour chaque type de brin sont comparés en traçant les courbes de densité de courant critique, J_c en fonction du champ magnétique ainsi que la courbe d'indice de transition N en fonction du champ (**Figure 7**).

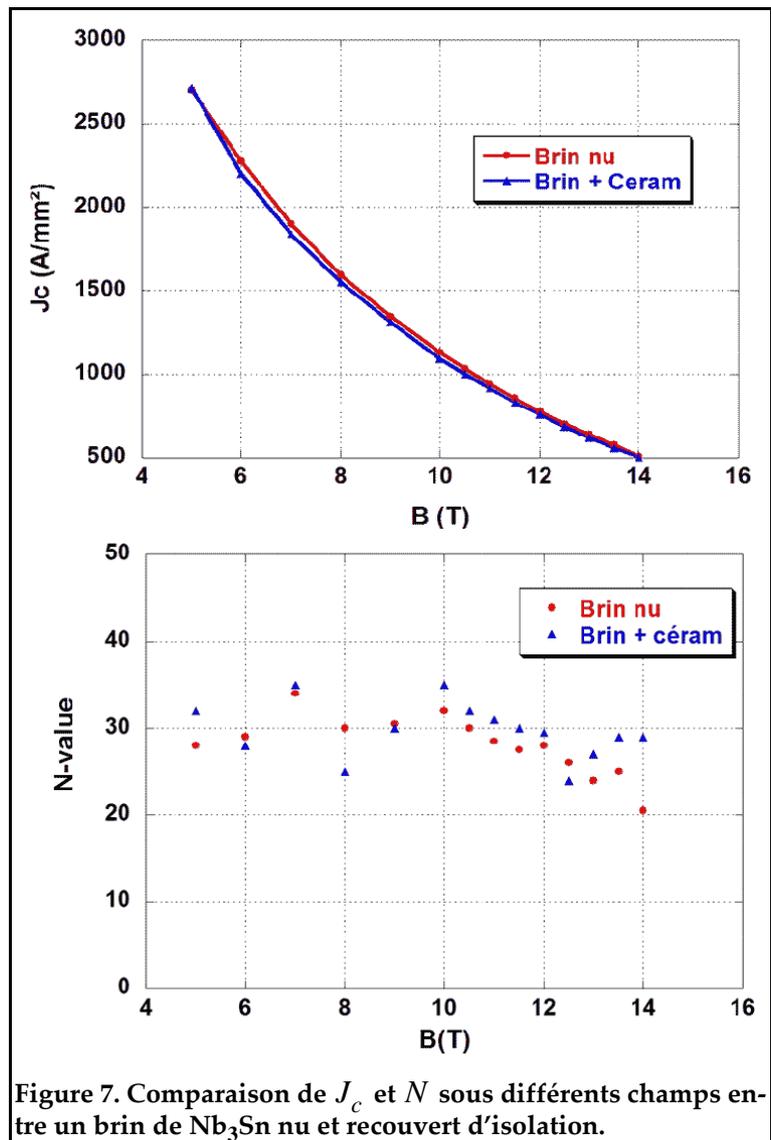


Figure 7. Comparaison de J_c et N sous différents champs entre un brin de Nb_3Sn nu et recouvert d'isolation.

A l'inverse de la mesure de RRR, il n'apparaît aucune différence de comportement entre un brin nu et un brin recouvert de solution céramique pendant le traitement thermique. Ce comportement est facilement compréhensible car il n'existe aucun contact entre le supraconducteur et l'isolation, séparés par la gaine de cuivre stabilisant et la barrière de tantale. Ceci indique que les faibles perturbations provoquées par l'isolation céramique sur le câble de cuivre ne se sont pas propagées jusqu'aux brins supraconducteurs noyés dans ce câble.

Les courbes $J_c(B)$ obtenues par les mesures suivent parfaitement le modèle de Summers à T et ε constants. Les valeurs de densité de courant critique correspondent aux valeurs données par Alstom, typiquement de 750 A.mm^{-2} à 12 T. Précisons que ces brins ont été développés pour répondre au cahier des charges du projet ITER. Les mesures de N -value sont plus délicates à déterminer car la régression linéaire de la courbe $\ln(U)$ en fonction de $\ln(I)$ donne des coefficients de corrélation relativement faibles. Les valeurs de N ne correspondent pas à la définition d'un brin supraconducteur de bonne qualité car leur valeur diminue faiblement avec l'augmentation du champ magnétique.

.IV. Mise au point et test d'un démonstrateur

.IV.1. Introduction

Les mesures précédentes ont permis de vérifier que l'isolation céramique ne modifie pas de manière critique les propriétés du brin composite supraconducteur. Nous avons donc entrepris de voir si le maintien de ces propriétés pouvait également être confirmé par des mesures sur un montage plus complexe, susceptible de refléter plus fidèlement le fonctionnement normal des bobines. Initialement, nous avons pensé réaliser un démonstrateur simple en effectuant les tests électriques sur une partie d'un câble de type Rutherford isolé par le ruban imprégné. La mise en œuvre du ruban ne permettait pas d'isoler un objet de petite dimension constitué d'un fragment de brin unitaire mais, compte tenu de la bonne tenue de la céramique, nous avons entrepris l'étude d'un objet plus complexe.

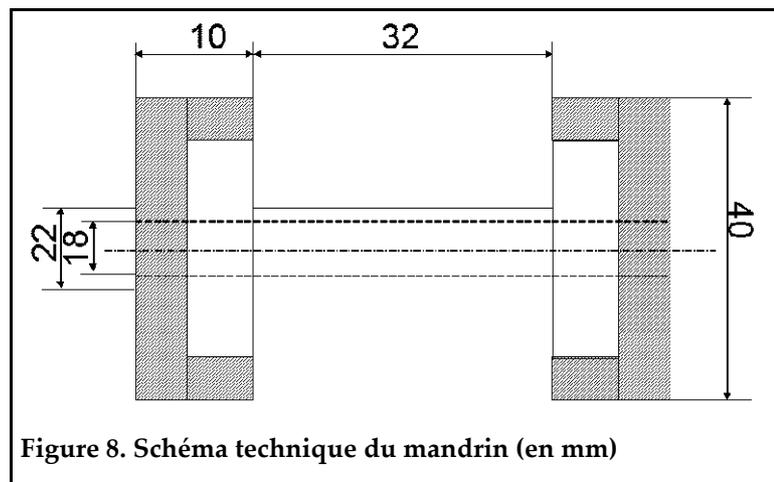
L'idée retenue a donc été de fabriquer une bobine, isolée par le matériau céramique, capable de produire un champ magnétique propre. Cette option nous permettait d'évaluer le comportement effectif des brins supraconducteurs gainés dans des conditions plus proches de la réalité. En effet, le fonctionnement de la bobine génère un champ magnétique intrinsèque important. Une petite bobine de test ne peut engendrer un tel champ mais elle peut être configurée de façon à être soumise à un champ magnétique externe. Un tel montage est rendu possible par la station d'essais Cétacés qui nous a permis d'effectuer une campagne de tests complète sous diffé-

rents champs.

La contrainte principale était l'obligation de dimensionner cette bobine pour être compatible avec le porte échantillon des VAMAS. Il était possible de mesurer simplement le champ produit par la bobine mais l'intérêt était de tester la bobine sous des champs extérieurs élevés. De tels champs permettent en effet d'obtenir une contrainte mécanique induite importante sur le conducteur et de vérifier ainsi la solidité du solénoïde. Un défaut de tenue de l'isolation sera instantanément traduit par une transition (quench) de la bobine. En effet, la déformation d'un brin Nb_3Sn entraînera rapidement une transition vers l'état résistif.

.IV.2. Choix techniques

En raison des limites d'encombrement imposées par la station d'essais, nous étions limité à un objet de longueur 50 mm, de diamètre externe 40 mm et possédant un diamètre interne de 18 mm correspondant au diamètre de la tige en cuivre du porte échantillon. Le principe de base d'élaboration de ce démonstrateur a repris le principe des bobines VAMAS avec un mandrin en titane pour bobiner le fil conducteur et avec deux bagues en cuivre aux extrémités du mandrin pour faciliter le contact avec les amenées de courant du CétacÉS. Un schéma du mandrin et des bagues en cuivre est donné sur la **figure 8**. La géométrie des différentes pièces a été choisie pour permettre un usinage peu complexe tout en obtenant un volume utile maximum pour effectuer le bobinage. Le principal problème était de pouvoir posséder une couche d'isolation suffisante entre les spires du bobinage. Un bobinage classique à spires jointives était donc proscrit car les spires sont collées, ce qui ne laisse pas l'espace suffisant pour l'isolation.



Nous avons également réalisés des tests avec des fils de cuivre recouverts d'une chaussette en fibre de verre mais le maillage du ruban et le fait qu'il soit serré autour du conducteur a empêché d'obtenir une bonne imprégnation par la solution céramique.

La bobine ne possédait aucune tenue après le traitement thermique. Nous avons donc choisi d'utiliser un co-fil de bobinage en cuivre (de diamètre inférieur au brin composite) pour permettre de laisser un espace suffisant entre chaque spire et d'utiliser les propriétés gélifiantes de la solution pour remplir ces interstices. Les **photos 3(a) à (e)** constituent un descriptif des différentes étapes de fabrication de la bobine.

(a) La 1^{ère} couche de conducteur est bobinée sur le mandrin en titane, le co-fil en cuivre permet de laisser un espace entre les spires.

(b) La solution céramique est appliquée par petite couches, la gélification rapide permet de recouvrir rapidement la couche bobinée.

(c) Une couche de ruban imprégné permet de faire une isolation intercouche.

(d) La deuxième couche est bobinée de manière similaire en positionnant les spires dans la partie remplie d'isolation céramique de la couche inférieure afin de faciliter le bon positionnement.

(e) Bobine finale recouverte de ruban de verre désensimé.

Nous avons pu fabriquer un bobinage constitué de 270 spires réparties sur 9 couches (30 spires par couche).

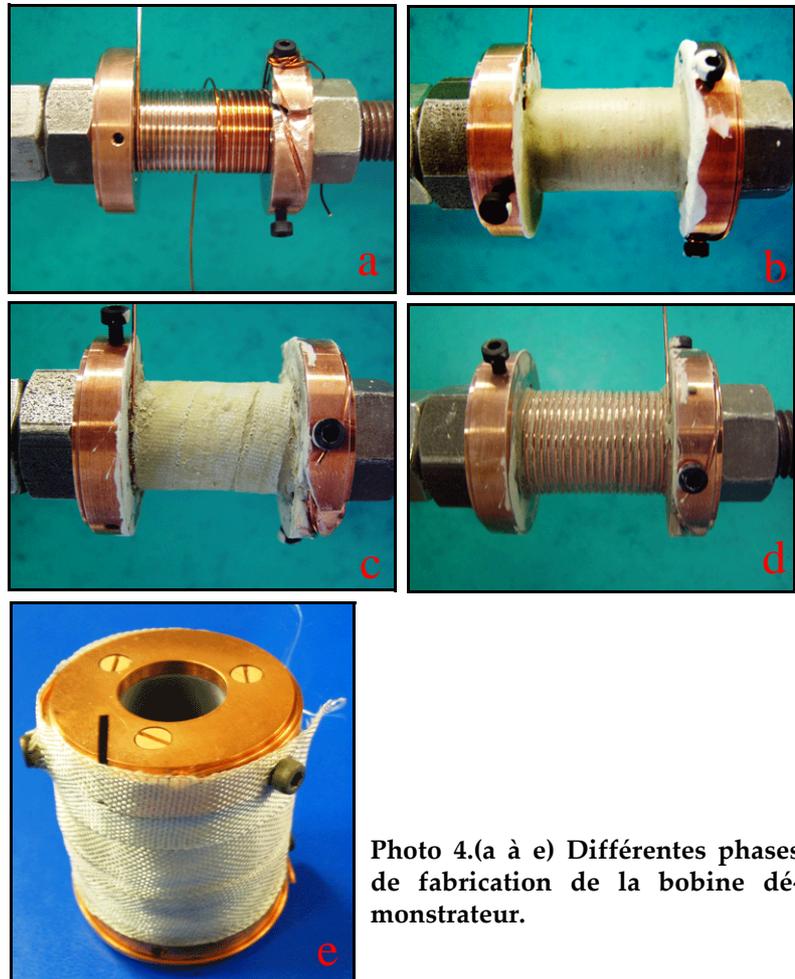


Photo 4.(a à e) Différentes phases de fabrication de la bobine démonstrateur.

