

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 084 376**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 57040**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 22 C 5/08** (2018.01), B 22 F 3/00, H 01 B 1/02,
H 01 B 13/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 **MATERIAU COMPOSITE CUIVRE-ARGENT.**

②2 **Date de dépôt** : 27.07.18.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public
de la demande** : 31.01.20 Bulletin 20/05.

④5 **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention** : 14.05.21 Bulletin 21/19.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche** :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

○ **Demande(s) d'extension** :

⑦1 **Demandeur(s)** : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public —
FR et UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER
Etablissement public — FR.*

⑦2 **Inventeur(s)** : LECOUTURIER FLORENCE,
LAURENT CHRISTOPHE, MESGUICH DAVID,
LONJON ANTOINE, TARDIEU SIMON, FERREIRA
NELSON, CHEVALLIER GEOFFROY et
ESTOURNES CLAUDE.

⑦3 **Titulaire(s)** : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public,
UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER
Etablissement public.

⑦4 **Mandataire(s)** : IPSILON Société par actions
simplifiée.

FR 3 084 376 - B1



MATÉRIAU COMPOSITE CUIVRE-ARGENT

L'invention concerne un matériau composite massif comprenant du cuivre et une quantité volumique d'argent inférieure à 5% en volume environ, par rapport au volume total dudit matériau, un procédé de fabrication dudit
5 matériau, et les utilisations dudit matériau dans diverses applications.

L'invention s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux domaines de la microélectronique, du magnétoformage industriel, des conducteurs pour câbles électriques et/ou de télécommunications, et des conducteurs pour aimants pulsés. Plus particulièrement, l'invention concerne
10 un matériau composite présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques, notamment en termes de résistance à la rupture, et de bonnes propriétés électriques, notamment de conductivité électrique.

Le cuivre pur présente une excellente conductivité électrique (100% IACS ou *International Annealed Copper Standard*), mais possède une faible
15 résistance à la rupture, notamment de 200-400 MPa environ. Ainsi, il a été proposé des conducteurs en cuivre renforcés mécaniquement comprenant des grains de cuivre pur sous forme de nanocristaux ou nanograins, ou des grains formés d'un alliage de cuivre. Par exemple, Sakai *et al.* ont décrit [*Acta Materialia*, **1997**, *45*, 3, 1017-1023] un alliage de cuivre-argent comprenant
20 24% en masse d'argent, ayant une résistance à la rupture optimisée de 1,5 GPa environ. Toutefois, sa conductivité électrique est de 65% IACS environ. Cette conductivité ne permet pas d'utiliser l'alliage dans les aimants pulsés qui subiraient alors une augmentation drastique de la température, et/ou dans des câbles électriques haute tension. L'alliage est obtenu par un procédé
25 comprenant la fusion d'un mélange comprenant du cuivre et de l'argent, la coulée du mélange dans le moule, puis des étapes de tréfilage à froid alternées avec des étapes de traitement thermique (notamment à 330–430°C). Le procédé est énergivore et/ou coûteux puisqu'il nécessite de nombreuses étapes de traitement thermique.

30 D'autres solutions ont été proposées, telle que la fabrication d'un matériau composite cuivre-argent. En particulier, CN 102723144 B décrit un matériau composite cuivre-argent comprenant 24% en masse d'argent, et

ayant une résistance à la rupture acceptable de 970 MPa environ. Toutefois, là encore sa conductivité électrique reste très modérée (72% IACS environ). Le matériau composite est obtenu par un procédé comprenant une étape d'insertion d'un barreau d'argent dans un tube de cuivre, une étape de soudage par faisceau d'électrons sous vide, une étape de traitement thermique à 500-700°C, une étape d'extrusion, puis plusieurs étapes de tréfilage, de recuit, et de mise en forme pour former un monobrin composite. Plusieurs monobrins composites (e.g. 630 monobrins) sont formés avec le procédé précité, puis insérés dans un tube de cuivre pour répéter le procédé précité. Le procédé est très long, énergivore et/ou coûteux puisqu'il nécessite de nombreuses étapes de traitement thermique et de mise en forme.

Ainsi, les matériaux de l'art antérieur ont des propriétés mécaniques améliorées, au détriment de la conductivité électrique. En effet, les méthodes de l'art antérieur introduisent des défauts internes tels que des joints de grains, ou des défauts d'empilement, qui induisent une diminution de la conductivité électrique du matériau obtenu. Par ailleurs, les procédés sont souvent longs et/ou coûteux.

Ainsi, le but de la présente invention est de pallier tout ou partie des inconvénients de l'art antérieur et notamment de fournir un matériau composite à base de cuivre et d'argent, présentant des propriétés électriques améliorées, en particulier en termes de conductivité électrique, tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques, en particulier en termes de résistance à la rupture, ledit matériau pouvant présenter des performances adaptées pour une utilisation dans le domaine des câbles, notamment comme élément électriquement conducteur d'un câble d'énergie et/ou de télécommunications, dans le domaine des aimants pulsés, dans le domaine des installations de champs magnétiques intenses et/ou dans le domaine du magnétoformage industriel. Un autre but de l'invention est de fournir un procédé simple et économique de préparation d'un tel matériau.

L'invention a donc pour premier objet un matériau comprenant du cuivre et de l'argent, caractérisé en ce qu'il est un matériau composite massif

et en ce qu'il comprend une quantité volumique d'argent inférieure à 5% en volume environ, par rapport au volume total dudit matériau.

Le matériau de l'invention présente des propriétés électriques améliorées, en particulier en termes de conductivité électrique, tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques, en particulier en termes de résistance à la rupture. En particulier, il peut présenter une conductivité supérieure ou égale à 75% IACS environ, tout en garantissant une résistance à la rupture d'au moins 900 MPa environ.

Dans le matériau composite de l'invention, le cuivre et l'argent sont de préférence sous la forme de grains ayant au moins une de leurs dimensions de taille sub-micronique (i.e. inférieure à 1 μm).

