



**HAL**  
open science

## Texturation à froid sous contraintes triaxiales de phase à haute Tc de Bi(Pb)SrCaCuO pré-réagie

P. Langlois, H. Massat, R. Suryanarayanan

► **To cite this version:**

P. Langlois, H. Massat, R. Suryanarayanan. Texturation à froid sous contraintes triaxiales de phase à haute Tc de Bi(Pb)SrCaCuO pré-réagie. *Journal de Physique III*, 1994, 4 (11), pp.2137-2147. 10.1051/jp3:1994265 . jpa-00249249

**HAL Id: jpa-00249249**

**<https://hal.science/jpa-00249249v1>**

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  
74.80B

## Texturation à froid sous contraintes triaxiales de phase à haute $T_c$ de Bi(Pb)SrCaCuO préréagié

P. Langlois <sup>(1)</sup>, H. Massat <sup>(1)</sup> et R. Suryanarayanan <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, UPR CNRS 211, 92195 Meudon Cedex, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue, UPR CNRS 1332, 92195 Meudon Cedex, France

(Reçu le 3 février 1994, accepté le 14 avril 1994)

**Résumé.** — L'alignement de grains de poudre  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{10,3+x}$ , préréagié a été réalisé par déformation plastique à température ambiante d'échantillons précompactés isostatiquement et comprimés sous pression isostatique, la gamme des pressions isostatiques allant de 0,1 à 1 GPa et les taux de déformation atteignant 57 %. Les mesures de diffraction de rayons X corroborent la pureté de phase à haute  $T_c$  proche de 85 % attendue et indiquent que les échantillons ainsi déformés ont été texturés avec les plans  $ab$  perpendiculaires à la direction de compression. Les mesures de susceptibilité alternative avèrent une température élevée de transition à environ 107 K mais la connexion intergranulaire n'est assurée qu'après un frittage à 850 °C pendant 80 h dont on vérifie qu'il conserve la texture. Enfin, la sensibilité des propriétés supraconductrices à la texturation est évaluée par le biais de lignes d'irréversibilité distinctes en fonction de l'anisotropie.

**Abstract.** — The alignment of grains in isostatically precompact samples of prereacted  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{10,3+x}$  powder has been achieved by compressive plastic deformation under isostatic pressure at room temperature. Isostatic pressures were in the range 0.1 to 1 GPa and deformation rates were led up to 57 %. Prior to sintering, X-ray diffraction measurements corroborate an expected high- $T_c$  phase purity of nearly 85 % and indicate that the as-deformed samples have been textured with the  $c$ -axes parallel to the pressing direction whilst a.c. susceptibility measurements ascertain a high transition temperature around 107 K. Intergranular connection does not occur until sintering at 850 °C for 80 h and measurements indicate then that the texture has been retained. Superconducting properties themselves show sensitivity to texture through anisotropy-related distinctive irreversibility lines.

### Introduction.

Notre thématique de recherche porte sur la déformation des matériaux poudreux réputés non ductiles à température ambiante. Bien que le concept de cette déformation ne soit pas encore bien étayé par l'expérience, les résultats font ressortir l'effet bénéfique des hautes pressions fluides sur la déformabilité de ces matériaux [1, 2].

Outre la simple densification isostatique qui permet déjà de réduire fissuration ou porosité, des résultats prometteurs ont été enregistrés lors du recours à l'extrusion hydrostatique différentielle pour déformer de façon homogène des billettes composites de grandes sections supraconductrices relatives afin de spécifiquement accroître le courant de transport tout en conservant des densités de courant critique  $J_c$  élevées [3].

La texturation préalable des supraconducteurs à haute  $T_c$  étant indispensable à l'obtention de  $J_c$  élevées, nous avons entrepris ici dans le domaine même des hautes pressions fluides l'investigation d'un nouveau procédé de texturation par contraintes triaxiales. Puisque ce procédé est opérable à température ambiante, avantage capital pour éviter la décomposition à haute température de la phase, il entre plus particulièrement en concurrence avec la production de céramiques massives orientées par alignement sous champ magnétique intense des grains paramagnétiques en suspension dans un liquide volatil [4]. S'il apparaît d'emblée que la technique que nous proposons conduira simultanément à une plus forte densification que celle obtenue ci-dessus après évaporation du liquide volatil, nous devons néanmoins avoir pour objectif d'atteindre un comparable degré élevé d'orientation [5].