.IV.3. Modélisation

Avant d'effectuer la campagne de tests, le comportement de la bobine a été modélisé avec le programme ROXIE. Ce programme a été développé par le CERN de Genève pour prédire les différentes caractéristiques d'un aimant telles que la cartographie des champs, des contraintes ou les risques de transition ("quench") selon les courants appliqués. Pour cela, la géométrie complexe d'un aimant est modélisée sous forme de bloc conducteurs unitaires représentatifs de la géométrie réelle du bobinage.

Dans le cas du démonstrateur, nous avons choisi de modéliser simplement chaque couche de bobinage comme étant un bloc conducteur. La bobine est donc représentée par une superposition de 9 blocs dans lesquels circule un courant d'intensité équivalente à celui circulant dans les 20 spires constitutives de chacune des couches. Par exemple, en faisant circuler un courant de 100 A dans le brin supraconducteur, on considère un courant équivalent de 2000 A par bloc. Cette modélisation prend en compte l'isolation intercouche mais néglige l'isolation interspire d'une même couche. Un système plus proche de la réalité aurait nécessité de définir 180 blocs conducteurs unitaires correspondant à chacune des spires. Cependant, nous avons considéré qu'une modélisation plus simple était suffisante pour obtenir des données proches de la réalité.

La **figure 9** représente une schématisation du bobinage réel sur une demi-vue de coupe et son équivalent après modélisation. L'épaisseur d'isolation entre chaque couche est considérée comme identique. Un bloc conducteur possède une épaisseur similaire au diamètre

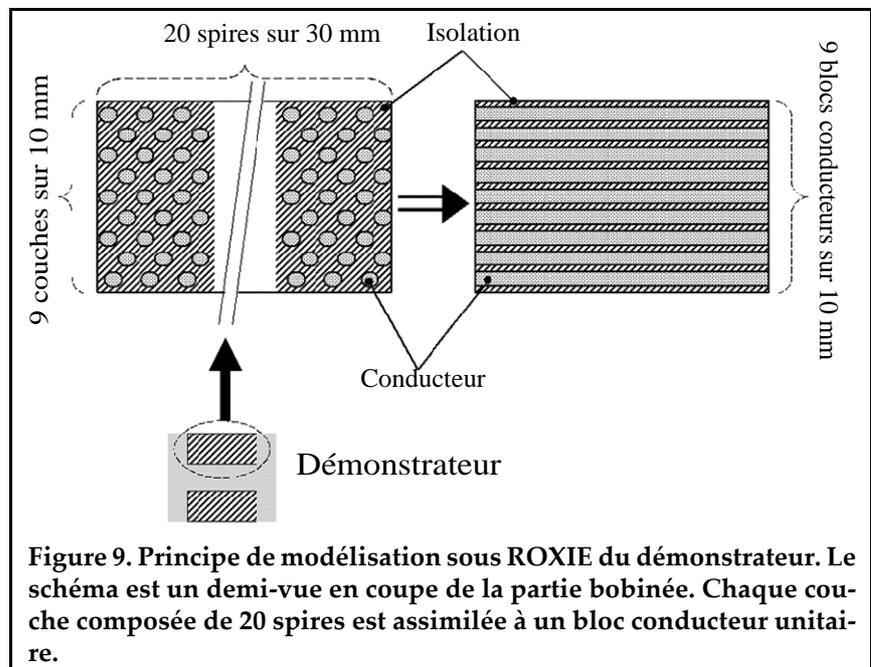


Figure 9. Principe de modélisation sous ROXIE du démonstrateur. Le schéma est un demi-vue en coupe de la partie bobinée. Chaque couche composée de 20 spires est assimilée à un bloc conducteur unitaire.

d'un brin supraconducteur c'est à dire 0,825 mm. La partie bobinage plus isolation céramique mesurant 10 mm, nous avons donc considéré une épaisseur moyenne d'isolation inter-bloc de $(10 - 0,825 \times 9) / 10 = 0,2575$ mm.

Le champ magnétique est déterminé d'après la loi de Biot et Savart

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \cdot \frac{(\vec{dl} \wedge \vec{r})}{r^3} \quad (11)$$

Dans le cas d'une bobine à une section (**figure 10**) définie par sa longueur l , le rayon interne de bobinage a et le rayon externe de bobinage b , on montre facilement d'après la loi de Biot et Savart la relation suivante permettant de déterminer le champ magnétique B_0 produit en son centre.

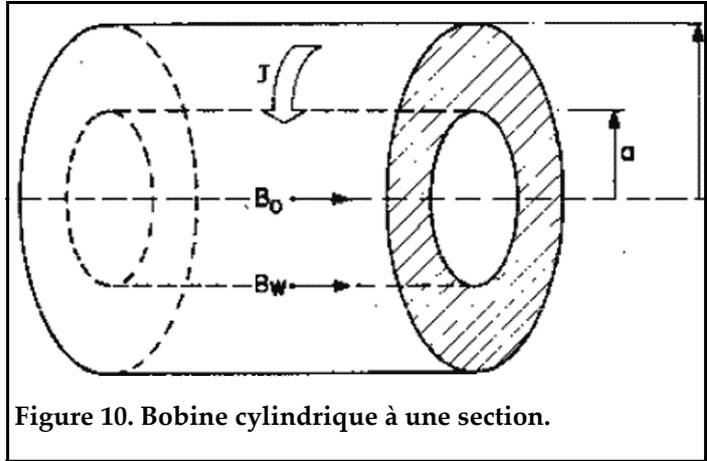


Figure 10. Bobine cylindrique à une section.

$$B_0 = j\mu_0 L n \left[\frac{\alpha + (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}}{1 + (1 + \beta^2)^{1/2}} \right] \quad (12)$$

avec

$$\alpha = b/a \quad \text{et} \quad \beta = l/a$$

Dans notre cas, le champ total est déterminé par la somme des champs magnétiques B_i induits par chaque bloc conducteur défini par son rayon interne a_i et son rayon externe b_i avec:

$$a_i = a_{i-1} + (0,825 + 0,2575) \quad \text{et} \quad b_i = b_{i-1} + (0,825 + 0,2575)$$

.IV.4. Description des tests

En se basant sur les mesures de courant critique obtenues dans le chapitre précédent, nous avons défini un ensemble complet de tests en gardant une marge en courant relativement importante (environ 15%) par rapport au courant critique en fonction du champ. En cas de transition, nous pourrions alors considérer que le défaut provient d'une mauvaise tenue de l'isolation céramique et non d'un courant trop élevé dans le brin.

Pour rappel, un conducteur en présence d'un champ magnétique subit une force de Lorentz définie par la loi:

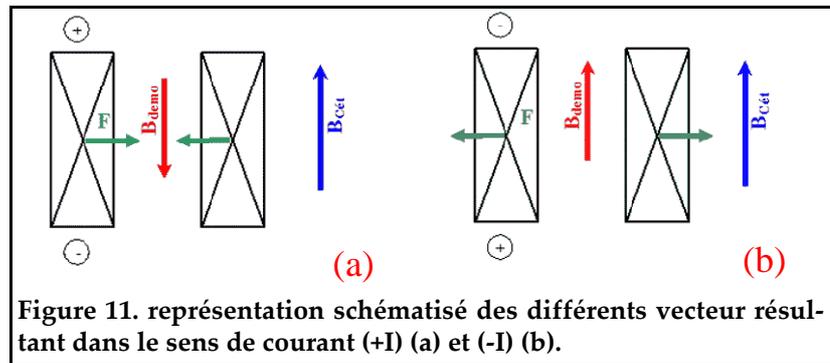
$$d\vec{F} = Id\vec{l} \wedge \vec{B} \quad (13)$$

Généralement, dans le cas des mesures de courant critique sur des bobines VA-

MAS, le sens de circulation du courant est choisi pour entraîner la création de forces de Lorentz centripètes. Elles ont pour effet de compresser le brin sur le mandrin en titane pendant les mesures et ainsi de limiter les possibles mouvements du conducteur. Dans notre cas, le but étant de vérifier la bonne tenue du bobinage maintenu par l'isolation céramique nous avons étudié les 2 sens de courant possibles. Cette modification de sens du courant est une manipulation aisée sur le Cétacés par une simple inversion des connexion électrique au niveau des AdI:

- La première série de test utilise un sens de circulation de courant standard pour ce type de mesures avec des forces de type centripètes: la compression du bobinage est ainsi limitée, en plus de l'isolation céramique, par le mandrin en titane. Dans les résultats suivants, le courant sera noté (+I).
- La deuxième série est effectuée avec un sens de circulation de courant inversé, donnant des forces de Lorentz centrifuges sur le bobinage. Ce test est plus destructif pour le bobinage car seule l'isolation céramique permet un bon maintien du conducteur. Le courant sera noté (-I).

Une inversion du sens du courant dans le conducteur modifie également le sens du champ magnétique produit au centre de la bobine. Ce paramètre influence de façon significative les analyses dans le Cétacés car celui-ci produit un champ parallèle à celui de la bobine, opposé à ce même champ dans le premier cas et s'additionnant au champ produit par le démonstrateur dans le deuxième cas. Une représentation des différents vecteurs unitaires est donnée sur la **figure 11** selon les deux possibilités.



Cette schématisation n'est valable que dans l'hypothèse où le champ du Cétacés est toujours supérieur au champ magnétique produit par le démonstrateur car il créera les contraintes les plus importantes dans le conducteur. Dans le cas d'une bobine non soumise à un champ magnétique externe, les forces de Lorentz restent centrifuges, quelque soit le sens de circulation du courant.

Les contraintes maximales appliquées au bobinage ne seront pas localisées de façon similaire. En considérant le champ magnétique produit par le démonstrateur, elles seront maximales au centre du bobinage et minimales en périphérie. Ceci conduit à deux cas de figures distincts:

- Avec le sens de courant (+I), le champ maximum correspondant à celui du CétacÉS se situera à l'extérieur du bobinage. Il en résultera des contraintes maximales situées sur la partie externe du bobinage ($B_{max} = B_{cet}$).
- Avec le sens de courant (-I), le champ maximum sera la somme du champ du CétacÉS et de celui produit par le démonstrateur. Dans ce cas, les contraintes maximales se situeront à l'intérieur du bobinage ($B_{max} = B_{cet} + B_{demo}$).

Le démonstrateur monté sur le support d'échantillon du CétacÉS (**photo 5**) est équipé d'une prise de potentiel fixée sur les deux bagues de cuivre. Une deuxième prise de potentiel bobinée le long du démonstrateur a été abandonnée car la création de spires créait un effet inductif important pour la mesure de tension. La mesure de potentiel s'effectue entre les deux bornes du bobinage car il est impossible de positionner une prise dans le bobinage sans détériorer l'isolation céramique.