Selon une forme de réalisation de l'invention, le cuivre (respectivement l'argent) est sous la forme de grains ayant au moins une de leurs dimensions inférieure ou égale à 700 nm environ, de préférence inférieure ou égale à 500 nm environ, de préférence encore allant de 50 à 400 nm environ, et de préférence encore allant de 100 à 300 nm environ.

De telles dimensions de grains permettent de garantir de bonnes propriétés électriques et de bonnes propriétés mécaniques.

En considérant plusieurs grains de cuivre (respectivement d'argent) selon l'invention, le terme « dimension » signifie la dimension moyenne en nombre de l'ensemble des grains d'une population donnée, cette dimension étant classiquement déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier.

La dimension de la ou des grains selon l'invention peut être par exemple déterminée par microscopie, notamment par microscope électronique à balayage (MEB) ou par microscope électronique transmission (MET).

Le matériau de l'invention est un matériau composite. Dans l'invention l'expression « matériau composite » signifie un matériau comprenant au moins une phase pure de cuivre et au moins une phase pure d'argent. En d'autres termes, ledit matériau est un assemblage d'au moins des grains de cuivre et des grains d'argent, les grains de cuivre et les grains d'argent n'étant pas

solubles mutuellement. Il convient de noter qu'un matériau composite cuivre-argent se différencie d'un alliage cuivre-argent dans lequel le cuivre est combiné à l'argent, par exemple par fusion ou par mécanofusion. En particulier, les alliages cuivre-argent sont constitués d'une structure eutectique à deux phases sous forme de solutions solides cuivre-argent, l'une riche en cuivre, et l'autre riche en argent.

Le matériau de l'invention est massif. En d'autres termes, il est sous la forme d'une masse solide, ou il est différent d'un matériau sous la forme d'une poudre ou d'un matériau pulvérulent.

10 Le matériau de l'invention a de préférence une conductivité d'au moins 80% IACS environ, de préférence encore d'au moins 85% IACS environ, et de préférence encore d'au moins 90% IACS environ, notamment à 20°C.

15 Le matériau de l'invention a de préférence une résistivité électrique d'au plus 2,15 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ environ, de préférence encore d'au plus 2,03 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ environ, et de préférence encore d'au plus 1,91 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ environ, notamment à 20°C.

La résistivité électrique est de préférence déterminée à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale Sourcemètre KEITHLEY 2450, par la société TEKTRONIX.

20 Le matériau de l'invention a de préférence une résistance à la rupture d'au moins 900 MPa, de préférence d'au moins 1 GPa, de préférence d'au moins 1,05 GPa environ, de préférence encore d'au moins 1,1 GPa environ, et de préférence encore d'au moins 1,2 GPa environ, notamment à -196°C.

25 La résistance à la rupture est de préférence déterminée à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale INSTRON 1195, par la société INSTRON.

Le matériau de l'invention a de préférence une elongation à la rupture d'au moins 0,5% environ.

L'élongation à la rupture est de préférence déterminée à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale extensomètre Epsilon 3442, par la société DOERLER Mesures.

Le matériau comprend de l'argent en proportion volumique inférieure à 5 5% environ, par rapport au volume total dudit matériau. La faible proportion d'argent dans ledit matériau permet de garantir un matériau homogène, dans lequel les grains d'argent sont uniformément dispersés au sein des grains de cuivre. En effet, à 5% en volume ou au-delà, la dispersion de l'argent dans le matériau est hétérogène (e.g. présence d'agrégats), induisant un 10 affaiblissement de ses propriétés mécaniques.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le matériau comprend au plus 2% en volume environ d'argent, de manière préférentielle au plus 1,5% en volume environ d'argent, et de manière encore plus préférentielle au plus 1% en volume environ d'argent, par rapport au volume 15 total dudit matériau.

Le matériau de l'invention comprend généralement au moins 0,1% en volume d'argent environ, et de préférence au moins 0,5% en volume d'argent, par rapport au volume total dudit matériau.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau comprend au plus 20 0,5% en volume environ d'impuretés inévitables, de préférence au plus 0,3% en volume d'impuretés inévitables, et de préférence encore au plus 0,1% en volume environ d'impuretés inévitables, par rapport au volume total dudit matériau.

Les impuretés inévitables peuvent être choisies parmi les éléments Al, 25 C, Fe, Ni, Pb, Si, Sn, Zn, Se, et un de leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau comprend au plus 0,5% en volume environ, et de préférence au plus 0,1% en volume environ, d'autres impuretés choisies parmi O, S, P, Se, et un de leurs mélanges.

Dans une forme de réalisation préférée de l'invention, le matériau 30 comprend essentiellement du cuivre et de l'argent. En d'autres termes, le cuivre et l'argent représente au moins 99,9% en volume environ, et de

préférence encore 100% en volume environ, par rapport au volume total dudit matériau.

Le cuivre et/ou l'argent peuvent être sous la forme de grains ayant une forme filamentaire.

5 Le matériau de l'invention est de préférence anisotrope. En d'autres termes, il est composé de grains de cuivre (respectivement d'argent) allongés selon une direction préférentielle, également appelés grains de forme filamentaire.

Des grains de cuivre ayant une forme filamentaire sont des grains par
10 exemple ayant :

- une longueur (L_{Cu}), s'étendant selon une direction principale d'allongement,

- deux dimensions (D_{Cu1}) et (D_{Cu2}), dites dimensions orthogonales, s'étendant selon deux directions transversales orthogonales entre elles et
15 orthogonales à ladite direction principale d'allongement, lesdites dimensions orthogonales (D_{Cu1} , D_{Cu2}) étant inférieures à ladite longueur (L_{Cu}) et inférieures ou égales à 700 nm, de préférence inférieures ou égales à 500 nm environ, de préférence encore allant de 50 à 400 nm environ, et de préférence encore de 100 à 300 nm environ, et

- deux rapports (F_{Cu1}) et (F_{Cu2}), dits facteurs de forme, entre ladite longueur (L_{Cu}) et chacune des deux dimensions orthogonales (D_{Cu1}) et (D_{Cu2}), lesdits facteurs de forme (F_{Cu1} , F_{Cu2}) étant supérieurs à 50, de préférence supérieurs ou égaux à 75 environ, de préférence encore allant de 100 à 400 environ, et de préférence encore de 100 à 300 environ.

