



HAL
open science

Préparation et caractérisation de composites « verre-supraconducteur

L. Roblin-Semène, A. Pradel, M. Ribes, C. Belouet

► **To cite this version:**

L. Roblin-Semène, A. Pradel, M. Ribes, C. Belouet. Préparation et caractérisation de composites «
verre-supraconducteur . Journal de Physique III, 1994, 4 (11), pp.2115-2129. 10.1051/jp3:1994257 .
jpa-00249247

HAL Id: jpa-00249247

<https://hal.science/jpa-00249247>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

74.00 — 81.20Q — 81.20E

Préparation et caractérisation de composites « verre-supraconducteur »

L. Roblin-Semène ⁽¹⁾, A. Pradel ⁽¹⁾, M. Ribes ⁽¹⁾ et C. Belouet ⁽²⁾⁽¹⁾ LPMS, URA DO407, CP003, 34095 Montpellier Cedex 05, France⁽²⁾ Alcatel Alsthom Recherche, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France*(Reçu le 3 février 1994, révisé le 17 mars 1994, accepté le 13 avril 1994)*

Résumé. — Différents composites « verre/supraconducteur » ont été préparés par pressage à chaud uniaxial. Nos travaux ont porté sur les oxydes « BiSrCaCuO ». Une étude préalable des verres de ce système a permis de mettre en évidence une séparation de phase avec présence de nodules dont la taille est comprise entre 50 et 100 nm. Les verres choisis pour l'élaboration de ces composites ont été : 1) le verre PbO-B₂O₃ dont la basse température de transition vitreuse et la grande stabilité thermique étaient des éléments favorables à une bonne texturation des grains supraconducteurs. 2) les verres BiSrCaCuO purs (2212, 2223, 4334) dont la recristallisation partielle par recuit *a posteriori* devait assurer une meilleure connectivité entre grains, et enfin 3) des mélanges « BiSrCaCuO (V) » + V₂O₅ ou PbO-B₂O₃ qui devaient permettre d'assurer un compromis entre texturation et connectivité. Les mesures de résistivité et de densité de courant montrent que ces composites sont de bons candidats pour des applications de limiteur de courant.

Abstract. — Several types of « glass/superconductor » composites were prepared by a uniaxial hot pressing method. The BiSrCaCuO oxides were the materials under investigation in this work. A preliminary study of glasses obtained in this BiSrCaCuO system indicated that phase separation with nodules of 50 to 100 nm generally occurs. Glasses used as parts of composites are : 1) PbO-B₂O₃ ones because of their low transition temperature and their large thermal stability which were favourable to texturation of superconducting grains. 2) BiSrCaCuO (2212, 2223, 4334) glasses because further recrystallisation could be carried out to improve grain connectivity and at last 3) mixture of BiSrCaCuO glass and V₂O₅ or PbO-B₂O₃ to insure a compromise between texturing and connectivity. Resistivity and current density measurements indicated that these types of composites were potential candidates for use as current limiters.

Introduction.

Les oxydes supraconducteurs à haute température critique sont des matériaux potentiellement intéressants dans le cadre des applications à courant fort. Malheureusement, les difficultés rencontrées jusqu'à présent lors des tentatives de mise en forme repoussent leur utilisation à un horizon difficile à prévoir. Les techniques habituellement mises en œuvre sont les techniques

de frittage de poudres, mal adaptées à la réalisation de fils ou de rubans nécessaires aux applications visées. Pour tenter de résoudre ce problème, diverses voies ont été explorées comme :

- le gainage de poudre : la poudre supraconductrice est introduite dans un tube d'argent. La gaine est étirée sous forme de ruban, l'ensemble est porté à une température proche de la fusion pendant 10 h sous atmosphère contrôlée en oxygène et azote afin d'optimiser la texturation des grains. Ainsi des rubans de BiSrCaCuO d'une longueur de 10 m ont été réalisés. Ils autorisent des densités de courant J_c (77 K, 0 T) de 10^4 A/cm² [1, 2] ;

- le passage par l'état vitreux qui permet l'obtention :

- * de films et de rubans vitreux par les méthodes de trempes rapides telles que la technique des double-rouleaux [3, 4] ou le filage sur roue [5] ;

- * de fibres tirées à partir de préformes [6, 7] ou par la méthode de zone flottante assistée laser [8].

Une recristallisation est par la suite nécessaire pour restaurer les propriétés supraconductrices.

Une nouvelle voie mettant en œuvre des composites « verre/supraconducteur » nous a paru intéressante à explorer pour tenter d'apporter une réponse originale à ces difficiles problèmes de mise en forme.

Notons que des composites « verre/supraconducteur » ont déjà été préparés [9, 10]. Mais le but visé était tout autre. Il s'agissait alors de résoudre des problèmes d'adhérence de films minces supraconducteurs sur des substrats d'alumine. Le verre présent dans le composite déposé sur l'alumine, devait alors assurer l'homogénéisation mécanique de la phase supraconductrice ainsi qu'une liaison physicochimique avec le substrat.

Dans notre cas, les deux propriétés caractéristiques des verres qui seront exploitées sont :

- leur bonne tenue mécanique ;

- le fait que chauffé au-dessus de leur température de transition vitreuse T_g et avant leur température de cristallisation, les verres se comportent comme des milieux visqueux. L'utilisation du pressage uniaxial à chaud pour réaliser les composites devrait alors permettre l'obtention d'un matériau texturé. En effet, la poudre supraconductrice soumise à une pression uniaxiale dans un milieu de viscosité suffisante devrait avoir tendance à s'orienter.

Ainsi les premiers essais ont porté sur des composites à base de verre PbO-B₂O₃ (V) et de poudre supraconductrice BiSrCaCuO (S) (formulation $xV/(1-x)S$ où x , fraction volumique varie de 0 à 1) [11].

Le verre PbO-B₂O₃ a été choisi car il présente des caractéristiques intéressantes à savoir une température de transition vitreuse relativement faible (≈ 480 °C) et une stabilité thermique remarquable qui autorise un très large domaine de travail avant que n'intervienne la recristallisation du matériau (> 600 °C).

Par la suite, une deuxième série de composites a été étudiée [12]. Dans ce cas, le verre support est le matériau BiSrCaCuO lui-même vitrifié ou des mélanges de verres contenant une forte proportion de ce dernier. L'intérêt de ces verres est qu'ils offrent la possibilité d'améliorer *a posteriori* par recristallisation la connectivité des grains supraconducteurs et donc la densité de courant susceptible d'être transportée.