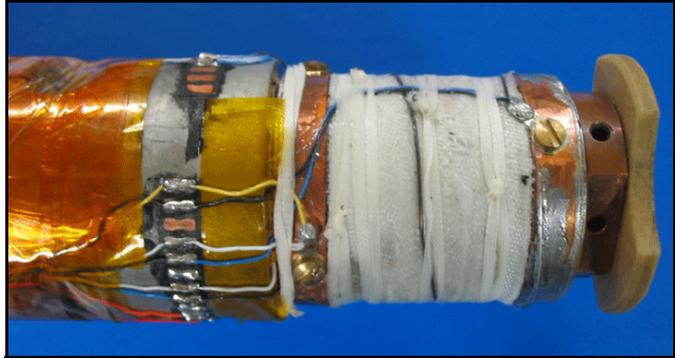


Photo 5. Démonstrateur équipé des prises de potentiels et monté sur le porte échantillon.

.IV.5. Résultats

Dans les deux cas de mesures (+I) et (-I), nous avons pu effectuer de manière reproductible (chaque analyse est effectuée trois fois) et sans aucune détérioration des propriétés du démonstrateur, l'ensemble des tests. Nous avons appliqué un champ maximum dans le bobinage de 11 T, avec un courant de 194 A initiant un champ propre produit par le démonstrateur de 1 T. La **figure 12** présente la mesure de la tension aux bornes du bobinage en fonction du courant appliqué, pour un courant de 194 A et un champ total de 11 T. le cas **(a)** correspond au sens de courant (+I) et le cas **(b)** au sens de courant (-I).

Les deux courbes sont symétriques en raison de l'inversion de sens du courant en fonction des deux cas. Dans un premier temps, la tension croît suivant une évolution logarithmique avec l'augmentation du courant jusqu'à atteindre un palier vers 15 μV , au delà de 50 A. L'intensité maximum est stabilisée pendant quelques secondes, entraînant une chute de la tension à 0 V, puis nous faisons redescendre l'intensité à la même vitesse. Il apparaît un comportement similaire pour la tension mais de signe opposé. Cette allure de tension est typique du comportement inductif d'une bobine:

$$U = L \cdot \frac{dI}{dt} \quad (14)$$

L est définie comme l'inductance du bobinage, l'unité étant le Henry.

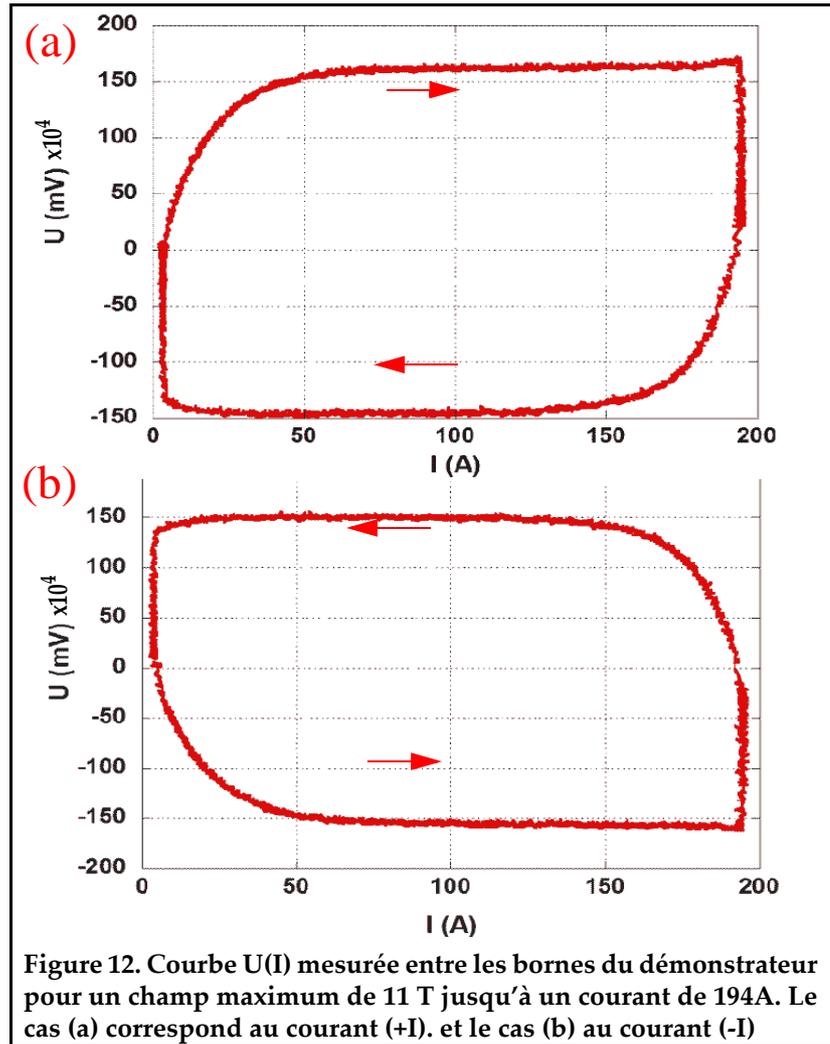


Figure 12. Courbe $U(I)$ mesurée entre les bornes du démonstrateur pour un champ maximum de 11 T jusqu'à un courant de 194A. Le cas (a) correspond au courant $(+I)$, et le cas (b) au courant $(-I)$

Il faut noter, que dans le premier cas, le champ maximum subi par le conducteur est de 11 T dès le départ, tandis que dans le deuxième cas, il n'est que de 10 T pour monter progressivement avec l'augmentation de l'intensité dans le conducteur jusqu'à 11 T. Les limites de courant critique du brin Nb_3Sn fourni par Alstom ne nous ont pas permis d'atteindre des valeurs de contrainte importantes dans le bobinage. Dans le cas précédent, ROXIE nous a permis de calculer une contrainte σ de 12 MPa. Cette valeur reste relativement faible, comparée aux contraintes de 100 MPa auxquelles doit résister un quadripôle. Pour finaliser le test, nous avons choisi d'augmenter le courant dans le bobinage sous différents champs magnétiques: le but de ces tests était d'obtenir un quench par transition du brin supraconducteur. Un exemple de résultat est donné sur la **figure 13**, le champ créé par le Cétacés est de 12 T dans le cas $(+I)$ et de 11 T dans le cas $(-I)$:

- Dans le cas $(+I)$ le courant de quench est obtenu à 175 A avec un champ maximum de 12 T.
- Dans le cas $(-I)$, le courant de quench est obtenu à 179 A avec un champ maximum de 11,92 T (11 T créée par le cétacé plus 0,92 T créée par le démonstrateur avec un courant de 179 A).

Comme dans le cas de la **figure 12**, les courbes sont symétriques avec une inversion de la tension et le même type de comportement inductif. De manière similaire aux mesures sur VAMAS, la tension augmente progressivement, correspondant à la transition de l'état supraconducteur à l'état résistif du brin conducteur.

Nous avons choisi de fixer comme valeur de courant de quench, celle correspondant au point de coupure de l'alimentation du CétacÉS. Il s'agit d'un système de protection permettant d'éviter d'atteindre des tensions trop élevées dans l'échantillon. Le critère de champ électrique de $0,1 \mu\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ n'est pas applicable dans notre cas en raison de l'importante longueur de conducteur présente entre les prises de potentiels. En considérant une longueur de bobinage de 20 mètres, il faudrait utiliser un critère

de tension de $200 \mu\text{V}$ qui est au-delà du seuil de protection. Une augmentation de ce seuil pourrait entraîner des détériorations irréversibles sur le brin, ce qui explique que nous nous soyons cantonné à cette valeur. Une comparaison de résultats remarquables obtenus sous ROXIE est donnée sur les figures suivantes. La **figure 14** représente l'évolution du champ magnétique le long de l'axe central du solénoïde. Avec cette géométrie, le champ B est équivalent à sa seule composante B_x :

- (a) Dans le cas du courant (+I), le champ est minimum au centre du solénoïde et on peut noter que le champ maximum de 11,75 T sur l'axe central et vers l'extérieur n'est pas équivalent au champ maximum auquel est soumis le bobinage.
- (b) Dans le cas du courant (-I), le champ maximum est situé au centre du solénoïde mais il reste toujours inférieur à la valeur la plus élevée à laquelle est soumis le bobinage.

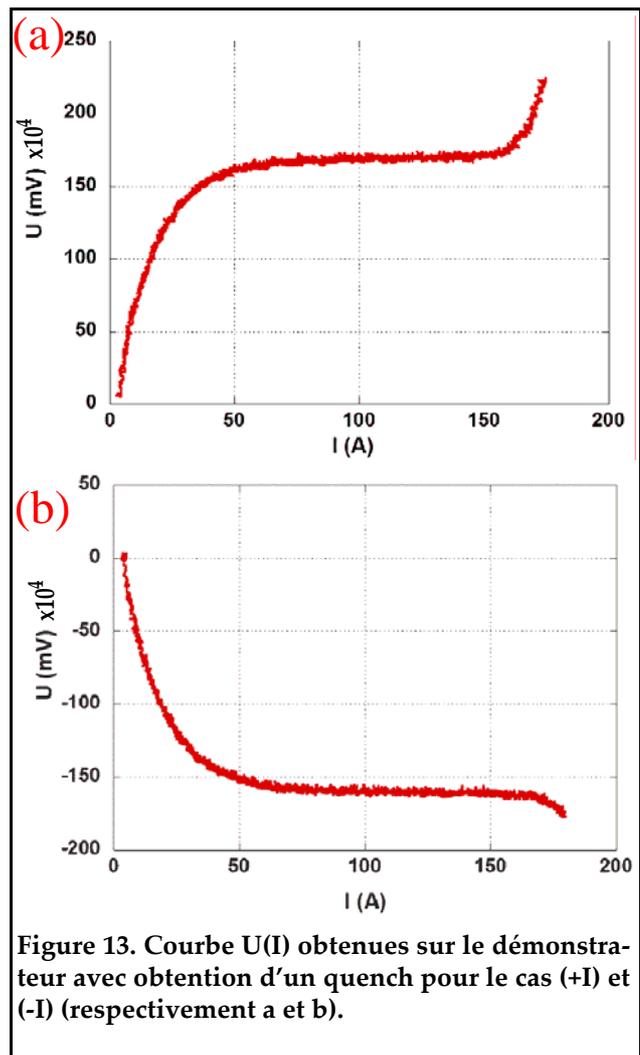


Figure 13. Courbe $U(I)$ obtenues sur le démonstrateur avec obtention d'un quench pour le cas (+I) et (-I) (respectivement a et b).