25 Selon un mode de réalisation particulier, les deux dimensions orthogonales (D_{Cu1} , D_{Cu2}) d'un grain ayant une forme filamentaire sont équivalentes ou proches. On parle alors de « bâtonnet » ou de « fil ».

Selon un autre mode de réalisation particulier, un grain ayant une forme filamentaire peut être un « ruban » dans lequel les deux dimensions
30 orthogonales (D_{Cu1} , D_{Cu2}) du grain selon l'invention sont sa largeur (l_{Cu})

(première dimension orthogonale) et son épaisseur (E_{Cu}) (deuxième dimension orthogonale), la largeur (l_{Cu}) étant notamment bien plus grande que l'épaisseur (E_{Cu}).

La longueur (L_{Cu}) des grains de cuivre (respectivement d'argent) peut être de taille micrométrique (i.e. inférieure à 1 mm), de préférence inférieure ou égale à 500 μm environ, de préférence inférieure ou égale à 200 μm environ, de préférence encore allant de 1 à 150 μm environ, et de préférence encore allant de 10 à 70 μm environ.

Des grains d'argent ayant une forme filamentaire sont des grains par exemple ayant :

- une longueur (L_{Ag}), s'étendant selon une direction principale d'allongement,

- deux dimensions (D_{Ag1}) et (D_{Ag2}), dites dimensions orthogonales, s'étendant selon deux directions transversales orthogonales entre elles et orthogonales à ladite direction principale d'allongement, lesdites dimensions orthogonales (D_{Ag1} , D_{Ag2}) étant inférieures à ladite longueur (L_{Ag}) et inférieures ou égales à 700 nm, de préférence inférieures ou égales à 500 nm environ, de préférence encore allant de 50 à 400 nm environ, et de préférence encore de 100 à 300 nm environ, et

- deux rapports (F_{Ag1}) et (F_{Ag2}), dits facteurs de forme, entre ladite longueur (L_{Ag}) et chacune des deux dimensions orthogonales (D_{Ag1}) et (D_{Ag2}), lesdits facteurs de forme (F_{Ag1} , F_{Ag2}) étant supérieurs à 50, de préférence supérieurs ou égaux à 75 environ, de préférence encore allant de 100 à 400 environ, et de préférence encore de 100 à 300 environ.

Selon un mode de réalisation particulier, les deux dimensions orthogonales (D_{Ag1} , D_{Ag2}) d'un grain ayant une forme filamentaire sont équivalentes ou proches. On parle alors de « bâtonnet » ou de « fil ».

Selon un autre mode de réalisation particulier, un grain ayant une forme filamentaire peut être un « ruban » dans lequel les deux dimensions orthogonales (D_{Ag1} , D_{Ag2}) du grain selon l'invention sont sa largeur (l_{Ag}) (première dimension orthogonale) et son épaisseur (E_{Ag}) (deuxième dimension

orthogonale), la largeur (I_{Ag}) étant notamment bien plus grande que l'épaisseur (E_{Ag}).

La longueur (L_{Ag}) des grains d'argent peut être de taille micrométrique (i.e. inférieure à 1 mm), de préférence inférieure ou égale à 500 μm environ, de préférence inférieure ou égale à 200 μm environ, de préférence encore allant de 1 à 150 μm environ, et de préférence encore allant de 10 à 70 μm environ.

Le matériau de l'invention a de préférence une densité relative d'au moins 99% environ, et de préférence d'au moins 99,5% environ.

10 Dans l'invention, la densité relative est déterminée par la méthode Archimède à 20°C, le corps de référence étant l'eau pure à 4°C.

Le matériau de l'invention peut être sous la forme d'un fil, notamment de diamètre allant de 0,1 à 4 mm environ, de préférence de 0,2 à 1 mm environ, et de préférence encore de 0,25 à 0,8 mm environ.

15 L'invention a pour deuxième objet un procédé de préparation d'un matériau composite massif conforme au premier objet de l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

i) une étape de dispersion de particules micrométriques de cuivre et de particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent, dans un milieu
20 non-solvant,

ii) une étape de séchage pour former une poudre composite comprenant lesdites particules de cuivre et d'argent, ladite poudre comprenant une quantité inférieure à 5% en volume environ de particules d'argent, par rapport au volume total de ladite poudre,

25 iii) une étape de frittage flash à une température d'au plus 600°C environ, afin d'obtenir une masse solide composite, et

iv) au moins une étape de tréfilage à froid, afin de mettre en forme la masse solide composite de l'étape iii).

Ainsi le procédé de l'invention est simple et il permet en peu d'étapes
30 d'obtenir un matériau composite conforme au premier objet de l'invention,

présentant des propriétés électriques améliorées, en particulier en termes de conductivité électrique, tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques, en particulier en termes de résistance à la rupture. Par ailleurs, il évite des étapes de recuit et/ou de traitement thermique répétées telles d'effectuées dans les procédés de l'art antérieur, tout en évitant les phénomènes de diffusion et/ou de fusion du cuivre et de l'argent. Enfin, un tel procédé peut être aisément transposé à l'échelle industrielle.

Étape i)

L'étape i) permet de former un mélange de cuivre et d'argent homogène, tout en évitant les phénomènes de diffusion de métaux.

L'étape i) peut être effectuée en dispersant une poudre de particules micrométriques de cuivre et une poudre de particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent dans ledit milieu non-solvant.

Le milieu non-solvant est un liquide qui ne solubilise pas les grains de cuivre et d'argent. Il permet notamment de former une suspension.

Le milieu non-solvant peut être choisi parmi les alcools, l'eau, les cétones telles que l'acétone, et un de leurs mélanges.

À titre d'exemples d'alcools, on peut citer l'éthanol.

