



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
18.09.2019 Bulletin 2019/38

(51) Int Cl.:
H01B 1/02 (2006.01) C22C 21/00 (2006.01)
H01B 13/004 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19167496.9**

(22) Date de dépôt: **16.10.2013**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **SUMERA, Rodrigue**
62860 Epinoy (FR)
- **MASQUELIER, Nicolas**
59133 Phalempin (FR)

(30) Priorité: **17.10.2012 FR 1259882**

(74) Mandataire: **Peguet, Wilfried et al**
Ipsilon
Le Centralis
63, avenue du Général Leclerc
92340 Bourg-la-Reine (FR)

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s) initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
13789858.1 / 2 909 842

(71) Demandeur: **Nexans**
92400 Courbevoie (FR)

Remarques:
Cette demande a été déposée le 05-04-2019 comme demande divisionnaire de la demande mentionnée sous le code INID 62.

(72) Inventeurs:
• **COMORET, Emilien**
59171 Hornaig (FR)

(54) **FIL DE TRANSPORT ÉLECTRIQUE EN ALLIAGE D'ALUMINIUM À CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ÉLEVÉE**

(57) L'invention concerne un fil de transport électrique en alliage d'aluminium, comprenant de l'aluminium, du zirconium et des impuretés inévitables, caractérisé

en ce que ledit alliage comprend au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités (Al_3Zr) pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage.

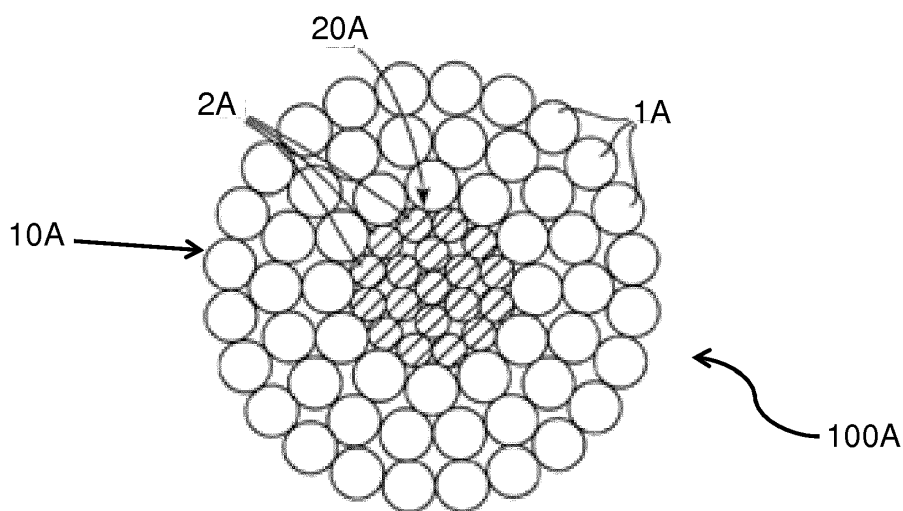


FIG. 1

Description

[0001] L'invention concerne un câble électrique comprenant au moins un fil de transport électrique en alliage d'aluminium, un procédé de fabrication dudit fil de transport électrique, et un procédé de fabrication dudit câble électrique.

[0002] Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux câbles de transmission électrique à haute tension ou câbles aériens de transport d'énergie, bien connus sous l'anglicisme "*Overhead Lines (OHL) cable* ».

[0003] Ces câbles se composent classiquement d'un élément central de renforcement, entouré par au moins une couche électriquement conductrice.

[0004] L'élément central de renforcement peut être un élément composite ou métallique. A titre d'exemple, on peut citer des brins d'acier ou des brins composites d'aluminium dans une matrice organique.

[0005] La couche électriquement conductrice peut quant à elle comprendre typiquement un assemblage de brins métalliques, de préférence torsadés autour de l'élément central. Les brins métalliques peuvent être des brins en aluminium, en cuivre, en alliage d'aluminium ou en alliage de cuivre. Ceci étant, la couche électriquement conductrice est généralement fabriquée à base d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, puisque ce matériau présente un poids assez faible par rapport à d'autres matériaux électriquement conducteurs.

[0006] Du document EP 0 787 811 est connu un fil de transport électrique en alliage d'aluminium assurant une bonne résistance à la rupture, et une bonne tenue en température. Cet alliage contient 0,28 à 0,80 pour cent en poids de zirconium, 0,10 à 0,80 pour cent en poids de manganèse et 0,10 à 0,40 pour cent en poids de cuivre. Cet alliage est obtenu par un procédé comprenant une étape de coulée de l'alliage d'aluminium en fusion, puis une étape d'extrusion ou de laminage, puis une étape de chauffage, et enfin une étape de travail à froid afin d'obtenir des fils d'alliage de 4 mm de diamètre. L'étape de chauffage peut être effectuée après l'étape de travail à froid.

[0007] Toutefois, cet alliage présente l'inconvénient d'avoir une conductivité électrique inférieure à 56,5% IACS (*International Annealed Copper Standard*), voire inférieure à 51% IACS selon les conditions opératoires utilisées. Par ailleurs, le procédé de fabrication dudit alliage ne permet pas d'une part de contrôler la microstructure des précipités de zirconium (Al_3Zr), et d'autre part de produire suffisamment de précipités de zirconium dans ledit alliage. De ce fait, ce procédé induit une résistance à la rupture et une conductivité électrique dudit alliage qui ne sont pas optimisées.

[0008] Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un alliage d'aluminium, notamment utilisé en tant que fil de transport électrique dans un câble électrique, comprenant de l'aluminium et du zirconium, facile à fabriquer, présentant des propriétés électriques améliorées (en termes de capacité électrique et de conductivité électrique), tout en garantissant de bonnes propriétés mécanique, notamment en termes de résistance à la rupture et de résistance au fluage à chaud et une bonne tenue en température.

[0009] Pour ce faire, la présente invention a pour premier objet un fil de transport électrique en alliage d'aluminium comprenant de l'aluminium, du zirconium et des impuretés inévitables, caractérisé en ce que ledit alliage comprend au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités (Al_3Zr) pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium.

[0010] Grâce à la présence d'au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités (Al_3Zr) pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium, l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique de l'invention présente une conductivité électrique supérieure à celle des alliages d'aluminium de l'art antérieur, tout en garantissant de bonnes propriétés électriques.

[0011] Dans un mode de réalisation particulier, ledit fil de transport électrique comprend en surface une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

[0012] Dans l'invention, la couche d'hydroxyde d'alumine est une couche d'hydroxyde d'oxyde d'aluminium ou en d'autres termes, une couche d'alumine hydratée.

[0013] Grâce à la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine, l'émissivité thermique est optimisée et l'absorption thermique est minimisée, ce qui est favorable à une diminution importante de l'échauffement du fil de transport électrique qui pourrait se fragiliser à hautes températures.

[0014] La présente invention a pour second objet un fil de transport électrique en alliage d'aluminium comprenant de l'aluminium, des précipités de zirconium et des impuretés inévitables, caractérisé en ce que ledit fil de transport électrique comporte en surface une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

[0015] Grâce à la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine, l'émissivité thermique est optimisée et l'absorption thermique est minimisée, ce qui est favorable à une diminution importante de l'échauffement du fil de transport électrique qui pourrait se fragiliser à hautes températures, et ainsi à l'amélioration des propriétés électriques tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques.

[0016] Dans un mode de réalisation particulier, ledit alliage comprend au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités (Al_3Zr) pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium.

[0017] Grâce à la présence d'au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités (Al_3Zr) pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium, l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au second objet de l'invention présente une conductivité électrique supérieure à celle des alliages d'aluminium de l'art

antérieur.

[0018] Dans un mode de réalisation particulier, le fil de transport électrique en alliage d'aluminium conforme au premier objet ou au second objet de l'invention est un fil de transport électrique constitué dudit alliage d'aluminium.

[0019] Selon une première variante du premier objet ou du second objet de l'invention, la couche d'alumine hydratée est une couche monohydratée.

[0020] A titre d'exemple, on peut citer comme alumine monohydratée, la boémite, qui est le polymorphe gamma de $\text{AlO}(\text{OH})$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ou la diaspore, qui est le polymorphe alpha de $\text{AlO}(\text{OH})$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

[0021] Selon une deuxième variante du premier objet ou du second objet de l'invention, la couche d'alumine hydratée est une couche polyhydratée, et de préférence une couche trihydratée.

[0022] A titre d'exemple, on peut citer comme alumine trihydratée, le gibbsite ou hydrargillite, qui est le polymorphe gamma de $\text{Al}(\text{OH})_3$; la bayerite qui est le polymorphe alpha de $\text{Al}(\text{OH})_3$; ou la nordstrandite, qui est le polymorphe bêta de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

[0023] Dans un mode de réalisation particulier du premier objet ou du second objet de l'invention, le fil de transport électrique comprend une dispersion de microstructure contrôlée de précipités de zirconium (Al_3Zr).