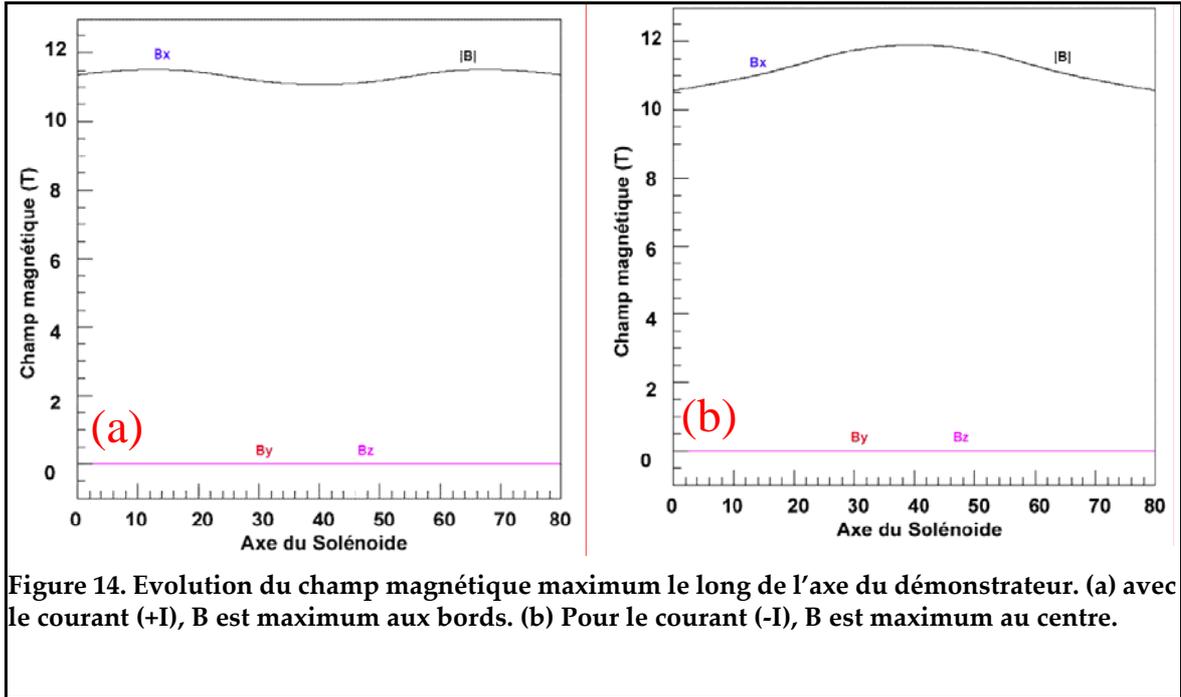


Figure 14. Evolution du champ magnétique maximum le long de l'axe du démonstrateur. (a) avec le courant (+I), B est maximum aux bords. (b) Pour le courant (-I), B est maximum au centre.

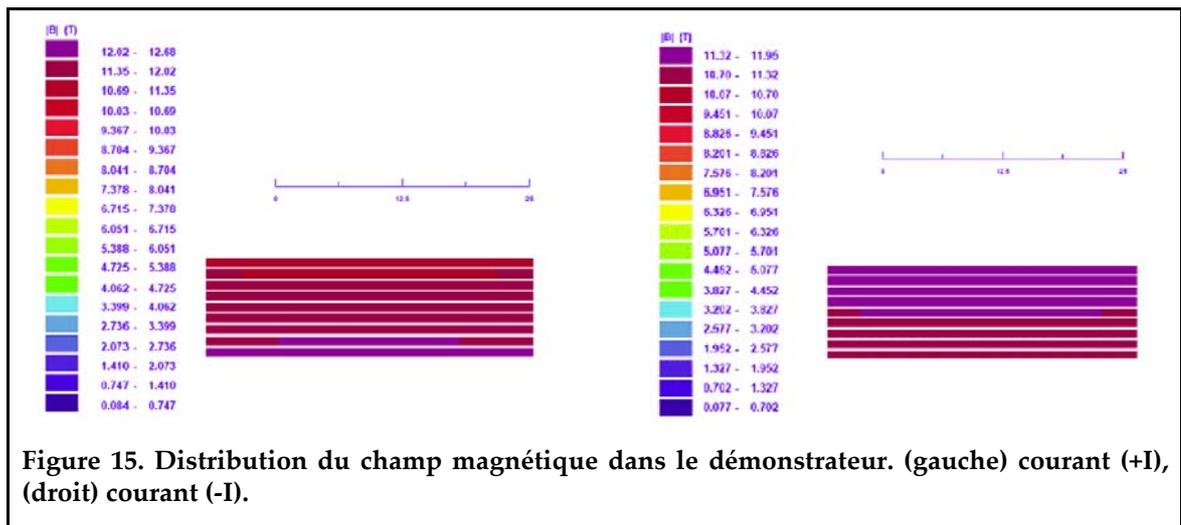


Figure 15. Distribution du champ magnétique dans le démonstrateur. (gauche) courant (+I), (droit) courant (-I).

La **figure 15** est une cartographie de la valeur absolue du champ magnétique à l'intérieur du démonstrateur, modélisée selon la description du paragraphe IV.3, avec une demi-vue en coupe du bobinage représenté par un empilement de 9 blocs conducteurs:

- (a) Dans le cas (+I), on remarque que le champ maximum sur l'extérieur du bobinage est supérieur à 12 T avec un minimum de 11 T sur l'intérieur du bobinage (correspondant à la soustraction des deux champs magnétiques de directions opposées produits par le Cétacés et le démonstrateur).
- (b) Dans le cas (-I), le champ maximum se situe à l'intérieur du bobinage avec une valeur inférieure à 12 T (correspondant à la somme des deux champs de sens identiques).

Une dernière mesure a été effectuée avec un champ magnétique produit seulement par le démonstrateur. Le champ du Cétacés est laissé nul et le courant dans la bobine est augmenté jusqu'à l'obtention d'un quench. Le courant de quench est obtenu à 740 A, ce qui permet de créer un champ magnétique de 3,8 T au centre du solénoïde.

Le champ créé le long de l'axe du solénoïde sur la **figure 16** est maximum en son centre et diminue de façon importante jusqu'au bord du bobinage avec une valeur pratiquement nulle. Le sens du courant est (+I), donnant une valeur négative de la composante B_x .

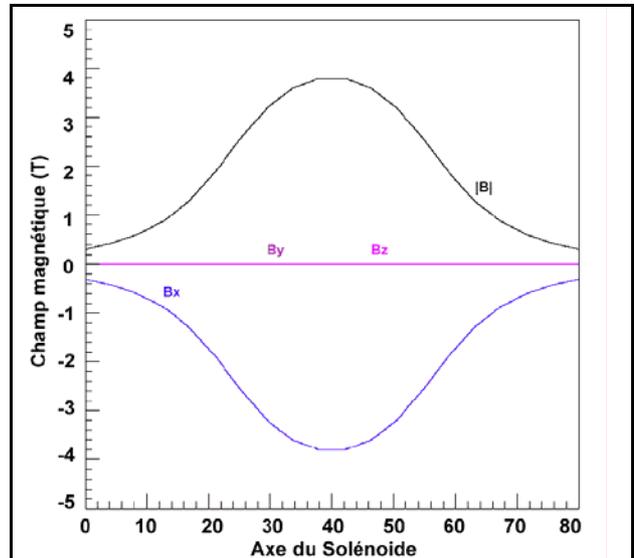


Figure 16. Evolution du champ magnétique le long de l'axe central du solénoïde dans le cas (+I).

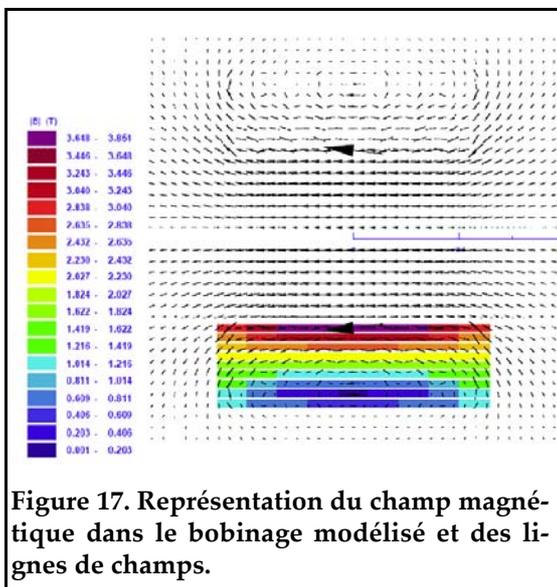


Figure 17. Représentation du champ magnétique dans le bobinage modélisé et des lignes de champs.

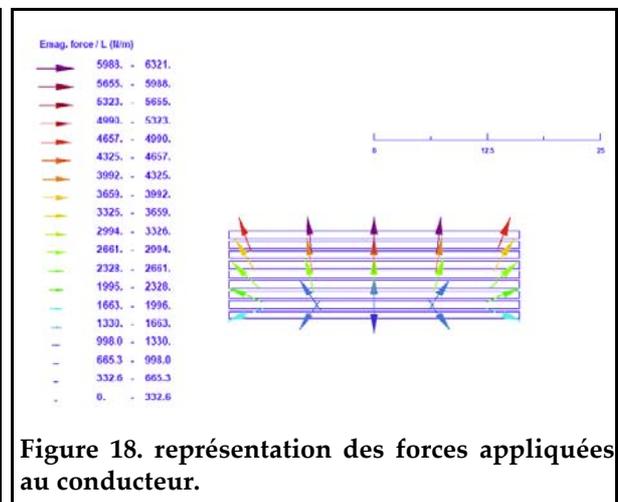


Figure 18. représentation des forces appliquées au conducteur.

La **figure 17** constitue une représentation du champ magnétique à l'intérieur du bobinage modélisé. L'absence d'un champ magnétique extérieur intense crée par le Cétacés donne une forte hétérogénéité du champ magnétique dans le conducteur. La **figure 18** est une représentation des forces de Lorentz s'appliquant sur le conducteur. Les forces sont proportionnelles au champ magnétique donnant une réparti-

tion similaire à la **figure 17**. Sur l'extérieur du bobinage, les forces sont très faibles et de directions variées. En se rapprochant du centre du bobinage, on obtient les forces de module maximum, orientées perpendiculairement aux blocs conducteurs vers l'intérieur (force centripètes) selon la loi de Lorentz.

Nous avons mesuré un ensemble de courants de quench sous différents champs magnétiques. Leurs valeurs sont rapportées dans les **Tableaux II et III**, respectivement pour les cas (+I) et (-I) avec les champs magnétiques correspondant au Cétacés, aux champs créés par le démonstrateur ainsi que les champs maximums appliqués au conducteur et les contraintes proportionnelles. Dans le cas (+I), les contraintes sont plus importantes pour un champ similaire car les forces induites les plus élevées s'appliquent sur l'extérieur du solénoïde.

Tableau II: Courants de quench (I_{quench}) et contraintes maximums du bobinage démonstrateur sous différents champs dans le cas (+I).

I_{quench} (A)	J_{supra} (A.mm ⁻²)	$B_{\text{dém}}$ (T)	$B_{\text{Cétacés}}$ (T)	B_{max} du bobinage (T)	Contrainte max (MPa)
740	3280	3,8	0	3,86	18,96
680	3014	3,5	4	4,51	20,35
559	2478	2,9	5	5,42	20,11
375	1162	1,9	7,5	7,8	13,57
175	776	0,9	12	12,19	14,16

Tableau III: Courants de quench (I_{quench}) et contraintes maximums du bobinage démonstrateur sous différents champs dans le cas (-I).

I_{quench} (A)	J_{supra} (A.mm ⁻²)	$B_{\text{dém}}$ (T)	$B_{\text{Cétacés}}$ (T)	B_{max} du bobinage (T)	Contrainte max (MPa)
559	2478	2,97	2,5	5,42	20,11
382	1693	1,96	6	8	20,3
179	793,5	0,92	11	11,95	14,2

Nous avons finalement comparé (**figure 19**) ces courants aux courants critiques obtenus sur les VAMAS pour le même type de brin. La valeur de champ correspond au champ maximum auquel est soumis le conducteur, ce qui correspond à une partie bien localisée du bobinage. On note une très bonne corrélation avec les valeurs obtenues lors de mesures standardisées sur de courtes longueurs des VAMAS ainsi qu'avec les courants de quench obtenus sur la bobine démonstrateur.