En particulier, l'étape i) peut être effectuée selon les sous-étapes suivantes :

i-a) éventuellement disperser une poudre de particules micrométriques de cuivre dans un milieu non-solvant S_1 ,

i-b) disperser une poudre de particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent dans un milieu non-solvant S_2 , et

i-c) mélanger la poudre de particules micrométriques de cuivre ou la dispersion de poudre de particules micrométriques de cuivre de la sous-étape i-a), avec la dispersion de poudre de particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent de la sous-étape i-b), notamment sous agitation.

Les milieux non-solvants S_1 et S_2 peuvent avoir la même définition que celle donnée ci-dessus pour le milieu non-solvant S.

De préférence, les milieux non-solvants S_1 et S_2 sont identiques.

Les milieux non-solvants S_1 et S_2 sont de préférence mutuellement
5 solubles.

La sous-étape i-a) peut être effectuée sous agitation mécanique, magnétique ou en présence d'ultrasons.

La sous-étape i-b) peut être effectuée sous agitation mécanique ou magnétique, notamment afin d'éviter la dégradation des particules
10 micrométriques ou sub-micrométriques d'argent.

La sous-étape i-c) peut être effectuée sous agitation mécanique, magnétique ou en présence d'ultrasons.

Les particules micrométriques de cuivre peuvent avoir au moins une de leurs dimensions allant de 0,5 à 20 μm environ, de préférence de 0,5 à 10 μm
15 environ, de préférence de 0,5 à 4 μm environ, et de préférence encore de 0,5 à 1,5 μm environ.

Les particules micrométriques de cuivre sont de préférence des particules micrométriques sphériques.

Les particules d'argent peuvent avoir au moins une de leurs
20 dimensions allant de 0,1 à 150 μm environ, et de préférence de 0,5 à 70 μm environ.

Les particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent peuvent être sphériques ou filiformes.

Les particules micrométriques ou sub-micrométriques sphériques
25 d'argent peuvent avoir un diamètre allant de 0,5 à 20 μm environ, de préférence de 0,5 à 10 μm environ, de préférence de 0,5 à 4 μm environ, et de préférence encore de 0,5 à 1,5 μm environ.

Selon une forme de réalisation de l'invention, les particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent sont filiformes.

En particulier, elles présentent :

- une longueur (L'_{Ag}), s'étendant selon une direction principale d'allongement,

- deux dimensions (D'_{Ag1}) et (D'_{Ag2}), dites dimensions orthogonales, s'étendant selon deux directions transversales orthogonales entre elles et orthogonales à ladite direction principale d'allongement, lesdites dimensions orthogonales (D'_{Ag1} , D'_{Ag2}) étant inférieures à ladite longueur (L'_{Ag}) et inférieures ou égale à 700 nm, et de préférence inférieures ou égale à 500 nm, et

- deux rapports (F'_{Ag1}) et (F'_{Ag2}), dits facteurs de forme, entre ladite longueur (L'_{Ag}) et chacune des deux dimensions orthogonales (D'_{Ag1}) et (D'_{Ag2}), lesdits facteurs de forme (F'_{Ag1} , F'_{Ag2}) étant supérieurs à 50.

Selon une forme de réalisation préférée, les deux dimensions orthogonales (D'_{Ag1} , D'_{Ag2}) d'une particule filiforme sont équivalentes ou proches et représentent le diamètre (D'_{Ag}) de sa section droite transversale. On parle alors de « bâtonnet » ou de « fil ».

Selon une autre forme de réalisation préférée, une particule filiforme est un « ruban » dans lequel les deux dimensions orthogonales de la particule selon l'invention sont sa largeur (l'_{Ag}) (première dimension orthogonale) et son épaisseur (E'_{Ag}) (deuxième dimension orthogonale), la largeur (l'_{Ag}) étant notamment bien plus grande que l'épaisseur (E'_{Ag}).

De manière avantageuse, les particules micrométriques ou sub-micrométriques filiformes d'argent selon l'invention sont caractérisées par l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- les deux dimensions orthogonales (D'_{Ag1} , D'_{Ag2}) des particules filiformes vont de 50 nm à 400 nm environ, et de préférence de 100 nm à 300 nm environ ;

- la longueur (L'_{Ag}) va de 1 μm à 150 μm environ, et de préférence de 10 μm à 70 μm environ ;

- les facteurs de forme (F_{Ag1} , F_{Ag2}) sont supérieurs ou égaux à 75 environ, de préférence vont de 100 à 400 environ, de préférence encore de 100 à 300 environ, et de préférence encore sont de l'ordre de 200.

Étape ii)

5 L'étape ii) permet d'évaporer les milieux non-solvants.

Elle peut être effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif, notamment sous vide.

La température de séchage va de préférence de 70 à 100°C environ, et est de préférence encore de l'ordre de 80°C.

10 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la poudre composite comprend au plus 2% en volume environ de particules d'argent, de manière préférentielle au plus 1,5% en volume environ de particules d'argent, et de manière encore plus préférentielle au plus 1% en volume environ de particules d'argent, par rapport au volume total de ladite poudre.

15 Étape ii')

Le procédé peut comprendre en outre une étape ii') de réduction de la poudre composite séchée de l'étape ii), en présence de dihydrogène. Cette étape ii') peut permettre d'éliminer la couche d'oxyde de cuivre qui peut se former à la surface des particules de cuivre.

20 L'étape ii') peut être réalisée à une température de 100 à 300°C environ, de préférence de 110 à 240°C environ, et de préférence encore de 120 à 160°C environ.

Étape iii)

25 Dans la présente invention, l'expression « frittage flash » signifie frittage sous pression uniaxiale basé sur l'utilisation d'un courant électrique. Le frittage flash est également bien connu sous l'anglicisme « *Spark Plasma Sintering* » ou SPS.

L'étape iii) permet de consolider la poudre obtenue à l'étape précédente ii) ou ii'), tout en évitant les phénomènes de diffusion et/ou de fusion du cuivre et/ou de l'argent.