Nous rapportons ici nos résultats préliminaires.

### Partie expérimentale.

Le matériau initial, commun à toute cette étude, provient d'un même lot de poudre disponible dans le commerce, de composition nominale  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{10,3+x}$  avec une pureté de phase supérieure à 85 % et une granulométrie approximative de 15  $\mu\text{m}$  selon le fournisseur (Hoechst). Ce matériau est supposé donner de bonnes céramiques supraconductrices après frittage.

L'étape préparatoire d'élaboration consiste à précompacter substantiellement la poudre sous forme de barres homogènes pouvant être manipulées et usinées en cylindres de diamètre 10 mm et de hauteur 20 mm typiquement. Les pressions isostatiques de précompaction  $P_{\text{iso}}$  ont été choisies pour explorer de façon adéquate la gamme de 80 à 900 MPa (0,8 à 9 kbar). La courbe de densification du matériau préreagi est montrée en figure 1 pour la gamme de

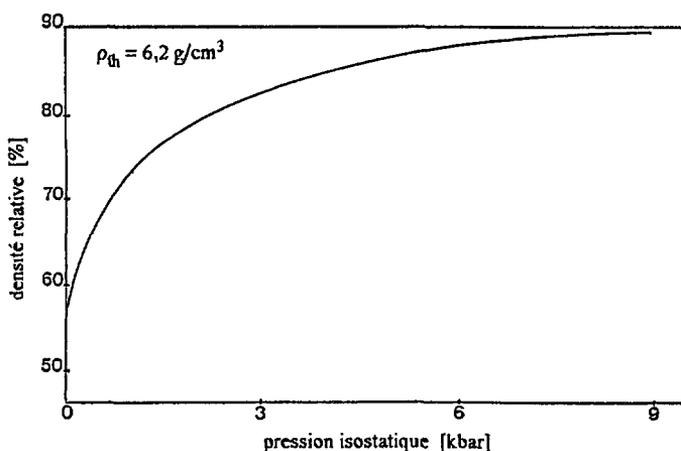


Fig. 1. — Courbe de densification isostatique.

[Isostatic-densification curve (relative density vs. isostatic pressure).]

pressions considérée (les densités sont calculées à partir de la masse et des dimensions des échantillons).

L'étape décisive de déformation triaxiale requiert une pression isostatique de confinement  $P_{ci}$  devant assurer la composante sphérique du tenseur de contraintes triaxiales tandis que sa composante déviatoire, nécessaire pour comprimer axialement l'échantillon, se rapporte à la surcharge  $\Delta F$  directement exercée par le piston sur l'échantillon.

La figure 2 esquisse les différentes zones de déformation coexistant dans un échantillon cylindrique déformé en tonneau. L'on remarquera tout d'abord que la déformation redondante globale engendre une évolution des sections droites, symétriquement au plan équatorial de l'échantillon, qui induit un gradient axial de contraintes ; la pression motrice supportée par une section donnée étant équilibrée par le seuil de plasticité de cette section. En fait, des zones entières (zones c de la Fig. 2) sont rigidifiées à cause du frottement sous les enclumes alors que la zone périphérique (b) subit une déformation viscoplastique, de sorte que seule la zone centrale (a) est déformée de façon purement plastique. L'on notera à ce propos que les courbes de compression triaxiale figure 3 et figure 4 sont tracées avec les données brutes de surcharge globale en fonction du déplacement, et non de contrainte réelle en fonction du taux de déformation, mais qu'elles demeurent comparables entre elles car les échantillons étaient de dimensions identiques.

Enfin, le frittage a été systématiquement réalisé à 850 °C pendant 80 h sous air.