Une étude préalable des verres BiSrCaCuO nous a paru nécessaire aussi bien au plan thermique, électrique que structural, une bonne connaissance de ces paramètres pouvant nous aider par la suite à optimiser les conditions de leur cristallisation [13].

Notre présentation se scindera donc en deux parties :

- l'étude des verres BiSrCaCuO ;
- l'étude des composites.

Partie expérimentale.

Trois phases supraconductrices ont été utilisées : une poudre commerciale (Hoechst) de composition $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) et deux phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (2212), $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ (4334) synthétisées au laboratoire selon la procédure proposée par Pierre [14]. Les verres correspondants ont été obtenus par ultra-trempe à l'air des oxydes supraconducteurs par la technique des double-rouleaux [15]. Les verres 4334 dopés par V_2O_5 ont été préparés selon la même technique à partir du mélange de 4334 et de quantités d'oxyde de vanadium variant de 1 à 10 % en mole.

Le verre $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ de composition 0,5 PbO-0,5 B_2O_3 en poids a été réalisé par trempe classique à l'air à partir d'un mélange porté à 900 °C pendant une heure dans un creuset en alumine.

Le caractère vitreux des échantillons a été contrôlé par diffraction des rayons X. Les températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_x) ont été déterminées par analyse thermique différentielle (ATD) à l'aide d'un analyseur SETARAM. La vitesse de chauffe sélectionnée était de 10 °C/min.

Les composites « verre/supraconducteur » ont été mis en forme par pressage uniaxial à chaud sous vide [11].

La préparation du mélange « verre/supraconducteur » nécessite une attention particulière afin d'obtenir un mélange homogène sans réduire la taille des grains de la poudre supraconductrice. La procédure retenue est la suivante : les différentes poudres de verre et de supraconducteur (≠ 4 g) sont mélangées à l'aide d'un broyeur à boules (4 billes de 10 mm de diamètre) dans l'isopropanol pendant une minute. L'isopropanol est évaporé à 80 °C dans un rotavapor. La poudre est recueillie à l'aide d'un bain à ultrasons.

La préparation est introduite entre deux pastilles de molybdène dans une matrice cylindrique en graphite (diamètre de 26 mm). Un pressage éclair à 550 kg/cm² sous vide est alors appliqué. Ensuite l'enceinte est chauffée à 400 °C pendant trente minutes, temps nécessaire à l'obtention d'un vide inférieur à 10⁻¹ torr. Une pression de 550 kg/cm², pression minimale imposée par l'appareillage utilisé, est à nouveau appliquée quand la température de 450 °C est atteinte. La température est alors augmentée progressivement jusqu'à ce qu'apparaisse un changement de volume (compression) correspondant au début du fluage du verre.

La densification est terminée lorsque le composite ne peut plus être comprimé, et qu'il commence à se dilater. Le chauffage est alors supprimé. Afin d'obtenir des pastilles de bonne tenue mécanique, la pression est maintenue au cours du refroidissement jusqu'à 400 °C.

Les températures de début et de fin de densification ainsi que la durée de l'expérimentation sont données dans le tableau I.

Comme nous le verrons plus loin, la mauvaise stabilité thermique des verres à base de supraconducteur a rendu le pressage des composites « verre BiSrCaCuO/supra BiSrCaCuO » beaucoup plus difficile. La pression a alors été fixée à 1 t/cm², afin de faciliter le fluage du verre.

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées en utilisant un impédancemètre HP4192A et un électromètre programmable Keithley 617. Les électrodes de « contact » de platine ou d'or ont été déposées par sputtering.

Les analyses microstructurales ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage Cambridge (MEB).

Les diffractogrammes RX sur poudres ou sur les échantillons massifs ont été obtenus avec un diffractomètre Seifert en utilisant la radiation K_α du Cuivre.

Tableau I. — *Températures de début et de fin de densification pour les composites.*
 [Densification temperatures for different composites.]

Composites	T° de début de densification (°C)	T° de fin de densification (°C)	Durée du densification (min)
Verre PbO-B ₂ O ₃ pur	520	540	30
PbO-B ₂ O ₃ /Supra	540	560	30
Supra 2223 pur	690	750	60
2212V/2212S	460	500	40
2223V/2223S	460	480	40
4334(V ₂ O ₅) / 2212S	480	500	50
10%(.75PbO-.25B ₂ O ₃)- 10%4334V- 80%2212S	490	500	60

Résultats et discussions.

LES VERRES BiSrCaCuO. — Les verres Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr₂Ca₂Cu₃O₁ et Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₁ ont été étudiés par analyse thermique. Les valeurs des températures de transition vitreuse et de cristallisation sont données dans le tableau II.

L'homogénéité de ces verres a été étudiée sur des échantillons attaqués chimiquement. Le réactif d'attaque est une solution d'acide chlorhydrique diluée à 1 %. Les temps d'attaque peuvent varier de 0 à 60 s. L'attaque chimique a mis en évidence la présence de nodules dont la taille est comprise entre 50 et 100 nm (Fig. 1), nodules révélateurs d'une probable séparation de phase au sein de ces verres.

La caractérisation électrique des verres conduite par spectroscopie d'impédance a confirmé cette hypothèse [13].

Dans le cas des verres homogènes faiblement conducteurs le diagramme d'impédance complexe se traduit par un seul arc de cercle, généralement aplati sur l'axe des réels.

Dans le cas des verres BiSrCaCuO, deux arcs de cercle ont été observés. On peut écarter *a priori* l'effet d'électrode, les verres étudiés ici sont des conducteurs électroniques et les films minces de platine utilisés comme électrodes sont alors parfaitement réversibles.