5 Cette étape iii) est de préférence réalisée à une température d'au plus 550°C environ, de manière préférentielle allant de 375 à 525°C environ, et de manière encore plus préférentielle allant de 390 à 450°C environ. Ces températures permettent d'obtenir une masse solide composite ayant une porosité résiduelle suffisante pour pouvoir être tréfilée à froid dans les étapes ultérieures (e.g. sans cassures et/ou fissures et/ou ruptures).

10 Le frittage est de préférence réalisé sous vide primaire ou secondaire, ou sous atmosphère d'argon ou d'azote.

La pression exercée sur la poudre composite issue de l'étape ii) ou ii') va de préférence de 20 à 100 MPa, et encore plus préférentiellement de 25 à 35 MPa.

15 La durée du frittage varie en fonction de la température. Cette durée va généralement de 20 à 30 minutes environ.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le frittage est réalisé sous vide secondaire, à une pression de 25 à 50 MPa environ, à une température maximale de 400 à 500°C, maintenue pendant
20 une durée de 3 à 10 minutes. La durée totale du traitement thermique est, dans ce cas, inférieure à 1h30.

L'intensité du courant pulsé peut aller de 10 à 250 A environ. La durée de chaque impulsion de courant est de l'ordre de quelques millisecondes. Cette durée va de préférence de 2 à 4 ms environ.

25 En particulier, la masse solide composite obtenue à l'issue de l'étape iii) présente une densité relative allant de 85 à 97% environ, de préférence de 90 à 95% environ, et de préférence encore de 92 à 96% environ. En effet, ces gammes de densité sont adaptées pour pouvoir mettre en œuvre l'étape suivante de tréfilage, en évitant la formation de fissures
30 et/ou fractures.

À l'issue de l'étape iii) le matériau composite peut être sous la forme d'un cylindre ou d'un barreau, notamment présentant une hauteur ou longueur supérieure à son diamètre. Cela peut ainsi permettre de favoriser la mise en œuvre de l'étape iv).

5 Selon un mode de réalisation particulier, le cylindre ou barreau a un diamètre allant de 5 à 80 mm environ, et de préférence de 5 à 40 mm environ.

L'étape iii) permet de conserver la taille micrométrique des particules de cuivre et la taille micrométrique ou sub-micrométrique des particules
10 d'argent, et ainsi d'éviter la croissance des grains métalliques.

La masse composite solide obtenue à l'étape iii) est de préférence isotrope. En d'autres termes, elle ne présente pas d'orientation préférentielle des grains de cuivre (respectivement d'argent), par rapport à sa propre forme géométrique macroscopique.

15 Étape iv)

La ou les étapes de tréfilage à froid iv) sont de préférence réalisées à une température allant de -196°C à 30°C environ, et de préférence encore à température ambiante.

La température ambiante correspond à une température allant de 18 à
20 25°C environ.

Le procédé peut comprendre plusieurs étapes iv), notamment de 20 à 80 environ étapes iv), et en particulier une quarantaine d'étapes iv).

Dans un mode de réalisation préféré, la ou les étapes de tréfilage iv) permettent d'obtenir un matériau composite sous la forme d'un fil, notamment
25 de diamètre allant de 0,1 à 4 mm environ, de préférence de 0,2 à 1 mm environ, et de préférence encore de 0,25 à 0,8 mm environ.

Dans un mode de réalisation préféré, la ou les étapes de tréfilage iv) permettent d'obtenir un matériau composite sous la forme d'un fil de longueur allant de 0,1 à 1000 m environ, et de préférence de 0,2 à 50 m environ.

Lors de l'étape iv), les phénomènes de rupture et/ou de fissures et/ou de cassures sont fortement réduits, voire évités.

Le procédé conforme au deuxième objet conduit à un matériau conforme au premier objet.

- 5 L'invention porte également sur un matériau composite massif tel que défini dans le premier objet de l'invention, susceptible d'être obtenu selon un procédé tel que défini dans le deuxième objet de l'invention.

L'invention a pour troisième objet l'utilisation d'un matériau composite massif conforme au premier objet de l'invention ou obtenu selon un procédé
10 conforme au deuxième objet de l'invention, comme conducteur électrique, notamment pour câbles électriques et/ou de télécommunications, comme conducteur pour aimants à champs continus ou pulsés, dans le domaine des installations de champs intenses, ou dans le domaine du magnétoformage industriel.

15 Un tel matériau composite massif présente un bon compromis entre conduction électrique et résistance à la rupture pour pouvoir être utilisé dans des câbles haute tension ou des lignes aériennes de transport de l'électricité, notamment comme conducteur électrique, ou dans des moteurs, des alternateurs, des transformateurs, ou des connecteurs.

20 En outre, ses bonnes propriétés électriques et mécaniques permettent de diminuer son diamètre, et ainsi la masse d'un fil conducteur constitué dudit matériau composite massif, en améliorant ou en conservant ses performances. Cela permet d'envisager son utilisation dans les domaines de l'Aéronautique, de l'Espace et de la Défense ; notamment dans les drones, avions, missiles,
25 lanceurs, satellites, sondes, ou vaisseaux spatiaux ; ou dans les transports terrestres, notamment dans les caténaires ferroviaires.

Le matériau composite massif conforme au premier objet de l'invention peut également être utilisé dans les installations de champs magnétiques intenses, notamment de champs magnétiques pulsés non-destructifs
30 supérieurs à 100 Teslas. En particulier, la faible résistivité électrique de ce matériau peut induire à puissance constante, une augmentation de la durée de

l'impulsion du champ magnétique pulsé et une diminution de la puissance électrique nécessaire à l'alimentation des aimants continus.

Enfin, il peut permettre d'augmenter la durée de vie des outils de magnétoformage tels que les aimants pulsés *via* l'intégration de fils en matériau composite massif conforme au premier objet de l'invention. En effet, les fils conducteurs dans ce domaine sont généralement mécaniquement sollicités largement au-delà de leur limite élastique.

Ainsi, des fils en matériau composite massif conforme au premier objet de l'invention peuvent être intégrés dans des prototypes d'aimants de magnétoformage.

Des fils en matériau composite massif conforme au premier objet de l'invention peuvent permettre le bobinage d'aimants industriels pour le magnétoformage.