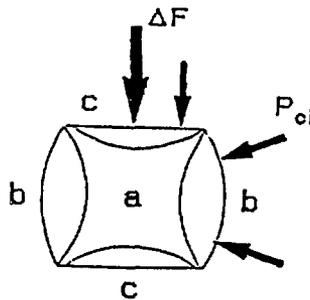


Fig. 2. — Modèle de déformation ; a) zone plastique, b) zone viscoplastique. c) zone rigide.

[Deformation zone pattern ; a) plastic, b) viscoplastic, c) rigid.]

### Résultats et discussion.

Les échantillons déformés triaxialement conservent une symétrie de révolution qui satisfait les critères de plasticité compatibles avec l'hypothèse de quasi-isotropie à l'échelle macroscopique que nous avons retenue pour ces échantillons polycristallins. La composante déviatoire (axiale) des contraintes internes doit alors promouvoir la texturation en se fondant cette fois sur l'hypothèse communément admise d'anisotropie à l'échelle mésoscopique des grains consécutive à leur anisotropie microstructurale.

Nous remarquerons tout d'abord que l'intérêt le plus manifeste du confinement isostatique réside dans sa capacité à changer le comportement même du matériau ; de son inexploitable fragilité sous pression atmosphérique à sa ductilité certaine sous pression hydrostatique (Fig. 3).

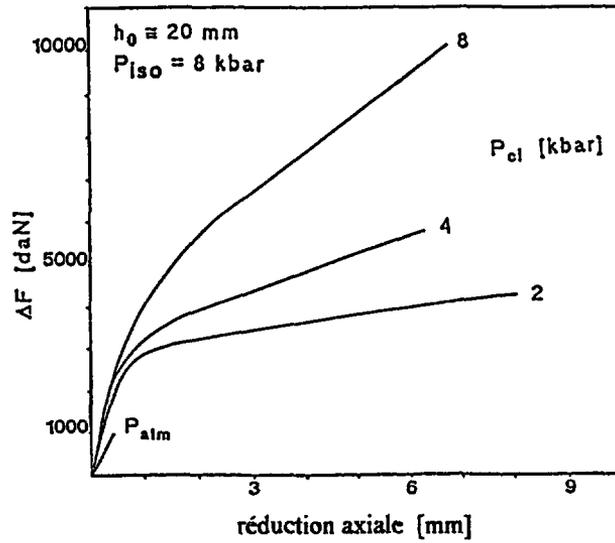


Fig. 3. — Courbes de compression triaxiale.

[Triaxial-compression curves ( $\Delta F$  vs. axial reduction).]

La figure 4 met aussi en évidence les influences respectives de  $P_{iso}$  et de  $P_{cl}$  puisque des échantillons précompactés en première étape à d'égales  $P_{iso}$  vont se comporter de la même façon dans le domaine élastique tandis que des échantillons confinés à d'égales  $P_{cl}$  durant la seconde étape vont avoir un même comportement dans le domaine plastique. En particulier, les

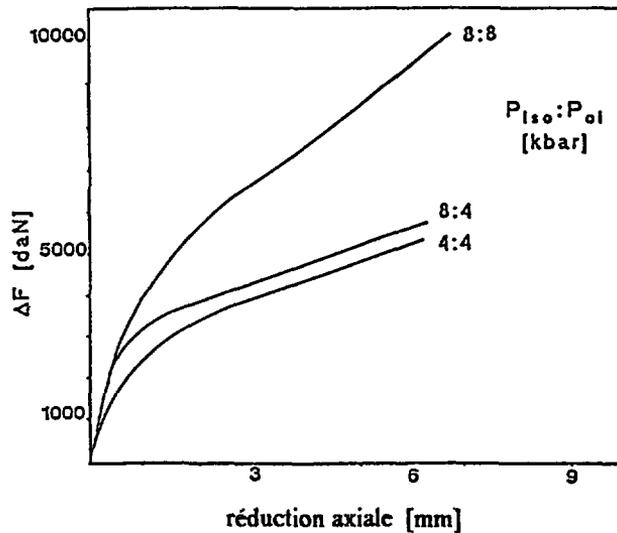


Fig. 4. — Influences respectives de  $P_{iso}$  et de  $P_{cl}$  sur la compression triaxiale.