Les courbes de tendances - en pointillés- pour les courants de quench, correspondent au modèle de Summers avec une différence plus importante dans le cas de la bobine sans champ externe. Dans ce cas, le champ est beaucoup moins homogène dans le bobinage, ce qui peut justifier la légère différence observée. Nous n'avons pas mesuré le champ produit réellement par le démonstrateur

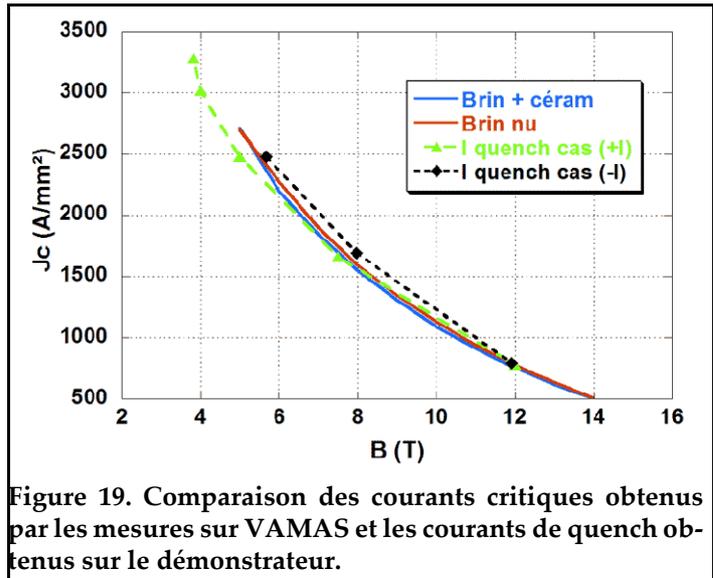


Figure 19. Comparaison des courants critiques obtenus par les mesures sur VAMAS et les courants de quench obtenus sur le démonstrateur.

mais les calculs théoriques obtenus sous ROXIE semblent très proches des valeurs réelles lorsqu'on fait l'approximation que les courants de quench sont identiques aux mesures de courants critiques. Cette modélisation simplifiée par un ensemble de blocs conducteurs s'avère donc suffisamment précise.

V. Conclusion

Cette étude nous a permis de constater la bonne adéquation entre les mesures de courant critique basées sur des analyses standardisées, avec les critères théoriques et les valeurs de courants de quench obtenus avec la bobine démonstrateur que nous avons conçue. Les contraintes mécaniques subies par le conducteur sont bien inférieures à nos espérances lors du lancement de l'étude car elles sont légèrement supérieures à 20 MPa -dans les meilleurs des cas-. Cependant, nous avons pu valider la pertinence de l'isolation dans un système réel en confirmant les mesures précédentes de courant critique et de RRR. Nous avons établi que les valeurs de courants de quench sont proches des courant critiques mesurés sur le brin de Nb₃Sn seul et nous avons également vérifié que les propriétés électriques de la bobine après de nombreux quench demeurent équivalentes. Cette étape constitue donc la première phase de la validation de l'isolation céramique comme solution à la fabrication d'aimants supraconducteurs à base de niobiate d'étain.

Remarque:

Nous pouvons enfin signaler que lors de notre étude, la station d'essai Cétacés était toujours en cours de développement. Ce test un peu particulier (qui n'a été possible que par l'aide apportée par l'équipe chargée de cette station de mesure) a permis de valider positivement les différentes améliorations apportées. Il s'agissait en effet des premières manipulations vraiment concluantes suite à de nombreux problèmes liés à la première version de l'aimant en Nb₃Sn servant à produire le champ magnétique intense.

.VI. Bibliographie

- [1] A. Vorobieva, A. Nikulin, *et al.*, "The experimental investigation of copper for superconductor," *Physica C*, 354 (2001) 371.
- [2] A. Devred, "Supraconducteurs à basse température critique pour électroaimants", *Vol. Mat. Supa. traité EGEM (Electronique, Génie Electrique, et Microsystème)*, edition Hermès(2001).
- [3] K.H. Mess, P. Schmüser *et al.*, "Superconducting accelerator magnets", *World Scientific*, (1996).
- [4] J.O. Linde, " An experimental study of the resistivity-concentration dependence of alloys" *Phys. Acta*, 41 (1968)1 007.
- [5] J.C. Rider et C.T. Foxon, " An experimental determination of the electrical resistivity of dislocation in copper," *Phil. Mag.*, 16 (1967) 1133.
- [6] Y. Cudennec, A. Riou, *et al.*, "Hypothèse cristalochimique des mécanismes de formation de $\text{CuO}_{(s)}$ et de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$," *Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie*, (2000) 661.
- [7] Y. Cudennec et A. Lecerf, "The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited," *Solid State Sciences*, 5 (2003) 1471.
- [8] VAMAS Technical Party for superconducting materials, "VI. Standard method for I_c determination_ VI-1: Recommended standard method for determination of d.c. critical current of Nb_3Sn multifilamentary composite superconductor," *Cryogenics*, 35 VAMAS Supplement (1995) 105.
- [9] P. Bruzzone, H.H.J. Ten Kate *et al.*, "Bench mark testing of Nb_3Sn strands for the ITER model coil," *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, 42B (1996) 1351.
- [10] A. Devred, T. Bush *et al.*, "Review of SSC dipole magnet mechanics and quench performance." In J. Nonte (ed.), *Supercollider 4*, New York: Plenum Press, (1992) 113.

- [11] D.P. Hampshire et H. Jones, "A detailed investigation of the E–J characteristic and the role of defect motion within the flux-line lattice for high-current-density, high-field superconducting compounds with particular reference to data on Nb₃Sn throughout its entire field–temperature phase space," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20 (1987) 3533.
- [12] W.H. Warnes et D.C. Larbalestier, "Critical current distributions in superconducting composites," *Cryogenics*, 26 (1986) 643.
- [13] L.T. Summers, M.W. Guinan *et al.*, "A model for the prediction of Nb₃Sn critical current as a function of field, temperature, strain and radiation damage," *IEEE Trans. Magn.*, 27 No 2 (1991) 2041.

Conclusion

Ce travail de thèse a été effectué pour permettre le développement d'une isolation innovante pour les câbles supraconducteurs en Nb_3Sn . La formation à haute température de ce composé ainsi que sa grande fragilité nécessite une mise en œuvre particulière. Les premiers tests de bobinage de pôles magnétiques, ont montré que la méthode classique d'imprégnation de résine sous vide reste une phase délicate et coûteuse qui peut facilement détériorer les propriétés de l'aimant.

Le choix c'est donc naturellement porté vers un matériau isolant de type céramique capable de supporter les traitements thermiques de formation du Nb_3Sn (650-700°C) qui, de plus, réagirait à ces températures pour amener une cohésion mécanique à la bobine. Le cahier des charges du projet se base sur la géométrie d'un quadripôle type LHC avec une isolation qui utilise la méthode d'enrubannage du câble conducteur de type Rutherford avant le bobinage de l'aimant. Le choix d'un ruban minéral imprégné d'un précurseur céramique a permis d'utiliser une technique similaire à l'isolation classique de type organique.

Les études précédentes effectuées depuis la mise en place de la collaboration entre le CEA Saclay et l'IEM de Montpellier ont montré qu'une barbotine de particules de verres et d'argiles en suspension est la solution la plus adaptée à l'imprégnation d'un ruban de verre. Les propriétés plastifiantes de l'argile facilite l'enrubannage de la fibre imprégnée tandis que le verre amène la cohésion mécanique après le traitement thermique du niobium étain.

Le choix du verre s'est rapidement fixé sur une fritte référencée sous le nom 2495F par la société Johnson & Matthey car elle associe un point de fusion inférieur à 600°C tout en ne contenant pas de bore (élément sensible aux radiations). La composition de la barbotine a été définie par une étude de rhéologie en utilisant la méthode des plans de mélanges pour minimiser le nombre de test. Le meilleur résultat pour la mise en œuvre de l'isolation a été obtenu avec une argile de type montmorillonite calcique fournie par la société Arvel. Elle permet d'obtenir une suspension stable et amène une plasticité adéquate au ruban de verre imprégné malgré une quantité importante de verre. L'étude par plan de mélanges a déterminé un comportement rhéologies type pour cette famille d'argile en termes de viscosité et de thixotropie pour la barbotine d'imprégnation. Ce comportement type permet d'ajuster rapidement la composition de la solution et ainsi de contrôler les modifications de propriété d'un produit naturel tel que l'argile.

La tenue mécanique aux contraintes de l'isolation est un paramètre important du cahier des charges. La caractérisation n'est pas complète en raison d'un comportement inattendu du matériau pendant le traitement thermique. Cependant, nous avons réalisé des empilements de câble isolés avec une tenue mécanique cohérente. La résistance mécanique reste inférieure à une isolation organique à base de résine mais plusieurs améliorations sont envisageables pour augmenter la tenue de l'isolation comme une meilleur homogénéisation du dépôt céramique et un contrôle du dégazage pendant le traitement thermique pour augmenter la densité du matériau.

Dans la dernière partie consacrée aux tests électriques, nous n'avons montré

aucune détérioration des propriétés du câble composite supraconducteur en Nb₃Sn. Il n'apparaît aucune réaction néfaste entre le cuivre stabilisant et le ruban imprégné après le traitement thermique. Pour terminer chapitre, nous avons développé un démonstrateur en utilisant la géométrie d'un solénoïde multicouche dont l'isolation inter-spire et inter-couche est assurée par notre matériau. Cette bobine a été testée avec succès sous différents champs magnétiques intenses et a permis de produire un champ propre supérieur à 3,8 T. Les différents quenchs observés n'ont pas détérioré les propriétés du démonstrateur. Les courants de quench ont donné une parfaite corrélation avec les mesures de courants critiques, en fonction du champ magnétique, obtenues sur des bobines de types vamas.

Dans l'état actuel, l'isolation développée ne possède pas les caractéristiques adéquates en termes de dimensionnement ou de résistance mécanique pour les contraintes d'un pôle magnétique. Plusieurs points doivent être approfondis tel le comportement au traitement thermique ou la quantité de matériau pour atteindre les propriétés des isolations à base de résine. Ces études seront poursuivies par le CEA au sein du programme européen NED («Next European Dipol»). Des mesures de transfert d'hélium à travers la porosité du matériau vont permettre de déterminer l'amélioration du refroidissement du supraconducteur par rapport aux isolations classiques de types organiques.

Annexes

Annexe I: Accélérateur de particules (LHC) et fusion à confinement magnétique (ITER)

I. Les accélérateurs de particules

I.1. Principes

Les particules acquièrent de très grandes vitesses (proche de la vitesse de la lumière, c) sous l'action de champs électromagnétiques \vec{E} et \vec{B} sur une orbite fermée pour provoquer des collisions entre elles. Ces hautes vitesses permettent d'obtenir de très grandes énergies pour accéder à la structure la plus infime de la matière.

En effet, une particule plongée dans des champs \vec{E} et \vec{B} est soumise à une force de Lorentz, \vec{F} :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

où q représente la charge de la particule et \vec{v} son vecteur vitesse.

Le champ électrique permet d'accélérer les particules dans les parties linéaires de l'accélérateur alors que l'induction magnétique permet d'incurver la trajectoire des particules ainsi que de focaliser le faisceau de particules sur une orbite bien définie

Pour obtenir des particules d'énergies de plus en plus élevées, il a été nécessaire de développer des aimants possédant des champs intenses. Ces champs intenses nécessitent l'utilisation d'aimants supraconducteurs.

I.2. Les aimants d'accélérateurs

Un accélérateur utilise deux types d'aimants (dipolaire et quadripolaire) ayant une fonction bien définie:

- Les aimants à champ dipolaire (dipôle) créent une induction \vec{B} uniforme à une composante. les dipôles permettent d'incurver la trajectoire des faisceaux, pour cela, ils utilisent une distribution de courant dite en " $\cos \theta$ " représentée sur la **figure 1(a)**. En pratique, cette distribution n'est pas réalisable et elle est approchée par des bobinages dont la distribution est donnée sur la **figure 1(b)**.
- Les aimants à champ quadripolaire (quadripôle) créent une induction \vec{B} à deux composantes B_x et B_y . les quadripôles focalisent le faisceau de particules en utilisant une distribution de courant en " $\cos 2\theta$ " montrée sur la **figure 2(a)**. Comme dans le cas des dipôles, cette distribution théorique est approchée par une distribution de courant donnée sur la **figure 2(b)**. Dans un quadripôle, la focalisation du faisceau dans une direction est associée à une défocalisation suivant la direction orthogonale. Une focalisation complète est obtenue avec l'utilisation de deux quadripôles pivotés de 90° l'un par rapport à l'autre.

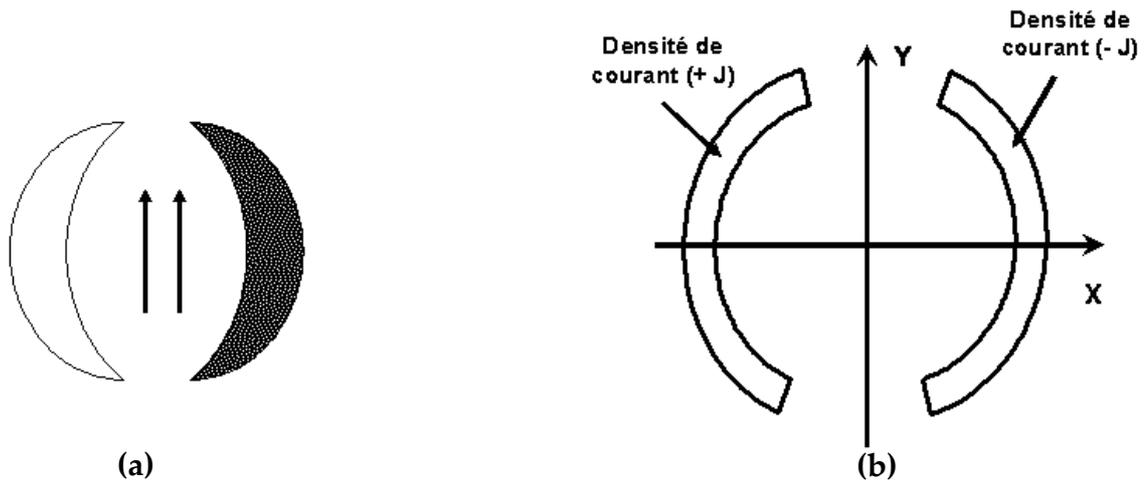


Figure 1. Distribution théorique (a) et approchée (b) des courants pour générer un champ dipolaire.

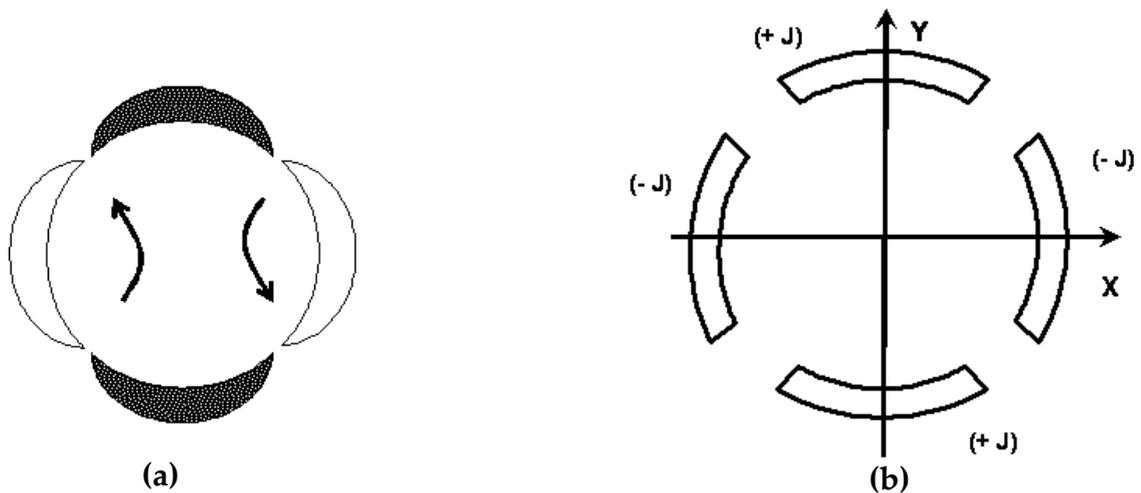


Figure 2. Distribution théorique (a) et approchée (b) des courants pour générer un champ quadripolaire.

.I.3. Le projet LHC

Le LHC (Large Hadron Collider, ou grand collisionneur de hadrons) est un collisionneur proton-protons qui est en cours de construction par le laboratoire européen de physique des particules, le CERN près de Genève. Ce collisionneur accélère deux faisceaux de protons parcourant en sens inverse un tunnel circulaire de 27 km de circonférence (**photo 1**). Au point de croisement des deux faisceaux, les protons se percuteront à des énergie de 14 TeV par collisions proton-proton correspondant à sept fois plus que les énergies des collisions proton-antiprotons produites par le Tevatron américain (le collisionneur le plus énergétique actuellement en fonctionnement). L'énergie libérée se matérialisera en particules, dont l'analyse (comptage, identification, mesure de leurs énergies et impulsion, etc.) permettra de tester plus avant les théories actuelles sur le monde des particules élémentaires. En particulier, les physiciens attendent du LHC la mise en évidence d'une particule dont les théoriciens prédisent l'existence depuis presque trente ans : le boson de Higgs.



Photo 1. Vue aérienne de l'anneau du LHC d'une circonférence de 27 Km.

Le collisionneur possèdera deux points d'interactions dédiés à la physique des hautes énergies où seront installés deux détecteurs, CMS (Compact Muon Solénoïde) et ATLAS (Air Core Toroïdal for Large Acceptance Spectrometer) qui utilisent également des systèmes magnétiques à base d'aimants supraconducteurs.

Le LHC sera constitué d'environ 10000 aimants dont 1300 dipôles de 14 mètres de longueur et 400 quadripôles de 3 mètres de longueur. Les aimants fonctionneront à la température de l'hélium superfluide (1,8 K) avec une induction de 8,3 T pour les dipôles et un gradient de 223 Tm^{-1} pour les quadripôles. Le LHC devrait être en fonctionnement pour 2007.

.I.4. Après le LHC

Le LHC utilise la technologie des aimants supraconducteur en NbTi à 1,8 K or il n'est pas envisageable d'utiliser cette technologie au delà d'une induction de 10-11 T car la densité de courant critique du NbTi devient trop faible. Le SACM du CEA Saclay développe actuellement un prototype d'aimant quadripolaire en Nb₃Sn en utilisant une géométrie similaire aux aimants en NbTi (**figure 3**). Le fait de garder un design électromagnétique similaire ne permettra pas de dépasser les aimants en NbTi mais il permet au SACM de se familiariser avec la mise en oeuvre délicate du Nb₃Sn, de développer des techniques de fabrication pouvant être utilisées de manière industrielle et de valider ces choix technologiques en fabricant un prototype de quadripôle en Nb₃Sn (**photo 2**) possédant des performances à 4,2 K proches des performances des aimants en NbTi à 1,8 K.

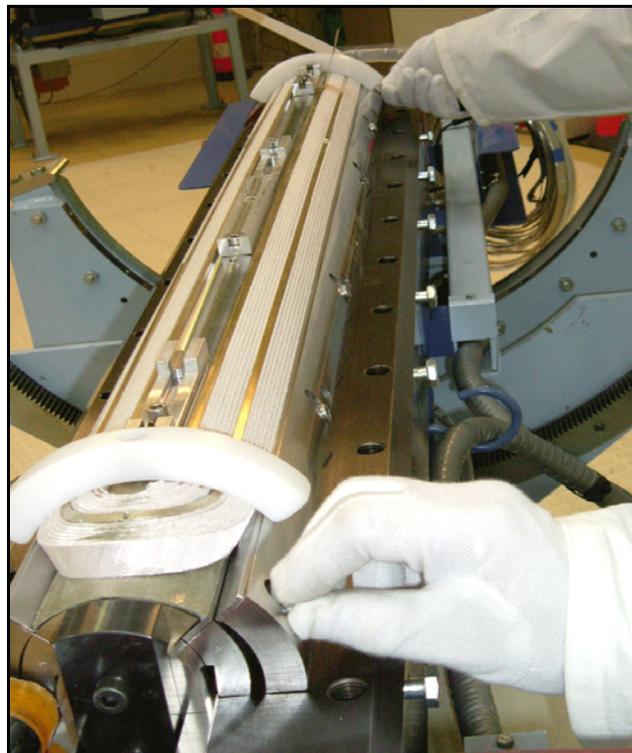
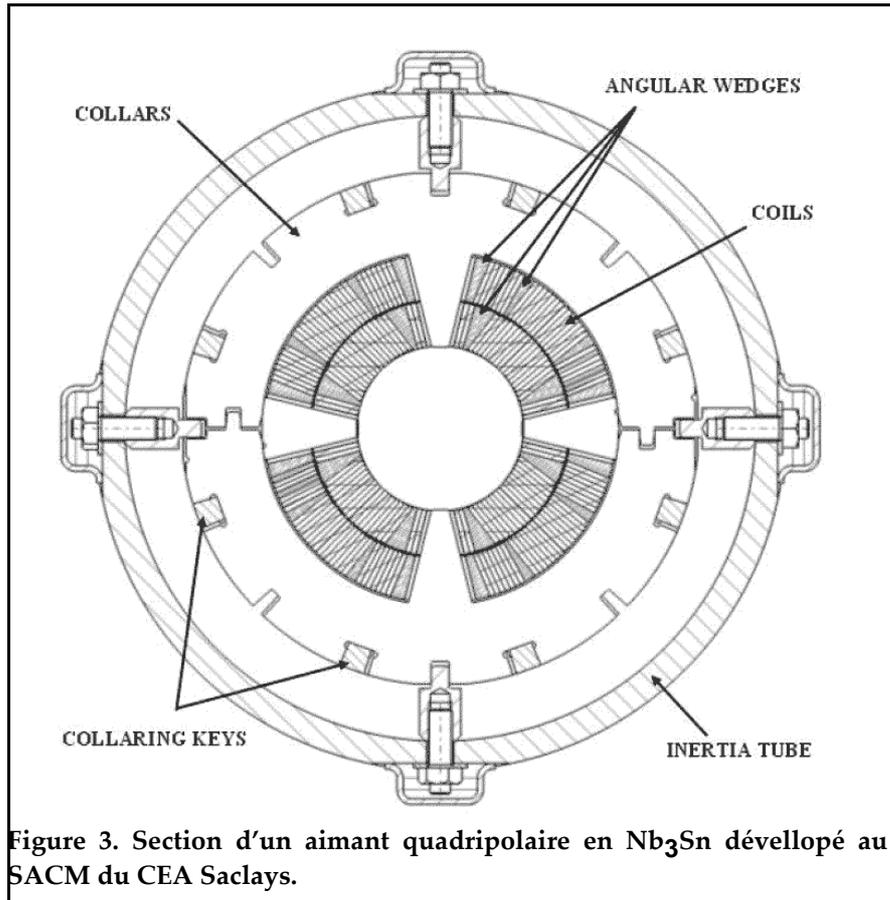


Photo 2. Pôles en Nb₃Sn en cours de fabrication par le SACM.