En conséquence, l'inhomogénéité électrique est très certainement liée à une inhomogénéité de composition chimique révélatrice d'une séparation de phase confirmant ainsi les résultats de l'analyse au MEB. Ces résultats ont aussi été confirmés par Sharma *et al.* [16] qui ont mis en

Tableau II. — *Températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_x) en fonction de la composition pour les verres BiSrCaCuO.*

[Glass transition (T_g) and crystallisation (T_x) temperatures as a function of composition of BiSrCaCuO glasses.]

composition du verre	T_g (°C)	T_x (°C)	$T_x - T_g = \Delta T$
2212	425	460	35
2223	400	438	38
4334	425	470	45
4334+1% en mole V_2O_5	415	468	53
4334+ 10% V_2O_5 mole	420	487	67

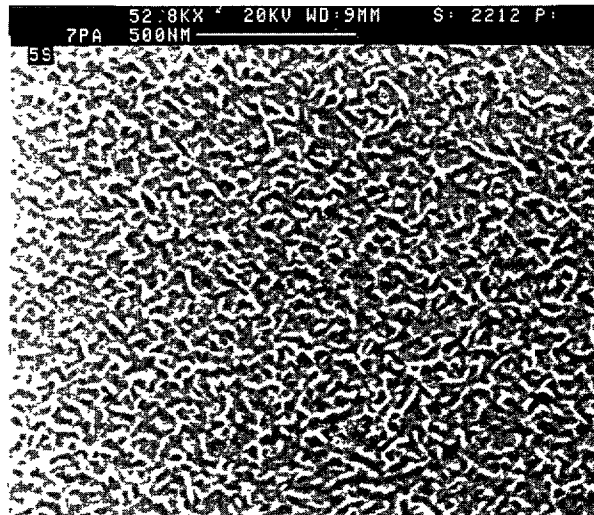


Fig. 1. — Photographie prise au MEB sur le verre 2212 après attaque chimique dans l'acide chlorhydrique dilué pendant 5 s.

[SEM micrograph of 2212 glass after etching in dilute HCl for 5 s.]

évidence par microscopie électronique à transmission une démixtion dans des verres comparables.

Les deux phases de chaque échantillon présentent des propriétés électriques très semblables (voir Tab. III). Ces verres 2212 et 2223 avec une conductivité à température ambiante de l'ordre de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ sont des semiconducteurs très résistifs.

Tableau III. — *Caractéristiques électriques des verres 2212 et 2223.*

[Electrical characteristics of 2212 and 2223 glasses.]

	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
$\sigma(25^\circ\text{C})$ S.cm^{-1}	$9 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$
E_a (eV) phase 1	0,61	0,52
E_a (eV) phase 2	0,62	0,57

COMPOSITES VERRE/SUPRACONDUCTEUR.

Composites $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (V)/ BiSrCaCuO (S). — Des composites $x \text{ BiSrCaCuO}/(1-x) \text{ PbO-B}_2\text{O}_3$ où x fraction volumique varie de 0 à 1 ont été préparés. BiSrCaCuO peut être aussi bien la phase 2212 que la phase 2223.

Les échantillons ont été caractérisés d'un point de vue électrique en fonction de leur composition x . Afin de contrôler l'anisotropie des échantillons, les mesures ont été effectuées perpendiculairement et parallèlement à la direction de la pression appliquée. L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la figure 2.

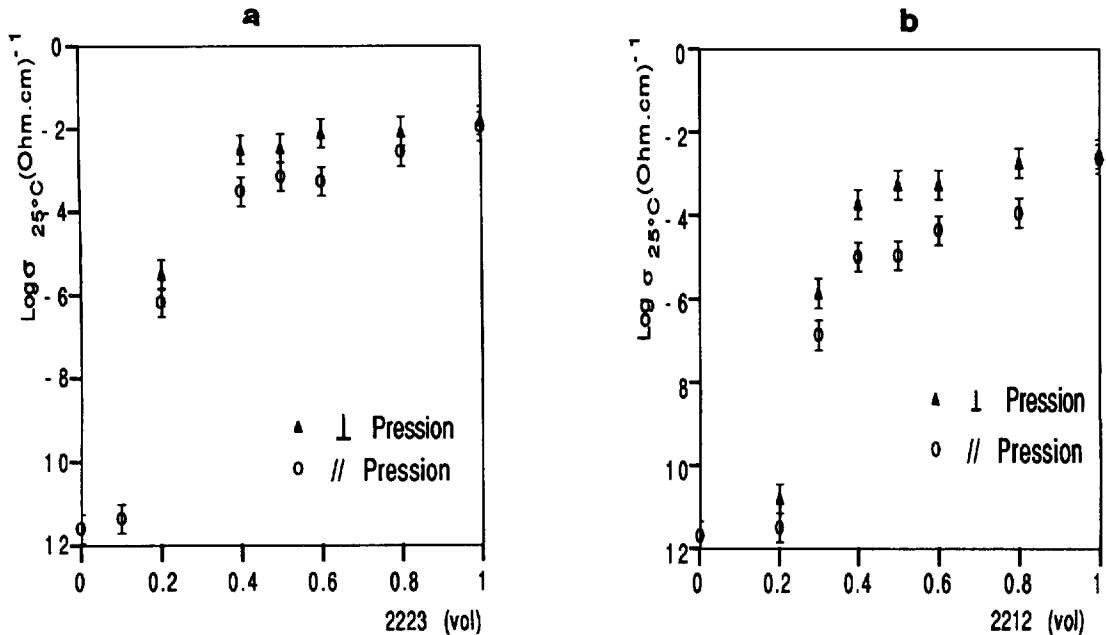


Fig. 2. — Variation de la conductivité électrique avec la composition pour les composites x 2223/(1-x) $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (a) et x 2212/(1-x) $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (b).

[Variation of electrical conductivity with composition for x 2223/(1-x) $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (a) and x 2212/(1-x) $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (b) composites.]

Les composites contenant peu de poudre supraconductrice se comportent comme le verre pur. A l'inverse, les échantillons dont la phase supraconductrice est majoritaire présentent une conductivité proche de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ caractéristique de la phase pure. Pour chaque série de composites, le seuil de percolation correspond à environ 20 % de phase 2223 et 30 % de phase 2212.

Les mesures électriques réalisées en longitudinal (\perp pression) et en transverse (\parallel pression) sont différentes. Les conductivités longitudinales sont plus élevées de plus d'un ordre de grandeur que les conductivités transverses. Cette anisotropie est révélatrice d'une certaine orientation des grains.

Une micrographie, réalisée au MEB, de la tranche polie d'un composite contenant 60 % 2223/40 % $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ est présentée sur la figure 3. Elle montre des grains aplatis orientés préférentiellement perpendiculairement à la pression appliquée.

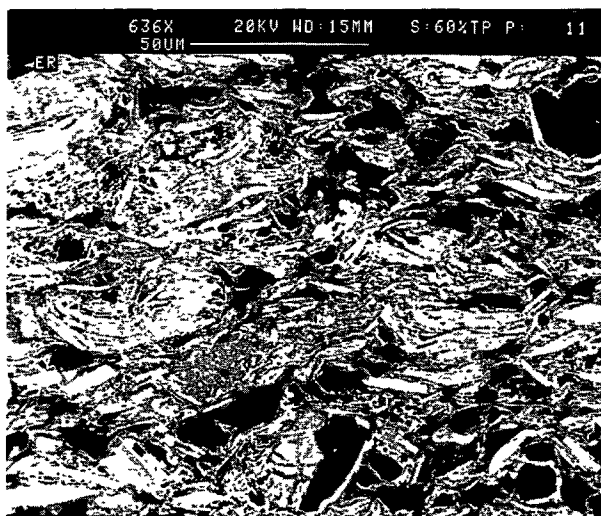


Fig. 3. — Image par microscopie électronique à balayage du composite 60 % 2223 (S)/40 % $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (V) (électrons rétrodiffusés).

[Back scattered electron micrograph for a 60 % 2223 (S)/40 % $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (G) composite.]

Cette observation a été clairement confirmée par diffraction des rayons X. La figure 4 montre que les pics principaux du diffractogramme de la surface de l'échantillon (a) correspondent aux raies $00l$ de la phase 2223 et qu'ils ont totalement disparu du diffractogramme de la tranche (b).

Ces résultats confirment bien une orientation préférentielle marquée, les cristallites se distribuant lors du pressage de telle sorte que l'axe c de leur réseau cristallin s'oriente parallèlement à la pression appliquée.

Dans le but de contrôler l'influence de la température et de la pression sur les propriétés supraconductrices des échantillons, nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température. Les résultats sont présentés sur la figure 5. Alors que la poudre supraconductrice 2223 pressée à chaud est détériorée durant le frittage ($T_c = 95 \text{ K}$), le composite 60 % 2223/40 % $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ présente la même courbe de susceptibilité que la poudre commerciale ($T_c = 108 \text{ K}$).

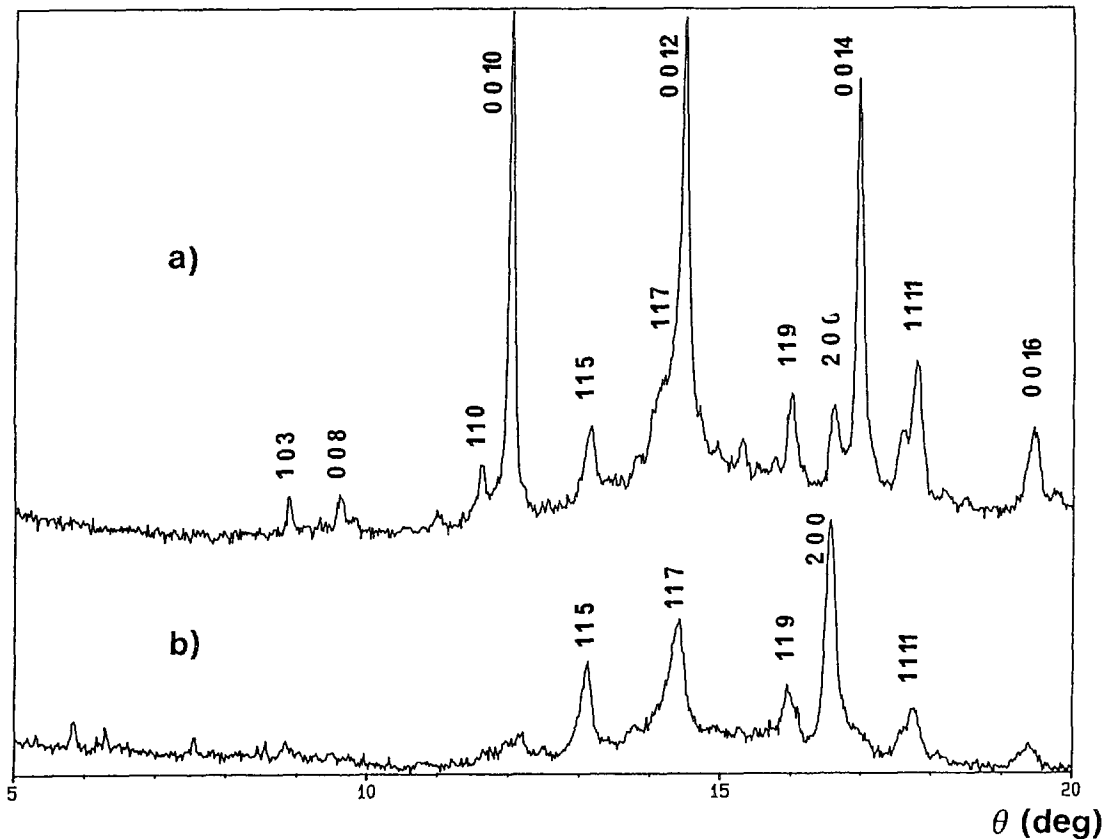


Fig. 4. — Diffractogrammes du composite 60 % 2223 (S)/40 % $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (V), a) surface exposée aux rayons X, b) tranche exposée aux rayons X.

[X-ray diffraction patterns for a 60 % 2223 (S)/40 % $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (G) composite, a) surface exposed to X-rays, b) cross section exposed to X-rays.]

Cette différence peut s'expliquer par le fait que la température de pressage du composite est plus basse d'environ 200 °C (voir Tab. I). Par ailleurs, l'enrobage des grains supraconducteurs par le verre limite certainement les problèmes de détitrage en oxygène fort probable lors du chauffage du supraconducteur sous vide.

Pour compléter ce travail, des mesures de densité de courant (J_c) ont été réalisées à 4 K. Les résultats ont été négatifs et il est probable que le verre qui a un rôle positif sur la protection et la texturation des grains supraconducteurs lors du pressage se comporte comme une phase parasite aux joints de grains et interdit toute connectivité entre eux.

Composites BiSrCaCuO verre/BiSrCaCuO supraconducteur. — Deux nouvelles séries de composites ont été étudiées. Dans ce cas le verre support est le matériau BiSrCaCuO vitrifié. Si la température de transition vitreuse du verre, voisine de 430 °C, reste intéressante, le domaine de travail du verre est lui réduit de façon considérable. En effet, seulement 40 à 50° séparent T_g et T_c .