[Respective influences of  $P_{iso}$  and of  $P_{cl}$  on triaxial-compression curves ( $\Delta F$  vs. axial reduction).]

pentés des parties linéaires des courbes de compression triaxiale sont directement proportionnelles à  $P_{ci}$  mais indépendantes de  $P_{iso}$  pour des déformations importantes dans le domaine plastique.

Alors que les mesures de microdureté Vickers présentent des indentations reproductibles dans la zone centrale, des fissurations importantes se produisent radialement dans la zone périphérique, circulairement dans l'interface périphérie/centre, voire même dans le plan équatorial pour des déformations axiales supérieures à 25 %, aussi convient-il de délimiter avec précision les différentes zones avant de n'extraire utilement que la partie dense et supposée texturée d'un échantillon déformé triaxialement.

La construction des cercles de Mohr, illustrée figure 5 pour un taux de déformation axiale de 25 %, offre le moyen d'évaluer les discontinuités de contraintes (contraintes  $\tau$  de cisaillement) : l'enveloppe aux cercles de Mohr pour une déformation donnée étant précisément la courbe intrinsèque du matériau à ce niveau de déformation, la construction de la figure 5 permet d'accéder à l'angle  $\alpha$  de scission qui doit correspondre à l'inclinaison par rapport à l'axe de l'interface périphérie/centre dans nos échantillons.

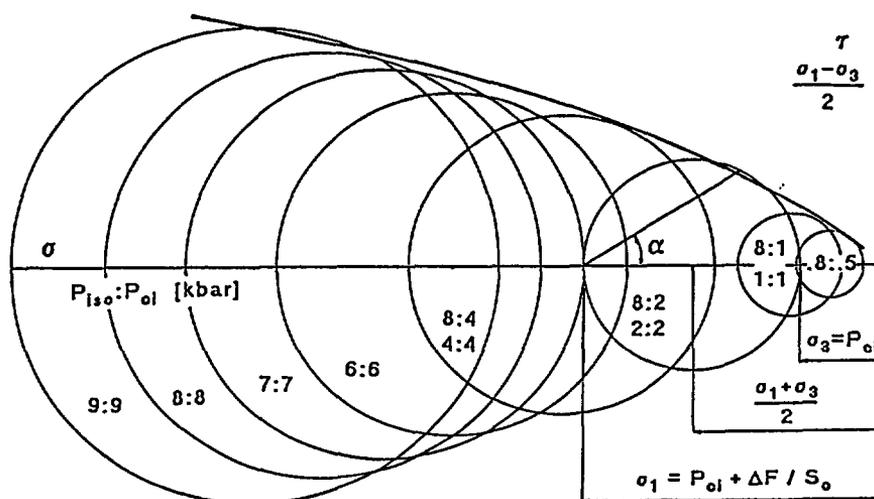


Fig. 5. — Courbe intrinsèque à 25 % de déformation axiale.

[Intrinsic curve at 25 % axial strain.]

### Diffraction de rayons X et susceptibilité alternative.

Plusieurs plaquettes ( $6 \times 6 \times 1,2 \text{ mm}^3$ ) ont été extraites de chaque échantillon dans sa zone centrale (zone a de la Fig. 2) avec les grandes faces soit parallèles, soit perpendiculaires à la direction de compression afin de prévenir tout artefact par effet de surface et de confirmer si possible que l'orientation se produit dans le volume entier de la zone centrale.

Les pics  $hkl$  de diffraction de rayons X ont été indexés conformément à la référence [6] et les phases 2223 à haute  $T_c$  et 2212 respectivement désignées  $H$  et  $L$ . Une orientation préférentielle dans les plans  $ab$  devant aboutir à une élévation sensible des pics de diffraction  $00l$  et à l'extinction concomitante des autres pics, les rapports de types  $\Gamma'$  et  $\Gamma''$  se réfèrent aux plaquettes à grandes faces respectivement perpendiculaires et parallèles à la compression. Pour

l'analyse, nous avons considéré les rapports d'intensités de pic suivants [7-9] :

$$\begin{aligned}\Gamma'_1 [\%] &= 100 I_{H-0010} / (I_{H-0010} + I_{L-008}) \\ \Gamma''_1 [\%] &= 100 I_{H-115} / (I_{H-115} + I_{L-115}) \\ \Gamma''_2 &= 1/\Gamma'_2 = I_{H-0010} / I_{H-115} \\ \Gamma''_3 &= 1/\Gamma'_3 = I_{L-008} / I_{L-115}\end{aligned}$$

Les facteurs normalisés  $\Gamma'_i$  et  $\Gamma''_i$  donnent directement accès au pourcentage de pureté de phase 2223. En prenant pour pivots les valeurs de référence  $\Gamma''_2 = 0,7$  et  $\Gamma''_3 = 0,4$  signalées correspondre au matériau non texturé [9, 10], nous avons aussi normalisé les facteurs d'orientation  $\Gamma_i$  ( $i = 2$  pour la phase 2223 et  $i = 3$  pour 2212) de sorte que :

$$\begin{aligned}\Gamma_i &= +100 \% \quad \text{pour} \quad \Gamma'_i = 0 \quad (\text{extinction des raies autres que } 00\ell) \\ \Gamma_2 &= 0 \% \quad \text{pour} \quad \Gamma''_2 = 0,7 \\ \Gamma_3 &= 0 \% \quad \text{pour} \quad \Gamma''_3 = 0,4 \\ \Gamma_i &= -100 \% \quad \text{pour} \quad \Gamma''_i = 0 \quad (\text{raies } 00\ell \text{ interdites}).\end{aligned}$$

Le tableau I récapitule les facteurs mesurés avec des plaquettes issues de l'échantillon C44 seulement compacté isostatiquement à 8 kbar et de deux échantillons C37 ( $P_{iso} = P_{ci} = 6$  kbar,  $\varepsilon = -53,4\%$ ) et C39 ( $P_{iso} = P_{ci} = 8$  kbar,  $\varepsilon = -33,0\%$ ) représentatifs de la déformation triaxiale. Les facteurs  $\Gamma'_i$  et  $\Gamma''_i$  indiquent une pureté de phase moyenne de  $80 \pm 5\%$ . L'on retrouve les valeurs de référence pour l'échantillon C44 et l'on vérifie ainsi que la compaction isostatique seule n'induit pas d'orientation préférentielle. A contrario, les facteurs d'orientation obtenus pour les échantillons C37 et C39 indiquent une texturation favorisée des phases 2223 et 2212 simultanément, avec les plans  $ab$  perpendiculaires à la direction de compression ainsi que nous pouvons l'observer sur la micrographie de la figure 6 qui montre en outre une désorientation effective entre grains inférieure à  $7^\circ$  (les grains noirs correspondant, eux, à l'impureté principale  $Ca_2PbO_4$ ).

Bien que l'on observe sur la figure 7 un affinement des pics après frittage qui suggère soit une augmentation de la taille des cristallites, soit une relaxation thermique des contraintes, les résultats du tableau I ne montrent pas d'accroissement significatif de la fraction de la phase 2223 : ceci est probablement dû à la non-optimisation d'un traitement thermique

Table I. — *Rapports d'intensités de pic de diffraction de rayons X pour des plaquettes de faces parallèles (a, b) et perpendiculaires (c, d) à la direction de compression, avant (a, c) et après (b, d) frittage.*

[XRD peak intensity ratios for small plates with faces parallel (a, b) and perpendicular (c, d) to the pressing direction, before (a, c) and after (b, d) sintering.]

| # plaquette      | C44 (a, c) | C37 (a) | C37 (b) | C37 (c) | C37 (d) | C39 (a) | C39 (b) | C39 (c) | C39 (d) |
|------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\Gamma'_1$ [%]  | 84,3       |         |         | 81,1    | 83,1    |         |         | 83,8    | 78,9    |
| $\Gamma''_1$ [%] | 75,9       | 81,7    | 76,2    |         |         | 76,8    | 80,0    |         |         |
| $\Gamma_2$ [%]   | 2,7        | -88,3   | -82,1   | 80,2    | 80,7    | -93,3   | -66,0   | 65,4    | 20,0    |
| $\Gamma_3$ [%]   | 0,0        | -9,0    | -1,0    | 81,5    | 82,0    | -80,8   | -4,5    | 67,5    | 65,0    |

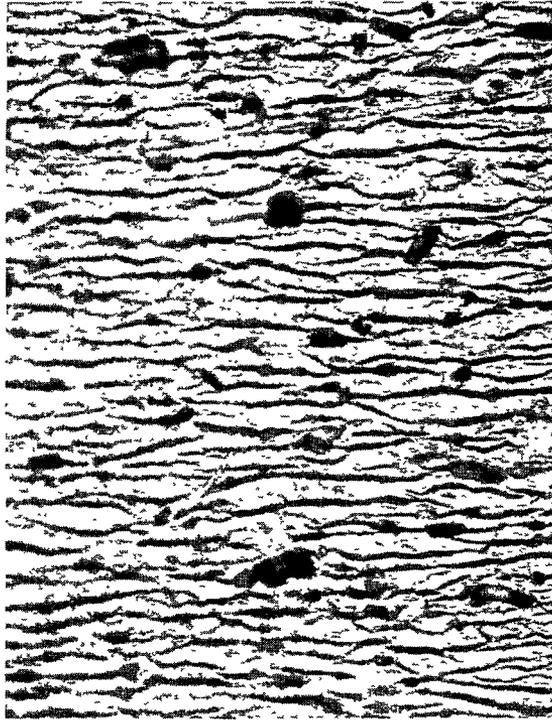


Fig. 6. — Micrographie après gravage des joints d'une face parallèle à la surcharge de l'échantillon C37 avant frittage.

[Micrography with etching of a face parallel to the overload for sample C37 before sintering.]

volontairement réalisé dans des conditions fixes afin de ne faire varier d'un échantillon à un autre que les paramètres technologiques du procédé. Plus encore, les évolutions des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative ne présentent pas la transition de la phase 2212 (Fig. 8), ce qui signifie vraisemblablement que les conditions d'oxygénation n'étaient pas elles-mêmes idéales.

Nonobstant l'effet dommageable de ce traitement thermique sur nos évaluations, de plus prometteuses observations résultent de l'établissement des lignes d'irréversibilité (Fig. 9) représentant le champ  $H_{dc}$  appliqué perpendiculairement aux grandes faces des plaquettes, en fonction du déplacement de la température  $T_p$  correspondant au maximum du pic de connexion intergranulaire de (d) sur figure 8, normalisé relativement à  $T_c$ . La figure 9 révèle en effet des lignes d'irréversibilité quasiment superposées avec des tendances montantes prononcées mais nous considérerons surtout l'écart entre ces lignes montantes et celles, plus basses, des plaquettes associées (issues d'un même échantillon mais de faces normales entre elles) car un plus grand évasement entre ces lignes est représentatif d'une plus forte anisotropie, c'est-à-dire d'une meilleure texturation. Nous pouvons ainsi estimer qualitativement que l'échantillon C41 ( $P_{iso} = P_{c1} = 6$  kbar,  $\varepsilon = -39,9\%$ ) de figure 9 présente de meilleures propriétés supraconductrices que l'échantillon C39.