[0024] Grâce à la dispersion de microstructure contrôlée de précipités de zirconium (Al_3Zr), les propriétés mécaniques et thermiques de l'alliage d'aluminium et ainsi du fil de transport électrique, sont améliorées.

[0025] Dans le fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention, l'alliage d'aluminium peut comprendre de 0,05% à 0,6% en poids de zirconium, de préférence de 0,05% à 0,5% en poids de zirconium, et de préférence encore de 0,2% à 0,5% en poids de zirconium.

[0026] Lorsque la quantité de zirconium dans ledit alliage d'aluminium est inférieure à 0,05% en poids, l'alliage d'aluminium peut ne pas comprendre assez de précipités de zirconium, induisant une répartition aléatoire desdits précipités dans l'alliage et ainsi, une diminution de sa conductivité électrique. Lorsque la quantité de zirconium dans ledit alliage d'aluminium est supérieure à 0,5% en poids, de gros précipités de zirconium (Al_3Zr) peuvent se former, induisant une diminution des propriétés mécanique de l'alliage, notamment en terme de résistance à la rupture.

[0027] Dans un mode de réalisation particulier, le diamètre des précipités de zirconium (Al_3Zr) dans ledit alliage du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention, va de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 20 nm, et de préférence encore de 1 à 5 nm. Lorsque le diamètre des précipités diminue, la tenue en température de l'alliage du fil de transport électrique de l'invention est améliorée. Ainsi, l'alliage du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention peut résister à une température de 150°C, et de préférence à une température de 210°C.

[0028] Dans un mode de réalisation particulier, lesdits précipités de zirconium (Al_3Zr) sont sphériques.

[0029] Dans un mode de réalisation préféré, l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention comprend en outre un élément choisi parmi le cuivre, le fer et leur mélange.

[0030] La présence du fer dans ledit alliage d'aluminium permet d'améliorer les propriétés mécaniques par rapport à la résistance à la rupture, tout en maintenant une bonne conductivité électrique.

[0031] L'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention peut comprendre de 0,15% à 0,4% en poids de fer, et de préférence de 0,25% à 0,35% en poids de fer.

[0032] La présence du cuivre dans l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention permet d'améliorer les propriétés mécaniques par rapport à la résistance au fluage à chaud, tout en maintenant une bonne conductivité électrique. Un alliage possédant une bonne résistance au fluage à chaud résiste à la déformation sous des contraintes mécaniques de long terme à des températures élevées.

[0033] L'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention peut comprendre de 0,05% à 0,35% en poids de cuivre, et de préférence de 0,12% à 0,22% en poids de cuivre.

[0034] La conductivité électrique de l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention peut être d'au moins 57% IACS (*International Annealed Copper Standard*), de préférence d'au moins 58% IACS, et de préférence d'au moins 59% IACS.

[0035] Il est préférable que l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention ne comprenne uniquement que de l'aluminium; du zirconium; des impuretés inévitables; et optionnellement un élément choisi parmi le fer, le cuivre et leur mélange. En effet, si on rajoute d'autres éléments dans l'alliage, la conductivité électrique peut fortement baisser. Pour les applications électriques, il est important de conserver l'alliage d'aluminium le plus pur possible.

[0036] La teneur en aluminium de l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention peut être d'au moins 95,00% en poids, de préférence d'au moins 98,00% en poids, de préférence d'au moins 99,00% en poids, de préférence d'au moins 99,40%.

[0037] La teneur en impuretés inévitables dans l'alliage d'aluminium du fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention peut être d'au plus 1,50% en poids, de préférence d'au plus 1,10% en poids, de préférence d'au plus 0,60% en poids, de préférence d'au plus 0,30% en poids, et de préférence d'au plus 0,10% en poids.

[0038] Dans la présente invention, on entend par « impuretés inévitables » la somme des éléments métalliques ou

non métalliques compris dans l'alliage, hors aluminium, zirconium, fer, cuivre, et éventuellement oxygène, lors de la fabrication dudit alliage.

[0039] Ces impuretés inévitables peuvent être par exemple un ou plusieurs des éléments suivants : Ag, Cd, Cr, Mg, Mn, Pb, Si, Ti, V, Ni, S, et/ou Zn.

[0040] Ces impuretés inévitables sont généralement des impuretés intrinsèques à l'aluminium.

[0041] Dans un mode de réalisation particulier, l'alliage d'aluminium comprend au plus 0,08% en poids, et de préférence au plus 0,05% en poids de Mn et/ou de Si. En effet, ces impuretés inévitables peuvent diminuer la conductivité électrique dudit alliage.

[0042] La présente invention a pour troisième objet un câble électrique comprenant au moins un fil de transport électrique conforme au premier objet ou au second objet de l'invention, caractérisé en que ledit câble électrique comprend en outre un élément allongé de renforcement.

[0043] Dans la présente invention, la présence d'un élément allongé de renforcement permet notamment de former un câble aérien de transport d'énergie (i.e. câble OHL).

[0044] De préférence, l'élément allongé de renforcement est entouré par ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium.

[0045] Dans un mode de réalisation particulier, l'élément allongé de renforcement est un élément central.

[0046] L'élément allongé de renforcement est de préférence un jonc central de support mécanique.

[0047] Dans le cadre de l'invention, on entend par « fil de transport électrique en alliage d'aluminium conforme au premier objet ou au second objet de l'invention », un « brin métallique », ou « un élément électriquement conducteur allongé ».

[0048] De façon particulièrement préférée, le câble électrique conforme au troisième objet de l'invention comprend un assemblage (i.e. une pluralité) de fils de transport électrique en alliage d'aluminium conformes au premier objet ou au second objet de l'invention, ces fils étant notamment enroulés sur l'élément allongé de renforcement. Cet assemblage peut notamment former au moins une couche du type enveloppe continue, par exemple de section transversale circulaire ou ovale ou encore carrée.

[0049] Lorsque le câble électrique de l'invention comprend un élément allongé de renforcement, ledit assemblage peut être positionné autour de l'élément allongé de renforcement.

[0050] Les brins métalliques peuvent être de section transversale ronde, trapézoïdale ou en forme de Z.

[0051] Lorsque les brins sont de section transversale ronde, ils peuvent avoir un diamètre pouvant aller de 2,25 mm à 4,75 mm. Lorsque les brins sont de section transversale non ronde, leur diamètre équivalent en section ronde peut également aller de 2,25 mm à 4,75 mm.

[0052] Bien entendu, il est préférable que tous les brins constitutifs d'un assemblage aient la même forme et les mêmes dimensions.

[0053] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'élément allongé de renforcement est entouré par au moins une couche d'un assemblage de brins métalliques en alliage d'aluminium conforme au premier objet ou au second objet de l'invention.

[0054] De préférence, les brins métalliques constitutifs d'au moins une couche d'un assemblage de brins métalliques en alliage d'aluminium de l'invention, sont aptes à conférer à ladite couche une surface sensiblement régulière, chaque brin constitutif de la couche pouvant notamment présenter une section transversale de forme complémentaire au(x) brin(s) qui lui est/sont adjacent(s).

[0055] Selon l'invention, par « brins métalliques apte à conférer à ladite couche une surface sensiblement régulière, chaque brin constitutif de la couche pouvant notamment présenter une section transversale de forme complémentaire au(x) brin(s) qui lui est/sont adjacent(s) », on entend que : la juxtaposition ou l'emboîtement de l'ensemble des brins constitutifs de la couche, forme une enveloppe continue (sans irrégularités), par exemple de section circulaire ou ovale ou encore carrée.

[0056] Ainsi, les brins de section transversale en forme de Z ou en forme de trapèze permettent d'obtenir une enveloppe régulière contrairement aux brins de section transversale ronde. En particulier, des brins de section transversale en forme de Z sont préférés.

[0057] De manière encore plus préférée, ladite couche formée par l'assemblage des brins métalliques présente une section transversale en forme d'anneau.

[0058] L'élément allongé de renforcement peut être typiquement un élément composite ou métallique. A titre d'exemple, on peut citer des brins d'acier ou des brins composites d'aluminium dans une matrice organique.

[0059] Le fil de transport électrique de l'invention peut être torsadé autour de l'élément allongé de renforcement, notamment lorsque le câble électrique de l'invention comprend un assemblage de fils de transport électrique en alliage d'aluminium conformes au premier ou au second objet de l'invention (i.e. brins métalliques).

[0060] La présente invention a pour quatrième objet un procédé de fabrication d'un fil de transport électrique conforme au premier objet de l'invention, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- i) Former un alliage d'aluminium en fusion comprenant de l'aluminium, du zirconium, des impuretés inévitables, et optionnellement un élément choisi parmi le cuivre, le fer et leur mélange ;
- ii) Couler l'alliage en fusion de l'étape i), pour obtenir un alliage brut de coulée ;
- iii) Laminer l'alliage brut de coulée de l'étape ii), pour obtenir un alliage laminé,
- iv) Chauffer l'alliage laminé de l'étape iii) pour obtenir ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium, ledit alliage comprenant au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités (Al_3Zr) pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium.

[0061] Les inventeurs de la présente demande ont découvert de façon surprenante que la conductivité électrique de l'alliage obtenu à l'issue de l'étape de chauffage iv) est augmentée. Ainsi, grâce au procédé de l'invention, et notamment grâce à l'étape de chauffage iv), il se forme suffisamment de précipités de zirconium pour permettre l'augmentation de la conductivité électrique par rapport à un alliage de l'art antérieur comprenant du zirconium. En outre, l'ajout du fer et/ou du cuivre dans l'alliage, associé à l'étape de chauffage iv) du procédé de l'invention, conduisent à un alliage présentant à la fois des propriétés mécaniques améliorées, notamment en termes de résistance au fluage à chaud et de résistance à la rupture, et une meilleure conductivité électrique.

[0062] L'étape i) peut être classiquement réalisée en incorporant un alliage mère (i.e. « *master alloy* » en anglais) comprenant de l'aluminium ; du zirconium ; optionnellement du fer et/ou du cuivre ; dans un bain d'aluminium fondu, sensiblement pur. On peut également réaliser l'étape i) par ajout du zirconium, et optionnellement d'un élément choisi parmi le cuivre, le fer et leur mélange, à de l'aluminium en fusion, puis mélange.

[0063] L'étape ii) permet notamment de former, par refroidissement du brut de coulée (i.e. solidification), un alliage d'aluminium brut de coulée, notamment sous forme de barre ou de barreau, de préférence cylindrique. La section transversale du barreau peut aller par exemple de 500 mm² à 2500 mm², voire plus.

[0064] Dans un mode de réalisation particulier, la température de coulée lors de l'étape ii) va de 680°C à 850°C environ, et de préférence de 710°C à 770°C environ.

[0065] Dans un mode de réalisation particulier, le refroidissement lors de l'étape de coulée ii) est effectué à une vitesse d'au moins 50°C/min, de la température de coulée jusqu'à 500°C environ.

[0066] A titre d'exemple, l'étape de coulée peut être effectuée en continue, notamment à l'aide d'une roue en rotation, dite « de coulée ».

[0067] L'étape iii) permet de laminer ledit alliage d'aluminium brut de coulée pour obtenir un alliage laminé.

[0068] Les étapes de coulée ii) et de laminage iii) permettent de contrôler la microstructure des précipités de zirconium dans ledit alliage en évitant la formation de gros précipités de zirconium, et ainsi garantissent l'obtention d'un alliage d'aluminium présentant de bonnes propriétés mécaniques, notamment en terme de résistance à la rupture.

[0069] Ledit alliage laminé a une section transversale de préférence, ronde. Le diamètre de la section transversale peut aller par exemple, de 7 mm à 26 mm environ.

[0070] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape iii) de laminage peut être réalisée à chaud, notamment à une température allant de 400 à 550°C environ.

[0071] L'étape iv) de chauffage de l'alliage laminé permet quant à elle, de contrôler la microstructure des précipités de zirconium dans ledit alliage et également de former suffisamment de précipités de zirconium. Ainsi, à l'issue de l'étape iv), ledit alliage d'aluminium fabriqué selon le procédé de l'invention comprend au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium.

[0072] Dans un mode de réalisation particulier, cette étape iv) permet d'obtenir au moins 90 parties en poids de zirconium sous forme de précipités pour 100 parties en poids de zirconium dans l'alliage d'aluminium fabriqué selon le procédé de l'invention.

[0073] Cette étape iv) peut être de préférence une étape dite « de revenu », bien connue de l'homme du métier ; ladite étape de revenu étant notamment différente d'une étape dite « de recuit » également connue sous l'anglicisme « *annealing step* ». L'étape de recuit permet d'augmenter l'allongement mécanique d'un alliage en le chauffant, et ainsi de pouvoir le déformer facilement une fois recuit, alors que l'étape de revenu permet, quant à elle, d'augmenter la résistance mécanique de l'alliage.

[0074] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape iv) est effectuée à une température allant de 300 à 500°C environ, de préférence de 350 à 450°C, et de manière encore plus préférée de 400 à 450°C.

[0075] Dans un mode de réalisation préféré, la durée de l'étape iv) de chauffage va de 100 à 500 heures, de préférence de 100 à 350 heures, et de manière encore plus préférée de 100 à 300 heures.

[0076] Il est important de noter que les paramètres de température et de temps utilisés lors de ladite étape iv) sont interdépendants. A titre d'exemple de couples temps/température utilisés lors de l'étape iv), on peut notamment citer les couples temps/température suivants: 100 heures/450°C, 200 heures/400°C, et 340 heures/350°C.

[0077] Le contrôle du temps de chauffage lors de l'étape iv) pour une température donnée peut être effectué par microscopie électronique à transmission.

[0078] Le chauffage selon l'étape iv) peut être réalisé à l'aide d'un four électrique (i.e. four à résistance) et/ou d'un

four à induction et/ou d'un four à gaz.

[0079] Afin d'améliorer la formation des précipités de zirconium (Al_3Zr), le chauffage de l'étape iv) peut être réalisé en effectuant une montée lente en température, notamment de 5°C par minute environ.

[0080] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de fabrication du fil de transport électrique conforme au premier objet de l'invention comprend en outre, l'étape suivante :

v) Travailler à froid ledit fil de transport électrique de l'étape iv), pour obtenir un fil de transport électrique avec les dimensions souhaitées.

[0081] L'étape v) de travail à froid peut être une étape de tréfilage afin d'obtenir ledit fil de transport électrique avec les dimensions souhaitées (e.g. diamètre final). Elle peut être réalisée à une température d'au plus 80°C environ.

[0082] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape v) permet d'obtenir des brins (ou fils de transport électrique) métalliques d'alliage d'aluminium, notamment de section transversale ronde ou trapézoïdale ou en forme de Z. Le diamètre de la section transversale peut aller de 0,2 mm à 5,0 mm.

[0083] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé conforme au quatrième objet de l'invention comprend en outre, l'étape suivante :

vi) Former par conversion chimique une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine en surface dudit fil de transport électrique.

[0084] L'étape vi) peut être effectuée avec le fil de transport électrique issu de l'étape iv) ou issu de l'étape v) si elle existe.

[0085] Dans un mode de réalisation préféré, la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine entourant ledit fil de transport électrique et formé au cours de l'étape vi), est de préférence une couche qui est directement en contact physique avec ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium. En d'autres termes, le câble électrique ainsi formé ne comprend de préférence pas de couche intercalée entre la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine et ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium.

[0086] Les pores de ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine sont éventuellement agencés de façon sensiblement régulière (ou homogène) tout le long de la surface externe de la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine, et ils ont éventuellement tous sensiblement les mêmes dimensions.

[0087] La présente invention a pour cinquième objet un procédé de fabrication d'un fil de transport électrique conforme au second objet de l'invention, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

A) Former un alliage d'aluminium en fusion comprenant de l'aluminium, du zirconium, des impuretés inévitables, et optionnellement un élément choisi parmi le cuivre, le fer et leur mélange,

B) Couler l'alliage en fusion obtenu à l'étape A), pour obtenir un alliage brut de coulée, notamment sous forme d'une barre,

C) Laminer l'alliage brut de coulée de l'étape B), pour obtenir un alliage laminé

D) Chauffer l'alliage laminé de l'étape C),

E) Eventuellement tréfiler l'alliage obtenu à l'étape D) pour obtenir ledit fil de transport électrique avec le diamètre final souhaité, et

F) Former ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine par conversion chimique.

[0088] L'étape A) peut être classiquement réalisée en incorporant un alliage mère (i.e. « *master alloy* » en anglais) comprenant de l'aluminium ; du zirconium ; optionnellement du fer et/ou du cuivre ; dans un bain d'aluminium fondu, sensiblement pur. On peut également réaliser l'étape A) par ajout du zirconium, et optionnellement d'un élément choisi parmi le cuivre, le fer et leur mélange, à de l'aluminium en fusion, puis mélange.

[0089] L'étape B) permet notamment de former, par refroidissement du brut de coulée (i.e. solidification), un alliage d'aluminium brut de coulée, notamment sous forme de barre ou de barreau, de préférence cylindrique. La section transversale du barreau peut aller par exemple de 500 mm² à 2500 mm², voire plus.

[0090] Dans un mode de réalisation particulier, la température de coulée lors de l'étape B) va de 680°C à 850°C environ, et de préférence de 710°C à 770°C environ.

[0091] Dans un mode de réalisation particulier, le refroidissement lors de l'étape de coulée B) est effectué à une vitesse d'au moins 50°C/min, de la température de coulée jusqu'à 500°C environ.

[0092] A titre d'exemple, l'étape de coulée peut être effectuée en continue, notamment à l'aide d'une roue en rotation, dite « de coulée ».

[0093] L'étape C) permet de laminer ledit alliage d'aluminium brut de coulée pour obtenir un alliage laminé.

[0094] Les étapes de coulée B) et de laminage C) permettent de contrôler la microstructure des précipités de zirconium dans ledit alliage en évitant la formation de gros précipités de zirconium, et ainsi garantissent l'obtention d'un alliage d'aluminium présentant de bonnes propriétés mécaniques, notamment en terme de résistance à la rupture.

[0095] Ledit alliage laminé a une section transversale de préférence, ronde. Le diamètre de la section transversale peut aller par exemple, de 7 mm à 26 mm environ.

[0096] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape C) de laminage peut être réalisée à chaud, notamment à une température allant de 400 à 550°C environ.

[0097] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape D) est effectuée à une température allant de 300 à 500°C environ, de préférence de 350 à 450°C, et de manière encore plus préférée de 400 à 450°C.

[0098] Dans un mode de réalisation préféré, la durée de l'étape D) de chauffage va de 100 à 500 heures, de préférence de 100 à 350 heures, et de manière encore plus préférée de 100 à 300 heures.

[0099] Dans un mode de réalisation encore plus préféré, l'étape D) est effectuée à une température comprise entre 400 et 450°C, pendant 100 à 500 heures.

[0100] Il est important de noter que les paramètres de température et de temps utilisés lors de ladite étape D) sont interdépendants. A titre d'exemple de couples temps/température utilisés lors de l'étape D), on peut notamment citer les couples temps/température suivants: 100 heures/450°C et 200 heures/400°C.

[0101] Le contrôle du temps de chauffage lors de l'étape D) pour une température donnée peut être effectué par microscopie électronique à transmission.

[0102] L'étape D) de chauffage de l'alliage laminé (i.e. étape de traitement thermique) permet de contrôler la microstructure des précipités de zirconium dans ledit alliage et également de former suffisamment de précipités de zirconium. Ainsi, à l'issue de l'étape D), ledit alliage d'aluminium fabriqué selon le procédé conforme au cinquième objet de l'invention peut comprendre au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium.

[0103] Afin d'améliorer la formation des précipités de zirconium (Al_3Zr), le chauffage de l'étape D) peut être réalisé en effectuant une montée lente en température, notamment de 5°C par minute environ.

[0104] Avantagusement, cette étape D) permet d'obtenir au moins 90 parties en poids de zirconium sous forme de précipités pour 100 parties en poids de zirconium dans l'alliage d'aluminium fabriqué selon le procédé conforme au cinquième objet de l'invention.

[0105] Cette étape D) peut être de préférence une étape dite « de revenu », bien connue de l'homme du métier ; ladite étape de revenu étant notamment différente d'une étape dite « de recuit » également connue sous l'anglicisme « *annealing step* ». L'étape de recuit permet d'augmenter l'allongement mécanique d'un alliage en le chauffant, et ainsi de pouvoir le déformer facilement une fois recuit, alors que l'étape de revenu permet, quant à elle, d'augmenter la résistance mécanique de l'alliage.

[0106] Le chauffage selon l'étape D) peut être réalisé à l'aide d'un four électrique (i.e. four à résistance) et/ou d'un four à induction et/ou d'un four à gaz.

[0107] L'étape E) de tréfilage permet d'obtenir ledit fil de transport électrique avec les dimensions souhaitées (e.g. diamètre final). Elle peut être réalisée à une température d'au plus 80°C environ.

[0108] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape E) permet d'obtenir des brins (ou fils de transport électrique) métalliques d'alliage d'aluminium, notamment de section transversale ronde ou trapézoïdale ou en forme de Z. Le diamètre de la section transversale peut aller de 0,2 mm à 5,0 mm.

[0109] Dans un mode de réalisation préféré, la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine entourant ledit fil de transport électrique et formé au cours de l'étape F), est de préférence une couche qui est directement en contact physique avec ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium. En d'autres termes, le câble électrique ainsi formé ne comprend de préférence pas de couche intercalée entre la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine et le fil de transport électrique en alliage d'aluminium.

[0110] Les pores de ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine sont éventuellement agencés de façon sensiblement régulière (ou homogène) tout le long de la surface externe de la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine, et ils ont éventuellement tous sensiblement les mêmes dimensions.

[0111] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'étape vi) du procédé conforme au quatrième objet de l'invention ou l'étape F) du procédé conforme au cinquième objet de l'invention est effectuée par anodisation.

[0112] L'anodisation est un traitement de surface qui permet de former par oxydation anodique, à partir du fil de transport électrique issu de l'étape iv) (ou de l'étape D)) ou de l'étape v) (ou de l'étape E)) si elle existe, la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine. Ainsi, l'anodisation va consommer une partie du fil de transport électrique pour former ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

[0113] Lors de l'anodisation, la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine se forme à partir de la surface dudit fil de transport électrique vers le cœur dudit fil de transport électrique, contrairement à un dépôt électrolytique.

[0114] L'anodisation est classiquement basée sur le principe de l'électrolyse de l'eau. Elle consiste à immerger le fil de transport électrique dans un bain d'anodisation, ledit fil de transport électrique étant placé au pôle positif d'un générateur de courant continu.

[0115] Le bain d'anodisation est plus particulièrement un bain acide, de préférence un bain d'acide phosphorique ou un bain d'acide sulfurique. On parle alors respectivement d'anodisation phosphorique ou d'anodisation sulfurique.

[0116] Lorsque la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine est formée avantagusement par anodisation, les paramètres électrolytiques sont imposés par une densité de courant et une conductivité du bain. Pour une épaisseur souhaitée sur un fil de transport électrique prototype de 8 à 10 μm , la densité de courant est préférentiellement fixée de 55 à 65 A/dm², la tension est fixée de 20 à 21 V, et l'intensité est fixée de 280 à 350 A.

[0117] Cette densité de courant permet de garantir qu'une quantité suffisante de pores a été formée.

[0118] Le procédé conforme au quatrième objet ou au cinquième objet de l'invention peut comprendre en outre au moins l'une des étapes suivantes, préalables à l'étape de conversion chimique vi) ou F):

- 5 a) dégraisser ledit fil de transport électrique, et/ou
- b) décaper ledit fil de transport électrique.

[0119] De préférence, l'étape a) et l'étape b) peuvent être réalisées de façon concomitante.

10 **[0120]** Par ailleurs, le procédé conforme au quatrième objet ou au cinquième objet de l'invention peut comprendre en outre l'étape suivante, préalable à l'étape de conversion chimique vi) ou F) :

c) Neutraliser ledit fil de transport électrique.

[0121] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le procédé conforme au quatrième objet ou au cinquième objet de l'invention peut comprendre lesdites trois étapes a), b) et c), l'étape c) étant réalisée après les étapes a) et b).

15 **[0122]** L'étape de dégraissage a) a pour objet d'éliminer les différents corps et particules contenus dans les graisses susceptibles d'être présentes sur la surface du fil de transport électrique.

[0123] Elle peut être effectuée par voie chimique ou aidée par voie électrolytique.

[0124] A titre d'exemple, l'étape a) de dégraissage peut être réalisée en plongeant au moins partiellement le fil de transport électrique dans une solution comprenant au moins un tensio-actif en tant qu'agent dégraissant.

20 **[0125]** L'étape de décapage b) sert à éliminer les oxydes susceptibles d'être présents sur la surface du fil de transport électrique. Il existe plusieurs méthodes de décapage : chimique, électrolytique ou mécanique.

[0126] De préférence, on pourra utiliser un décapage chimique consistant à éliminer les oxydes par dissolution, voire par éclatement de la couche d'oxyde, sans attaquer le matériau du fil de transport électrique sous-jacent.

[0127] A titre d'exemple, l'étape b) de décapage peut être réalisée en plongeant au moins partiellement le fil de transport électrique dans une solution comprenant une base en tant qu'agent décapant.

25 **[0128]** Lorsque l'étape a) et l'étape b) sont réalisées concomitamment, une unique solution comprenant un agent dégraissant et un agent décapant peut être utilisée pour à la fois décaper et dégraisser le fil de transport électrique.

[0129] L'étape de neutralisation c) permet de conditionner le fil de transport électrique, avant l'étape de conversion chimique vi) ou F).

30 **[0130]** Plus particulièrement, lorsque l'étape de conversion chimique vi) ou F) est une étape d'anodisation, l'étape c) de neutralisation consiste à conditionner le fil de transport électrique en le plongeant au moins partiellement dans une solution identique au bain d'anodisation prévu à l'étape de conversion chimique vi) ou F), afin de mettre la surface du fil de transport électrique au même pH que le bain d'anodisation de l'étape d'anodisation vi) ou F).

35 **[0131]** Cette solution permet en outre d'une part d'éliminer certaines traces d'oxydes pouvant nuire à l'anodisation, et d'autre part d'éliminer les éventuels résidus de l'agent décapant. La neutralisation permet de mettre la surface de l'aluminium au même pH que le bain anodique.

[0132] A titre d'exemple, l'étape c) de neutralisation peut être réalisée en plongeant au moins partiellement le fil de transport électrique dans une solution comprenant un acide en tant qu'agent neutralisant.

40 **[0133]** A titre d'exemple, il est préférable tout d'abord de décaper et de dégraisser ledit fil de transport électrique en aluminium, en le plongeant dans une solution de soude et de tensio-actifs telle que par exemple la solution référencée GARDOCLEAN commercialisée par la société CHEMETALL (30-50 g/L de soude), notamment à une température allant de 40 à 60°C environ, pendant une durée de 30 secondes environ. Puis, ledit fil de transport électrique peut être plongé dans une solution d'acide sulfurique (20% en poids d'acide sulfurique dans de l'eau distillée) pour effectuer l'étape c) de neutralisation, de préférence à température ambiante (i.e. 25°C), pendant 10 secondes.

45 **[0134]** Préalablement à l'étape d'anodisation vi) ou F), ledit fil de transport électrique peut être ensuite lissé afin de présenter une apparence brillante puis rincé. Le brillantage permet d'éliminer une rugosité de la surface qui impacte sur le brillant lié à la réflexion de la lumière. Le brillantage peut s'effectuer dans une solution d'acide assisté ou non de courant. Il s'agit dans le premier cas, d'un brillantage électrochimique. A titre d'exemple, les échantillons testés en laboratoire ont été réalisés à partir de la gamme LUMIA de la société COVENTYA.

[0135] L'étape d'anodisation vi) ou F) peut ensuite être réalisée.

50 **[0136]** A titre d'exemple, on va anodiser le fil de transport électrique en alliage d'aluminium, par exemple de diamètre 3 mm, en formant une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine tout autour dudit fil de transport électrique, par anodisation sulfurique (20 à 30% en poids d'acide sulfurique dans de l'eau distillée) à une température de 30°C, ou par anodisation phosphorique (8 à 30% en poids d'acide phosphorique dans de l'eau distillée) à température ambiante (i.e. 25°C), sous l'application d'une densité de courant comprise entre 55 et 65 A/dm². Ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium obtenu est ainsi recouvert d'une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

55 **[0137]** Dans un mode de réalisation particulier, le procédé conforme au quatrième objet ou au cinquième objet de l'invention comprend en outre après l'étape de conversion chimique vi) ou F), et notamment d'anodisation, l'étape suivante :

vii) Colmater les pores de ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

[0138] Cette étape vii) permet d'améliorer la compacité de la couche d'hydroxyde d'alumine. Suite à cette étape vii), tous les pores en surface de la couche d'hydroxyde d'alumine sont bouchés.

[0139] L'étape vii) peut par exemple être réalisé en effectuant une hydratation à chaud dudit fil de transport électrique, en plongeant ledit fil de transport électrique dans de l'eau bouillante ou de l'eau chaude.

[0140] Le colmatage peut être effectué dans de l'eau avec éventuellement un additif, par exemple du sel de nickel à une température supérieure à 80°C, préférentiellement comprise entre 90 et 95°C.

[0141] Avantagusement, ledit fil de transport électrique obtenu après l'étape de conversion chimique vi) ou F) ou ledit fil de transport électrique obtenu après l'étape de colmatage vii), est rincé à l'eau osmosée.

[0142] La présente invention a pour sixième objet un procédé de fabrication d'un câble électrique conforme au troisième objet de l'invention, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

Y) fabriquer un fil de transport de transport électrique selon le procédé de fabrication conforme au quatrième ou cinquième objet de l'invention, et

Z) Positionner ledit fil de transport électrique autour de l'élément allongé de renforcement.

[0143] Ainsi, le procédé de fabrication du câble électrique de l'invention est un procédé facile à mettre en oeuvre. De plus, il permet d'obtenir un câble électrique possédant à la fois de bonnes propriétés électriques (en termes de capacité électrique et de conductivité) et de bonnes propriétés mécaniques (en termes de résistance à la rupture et de résistance au fluage à chaud).

[0144] Plus particulièrement, lorsque ledit câble comprend un assemblage de fils de transport électrique en aluminium, l'étape Y) permet d'obtenir lesdits fils de transport électrique éventuellement recouverts d'une couche d'hydroxyde d'alumine, et l'étape Z) consiste à positionner les fils de transport électrique autour de l'élément de renforcement, de sorte à former au moins une couche desdits fils de transport électrique autour dudit élément de renforcement. De préférence, les fils de transport électrique sont torsadés autour dudit élément de renforcement.

[0145] Dans un mode de réalisation particulier, dans la couche formée autour dudit élément de renforcement, chaque fil de transport électrique présente une section transversale de forme complémentaire au(x) brin(s) qui lui est adjacent, et étant apte à conférer à ladite couche une surface sensiblement régulière.

[0146] Le câble électrique selon l'invention peut présenter un diamètre apparent (c'est-à-dire diamètre extérieur) pouvant aller de 10 à 100 mm.

[0147] Le câble électrique de l'invention peut être plus particulièrement un câble de transmission électrique à haute tension, notamment de type ligne aérienne à haute tension alternative d'au moins 225 kV et pouvant aller jusqu'à 800 kV (i.e. câbles OHL). Ce type de câble est généralement tendu entre deux pylônes.

[0148] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples qui vont suivre en référence aux figures annotées, lesdits exemples et figures étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

[0149] La figure 1 représente de manière schématique une structure, en coupe transversale, d'une première variante d'un câble électrique selon l'invention.

[0150] La figure 2 représente de manière schématique une structure, en coupe transversale, d'une seconde variante d'un câble électrique selon l'invention.

[0151] La figure 3 représente de manière schématique une structure, en coupe transversale, d'une troisième variante d'un câble électrique selon l'invention.

[0152] La figure 4 représente une vue par microscopie électronique à transmission (MET) du fil de transport électrique en alliage d'aluminium du câble électrique de l'invention.

[0153] La figure 5 représente les courbes de la conductivité électrique du fil de transport électrique du câble électrique de l'invention en fonction du temps de chauffage de l'étape iv) du quatrième objet de l'invention pour différentes températures de chauffage.

[0154] Pour des raisons de clarté, les mêmes éléments ont été désignés par des références identiques. De même, seuls les éléments essentiels pour la compréhension de l'invention ont été représentés de manière schématique, et ceci sans respect de l'échelle.

[0155] La figure 1 représente une première variante d'un câble électrique de transmission électrique à haute tension du type OHL 100A selon l'invention, vue en coupe transversale, comprenant trois couches d'un assemblage 10A de brins métalliques 1A d'alliage d'aluminium de l'invention. Ces trois couches entourent un élément central 20A allongé de renforcement. Les brins métalliques 1A constitutifs desdites couches ont une section transversale de forme ronde.

[0156] La figure 2 représente une seconde variante d'un câble électrique de transmission électrique à haute tension du type OHL 100B selon l'invention, vue en coupe transversale, comprenant deux couches d'un assemblage 10B de brins métalliques 1B d'alliage d'aluminium de l'invention. Ces deux couches entourent un élément central 20B allongé de renforcement. Les brins métalliques 1B constitutifs desdites couches ont une section transversale de forme trapé-

zoïdale.

[0157] La figure 3 représente une troisième variante d'un câble électrique de transmission électrique à haute tension du type OHL 100C selon l'invention, vue en coupe transversale, comprenant deux couches d'un assemblage 10C de brins métalliques 1C d'alliage d'aluminium de l'invention. Ces deux couches entourent un élément central 20C allongé de renforcement. Les brins métalliques 1C constitutifs desdites couches ont une section transversale en forme de Z (ou en de forme « S » selon l'orientation du Z). La géométrie des brins en forme de « Z » permet d'obtenir une surface quasiment pourvue d'aucuns interstices pouvant générer des accumulations d'humidité et donc des pôles de corrosion.

[0158] L'élément central 20A, 20B, 20C allongé de renforcement représenté dans les figures 1, 2 et 3 peut être par exemple des brins d'acier 2A, 2B, 2C ou des brins composites 2A, 2B, 2C d'aluminium dans une matrice organique.

[0159] Dans des variantes de modes de réalisation représentés sur les figures 1 à 3, il est possible de modifier le nombre de brins 1A, 1B, 1C de chaque couche, leur forme, le nombre de couches ou encore le nombre de brins d'acier ou brins composites 2A, 2B, 2C, ainsi que la nature de l'aluminium.

Préparation d'un fil de transport électrique en alliage d'aluminium selon le procédé conforme au quatrième objet de l'invention

[0160] Un alliage a été préparé selon le procédé de l'invention de la façon suivante :

Etape i) : après avoir incorporé un alliage maître d'aluminium, de zirconium, de cuivre et de fer, dans un bain fondu d'aluminium pur à plus de 99,5% en poids, on a mélangé le tout pour homogénéiser l'aluminium pur et l'alliage maître, et ainsi former un alliage en fusion.