L'étude électrique de composites x BiSrCaCuO (S)/(1 - x) BiSrCaCuO (V) a montré des résultats similaires à savoir un seuil de percolation voisin de 30 % en phase supraconductrice

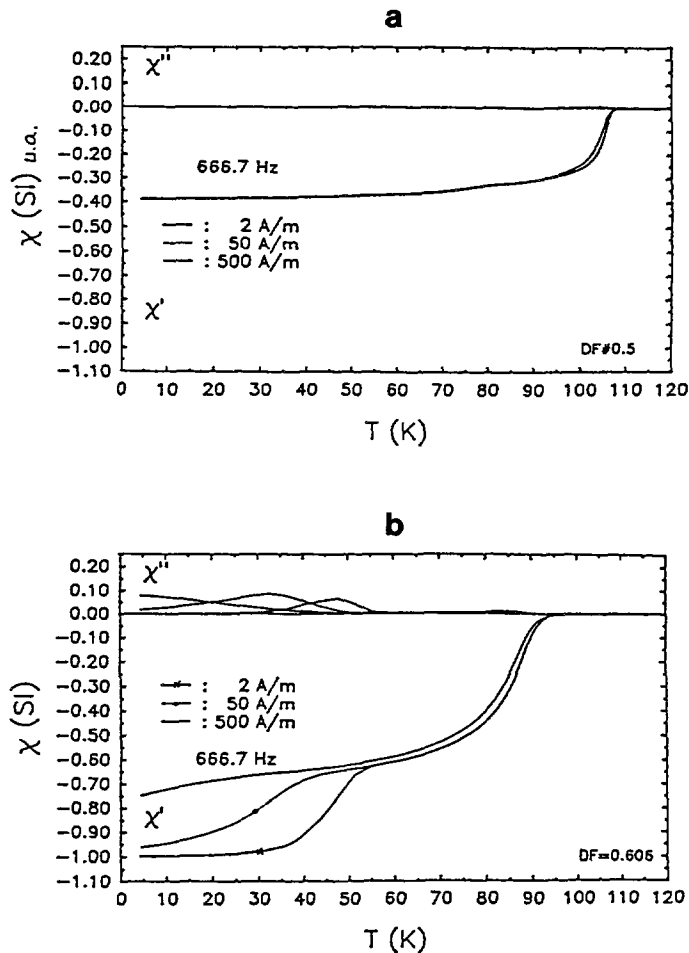


Fig. 5. — Evolution de la susceptibilité magnétique avec la température pour le composite 40 % PbO-B₂O₃/60 % 2223 (a) et la poudre supraconductrice 2223 pressée à chaud (b).

[Variation of magnetic susceptibility with temperature for a 40 % PbO-B₂O₃/60 % 2223 (a) and pure superconducting powder 2223 pressed using the hot pressing method (b).]

pour les deux familles (2212 et 2223) [12]. Par contre ici l'anisotropie observée précédemment n'est plus aussi marquée. Une différence de conductivité inférieure à un ordre de grandeur est observée entre les mesures transverses et longitudinales.

La figure 6 représente les diffractogrammes de la surface et de la tranche du composite 80 % 2212 (S)/20 % 2212 (V).

Les raies 00 l sont présentes dans les deux spectres de diffraction avec des intensités relatives systématiquement plus faibles pour l'échantillon observé sur la tranche. Ce résultat indique que l'orientation obtenue est beaucoup moins marquée que dans le cas précédent (composite à base de verre PbO-B₂O₃).

Une étude en microscopie électronique à balayage confirme cette faible anisotropie. L'apparition de la phase 2201 (pics notés ▼ sur le diffractogramme) permet de penser que le verre 2212 à cause d'une température trop élevée, a partiellement recristallisé au cours du

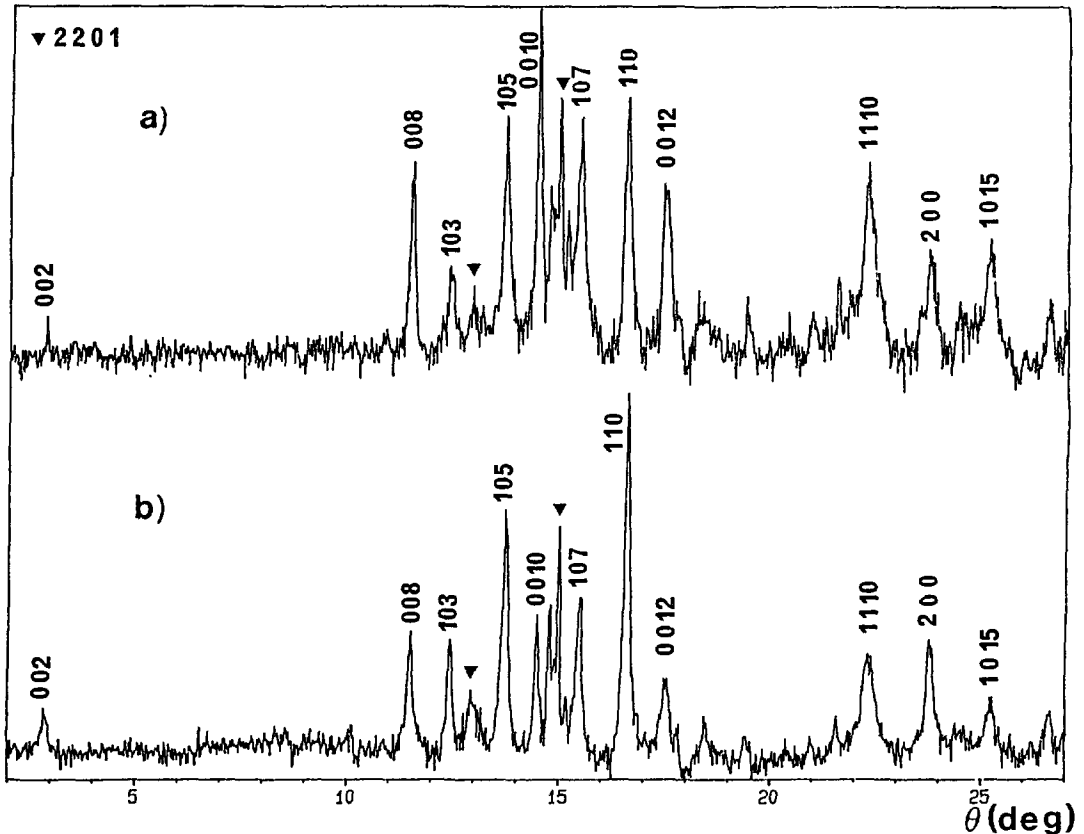


Fig. 6. — Diffractogrammes du composite 80 % 2212 (S)/20 % 2212 (V), a) surface exposée aux rayons X, b) tranche exposée aux rayons X.

[X-ray diffraction patterns for a 80 % 2212 (S)/20 % 2212 (G) composite, a) surface exposed to X-rays, b) cross section exposed to X-rays.]

pressage. En effet, d'après [17] ce verre 2212 cristallise entre 475 et 500 °C pour donner en premier lieu les phases 2201 et Cu_2O .

La faible orientation des grains du composite 80 % 2212 (S)/20 % 2212 (V) comparée à celle obtenue pour le composite 60 % 2223/40 % $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ peut s'expliquer aisément. Mis à part le fait que le volume de la phase vitreuse est plus important, le verre $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ a un domaine de travail très large, c'est-à-dire un intervalle entre son T_g (485 °C) et sa température de cristallisation (700 °C) très important. Comme la température de pressage se situe entre 50 et 80° au-dessus du T_g , le verre a alors une viscosité suffisante pour permettre l'orientation des cristallites supraconductrices. En revanche, le verre BiSrCaCuO a un domaine de travail $\Delta T = T_x - T_g$ compris entre 35 et 40 °C (Tab. II). Par conséquent, le verre n'est jamais assez fluide pour permettre une bonne orientation, et inévitablement la température de cristallisation est atteinte au cours de chaque pressage (Fig. 6).

Ces résultats montrent que d'autres choix de verres supports doivent être faits. Celui-ci devra présenter les caractéristiques suivantes :

- une plus grande stabilité thermique, c'est-à-dire un intervalle de température de travail plus grand qui permettra une meilleure texturation.

• une composition voisine de celle des phases supraconductrices utilisées, afin d'améliorer *a posteriori* par recuit la connectivité entre les grains supraconducteurs.

Le verre $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_i$ (4334) a été choisi. Tout d'abord il cristallise en donnant la phase 2212. Ensuite son domaine de stabilité légèrement plus élevé (voir Tab. II) peut encore être augmenté jusqu'à 70 °C par ajout d'oxyde de vanadium [7].

Les composites de composition 20 % (4434 + x % mol V_2O_5) (V)/80 % (S) avec $x = 1$ ou 10 ont été préparés et caractérisés comme précédemment. En dépit d'un domaine de travail plus grand, aucune amélioration notable de la texturation n'a été observée.

Pour tenter d'obtenir des composites mieux texturés, des essais ont alors été entrepris avec une matrice vitreuse contenant à la fois les verres $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ et 4334. Le rôle du verre $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ est d'induire par sa grande stabilité thermique une meilleure orientation des grains. Cette grande stabilité thermique fait aussi que quels que soient les recuits nécessaires, il demeurera vitreux assurant par là même une bonne tenue mécanique du composite.

Le verre 4334 quant à lui permettra par recristallisation (recuit après densification) d'établir la connectivité entre les grains de la poudre supraconductrice.

Des composites [10 % ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3$) + 10 % 4334] verre/80 % 2212 supra ont donc été préparés. Comme on peut le constater sur la figure 7, une légère orientation préférentielle des grains beaucoup plus faible que dans le cas du verre $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ pur a été mise en évidence.

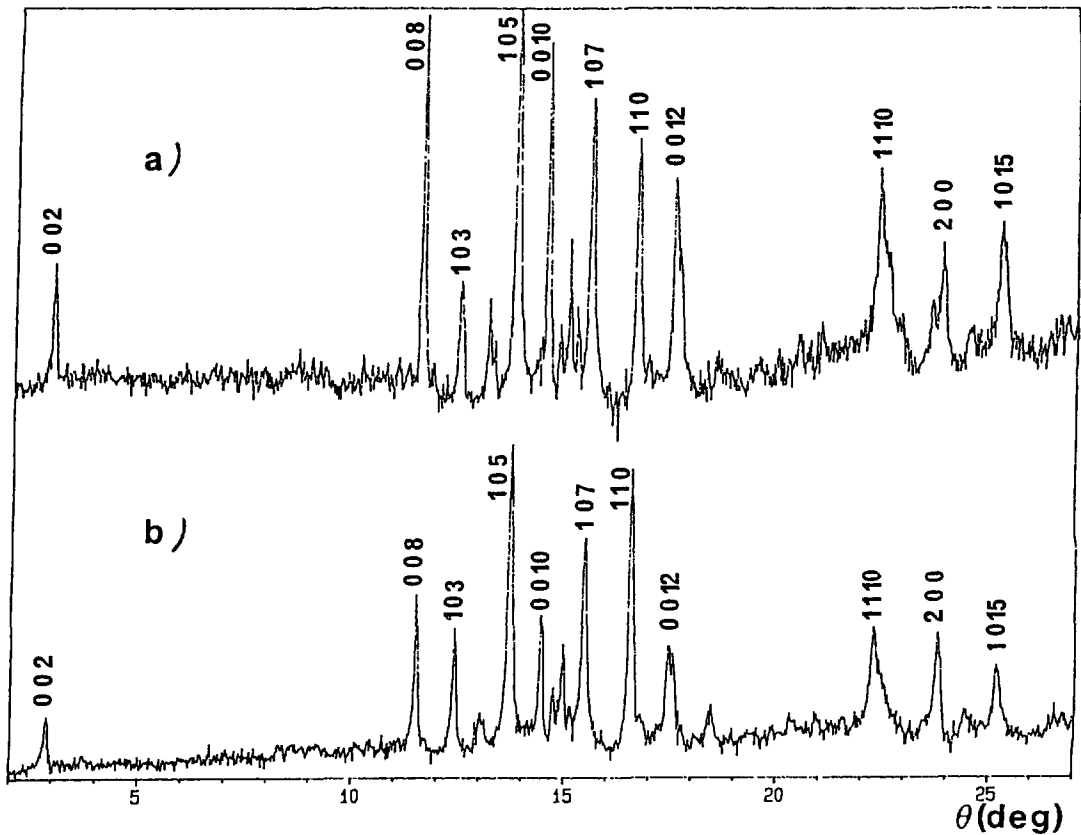


Fig. 7. — Diffractogrammes du composite [10 % (0,5 $\text{PbO-0,5 B}_2\text{O}_3$) + 10 % 4334] (V)/80 % 2212 (S), a) surface exposée aux rayons X, b) tranche exposée aux rayons X.

[X-ray diffraction patterns for a [10 % (0.5 $\text{PbO-0,5 B}_2\text{O}_3$) + 10 % 4334] (G)/80 % 2212 (S) composite, a) surface exposed to X-rays, b) cross section exposed to X-rays.]