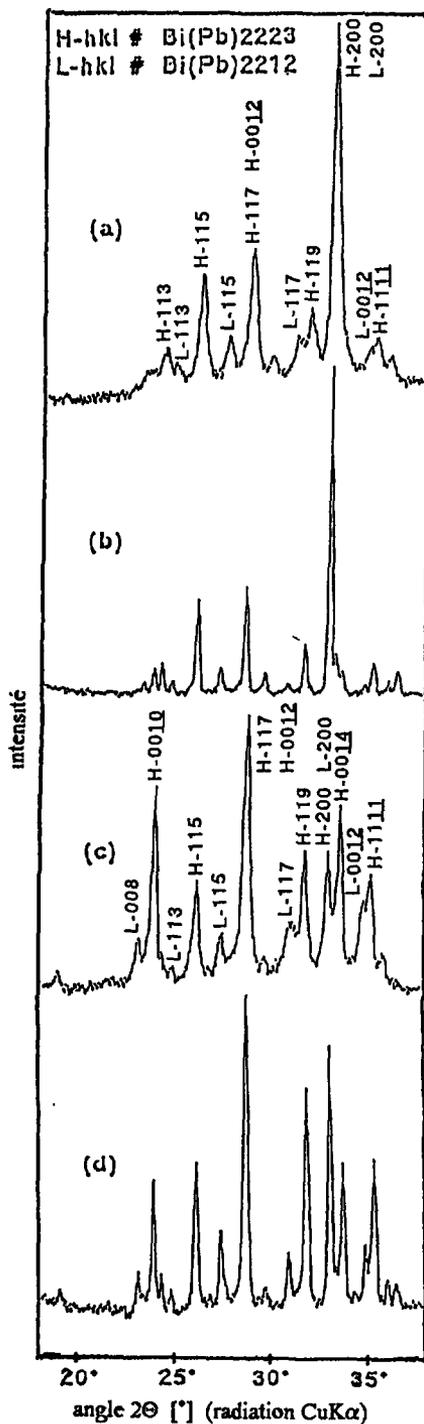


Fig. 7. — Diagrammes de diffraction de rayons X pour l'échantillon C39 (plaquettes indexées comme sur Tab. I).

[XRD patterns for sample C39 with plates indexed as in table I (intensity vs.  $2\theta$  angle).]

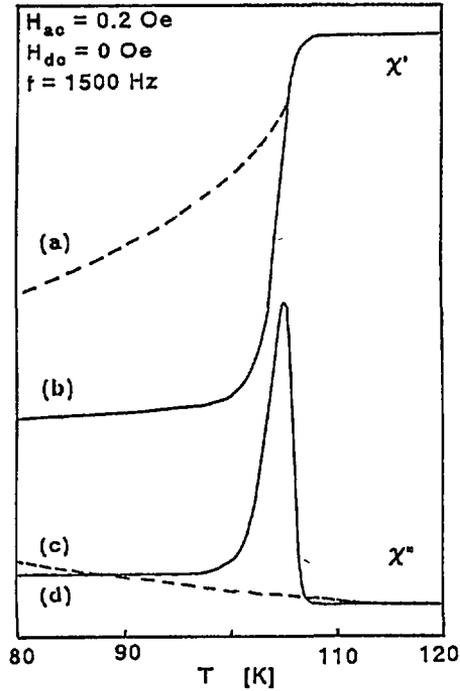


Fig. 8. — Parties réelles (a, b) et imaginaires (c, d) de la susceptibilité magnétique avant (a, c) et après (b, d) frittage de l'échantillon C41.

[Real (a, b) and imaginary (c, d) parts (vs.  $T$ ) of a.c. susceptibility before (a, c) and after (b, d) sintering sample C41.]

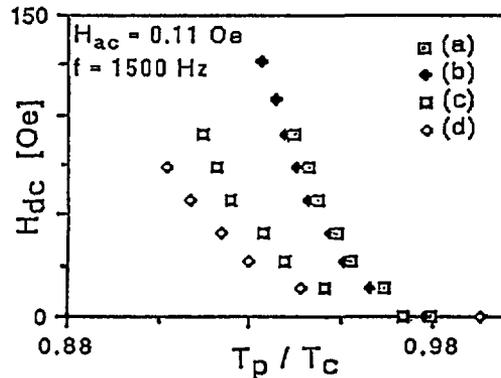


Fig. 9. — Lignes d'irréversibilité pour des plaquettes de faces parallèles (a, b) et perpendiculaires (c, d) à la direction de compression, issues des échantillons C41 (a, d) et C39 (b, c).

[Irreversibility lines for sintered plates parallel (a, b) and perpendicular (c, d) to the pressing direction, from samples C41 (a, d) and C39 (b, c).]

### Conclusion.

Malgré des conditions de frittage manifestement non optimisées, la présente investigation ouvre sans nul doute la voie à un procédé nouveau de texturation à température ambiante. Cette technique fondée sur les hautes pressions fluides possède en effet pour attrait décisifs ses capacités propres à conférer un comportement ductile à un matériau fragile et à exploiter la quasi-isotropie macroscopique des polycristaux et l'anisotropie mésoscopique résultant de la microstructure des grains pour aligner massivement ces derniers dans des échantillons soumis à des contraintes triaxiales.