Etape ii) : on a ensuite coulé l'alliage en fusion dans une filière cylindrique pour former un barreau d'un alliage dit « brut de coulée », que l'on a solidifié par refroidissement : le barreau cylindrique formé avait un diamètre de 30 mm.

Etape iii) : on a laminé à une température de 25°C le barreau cylindrique, directement formé à l'étape précédente, pour obtenir un barreau de plus petit diamètre, à savoir un barreau d'un diamètre de 10 mm.

Etape iv) : on a chauffé dans un four à résistance conventionnel le barreau de l'étape précédente à 400°C pendant 150 heures pour former un fil de transport électrique en alliage d'aluminium comprenant de l'aluminium, 0,3% de zirconium, 0,15% de fer et 0,001% de cuivre, ledit alliage comprenant 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage. La quantité de zirconium sous forme de précipités dans le fil de transport électrique en alliage d'aluminium a été déterminée à l'aide du diagramme de phase, par calcul de la quantité de zirconium restant dans la solution solide (i.e. zirconium n'étant pas sous forme de précipités) à l'issue de l'étape iv).

Etape v) : on a tréfilé enfin à froid le fil de transport électrique de l'étape précédente pour obtenir un fil d'alliage de l'invention (i.e. brin métallique d'alliage) de 3,5 mm de diamètre.

[0161] L'alliage en aluminium du fil de transport électrique comprenait au plus 0,8% en poids d'impuretés inévitables.

[0162] La figure 4 montre une vue par microscopie électronique à transmission (MET) de l'alliage d'aluminium tel que préparé ci-dessus en mode champ clair (en anglais « *BF: Bright Field* ») (figure 4a) et en mode champ sombre (en anglais « *DF: Dark Field* ») (figure 4b).

[0163] La microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée avec un microscope électronique à transmission haute résolution commercialisé sous la référence ARM 200S par GEOL.

[0164] Le diamètre des précipités de zirconium dans l'alliage a été déterminé par MET. Pour ce faire, un échantillon d'alliage tel que préparé ci-dessus a été prélevé, poli jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'alliage de 100 µm environ, et percé électrochimiquement pour obtenir une épaisseur d'échantillon transparente aux électrons allant de 50 à 100 nm environ.

[0165] On a pu ainsi constater que le procédé conforme à l'invention, et notamment les étapes de coulée ii) et de chauffage iv), permet l'obtention d'une dispersion homogène de microstructure contrôlée de précipités de zirconium et en particulier, l'obtention de précipités de zirconium sphériques, de diamètre allant de 1 à 100 nm environ.

[0166] *A contrario*, il a été constaté que lorsque les conditions opératoires de l'étape de coulée ii) et/ou de l'étape de chauffage iv) n'étaient pas optimales (e.g. étape de coulée effectuée à une température trop faible, c'est-à-dire à une température inférieure à 680°C, vitesse de refroidissement lors de l'étape de coulée trop faible, c'est-à-dire de moins de 50°C/min, étape de chauffage effectuée pendant une durée trop longue, c'est-à-dire supérieure à 500 heures), les précipités de zirconium obtenus à l'issue de l'étape iv) étaient grossiers, notamment de diamètre supérieur à 100 nm.

Résistance à la rupture du fil de transport électrique en alliage d'aluminium préparé selon le procédé conforme au quatrième objet de l'invention

[0167] Le tableau 1 ci-dessous montre la résistance à la rupture (en MPa) de plusieurs fils de transport électrique en

EP 3 540 745 A1

alliage d'aluminium A1, A2, A3, A4 et A01, leur conductivité électrique (en % IACS) et la perte de leurs propriétés mécaniques après vieillissement à 230°C pendant 1 heure (i.e. perte de la résistance à la rupture, en ΔUTS).

[0168] A1, A2, A3 et A4 ont été fabriqués selon le procédé de l'invention tel que décrit dans l'exemple ci-dessus avec des paramètres de chauffage différents selon la quantité de zirconium qu'ils contenaient, et A01 a été commercialisé sous la référence Al1120 par la société Nexans. A01 ne fait pas partie de l'invention puisqu'il ne contient pas de zirconium.

TABLEAU 1

Alliage	Teneur en zirconium (%)	Teneur en cuivre (%)	Teneur en fer (%)	Résistance à la rupture avant vieillissement (MPa)	Conductivité électrique (% IACS)	ΔUTS (%)
A01	0	0,17	0,27	229,8	59,1	-18,2
A1	0,568	0,17	0,27	220,4	59,4	-9,3
A2	0,487	0,17	0,27	225,3	59,3	-6,7
A3	0,426	0,17	0,27	207,1	59,1	-7,0
A4	0,349	0,17	0,27	221,8	59,5	-8,6

[0169] A1, A2, A3 et A4 ont été respectivement obtenus avec les paramètres de chauffage de l'étape iv) suivants : 400°C/300 heures, 400°C/250 heures, 400°C/220 heures et 400°C/180 heures.

[0170] Ainsi, d'après le tableau 1 illustré ci-dessus, on peut voir que les fils de transport électrique en alliage d'aluminium fabriqués selon le procédé conforme à l'invention présentent de bonnes propriétés mécaniques avant et après vieillissement et de bonnes propriétés électriques.

[0171] En outre, la présence du zirconium dans l'alliage d'aluminium permet de diminuer la perte en propriétés mécaniques après vieillissement, tout en garantissant de bonnes propriétés électriques.

Etude de la conductivité électrique du fil de transport électrique en alliage d'aluminium en fonction du temps et de la température de chauffage du quatrième objet de l'invention

[0172] La figure 5 montre la conductivité électrique du fil de transport électrique en alliage d'aluminium de l'invention en fonction du temps de chauffage de l'étape iv) du procédé conforme à l'invention lorsque l'étape iv) est réalisée à une température de chauffage de 450°C (courbe A), 400°C (courbe B) et 350°C (courbe C).

[0173] L'alliage utilisé dans cet exemple a été préparé comme dans les exemples décrits ci-dessus et comprenait 0,35% de zirconium, 0,27% de fer et 0,17% de cuivre.

[0174] On peut ainsi constater que les paramètres de température et de temps utilisés lors de ladite étape iv) sont interdépendants et qu'ils ont un impact direct sur la conductivité électrique de l'alliage obtenu. A titre d'exemple de couples temps/température permettant lors de l'étape iv) de former suffisamment de précipités de zirconium et ainsi, d'obtenir une conductivité d'au moins 57% IACS, on trouve les couples temps/température suivants: 100 heures/450°C environ, 200 heures/400°C environ, et 340 heures/350°C environ.

Préparation d'un fil de transport électrique en alliage d'aluminium selon le procédé conforme au cinquième objet de l'invention

[0175] Un élément électriquement conducteur en alliage d'aluminium A6 a été préparé selon le procédé conforme à l'invention de la façon suivante :

Etape A) : après avoir incorporé un alliage maître d'aluminium et de zirconium, dans un bain fondu d'aluminium pur à plus de 99,5% en poids, on a mélangé le tout pour homogénéiser l'aluminium pur et l'alliage maître, et ainsi former un alliage en fusion.

Etape B) : on a ensuite coulé l'alliage en fusion dans une filière cylindrique pour former un barreau d'un alliage dit « brut de coulée », que l'on a solidifié par refroidissement : le barreau cylindrique formé avait un diamètre de 30 mm.

Etape C) : on a laminé à une température de 25°C le barreau cylindrique, directement formé à l'étape précédente, pour obtenir un barreau de plus petit diamètre, à savoir un barreau d'un diamètre de 10 mm.

Etape D) : on a chauffé le barreau de l'étape précédente à 400°C pendant 180 heures pour former un fil de transport électrique en alliage d'aluminium comprenant de l'aluminium et 0,35% de zirconium.

Etape E) : on a tréfilé à froid ledit fil de transport électrique de l'étape précédente pour obtenir un fil d'alliage de

EP 3 540 745 A1

l'invention (i.e. brin métallique d'alliage) de 3,5 mm de diamètre.

Etapes a) et b) : on a décapé et dégraissé ledit fil de transport électrique en aluminium de l'étape précédente, en le plongeant dans une solution de soude et de tensio-actifs commercialisée sous la référence GARDOCLEAN par la société CHEMETALL (30-50 g/L de soude), à une température allant de 40 à 60°C environ, pendant une durée de 30 secondes environ.

Etape c) : Puis, on a plongé ledit fil de transport électrique en aluminium de l'étape précédente dans une solution d'acide sulfurique (20% en poids d'acide sulfurique dans de l'eau distillée), à température ambiante (i.e. 25°C), pendant 10 secondes.

Etape F) : on a formé par anodisation sulfurique (20% en poids d'acide sulfurique dans de l'eau distillée) à une température de 25 à 35°C, une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine en surface du fil de transport électrique de l'étape précédente, sous l'application d'une densité de courant comprise entre 55 et 65 A/dm². Ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium obtenu est ainsi recouvert d'une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine. L'épaisseur de ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine allait de 8 à 10 µm environ.

Etape vii) : on a colmaté les pores de la couche poreuse d'hydroxyde d'alumine telle que formée à l'étape précédente en plongeant ledit fil de transport électrique de l'étape précédente dans de l'eau chaude.

[0176] L'alliage en aluminium A5 du fil de transport électrique comprenait au plus 0,8% en poids d'impuretés inévitables.

[0177] Le diamètre des précipités de zirconium a été déterminé par la méthode MET telle que décrite dans l'exemple 1, sur l'alliage A5 tel que préparé à l'issue de l'étape E) de tréfilage (i.e. avant les étapes de décapage, dégraissage, neutralisation, anodisation et colmatage).

[0178] Les inventeurs de la présente demande ont ainsi pu constater que le procédé conforme à l'invention permettait l'obtention d'une dispersion homogène de microstructure contrôlée de précipités de zirconium et en particulier, l'obtention de précipités de zirconium sphériques, de diamètre allant de 1 à 20 nm environ.

[0179] Le tableau 2 ci-dessous montre la tenue en température (en °C) de plusieurs fils de transport électrique en alliage d'aluminium A5, A6, A02 et A03, leur conductivité électrique (en % IACS), leur émissivité, leur absorption, leur diamètre, le diamètre et la section des câbles correspondants (en mm), l'intensité (en A) et le gain d'intensité (en %) des câbles comprenant respectivement les fils de transport électrique en alliage d'aluminium A03, A5 et A6 par rapport au câble comprenant le fil de transport électrique en alliage d'aluminium A02.

[0180] A6 a été fabriqué selon le procédé conforme au quatrième objet de l'invention et tel que décrit dans le premier exemple de la présente demande (avec les paramètres de chauffage de l'étape iv) suivants: 400°C/180 heures).

[0181] Il comprenait de l'aluminium et 0,35% de zirconium (ledit alliage ne comprenait pas de fer et pas de cuivre). A6 ne comprenait pas de couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

[0182] A02 (aluminium pur) a été commercialisé sous la référence Al1350 par la société Nexans. A02 ne comprenait pas de couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

[0183] A03 a été fabriqué à partir de A02, en effectuant uniquement les étapes a), b), c), F) et vii) décrites ci-dessus dans le présent exemple. A03 comprenait donc une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

[0184] A02 et A03 ne font pas partie de l'invention puisqu'ils ne comprennent pas de zirconium.

TABLEAU 2

	A02	A03	A6	A5
Température maximale (°C)	80°C	80°C	210°C	210°C
Conductivité (% IACS)	62%	62%	60%	60%
Em issivité	0,4	0,92	0,4	0,92
Absorption	0,85	0,5	0,85	0,5
Diamètre du fil (mm)	3,500	3,500	3,513	3,513
Diamètre du câble (mm)	31,50	31,50	32,52	31,52
Section (mm ²)	346,46	346,46	357,67	357,67
Intensité (A)	1360	1549	2334	2688
Gain d'intensité (%)	-	13,91	71,59	97,68

[0185] Outre des propriétés mécaniques améliorées à une température de 210°C en utilisation continue durant une période allant jusqu'à 40 ans, l'intensité maximale admissible est particulièrement augmentée grâce à l'invention, comme le montrent les calculs du tableau 2 ci-dessus, réalisés sur des fils de transport électrique ronds.

Revendications

- 5 1. Fil de transport électrique en alliage d'aluminium comprenant de l'aluminium, des précipités de zirconium (Al_3Zr) et des impuretés inévitables, **caractérisé en ce que** ledit fil de transport électrique comporte en surface une couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.
- 10 2. Fil de transport électrique selon la revendication 1, caractérisé en ce ledit alliage comprend au moins 80 parties en poids de zirconium sous forme de précipités (Al_3Zr) pour 100 parties en poids de zirconium dans ledit alliage d'aluminium.
- 15 3. Fil de transport électrique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le fil de transport électrique comprend une dispersion de microstructure contrôlée de précipités de zirconium (Al_3Zr).
- 20 4. Fil de transport électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit alliage d'aluminium comprend de 0,05 à 0,6% en poids de zirconium.
- 25 5. Fil de transport électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le diamètre des précipités de zirconium (Al_3Zr) va de 1 à 200 nm.
- 30 6. Fil de transport électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit alliage d'aluminium comprend en outre un élément choisi parmi le cuivre, le fer et leur mélange.
- 35 7. Câble électrique comprenant au moins un fil de transport électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en que le câble électrique comprend en outre un élément allongé de renforcement.
- 40 8. Câble électrique selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'élément allongé de renforcement est entouré par ledit fil de transport électrique en alliage d'aluminium.
- 45 9. Câble électrique selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en que le fil de transport électrique en alliage d'aluminium est torsadé autour de l'élément allongé de renforcement.
- 50 10. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en qu'il est un câble de transport d'énergie (câble OHL).
- 55 11. Procédé de fabrication d'un fil de transport électrique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ledit procédé étant **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :
 - A) Former un alliage d'aluminium en fusion comprenant de l'aluminium, du zirconium, des impuretés inévitables, et optionnellement un élément choisi parmi le cuivre, le fer et leur mélange,
 - B) Couler l'alliage en fusion obtenu à l'étape A), pour obtenir un alliage brut de coulée, notamment sous forme d'une barre,
 - C) Laminer l'alliage brut de coulée de l'étape B), pour obtenir un alliage laminé
 - D) Chauffer l'alliage laminé de l'étape C),
 - E) Eventuellement tréfiler l'alliage obtenu à l'étape D) pour obtenir ledit fil de transport électrique avec le diamètre final souhaité, et
 - F) Former ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine par conversion chimique.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'étape D) est effectuée à une température allant de 300 à 500°C, pendant une durée allant de 100 à 500 heures.
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que** l'étape F) est effectuée par anodisation.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre avant l'étape F), au moins l'une des étapes suivantes :
 - a) Dégraisser le fil de transport électrique, et/ou
 - b) Décaper le fil de transport électrique.

EP 3 540 745 A1

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre avant l'étape F), l'étape suivante :
c) Neutraliser le fil de transport électrique.

5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre après l'étape F), l'étape suivante :
vii) Colmater les pores de ladite couche poreuse d'hydroxyde d'alumine.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

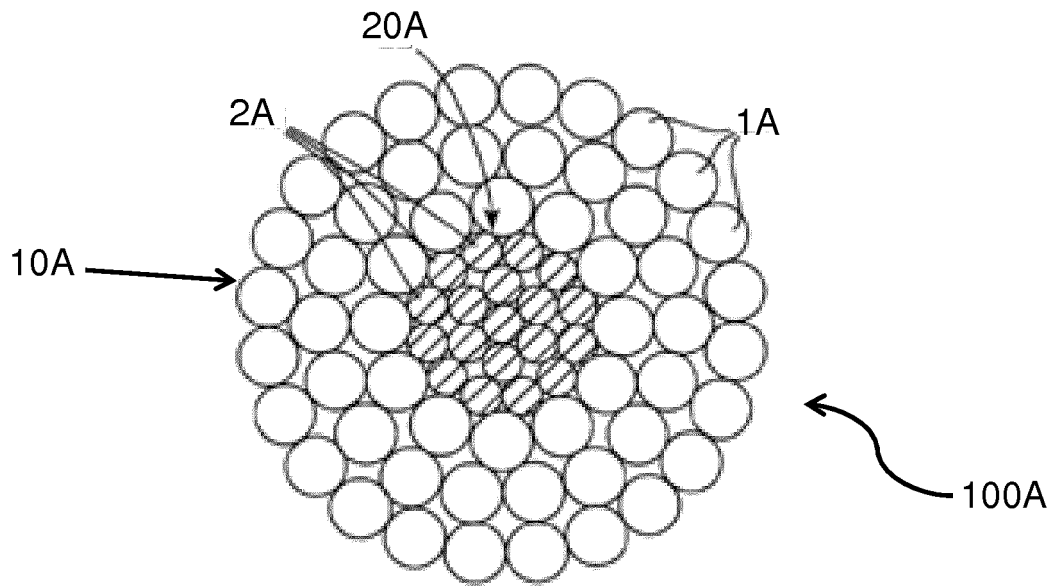


FIG. 1

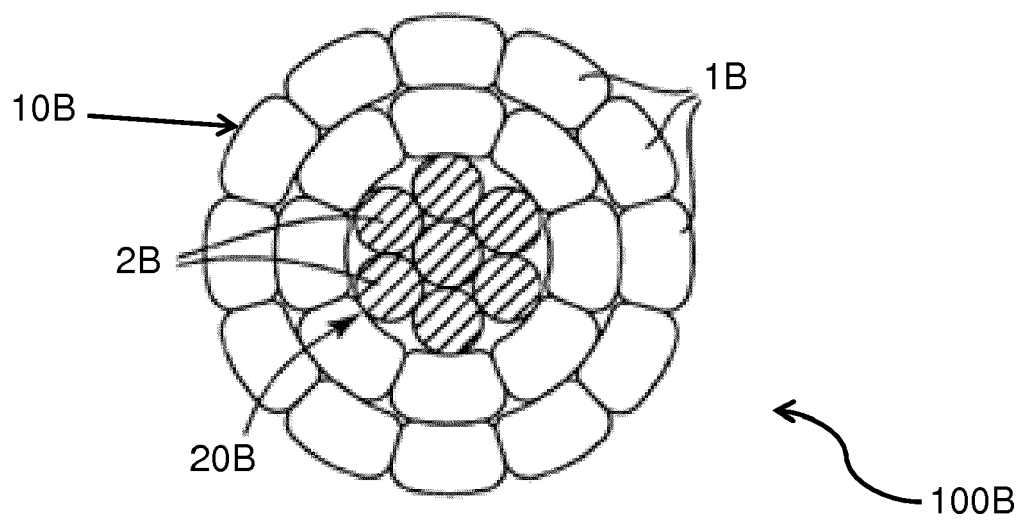


FIG. 2

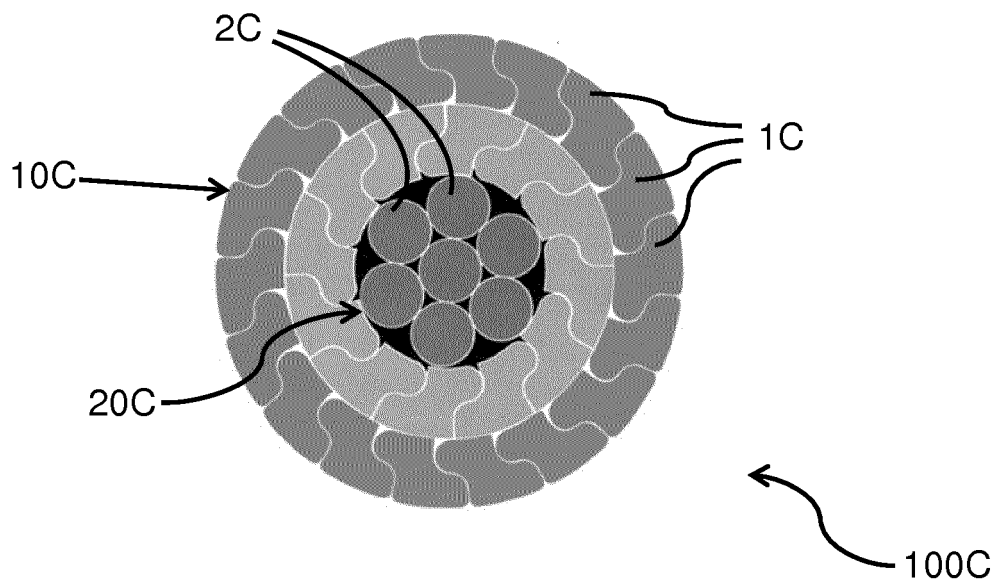
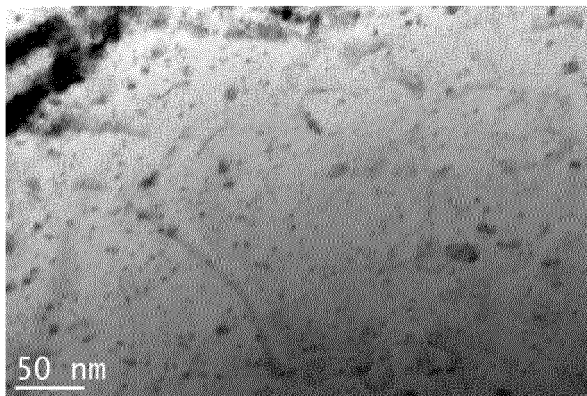


FIG.3

a)



b)

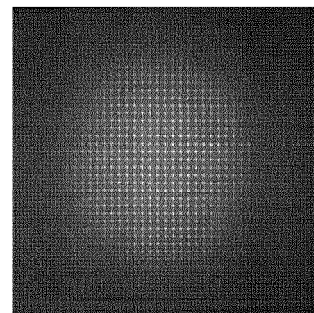


FIG.4

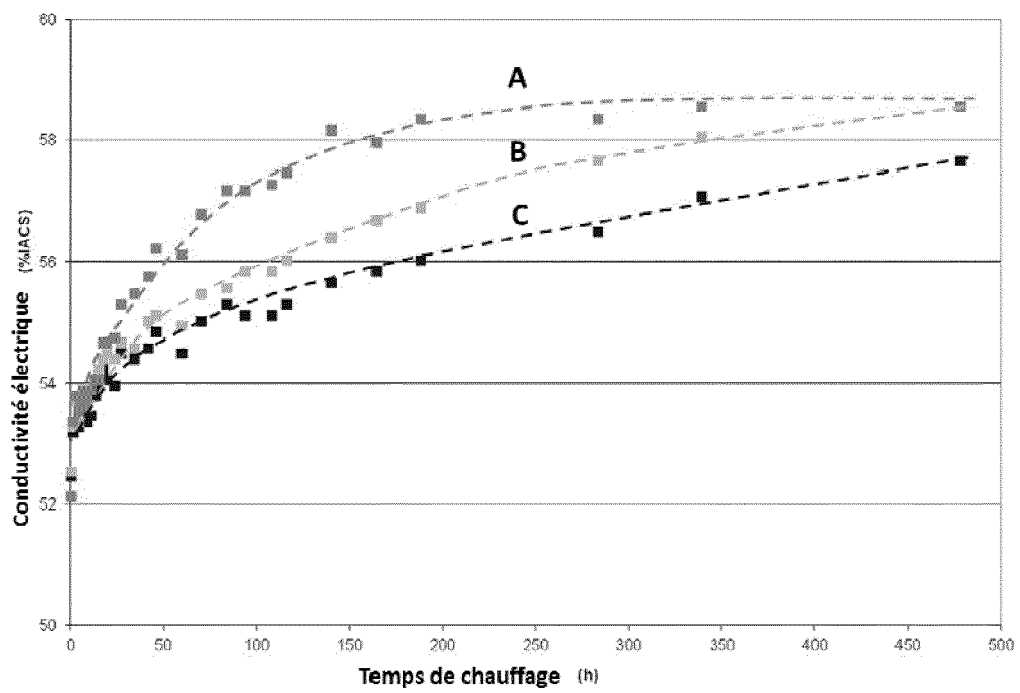


FIG.5



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 16 7496

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	US 4 402 763 A (SATO KENICHI [JP] ET AL) 6 septembre 1983 (1983-09-06) * colonne 1, lignes 5-8,32-62 * * colonne 2, lignes 6-10, 15-18 * * colonne 4, lignes 3-8; exemple 2; tableau 1 * * colonne 5, ligne 61 - colonne 6, ligne 2; revendications 1,3 *	1-16	INV. H01B1/02 C22C21/00 H01B13/004
Y	JP 2009 099450 A (YAZAKI CORP) 7 mai 2009 (2009-05-07) * le document en entier *	1,11, 13-16	
Y,D	EP 0 787 811 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 6 août 1997 (1997-08-06) * page 1, lignes 7-8 * * page 2, lignes 37-38 * * page 3, lignes 2-3, 12-26 * * page 5, lignes 3-34 * * exemples 1, 3; tableau 2 *	2-10	
Y	EP 0 254 698 A1 (RAUFOSS AMMUNISJONSFABRIKKER [NO]) 27 janvier 1988 (1988-01-27) * le document en entier *	2-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) H01B C22C
Y	US 3 961 111 A (SMITH HAROLD VERNON) 1 juin 1976 (1976-06-01) * le document en entier *	11-16	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 15 juillet 2019	Examineur Vanier, Cécile
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 19 16 7496

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-07-2019

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4402763 A	06-09-1983	CA 1180257 A JP S607701 B2 JP S56146864 A US 4402763 A	01-01-1985 26-02-1985 14-11-1981 06-09-1983
JP 2009099450 A	07-05-2009	AUCUN	
EP 0787811 A1	06-08-1997	AU 706528 B2 CN 1163317 A DE 69701817 D1 DE 69701817 T2 EP 0787811 A1 JP 3724033 B2 JP H09213131 A KR 100429965 B1	17-06-1999 29-10-1997 08-06-2000 17-08-2000 06-08-1997 07-12-2005 15-08-1997 16-06-2004
EP 0254698 A1	27-01-1988	DE 3762886 D1 EP 0254698 A1 NO 161686 B US 5067994 A	28-06-1990 27-01-1988 05-06-1989 26-11-1991
US 3961111 A	01-06-1976	AUCUN	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 0787811 A [0006]