EXEMPLES

Les matières premières utilisées dans les exemples, sont listées ci-après :

- poudre de cuivre, 0,5-1,5 μm , Alfa-Aesar,
- AgNO_3 , Aldrich
- éthylène glycol, Aldrich,
- polyvinylpyrrolidinone PVP, 55000 g/mol, Aldrich.

Sauf indications contraires, toutes ces matières premières ont été utilisées telles que reçues des fabricants.

EXEMPLE 1

Préparation d'un matériau composite conforme à l'invention

Des nanofils d'argent ont été préparés selon un procédé de croissance en solution à partir de nitrate d'argent (AgNO_3), de PVP, et d'éthylène glycol, tel que décrit par Sun Y.G. *et al.*, « *Crystalline silver nanowires by soft solution processing* », Nano Letters, 2002. **2**(2): p. 165-168, avec un ratio PVP/ AgNO_3

de 1,53. Les nanofils d'argent obtenus présentent une longueur allant de 30 à 60 μm environ, et un diamètre allant de 200 à 300 nm environ.

Une suspension comprenant 0,178 g de nanofils d'argent et de 9 ml d'éthanol a été préparée.

5 La suspension de nanofils d'argent a été mélangée avec 15 g de poudre de cuivre, puis le mélange résultant a été homogénéisé sous ultrasons, puis évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif à 80°C. Une poudre composite **PC₁** comprenant 1% en volume d'argent, par rapport au volume total de la poudre a ainsi été obtenue.

10 La poudre composite a été réduite en présence de dihydrogène pendant 1 h à 160°C afin de réduire l'oxyde de cuivre formé en surface des particules de cuivre.

La poudre résultante a ensuite été frittée par SPS à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale Dr Sinter 2080[®], par la société
15 Syntex Inc.

Pour ce faire, la poudre composite a été placée dans une filière/matrice en alliage de carbure de tungstène et de cobalt (WC/Co) de 8 mm de diamètre interne dont l'intérieur a été protégé par un film de graphite. La matrice a ensuite été fermée par des pistons symétriques puis introduite dans la
20 chambre de la machine SPS. Le frittage a été effectué sous vide (pression résiduelle de la chambre < 10 Pa) en mettant en œuvre des courants continus pulsés définis sur 14 périodes de 3,2 ms, dont 12 périodes de pulses et 2 périodes de non pulses. La température a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple introduit dans un orifice (5 mm de profondeur) percé sur la
25 surface externe de la filière. Une température de 500°C a été atteinte en 2 étapes : une rampe de 25°C.min⁻¹ pendant 13 minutes pour aller de la température ambiante à 350°C, puis une rampe de 50°C.min⁻¹ pendant 3 minutes pour aller de 350°C à 500°C. Cette température a alors été maintenue pendant 5 minutes. Ces rampes de température ont été obtenues
30 par application de courants continus pulsés définis sur 14 périodes de 3,2 ms, dont 12 périodes de pulses et 2 périodes de non pulses. Une pression de 25

MPa a été atteinte en 1 minute et maintenue pendant le reste du frittage. La filière a alors été refroidie au sein de la chambre du SPS. La masse solide composite **MSC₁** obtenue est sous la forme d'un cylindre de 8 mm de diamètre et de 33 mm de longueur.

5 La masse solide composite obtenue a ensuite été tréfilée à température ambiante à l'aide d'une filière en carbure de tungstène. Après 40 passages, un matériau composite sous la forme d'un fil **FC₁** de 0,29 mm de diamètre et de 25 m de longueur a été obtenu. Aucune rupture des fils n'a été observée.

10 Les poudres composites et les fils composites ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) mettant en œuvre un canon à effet de champ, vendu sous la dénomination commerciale JEOL JSM 6700F par la société JEOL, et opérant à 200 kV.

15 La densité des masses solides composites et des fils composites a été déterminée par la méthode d'Archimède.

La résistivité électrique des fils composites a été déterminée à 77K (azote liquide) en utilisant la méthode des quatre pointes, avec un courant maximal de 100 mA afin d'éviter l'échauffement des fils.

20 La résistance à la rupture a été mesurée à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale INSTRON 1195 par la société INSTRON, à 77K (azote liquide) et à 293K sur des fils composites de 170 mm de longueur. Les tensions rencontrées spécifiques ont été mesurées avec un capteur de force (1000 N ou 250 N ; $1,6 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

25 À titre comparatif, un procédé identique (conditions opératoires identiques) à celui tel que décrit ci-dessus a été utilisé, en remplaçant la proportion volumique d'argent qui était de 1% en volume environ, par une quantité volumique de 10% en volume environ. Une poudre composite **PC_A** comprenant 10% en volume d'argent, par rapport au volume total de la poudre a ainsi été obtenue à l'issue de l'étape i). La poudre composite **PC_A** ne fait pas partie de l'invention. Une masse solide composite **MSC_A** et un fil composite **FC_A** ne faisant pas partie de l'invention, ont également été obtenus.

30

La densité des masses solides composites **MSC₁** et **MSC_A** est de 94% environ ($\pm 2\%$).

La figure 1 est une image MEB de la poudre composite **PC₁** conforme à l'invention (cf. figure 1a : échelle 10 μm , et figure 1b : échelle 2 μm), et de la composite **PC_A** non conforme à l'invention (cf. figure 1c : échelle 10 μm , et figure 1d : échelle 2 μm). La figure 1 montre la dispersion uniforme des nanofils d'argent au sein de la poudre de cuivre, induisant une poudre homogène. *A contrario*, l'utilisation d'une quantité volumique d'argent de 10% en volume environ ne permet pas d'obtenir une poudre homogène.

10 La figure 2 montre la résistivité (en $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) à 77K d'un matériau composite sous la forme d'un fil **FC₁** conforme à l'invention (courbe avec les triangles pleins) et d'un matériau composite sous la forme d'un fil **FC_A** non conforme à l'invention (courbe avec les ronds pleins), en fonction de leur diamètre respectif (en mm).