Les plans conducteurs *ab* sont préférentiellement orientés perpendiculairement à la direction de compression comme cela est déjà observé en déformation à chaud sous contrainte uniaxiale [11]. La véritable innovation tient au fait de savoir texturer à froid et de pouvoir disposer ainsi d'un produit final ne dépendant plus essentiellement que du processus de synthèse de la poudre préélagée.

Notre investigation se poursuit avec l'ambition à moyen terme d'obtenir des échantillons massifs supérieurement prétexturés pouvant convenir à des applications directes ou pouvant, en l'absence de frittage, supporter des déformations ultérieures de mise en forme.

### Remerciements.

Ce travail a été partiellement soutenu financièrement par le Conseil de Coordination Scientifique et Technologique des Laboratoires de Physique et de Chimie du CNRS à Meudon.

### Bibliographie

- [1] Massat H., Palko V. et Loriers J., « Influence des hautes pressions sur la ductilité des matériaux et des poudres », Proc. of the 11th Int. Plansee Seminar, Vol. 1 (Bildstein et Ortner, 1985) pp. 461-483.
- [2] Blanzat B. et Massat H., Hautes pressions : application à l'élaboration de fils supraconducteurs. *Images de la Recherche*, Vol. 1 (CNRS, 1991) pp. 1-10.
- [3] Cheggour N., Decroux M., Gupta A., Ritter S., Schroeter V., Seeber B., Flükiger R., Fischer O., Boudjada S., Burrel L., Bouquet V., Chevrel R., Sergent M., Massat H., Langlois P. et Genevey P., « Superconducting properties of  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  wires with micron grain size obtained from the decomposition of  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  », Proc. of the Int. Conf. on Modern Aspects of Superconductivity-93, J. Etourneau Ed. (1993) pp. 403-408.
- [4] Lees M., de Rango P., Giordanengo B., Fournier T., Lejay P. et Tournier R., « Production of Bulk Oriented YBCO Ceramics from a Crystallite Suspension at Room Temperature », Proc. of the Int. Conf. on Modern Aspects of Superconductivity-90, R. Tournier et R. Suryanarayanan Eds. (1990) pp. 49-54.
- [5] Régnier P., Deschanel X., Chaffron L., Schmirgeld L., Godelaine P., Ausloos M., Vandershueren H., Pollard R., McCartney G., Aguillon C., Senoussi S., Monod P. et Bontemps N., Investigation de divers procédés de texturation de céramiques supraconductrices à haute  $T_c$ , *J. Phys. III France* 2 (1992) 213-224.
- [6] Pandey D., Mahesh R., Tiwari V. S., Singh A. K. et Kak S. K., Zero resistivity at 122 K in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system, *Solid State Commun.* 75 (1990) 499-502.
- [7] Hong B.-S., Mason T. O., Chiang C. K., Freiman S. W. et Hwang N. M., Bulk Processing of the  $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Superconducting Oxide by Orthogonal Array, *Appl. Supercond* 1 (1993) 109-119.

- [8] Kaufman D. Y., Lanagan M. T., Dorris S. E., Dawley J. T., Bloom I. D., Hash M. C., Chen N., DeGuire M. R. et Poeppel R. B., Thermomechanical Processing of Reactively Sintered Ag-Clad  $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Tapes, *Appl. Supercond.* **1** (1993) 81-91.
- [9] Plechacek V., Hejdova H. et Trejbalova Z., Preparation of single high Tc phase samples of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors, *Cryogenics* **30** (1990) 750-753.
- [10] Torrance J. B., Tokura Y., LaPlaca S. J., Huang T. C., Savoy R. J. et Nazzari A. I., New class of high Tc structures : intergrowth of multiple copper oxide perovskite-like layers with double sheets of BiO, *Solid State Commun.* **66** (1988) 703-706.
- [11] Chen I.-W., Wu X., Keating S. J., Keating C. Y., Johnson P. A. et Tien T.-Y., Texture Development in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  by Hot Extrusion and Hot-Pressing, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) C388-C390.