.II. La fusion à confinement magnétique

.II.1. Le phénomène de la fusion

La fusion est la source d'énergie du soleil et des autres étoiles. Une étoile commence à briller quand la matière en son coeur atteint, sous l'effet des forces de gravitation, des densités et des températures suffisantes pour déclencher des réactions thermonucléaires libérant de l'énergie. La tendance du plasma à se disperser, donc à se refroidir, est contrebalancée par la force gravitationnelle. Sur terre, le confinement gravitationnel est impossible. Deux voies sont étudiées pour reproduire ces réactions:

- Porter à très haute pression et à haute température un petit volume de matière pendant un temps extrêmement court. On cherche ainsi à obtenir le plus grand nombre possible de réactions de fusion avant que le plasma ne se disperse. On parle alors de confinement inertiel.
- Piéger et maintenir à très haute température un plasma. Ce plasma est confiné dans une boîte immatérielle de forme torique créée par des champs magnétiques. On parle alors de confinement magnétique.

Pour obtenir une réaction de fusion, il faut rapprocher suffisamment deux noyaux qui, puisqu'ils sont tous deux chargés positivement, se repoussent. Une certaine énergie est donc indispensable pour franchir cette barrière et arriver dans la zone, très proche du noyau, où se manifestent les forces nucléaires capables de l'emporter sur la répulsion électrostatique. Différentes réactions de fusions sont données sur la **figure 4**.

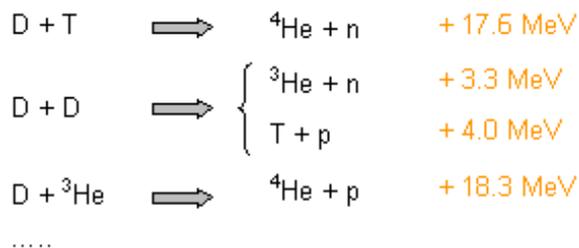


Figure 4. Exemples de réactions de fusion

La réaction de fusion la plus accessible est celle impliquant le deutérium et le tritium. Les recherches sur la fusion contrôlée se concentrent donc sur cette réaction.

.II.2. La fusion contrôlée

La fusion contrôlée représente un défi scientifique et technologique majeur qui pourrait répondre au problème crucial de disposer, à plus ou moins long terme, de nouvelles ressources énergétiques. A côté de l'énergie de fission, l'énergie de fusion représente l'espoir d'avoir une source d'énergie propre et abondante au cours du XXIe siècle. A l'heure où la raréfaction des énergies fossiles est prévue d'ici 50 ans, il est d'une importance vitale d'explorer le potentiel de toutes les autres sources d'énergie. Avec 300 litres d'eau de mer, on pourrait fournir 1 gramme de deutérium.

C'est-à-dire que l'eau des océans permettrait, à elle seule, de subvenir aux besoins mondiaux de l'humanité pendant, environ, un milliard d'années.

.II.3. Le projet ITER

ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor ou voyage en latin) vise à démontrer la faisabilité scientifique et technique de l'énergie de fusion. C'est-à-dire qu'au sein d'un réacteur de type tokamak (**figure 5**), un mélange de deutérium et de tritium (isotopes de l'hydrogène) peut être porté à une température de l'ordre de 200 millions de degrés, suffisante pour que la réaction de fusion s'auto-entretienne et qu'elle soit contrôlée. Il s'agit d'un projet international majeur comprenant l'Union Européenne, les Etats-unis, le Japon, la Russie, la Corée du sud et la Chine. ITER est techniquement prêt à être fabriquer et le premier plasma est prévu pour 2015. On peut raisonnablement estimer que les premiers kW électriques produits par un prototype de réacteur à fusion thermonucléaire puissent voir le jour à l'horizon 2050. Actuellement, deux sites sont envisagés pour sa construction: Cadarache en France et Rokkasho-mura au Japon.

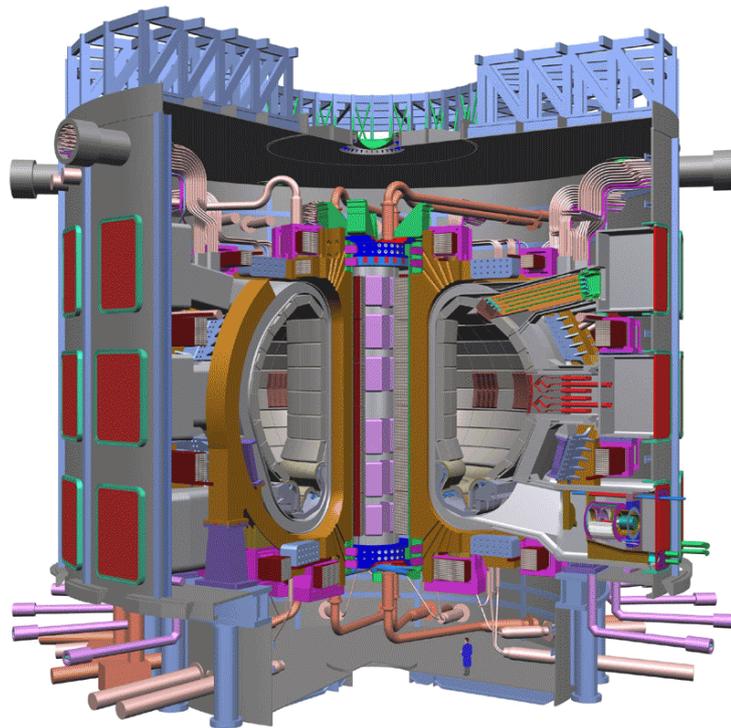


Figure 5. Vue en coupe du Tokamak ITER.

.II.4. Principe de fonctionnement à la production d'électricité

La **figure 6** montre le principe de fonctionnement d'un réacteur industriel pour la production d'électricité : le mélange combustible deutérium-tritium est injecté (1) dans une chambre où, grâce à un système de confinement, il passe à l'état de plasma et brûle (2). Ce faisant, le réacteur produit des cendres (les atomes d'hélium) et de l'énergie sous forme de particules rapides ou de rayonnement (3). L'énergie produite sous forme de particules et de rayonnement s'absorbe dans un composant parti-

culier, la "première paroi", qui, comme son nom l'indique, est le premier élément matériel rencontré au-delà du plasma. L'énergie qui apparaît sous forme d'énergie cinétique des neutrons est, quant à elle, convertie en chaleur dans la couverture tritigène (4), élément au-delà de la première paroi, mais néanmoins à l'intérieur de la chambre à vide. La chambre à vide est le composant qui clôt l'espace où a lieu la réaction de fusion. Première paroi, couverture et chambre à vide sont bien évidemment refroidies par un système d'extraction de la chaleur. La chaleur est utilisée pour produire de la vapeur et alimenter un ensemble classique turbine et alternateur producteur d'électricité (5).

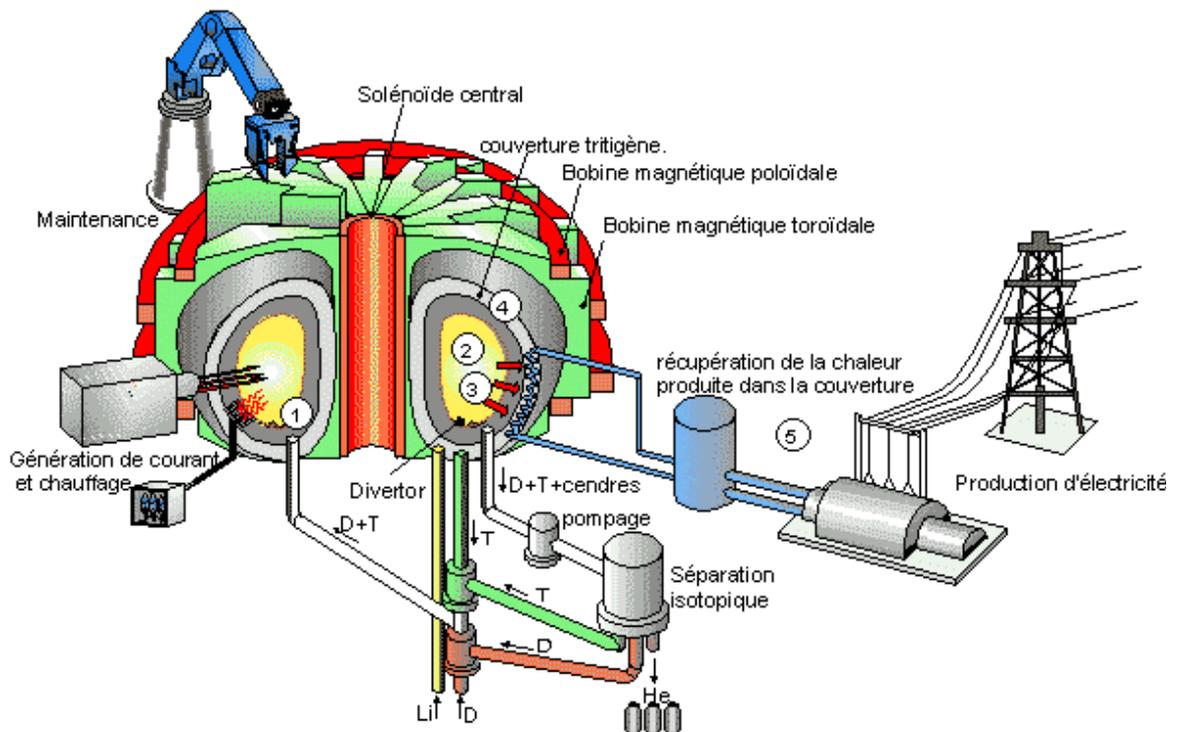


Figure 6. Schéma de principe d'un réacteur de fusion industriel pour la production d'électricité.

Sources:

www.iter.gov.fr

Annexe II: les minéraux argileux

.I. Introduction

Après le silex et la pierre taillée, l'argile fut, pendant la préhistoire, le matériau le plus anciennement utilisé par les hommes. Aujourd'hui, l'argile reste un des premiers matériaux terrestres utilisés: briques et tuiles; carrelages et céramique industrielle; porcelaine, faïence et poterie; adsorbants, filtres et catalyseurs; boues de forage et ciments; charges de nombreux produits de l'industrie, de la droguerie, de la pharmacie.

Les argiles sont définies comme des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

.II. Les grandes familles

Les minéraux argileux sont en général en forme de feuilles, d'où leur nom de phyllites. Ils appartiennent, comme les micas, au groupe des phyllosilicates. Chaque cristal ou phyllite de quelques micromètres d'épaisseur, est composé de centaines de feuillets empilés. C'est la structure du feuillet élémentaire qui caractérise l'espèce minérale. Chaque feuillet est composé de deux, trois ou quatre couches planes associées.

Il y a deux sortes de couche, selon que les oxygènes ou oxydriles sont associés en tétraèdres ou en octaèdres. Et les petits cations (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) viennent se loger dans les cavités des tétraèdres et des octaèdres. Si les charges positives et négatives ne s'équilibrent pas, il en résulte une charge foliaire et d'autres cations viennent se loger entre les feuillets pour équilibrer l'édifice. Ici résident les capacités d'échange des argiles et leur pouvoir adsorbant.

La liste suivante représente les principaux types de minéraux argileux:

- Les Kaolins
- Les montmorillonites (smectites)
- Les illites
- Les chlorites
- Les minéraux argileux interstratifiés

Cette liste n'est pas exhaustive et on peut distinguer, par les variations de position et de nature des cations, de quarante à cinquante espèces de minéraux argileux, groupés en différentes familles.

.III. Les kaolins et les montmorillonites

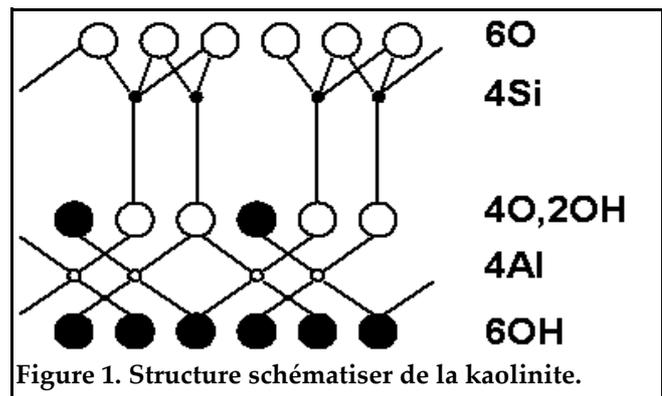
.III.1. La famille des kaolins

Les feuillets élémentaires des minéraux de ce groupe sont représentés par l'association d'une couche octaédrique Al (ou Mg) sous-jacente à une couche hexagonale de tétraèdre de silice. Les sommets communs des polyèdres sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les sommets des octaèdres non reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par les hydroxyles impliquant la présence de six OH sur le plan inférieur de chaque feuillet et de deux OH sur le plan commun des polyèdres. Les deux plans (O,OH) et (OH) sont disposés de telle façon qu'ils forment des sites octaédriques où viennent se loger les Al^{3+} (ou Mg^{2+}). La formule théorique du kaolin pour une demi maille est donc $X_n(Y_2O_5)(OH)_4$ ou X représente les éléments en position octaédrique et par Y les éléments en position tétraédriques. Y est principalement Si^{4+} mais peut aussi être Al^{3+} et plus rarement Fe^{3+} .

On distingue principalement les kaolins à couche trioctaédrique (n=3) et à couche dioctaédrique (n=2), ces derniers pouvant être hydratés et non hydratés.

.III.1.a. A couche dioctaédrique non hydratés

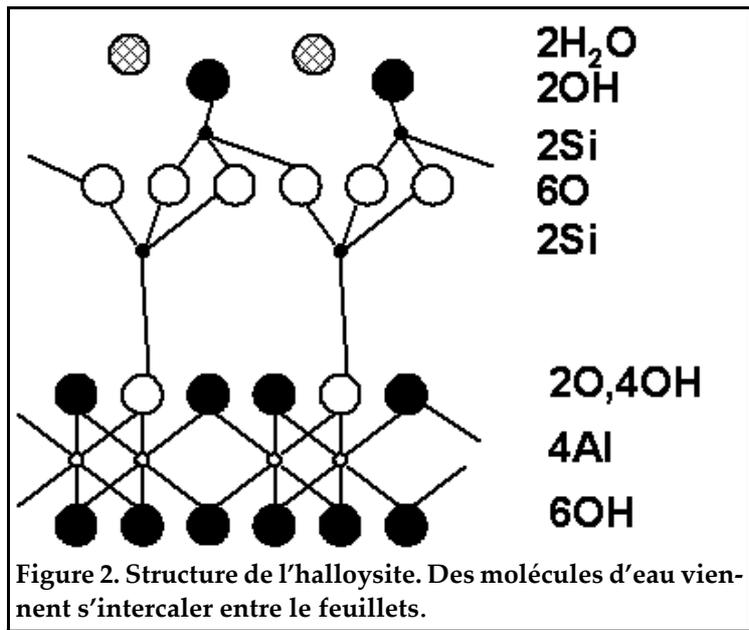
L'empilage des feuillets se fait sans possibilité d'intercalation de molécules d'eau, organiques ou d'ions minéraux. ces feuillets peuvent facilement glisser les uns sur les autres ce qui confère à ces minéraux de très bonnes propriétés plastiques. Les liaisons entre feuillets sont dues à une liaison de type hydrogène. Les ions OH^-



, constituants le plan inférieur d'un feuillet, sont situés dans le voisinage immédiat des ions oxygènes du plan supérieur de l'unité sous-jacente. L'hydrogène de l'hydroxyle assure la liaison des deux oxygènes par formation d'un groupement complexe (OH)(O). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans entraînant des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral. les minéraux du type kaolin dioctaédrique non hydraté comprennent différentes variétés cristallographiques dont on peut citer l'exemple de la kaolinite. Elle est caractérisée par l'ordonnance parfaite des couches qui la composent, les feuillets se retrouvent identiquement placés l'un par rapport à l'autre, ce qui lui confère un seul feuillet par maille avec un assemblage triclinique. La structure de la kaolinite est représentés sur la **figure 1**. La kaolinite appartient aux minéraux réfractaires.

.III.1.b. A couche dioctaédrique hydratés

Ces minéraux ont leur feuillets séparés par une couche de molécules d'eau, cette séparation permet l'intercalation d'ions minéraux ou de molécules organiques. L'halloysite est un minéral type de cette famille. Les tétraèdres de silice du réseau hexagonal sont tournés alternativement, le plan compact du centre du feuillet devient $O_2(OH)_4$ contre $O_4(OH)_2$ pour la kaolinite et les sommets libres des tétraèdres sont occupés par des hydroxyles.

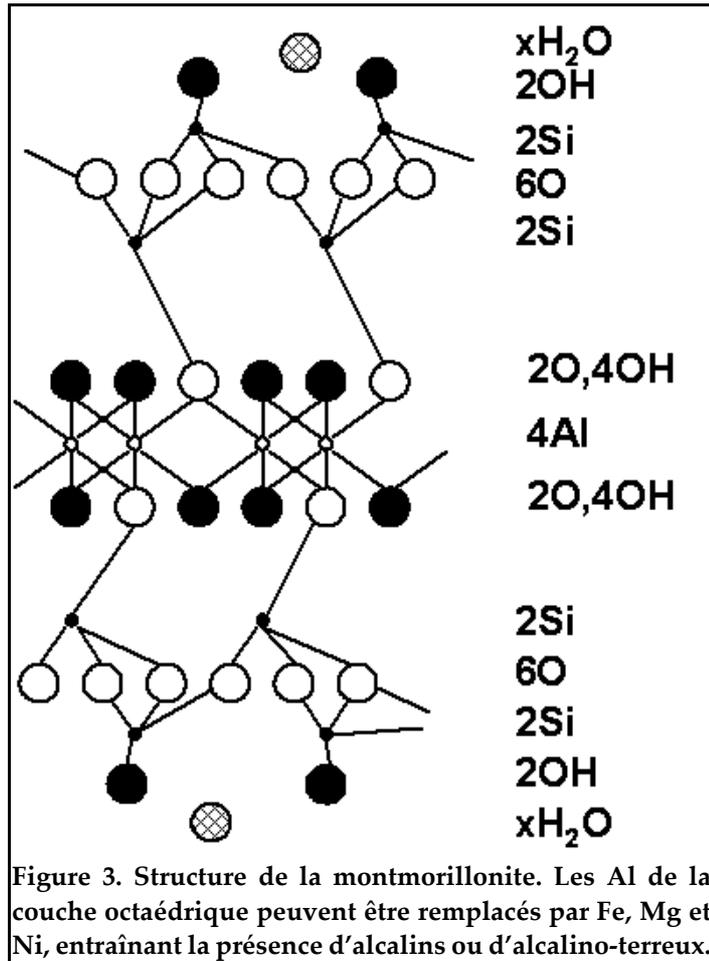


Des couches de molécules d'eau peuvent s'agréger et s'orienter à ces hydroxyles en formant un plan de grande rigidité, l'halloysite possède une meilleure plasticité que la kaolinite. La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraîne un écart réticulaire de 1 nm et une certaine indépendance des feuillets. Sa structure est donnée sur la **figure 2**.

.III.2. la famille des montmorillonites

La famille des montmorillonites (anciennement nommées smectites) est plus importante pour les céramistes. Les argiles de cette famille sont couramment utilisées dans l'industrie sous le nom de bentonite - dénomination impropre plus adaptée à une roche minérale - pour leur propriété absorbant et pour leur pouvoir liant et plastifiant. Les montmorillonites se présentent en masse compactes, blanches, jaunâtres ou rosâtres. Elles proviennent de l'altération en milieu alcalin de minéraux ferromagnésiens, feldspaths calciques etc... Les propriétés des montmorillonites diffèrent très sensiblement avec la nature du cation échangeable (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

Il y a encore des doutes sur la structure exacte des montmorillonites. Elles peuvent être définies par une couche octaédrique Al-Fe-Mg-Ni - commune à tous les minéraux argileux - entre deux couches d'acide silicique hydraté. Une partie des tétraèdre SiO_4 possède un groupement OH^- dirigé vers l'extérieur. Les surfaces 001 sont ainsi caractérisées par des hydroxyles à caractère acide qui attirent et polarisent les molécules d'eau. La présence de molécules d'eau entraînent un allongement linéaire du réseau. Cette structure est explicitée sur la **figure 2**.



En comparaison à la kaolinite caractérisée par les liaisons OH-Al la rapprochant de l'hydroxyde d'aluminium, la montmorillonite est caractérisée par des liaisons OH-Si qui la rapprochent de l'acide silicique.

Résumé

Le Nb₃Sn est le matériau supraconducteur le plus adapté pour la réalisation de grand aimants à fort champ magnétique (>11 Teslas) mais sa mise en oeuvre reste délicate en raison d'une grande fragilité de ce matériau après le long traitement thermique nécessaire à la formation du composé Nb₃Sn. L'isolation traditionnelle pour les bobine en Nb₃Sn fabriquées par la méthode «Wind & React» nécessite d'effectuer, après le traitement thermique, une imprégnation de résine sous vide, laquelle amène un coût élevé et un risque important de détériorer la bobine.

Nous proposons une isolation céramique innovante déposée directement sur le câble conducteur non réagi. Après le traitement thermique du niobium étain, nous obtenons une bobine possédant une cohésion mécanique, avec un maintien du conducteur et une isolation électrique adéquate.

Après une étude de rhéologie, pour caractériser la suspension d'imprégnation, nous avons montré que l'utilisation de cette isolation pour fabriquer une bobine n'affectait pas les propriétés électriques du brin composite en Nb₃Sn. Un solénoïde de petite dimension a été testé avec succès sous de forts champs magnétiques externes et il a pu produire un champ propre de 3,8 T avec l'application d'un courant de 740 A.

Mots clés: Supraconducteur/ Nb₃Sn/ Isolation électrique/ Céramique/ Champ magnétique.

Abstract

Nb₃Sn is the best superconductor candidate for the realization of high field magnets (>11 Teslas), its implementation remains delicate because of the great brittleness of material after the heat treatment necessary to the formation of Nb₃Sn compounds. The conventional insulation for Nb₃Sn Wind & React coils requires to perform, after the heat treatment, a vacuum resin impregnation, which adds to the cost and raises failure risk.

We have proposed an innovating ceramic insulation deposited directly on the un-reacted conducting cable. After the heat treatment of the niobium tin, we obtain a coil having a mechanical cohesion, while maintaining a proper conductor positioning and a suitable electric insulation.

After a rheological study, to characterize the impregnated suspension, we have shown that using this insulation in a coil manufacture process doesn't affect the electrical properties of the Nb₃Sn wires. A solenoid of small dimensions was tested with success in high external magnetic fields and has produced a magnetic field of 3.8 T under 740 A.

Keywords: Superconductor/ Nb₃Sn/ Electric insulation/ Ceramic/ Magnetic fields.