15 La figure 3 montre la résistance à la rupture (en MPa) à 77K d'un matériau composite sous la forme d'un fil **FC₁** conforme à l'invention (courbe avec les triangles pleins) et d'un matériau composite sous la forme d'un fil **FC_A** non conforme à l'invention (courbe avec les ronds pleins), en fonction de leur diamètre respectif (en mm).

20 La résistance à la rupture à 77K d'un fil composite conforme à l'invention est deux fois supérieure à celle d'un fil en cuivre pur à diamètres équivalents, tout en garantissant une faible résistivité électrique (0,38-0,50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Ces valeurs de résistivité électrique sont en particulier plus faibles que celles obtenus pour des alliages ou composites de l'art antérieur
25 présentant une résistance à la rupture similaire, mais comprenant 20 fois plus d'argent.

REVENDEICATIONS

1. Matériau comprenant du cuivre et de l'argent, caractérisé en ce qu'il est un matériau composite massif, en ce qu'il comprend une quantité volumique d'argent inférieure à 5% en volume, par rapport au volume total dudit matériau, et en ce qu'il est un assemblage d'au moins des grains de cuivre et des grains d'argent, les grains de cuivre et les grains d'argent n'étant pas solubles mutuellement.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cuivre et l'argent sont sous la forme de grains ayant au moins une de leurs dimensions inférieure ou égale à 500 nm.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il a une conductivité d'au moins 80% IACS.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une résistance à la rupture d'au moins 1 GPa.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au plus 1,5% en volume d'argent, par rapport au volume total dudit matériau.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cuivre et l'argent représente au moins 99,9% en volume, par rapport au volume total dudit matériau.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'argent et le cuivre sont sous la forme de grains ayant une forme filamentaire.

8. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les grains de cuivre ont :

- une longueur (L_{Cu}), s'étendant selon une direction principale d'allongement,
- deux dimensions (D_{Cu1}) et (D_{Cu2}), dites dimensions orthogonales, s'étendant selon deux directions transversales orthogonales entre elles et orthogonales à ladite direction principale d'allongement, lesdites dimensions

orthogonales (D_{Cu1} , D_{Cu2}) étant inférieures à ladite longueur (L_{Cu}) et allant de 50 à 400 nm, et

- deux rapports (F_{Cu1}) et (F_{Cu2}), dits facteurs de forme, entre ladite longueur (L_{Cu}) et chacune des deux dimensions orthogonales (D_{Cu1}) et (D_{Cu2}), lesdits facteurs de forme (F_{Cu1} , F_{Cu2}) étant supérieurs ou égaux à 75, et

les grains d'argent ont :

- une longueur (L_{Ag}), s'étendant selon une direction principale d'allongement,

- deux dimensions (D_{Ag1}) et (D_{Ag2}), dites dimensions orthogonales, s'étendant selon deux directions transversales orthogonales entre elles et orthogonales à ladite direction principale d'allongement, lesdites dimensions orthogonales (D_{Ag1} , D_{Ag2}) étant inférieures à ladite longueur (L_{Ag}) et allant de 50 à 400 nm, et

- deux rapports (F_{Ag1}) et (F_{Ag2}), dits facteurs de forme, entre ladite longueur (L_{Ag}) et chacune des deux dimensions orthogonales (D_{Ag1}) et (D_{Ag2}), lesdits facteurs de forme (F_{Ag1} , F_{Ag2}) étant supérieurs ou égaux à 75.

9. Procédé de préparation d'un matériau composite massif tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

i) une étape de dispersion de particules micrométriques de cuivre et de particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent, dans un milieu non-solvant,

ii) une étape de séchage pour former une poudre composite comprenant lesdites particules de cuivre et d'argent, ladite poudre comprenant une quantité inférieure à 5% en volume de particules d'argent, par rapport au volume total de ladite poudre,

iii) une étape de frittage flash à une température d'au plus 600°C, afin d'obtenir une masse solide composite, et

iv) au moins une étape de tréfilage à froid, afin de mettre en forme la masse solide composite de l'étape iii).

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le milieu non-solvant de l'étape i) est choisi parmi les alcools, l'eau, les cétones, et un de leurs mélanges.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que les particules micrométriques de cuivre ont au moins une de leurs dimensions allant de 0,5 à 20 μm .

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que les particules micrométriques ou sub-micrométriques d'argent sont des particules filiformes présentant :

- une longueur (L'_{Ag}), s'étendant selon une direction principale d'allongement,

- deux dimensions ($D'_{\text{Ag}1}$) et ($D'_{\text{Ag}2}$), dites dimensions orthogonales, s'étendant selon deux directions transversales orthogonales entre elles et orthogonales à ladite direction principale d'allongement, lesdites dimensions orthogonales ($D'_{\text{Ag}1}$, $D'_{\text{Ag}2}$) étant inférieures à ladite longueur (L'_{Ag}), et

- deux rapports ($F'_{\text{Ag}1}$) et ($F'_{\text{Ag}2}$), dits facteurs de forme, entre ladite longueur ($L'_{\text{Ag}1}$) et chacune des deux dimensions orthogonales ($D'_{\text{Ag}1}$) et ($D'_{\text{Ag}2}$), et

étant caractérisées par l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- les deux dimensions orthogonales ($D'_{\text{Ag}1}$, $D'_{\text{Ag}2}$) des particules filiformes vont de 50 nm à 400 nm ;

- la longueur (L'_{Ag}) va de 1 μm à 150 μm ;

- les facteurs de forme ($F'_{\text{Ag}1}$, $F'_{\text{Ag}2}$) sont supérieurs ou égaux à 75.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que l'étape iii) est réalisée à une température allant de 375 à 525°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que la masse solide composite obtenue à l'issue de l'étape iii) présente une densité relative allant de 85 à 97%.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape ii') de réduction de la poudre composite séchée de l'étape ii), en présence de dihydrogène.

16. Utilisation d'un matériau composite massif tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme conducteur électrique, comme conducteur pour aimants à champs continus ou pulsés, dans le domaine des installations de champs intenses, ou dans le domaine du magnétoformage industriel.