En effet, l'intensité des raies $00l$ observées sur le diffractogramme de la surface n'est dans ce cas que légèrement plus élevée que celle de ces mêmes raies observées sur le diffractogramme de la tranche. Il est à noter aussi qu'aucune phase parasite n'est observée, les diffractogrammes sont caractéristiques des phases supraconductrices pures. Pour compléter ce travail sur ces nouveaux composites et afin de vérifier leur capacité de transport du courant, des mesures $R(T)$ et J_c (4 K) ont été effectuées. Les premières mesures effectuées en l'absence de recuit thermique postérieur au pressage ont toutes été négatives. Par contre, il est possible de restaurer des propriétés supraconductrices dans certains composites par recuits à 800 °C. Les caractéristiques électriques obtenues pour trois composites différents sont données dans le tableau IV. Alors que le composite [10 % 4334 (V)-10 % PbO-B₂O₃]/80 % 2212 (S) n'est pas supraconducteur et présente un caractère semiconducteur, les composites 20 % 2212 (V)/80 % 2212 (S) et 20 % 2223 (V)/80 % 2223 (S) présentent des températures de transition de 68 K et 77 K respectivement. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- le résultat négatif dans le cas du composite contenant le verre PbO-B₂O₃ confirme les résultats obtenus dans la première partie du travail concernant l'étude des composites « PbO-B₂O₃ (V)/BiSrCaCuO (S) ». La présence du verre PbO-B₂O₃ semble être néfaste à l'existence du caractère supraconducteur et cela, même si le verre est en quantité relativement faible (10 %) ;
- les températures de transition observées dans le cas des composites « verre BiSrCaCuO/BiSrCaCuO supraconducteur » sont toujours faibles comparées aux valeurs attendues pour les phases pures 2212 (85 K) et 2223 (110 K). Deux causes peuvent être avancées. Tout d'abord, la présence du verre aux joints de grains est certainement un facteur défavorable. Ainsi, Kerjouan [10] note que T_c diminue dans les composites qu'il prépare lorsque le volume

Tableau IV. — *Comportement électrique des composites en fonction de leur composition et des recuits après densification.*

[Electrical properties of several composites as a function of composition and annealing treatments after densification.]

composites	20% 2212(V) / 80%2212(S)	20% 2223(V) / 80%2223(S)	[10%4334(V) 10%PbOB ₂ O ₃] / 80% 2212(S)
Temp. recuit (°C)	800	800	800
temps recuit (h)	1	1	16
$\rho(25^\circ\text{C})$ $\Omega\cdot\text{cm}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,199
Comportement	métallique	métallique	semiconducteur
$T_c(R=0)$ (K)	68	77	-
$J_c(4K)$ (A/cm ²)	940	70	-

de verre augmente. Par ailleurs, la diminution de T_c traduit une détérioration de la phase supraconductrice au cours du pressage. Cette détérioration est confirmée par l'évolution de la résistivité des composites avec la température, reportée sur la figure 8. On observe en effet une transition résistive large, caractéristique d'une hétérogénéité en composition au sein de l'échantillon, ou d'une déficience en oxygène soit au cœur de la phase supraconductrice soit au niveau des joints de grains. Nous avons rapporté plus haut que la poudre supraconductrice frittée à chaud était aussi détériorée au cours du pressage alors qu'un composite contenant 40 % de verre $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ne l'était pas. Ces résultats semblent mettre en cause le fait que nous travaillons sous vide lors du pressage. Lorsque la quantité de verre (40 %) est suffisante pour enrober les grains supraconducteurs et les protéger de l'atmosphère extérieure, aucune détérioration n'est observée. Lorsque les grains sont moins protégés par le verre ($\leq 20\%$), la

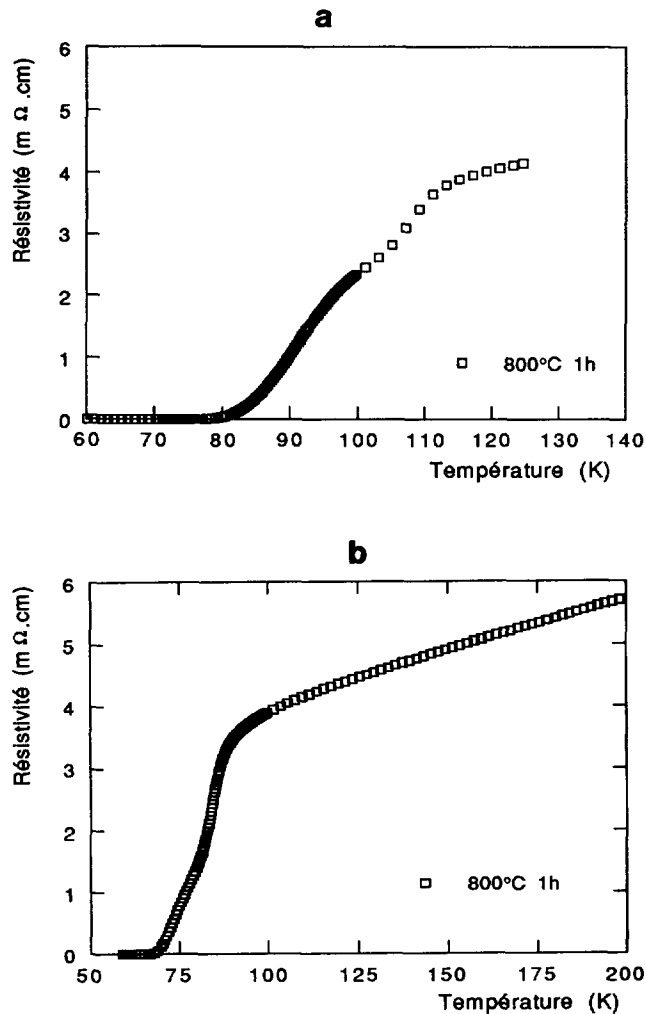


Fig. 8. — Variation de la résistivité avec la température pour les composites 20 % 2223 V/80 % 2223 S (a) et 20 % 2212 V/80 % 2212 S (b) recuits à 800 °C pendant 1 h.

[Variation of resistivity with temperature for 20 % 2223 G/80 % 2223 S (a) and 20 % 2212 G/80 % 2212 S (b) annealed for 1 h at 800 °C.]

dégradation apparaît. Notons que Kerjouan *et al.* [10] qui prépare les composites à l'air ou sous oxygène, ne rencontre pas les problèmes de dégradation observés dans notre cas ce qui conforte notre interprétation. Comme il n'est pas possible d'envisager de longs recuits de réoxygénation et de restauration de la phase supraconductrice qui entraînerait, dans le même temps, une recristallisation totale de la composante vitreuse, il semble nécessaire de s'orienter vers des pressages sous air ou sous oxygène.

Les densités de courant observées, en particulier dans le cas du composite contenant la composition 2212, soit 940 A/cm^2 à 4 K, sont tout à fait encourageantes. Toutefois, de nombreuses optimisations restent à faire en particulier au niveau du choix de l'atmosphère au moment du pressage et des recuits après densification si l'on veut envisager l'utilisation de ces composites dans le cadre des applications de type courant fort.

Par ailleurs la voie « composites verre/supraconducteur » pourrait être utilisée pour la réalisation de limiteurs de courant. Dans ce cas, des densités de courant élevées ne sont plus souhaitées. Donc une très bonne connectivité et une bonne texturation ne sont plus indispensables. Actuellement les travaux en cours visent à obtenir les valeurs optimales requises pour un limiteur de courant, à savoir une résistivité voisine de $10 \Omega \cdot \text{cm}$ et une densité de courant de 20 A/cm^2 à 77 K.

Conclusion.

Dans ce travail nous avons exploré une voie originale de mise en forme des oxydes supraconducteurs à haute température critique, mettant en œuvre des composites verres/supraconducteurs. Nous avons focalisé nos travaux sur les oxydes « BiSrCaCuO » en caractérisant dans un premier temps les verres de ce système. Par la suite les conditions d'obtention des composites « verre/BiSrCaCuO » ont été précisées (composition du verre matrice, température et temps de pressage, température et temps de recuit). Une attention particulière a été apportée aux problèmes de texturation et de connectivité des grains de la poudre supraconductrice. Pour cela, divers verres ou mélanges de verres ont été envisagés : verres BiSrCaCuO purs (2212, 2223, 4334), mélanges « BiSrCaCuO » (V) + V_2O_5 ou $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Le but poursuivi était double, accroître la stabilité thermique des verres pour obtenir par chauffage au-dessus de T_g un milieu suffisamment fluide favorisant la texturation et permettre par la suite la recristallisation partielle du verre « supraconducteur » afin d'augmenter la connectivité.

Il a été montré que, dans tous les cas, le verre $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ se comporte comme une phase parasite localisée aux joints de grains qui interdit tout passage de courant. Par contre, les mesures de $R(T)$ et de J_c (4 K) dans les composites BiSrCaCuO (V)/BiSrCaCuO (S) montrent que malgré la présence résiduelle d'une phase vitreuse isolante, il est possible de faire passer des densités de courant non négligeables dans ces matériaux. Une amélioration sensible des performances obtenues pourrait être réalisée en substituant au pressage sous vide un pressage à l'air ou sous oxygène.

Bibliographie

- [1] Superconductor Week, vol. 6, N° 11 (1992).
- [2] Sekine H., Schwartz J., Kuroda T., Inoue K., Maeda H. and Numata K., *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 1596.
- [3] Minami T., Akamatsu Y., Tatsumisago M., Tohge N. and Kowada Y., Glass formation of High- T_c compound BiSrCaCuO, by rapid quenching, *Jpn J. Appl. Phys.* **27** (1988) L777.
- [4] Tsuboi S., Tohge N., Tatsumisago M. and Minami T., Effects of Sb or Sn addition on precipitation of the high- T_c superconducting phase from rapidly quenched Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O glasses, *Jpn J. Appl. Phys.* **29** (1990) L896.

- [5] Yavari R., de Rango P. and Sulpice A., Amorphous $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ obtained by melt-spinning and its superconductivity after crystallisation, *Rev. Phys. Appl.* **25** (1990) 9.
- [6] Onishi M., Kohgo T., Chigusa Y., Watanabe K., Kyoto M. and Watanabe M., Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting fibers drawn from melt quenched glass-preforms, *Jpn J. Appl. Phys.* **29** (1990) L64.
- [7] Zheng H., Hu Y. and Mackenzie J. D., Continuous drawing of Bi-Sr-Ca-Cu-O glass fibers from a preform. *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1679.
- [8] Lu Z., Moulton L. V., Feigelson R. S., Raymakers R. J. and Peszkin P. N., *J. Cryst. Growth.* **106** (1990) 732.
- [9] Birchall *et al.* (ICI Advanced Materials), High T_c Superconducting Thick Films. Preparation and Properties, ACS annual meeting (April 22-26 1990, Dallas).
- [10] Kerjouan P., Boterel F., Lostec J., Bertot J. P. et Haussonne J. M., Matériaux composites supraconducteurs, *J. Phys. III France* **1** (1991) 1723.
- [11] Roblin-Semène L., Pradel A., Ribes M. and Belouet C., « Preparation and characterization of composites « BiSrCaCuO Superconductor/PbO-B₂O₃ glass », Superconductivity », ICMAS-92, Technology Transfer Series A. Niku-Lari, C. W. Chu, J. Fink Eds. (1992) p. 73.
- [12] Roblin-Semène L., Pradel A., Ribes M. and Belouet C., « Preparation and characterization of composites « Glassy BiSrCaCuO/Crystalline BiSrCaCuO », Superconducting Materials », ICMAS-93, Technology Transfer Series, A. Niku-Lari, J. Etourneau, J. B. Torrance, H. Yamauchi Eds. (1993) p. 377.
- [13] Roblin-Semène L., Pradel A., Ribes M. and Belouet C., Structural and electrical properties of glassy analogs to bismuth cuprate based superconductors. *Mat. Res. Bull.* **27** (1992) 1341.
- [14] Pierre L., Morin D., Schneck J., Toledano J. C., Primot J., Daguët C., Glas F., Etrillard J. and Savary H., Formation conditions of the (2223) phase in lead-substituted superconducting ceramics Bi-Sr-Ca-Cu-O, *Solid State Commun.* **69** (1989) 499.
- [15] Pradel A., Pagnier T. and Ribes M., Effect of rapid quenching on electrical properties of lithium conductive glasses, *Solid State Ionics* **17** (1985) 147.
- [16] Sharma S. V., Sudhakar N., Das A., Majumdar A. K., Gupta K. P. and Bahadur D., Phase separated glass and resultant superconducting glass ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O (2245) composition, *Mat. Res. Bull.* **27** (1992) 247.
- [17] Holesinger T. G., Miller D. J. and Chumbley L. S., Crystallization of Bi-Sr-Ca-Cu-O glasses in oxygen, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1658.