1 / 2

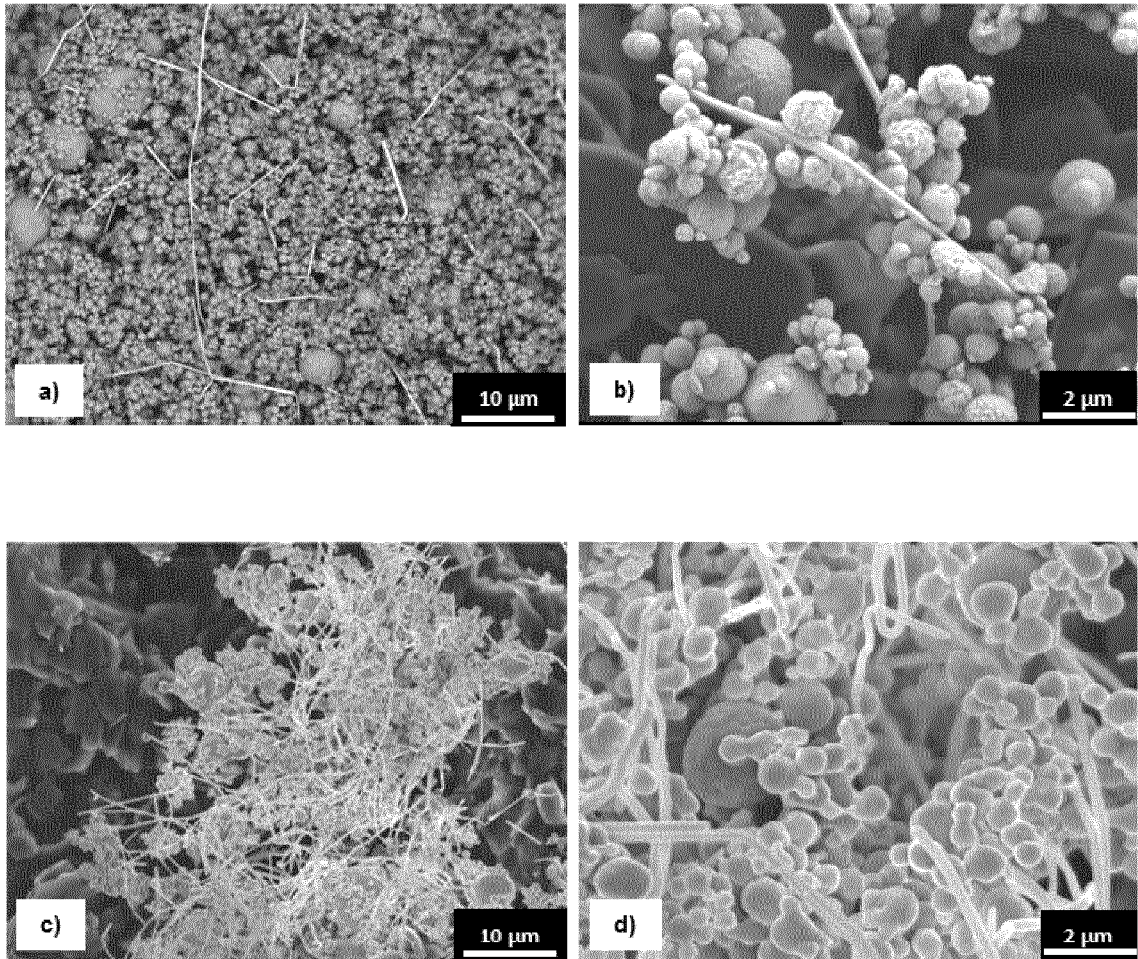


FIG. 1

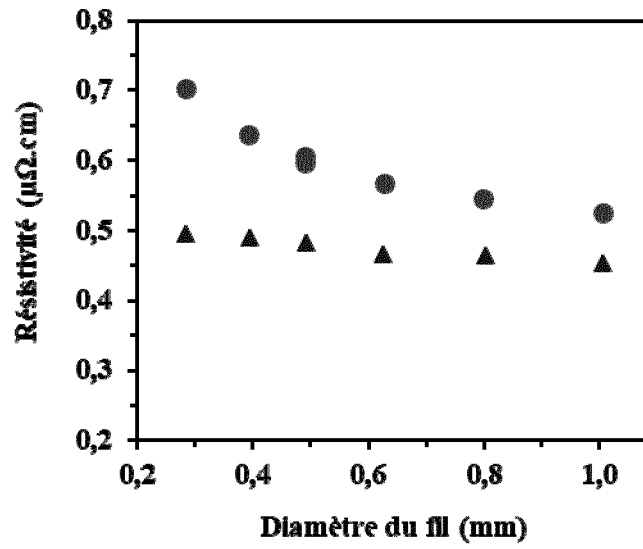


FIG.2

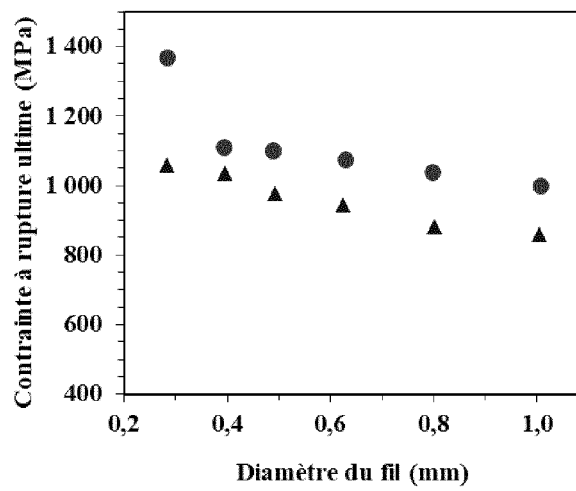


FIG.3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2017/113278 A1 (KOUBU HIROAKI [JP] ET
AL) 27 avril 2017 (2017-04-27)

CN 106 493 353 A (UNIV JIANGSU)
15 mars 2017 (2017-03-15)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT