



HAL
open science

Synthèse et caractérisations mécaniques et supraconductrices de céramiques d'oxyde (Bi,Pb) $2\text{Sr}2\text{Ca}2\text{Cu}3\text{O}_{10+x}$ texturées par frittage-forgeage

V. Rouessac

► **To cite this version:**

V. Rouessac. Synthèse et caractérisations mécaniques et supraconductrices de céramiques d'oxyde (Bi,Pb) $2\text{Sr}2\text{Ca}2\text{Cu}3\text{O}_{10+x}$ texturées par frittage-forgeage. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen, 1997. Français. NNT : . tel-01151650

HAL Id: tel-01151650

<https://hal.science/tel-01151650v1>

Submitted on 13 May 2015

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.

UNIVERSITE DE CAEN
INSTITUT DES SCIENCES DE LA MATIERE ET DU RAYONNEMENT
LABORATOIRES CRISMAT ET LERMAT

THESE

présentée à l'U.F.R. des sciences,

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CAEN

spécialité

Sciences de la Matière et Génie des Procédés

par

Vincent ROUESSAC

Ingénieur ENSCI - Limoges

*Synthèse et caractérisations mécaniques et supraconductrices
de céramiques d'oxyde $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$
texturées par frittage-forgeage.*

Soutenue le 17 novembre 1997 à l'ISMRA devant :

Rapporteurs :

M. Robert Tournier, *Directeur de Recherche CNRS*, Directeur de EPM-Matformag
M. Gilles Orange, *Docteur d'Etat, Ingénieur R&D*, Rhône-Poulenc CR Aubervilliers

Examineurs :

M. Pierre Régnier, *Docteur d'Etat, Ingénieur C3*, SRMP, CEA Saclay
M. Bernard Raveau, *Professeur*, Directeur du CRISMAT
M. Frédéric Osterstock, *Chargé de Recherche CNRS*, LERMAT
M. Moussa Gomina, *Chargé de Recherche CNRS*, LERMAT, co-directeur de thèse
M. Gilbert Desgardin, *Professeur*, CRISMAT, directeur de thèse

*A mes parents,
à mon frère
et à mes amis.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Pôle Matériaux de Caen, au travers d'une collaboration entre les laboratoires CRISMAT et LERMAT, dirigés respectivement par Messieurs B. Raveau et G. Allais, Professeurs des Universités.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Bernard Raveau pour m'avoir accepté en thèse au sein de son laboratoire, en me faisant confiance à l'issue de mon DEA.

Je désire tout particulièrement adresser ma gratitude à Messieurs Gilbert Desgardin, Professeur des Universités et Moussa Gomina, Chargé de Recherche au CNRS, tous deux co-directeurs de ma thèse, pour le soutien, les discussions et conseils avisés afin d'orienter mes recherches.

J'exprime ma gratitude à Messieurs Gilles Orange du Centre de Recherche de Rhône-Poulenc (Aubervilliers) et Robert Tournier, directeur du laboratoire EPM-Matformag de Grenoble pour avoir accepté de participer au jury en tant que rapporteurs de ce manuscrit.

Je tiens à remercier également MM Pierre Régnier, Ingénieur au CEN Saclay et Frédéric Osterstock, Chargé de Recherche CNRS au Lermat, pour avoir accepté également d'être membres du jury.

Mes sincères remerciements vont tout naturellement à M. Gilles Poullain, Maître de Conférence à Caen, pour les nombreuses caractérisations de courant de transport qu'il a effectuées, pour le grand intérêt qu'il a porté à mon étude, les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble et les diverses relectures. Au même titre, je remercie M. Jacky Provost, Professeur des Universités, pour les caractérisations magnétiques de mes échantillons, les conseils et discussions intéressantes, et la relecture des parties traitant de la physique des supraconducteurs.

Je tiens également à remercier le personnel de l'atelier de l'ISMRA pour avoir réalisé avec le plus grand soin les quelques pièces et adaptations mécaniques à ma convenance mais surtout pour avoir grandement participé à l'installation du four sous presse, avec l'aide de MM. Desgardin, Lecourt et Leprope.

Je remercie très chaleureusement tous les membres des groupes « Céramiques » du CRISMAT et « Tenue thermomécanique des matériaux » du LERMAT, avec lesquelles j'ai pris un grand plaisir à travailler toujours avec un maximum de bonne humeur, car c'est avant tout par eux que j'ai pu connaître et apprécier le travail d'équipe en laboratoire. Merci notamment à Janine Pietu pour l'aide qu'elle m'a fournie au cours de mes recherches.

Enfin, plus généralement, que toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, juste un peu ou beaucoup, matériellement ou psychologiquement à l'accomplissement de ce travail, soient remerciées ici pour leur sympathie.

Notations

Coefficient de dilatation	α
Contrainte de forgeage	σ
Contrainte à la rupture	σ_R
Déformation	ε
Densité de courant critique mesurée en transport	J_{CT}
Densité de courant critique mesurée en aimantation	J_{CM}
Dureté Vickers	H_V
Dureté Knoop	H_K
Module d'élasticité	E
Porosité	π
Ténacité	K_{IC}

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
<i>Chapitre 1 — La supraconductivité - Application à la famille d'oxydes $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$</i>	
A – Généralités	5
I – Un peu d'histoire	5
II – Propriétés supraconductrices	6
1. Résistivité et température critique	6
2. Effet Meissner	7
3. Les 2 types de supraconducteurs	7
4. Les supraconducteurs de type II	9
5. La théorie BCS	9
6. Quantification du flux dans l'état mixte	10
7. Anisotropie de la supraconductivité dans les cuprates	11
8. Courant critique	12
9. Effet Josephson	14
10. Effet macroscopique dû à la mise en forme	14
B – La famille d'oxydes supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$	15
I – Structure cristallographique	15
II – Propriétés supraconductrices	17
1. Au niveau du monocristal	17
Température critique	17
Résistivité à l'état normal	17
2. Les céramiques d'oxyde BiSrCaCuO	18
Céramiques frittées	18
Céramiques texturées	18
• Densité de courant critique	19
• Joints de grains - Limitation au passage du courant	20
• Modèle du mur de brique	20
• Modèle de l'aiguillage	21
C – Conclusion	22
Références bibliographiques	24

**Chapitre 2 — Synthèse sol-gel
de l'oxyde $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$**

A – Introduction	25
B – Méthode expérimentale	28
I – Résumé	28
II – Procédure détaillée	28
1. Préparation de la solution 1 : dissolution des oxydes et carbonates	28
2. Préparation de la solution 2 : dissolution de l'EDTA	31
3. Mélange des deux solutions 1 et 2 et formation du gel	32
4. Brûlage du gel	32
5. Chamottage	35
6. Premier frittage réactif	35
7. Broyage intermédiaire	38
8. Second frittage réactif	39
C – Cinétique de formation de la phase 2223 par voie sol-gel	40
I – Hypothèses	40
II – Méthodologie	41
III – Résultats et discussion	42
1. Ordre de la réaction	46
2. Energie d'activation	47
3. Rôle du plomb	49
D – Conclusion	51
Références bibliographiques	52

Chapitre 3 — Frittage - forgeage de céramiques d'oxyde supraconducteur $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$

A – Céramiques massives - Choix du procédé de mise en forme	55
B – Le frittage - forgeage	
I – Principe	56
II – Mise œuvre	57
1. <i>Appareillage</i>	57
2. <i>Environnement de l'échantillon</i>	59
3. <i>Description du cycle de forgeage</i>	60
4. <i>Contrainte induite sous la charge</i>	62
5. <i>Chronologie de la texturation</i>	64
6. <i>Température de fusion sous contrainte mécanique</i>	66
7. <i>Qualité de la texture finale</i>	69
8. <i>Limites</i>	73
9. <i>Céramiques massives</i>	74
C – Conclusion	78
Références bibliographiques	79

Chapitre 4 — Caractérisation mécanique des céramiques texturées $(\text{Bi,Pb})\text{-}2223$

A – Introduction	81
B – Technique expérimentale	83
I – Tests de dureté	83
1. <i>Préparation des échantillons</i>	83
2. <i>Exploitations des mesures</i>	83
II – Tests de flexion 3 points	84
1. <i>Préparation des éprouvettes de flexion</i>	84
2. <i>Exploitation des enregistrements</i>	85
C – Résultats et discussions	87
I. Coefficient de dilatation	87

II. Dureté d'une céramique 2223 isotrope	88
III. Dureté d'une céramique 2223 texturée	89
1. <i>Dureté suivant l'axe de forgeage</i>	90
2. <i>Dureté mesurée dans un plan contenant l'axe de forgeage</i>	93
2.1 Dureté Vickers	93
2.2 Relation dureté - densité de courant critique	94
2.2 Dureté Koop	95
IV. Modules d'élasticité	97
1. <i>Estimation de E_{ab} en flexion trois point - Anisotropie de E</i>	97
2. <i>Homogénéité au sein d'un même disque forgé</i>	98
3. <i>Effet du cycle de forgeage</i>	98
4. <i>Effet de la porosité</i>	100
5. <i>Vieillessement par choc thermique</i>	101
V. Contrainte à la rupture et ténacité	103
1. <i>Allure des courbes chargement - déplacement</i>	104
2. <i>Profil de fissure en flexion 3 points</i>	105
3. <i>Ténacité mesurée par indentation</i>	109
VI. Caractérisation à 77 K	110
1 <i>Module élastique E_{ab}</i>	110
2 <i>Ténacité et contrainte à la rupture</i>	110
D – Conclusion	112
Références bibliographiques	113

Chapitre 5 — Propriétés supraconductrices des céramiques texturées (Bi,Pb)-2223

A – Introduction	115
B – Remarques générales	115
I – Problèmes de mesure liés au liquide cryogénique	117
II – Réversibilité des mesures	117
III – Taille des échantillons	118
C – Propriétés de transport du courant, fonction de la synthèse	119
I – Cycle de forgeage	119

1. <i>Densité de courant critique</i>	119
2. <i>Résistivité</i>	120
II – Effet du recuit	121
1. <i>Recuit sous air</i>	121
2. <i>Recuit sous atmosphère contrôlée</i>	122
III – Phases secondaires	125
1. <i>Effet du taux de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$</i>	126
2. <i>Effet des phases non supraconductrices</i>	129
Observations sur la phase $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{PbO}_4$	130
Effet du taux des phases (Sr,Ca)-Cu-O	131
D – Densité de courant critique sous champ magnétique	134
I – Relation texture - J_c	134
II – Caractéristiques I-V sous champ magnétique	137
1. <i>Allure et limites</i>	137
2. <i>Champ magnétique transitoire</i>	139
III – Comportement en fonction de la température	140
IV – Amélioration du piégeage	142
1. <i>Dopage chimique</i>	142
2. <i>Défauts mécaniques - Cas particulier des bandes Ag/Bi2223</i>	143
3. <i>Défauts d'irradiation</i>	143
E – Anisotropie de transport	145
I – Anisotropie de résistivité	145
II – Anisotropie de densité de courant critique J_{CT}	147
F – Conclusion	149
Références bibliographiques	150
Conclusion générale	155
Annexes	
Annexe A – Moyens de caractérisation	159
Annexe B – Table des références PDF	167

Annexe C – Taux de phase 2223	169
Annexe D – Publications	175

INTRODUCTION

Introduction

Depuis la découverte en 1989 de la famille d'oxydes supraconducteurs à haute température critique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (BSCCO) sans élément chimique très nocif (thallium, mercure) et plus particulièrement du composé $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ dit (Bi,Pb)-2223 ($n = 3$) dont la température critique $T_C = 110 \text{ K}$ dépasse largement la température d'ébullition de l'azote (77 K), de nombreux résultats prometteurs, fruits d'efforts de recherche particulièrement dynamiques dans le monde entier ont prouvé la potentialité de cet oxyde pour une application sous forme massive ^[1] dans l'industrie. La production de fils supraconducteurs d'oxydes Bi-2212 et (Bi,Pb)-2223 gainés d'argent, de plusieurs dizaines de mètres, par de nombreux groupes (Alcatel Alsthom, Siemens, ASC ^[2], Sumitomo ^[3], IGC ^[4], Pirelli Cable ^[5]) et pouvant transmettre des densités de courant approchant 10^5 A/cm^2 à 77 K ^[6], en est la meilleure preuve.

D'autres applications en électrotechnique, comme les limiteurs de courant dont les premiers prototypes confirment leurs propriétés très intéressantes ^[7], montrent l'intérêt de l'utilisation des céramiques texturées BSCCO par rapport à celles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grâce, entre autres caractéristiques, à leur plus grande facilité et reproductibilité de mise en forme, à leur transition vers l'état normal moins franche (plus contrôlable) et à une tenue mécanique supérieure (céramiques polycristallines) leur permettant d'accepter des écarts intempestifs de courant et/ou de température impressionnants sans détérioration.

L'amélioration des propriétés de transport électrique dans ces céramiques massives BSCCO (limiteurs, amenées de courant) est obtenue par texturation, c'est-à-dire en mettant à profit les anisotropies dans la forme et les propriétés de transport des cristaux. Il en résulte une microstructure exempte de porosité caractérisée par des grains très alignés, contrairement aux céramiques simplement frittées à partir des mêmes poudres, qui se révèlent très poreuses. Leur densité de courant critique est alors proche de deux ordres de grandeur supérieurs passant ainsi de 100-300 A/cm^2 à 10 000 A/cm^2 à 77 K.

Le but de cette étude a donc été d'optimiser la synthèse de céramiques denses et massives (Bi,Pb)-2223 texturées par déformation uniaxiale à chaud (« frittage-forgeage ») et de les caractériser mécaniquement et électriquement.

Face à la quasi absence chez les fabricants spécialisés en précurseurs chimiques de poudre d'oxyde supraconducteur 2223 « pure », principalement à cause de sa cinétique de formation très lente – donc d'une synthèse coûteuse – celle-ci a été synthétisée au laboratoire. Une méthode utilisant une voie dite « sol-gel » a été adoptée afin de minimiser le cycle de fabrication de cette poudre tout en veillant à ce qu'il puisse permettre la production de lots de plusieurs centaines de grammes nécessaires à l'élaboration de céramiques monolithiques de plusieurs centimètres.

Après un chapitre rappelant succinctement les propriétés des supraconducteurs à haute T_C et notamment celles de l'oxyde Bi2223, le chapitre 2 présente la description détaillée de la méthodologie employée pour la synthèse de la poudre 2223 quasi-pure par une voie sol-gel. L'efficacité de cette méthode, comparée à la méthode dite "classique" est mise en évidence par l'étude de la cinétique de formation de la phase, en terme d'énergie d'activation.

Le troisième chapitre s'articule autour de la mise en forme de céramiques texturées d'oxyde 2223 par frittage-forgeage, en étudiant les paramètres qui régissent la densité finale, la qualité de l'alignement des grains, leur taille, la stabilité chimique de la phase sous une contrainte mécanique, c'est-à-dire, essentiellement la température, le temps, l'atmosphère et la charge appliquée lors du cycle de forgeage.

Le chapitre suivant traite de la résistance mécanique de ces céramiques polycristallines. Les principales caractéristiques mécaniques (dureté, ténacité, module élastique) sont étudiées en fonction des paramètres du forgeage {température - contrainte - temps} ainsi que de leur éventuelle variation après un recuit post-forgeage, nécessaire à l'optimisation des propriétés supraconductrices.

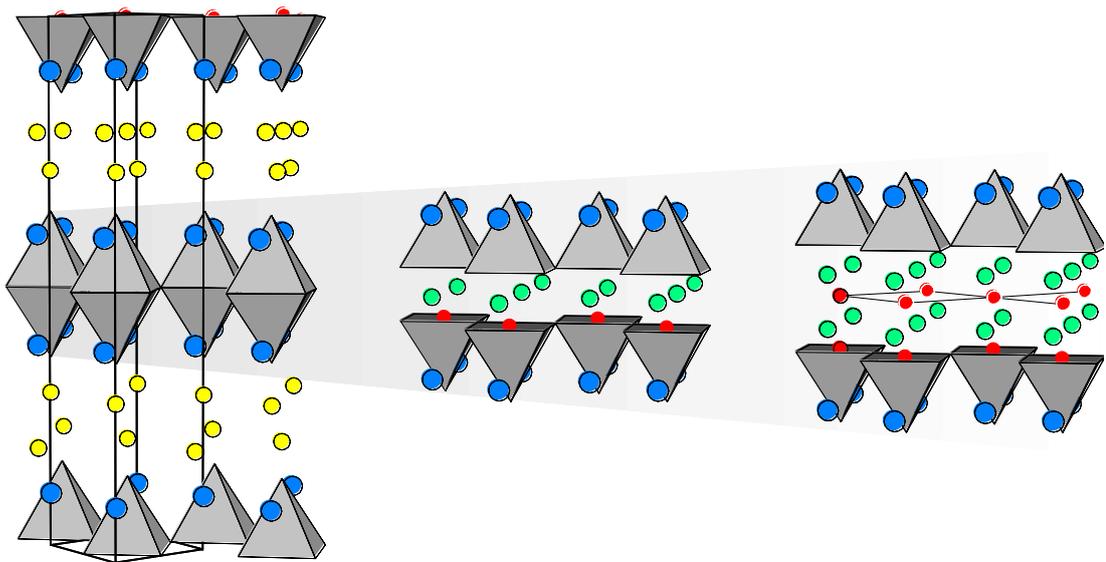
Enfin, le cinquième et dernier chapitre porte sur la caractérisation supraconductrice de ces céramiques, en essayant d'expliquer les diverses relations entre leurs propriétés de transport (densité de courant critique, résistivité, anisotropie, tenue sous champ magnétique), les paramètres de forgeage (contrainte, temps, température) et leur microstructure (texture, taux de phases secondaires, oxygénation).

Bibliographie

- 1 *Can Superconductors* : <http://www.can.cz>
- 2 *American Superconductors* : <http://www.amsuper.com/>
- 3 *Sumitomo* : <http://www.sei.co.jp/RandD/field/newm/English/newm.html>
- 4 *IGC* : <http://www.igc.com/igc-as.htm>
- 5 *Pirelli Cable* : <http://www.pirelli.com/cables/red/red.htm>
- 6 Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, T. Freltoft, *Physica C* **217** (1993) 360.
- 7 J. G. Noudem, L. Porcar, O. Belmont, D. Bougault, P. Tixador, J. M. Barbut, M. Barrault, J. Beille, R. Tournier, *4^e Journées d'Etudes SEE « Supraconducteurs à haute T_C »*, 27-28 Mars 1997, Caen, France.

La supraconductivité

Application à la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$



Chapitre 1 — La supraconductivité -

Application à la famille d'oxydes $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$

A – Généralités

I – Un peu d'histoire...

Des travaux au siècle dernier ont permis une avancée importante dans la réfrigération à basse température. Grâce à cela, le phénomène de supraconductivité fut découvert pour la première fois en 1911 par le physicien danois Heike Kammerlingh Onnes qui, après avoir réussi à liquéfier l'hélium, découvrait l'état de résistivité nulle du mercure, au-dessous de 4.2 K.

Depuis, l'état supraconducteur de différents métaux (plomb, lantane, niobium...) et alliages (Nb_3Ge , Nb_3Sn) a pu être caractérisé, mais leur basse température critique (T_C) nécessitait toujours l'hélium liquide comme réfrigérant. C'est la découverte fin 1986 par deux chercheurs d'IBM-Zurich, Georg Bednorz et Alex Müller^[1], de l'état supraconducteur à 35 K de l'oxyde $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ synthétisé auparavant à Caen par Claude Michel et Bernard Raveau^[2], qui provoqua un engouement pour la recherche dans ce domaine, en montrant ainsi qu'un oxyde, mauvais conducteur à température ambiante, transitait comme les supraconducteurs métalliques. De là, l'étude de la famille des oxydes à base de cuivre a permis la découverte par Wu *et al* en 1987, de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[3], supraconducteur à 92 K, correspondant à un bond de température critique de plus de 50 K. La barre de l'azote liquide 77 K fut ainsi franchie, entraînant une réduction très importante du coût et de la complexité du refroidissement.

Entre temps, en 1933, Meissner et Ochsenfeld découvrent qu'un supraconducteur a la particularité, en plus de conduction parfaite, de repousser le champ magnétique qui l'entoure jusqu'à un champ magnétique limite.

En 1957, les trois physiciens américains Bardeen, Cooper et Schrieffer de l'Université d'Illinois, proposaient un modèle permettant de comprendre l'état supraconducteur. L'idée principale de ce modèle (théorie BCS) suggère que les électrons se condensent dans un état quantifié et parcourent le supraconducteur par paires, de façon cohérente.

La découverte de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a encouragé les recherches sur la famille des oxydes à base de cuivre. En effet, en moins de dix ans, les familles BiSrCaCuO , TlBaCaCuO et

HgBaCaCuO à structures similaires ont été découvertes, avec des températures critiques allant jusqu'à 130 K. Tous ces matériaux forment la famille des supraconducteurs dits à haute température critique (SHTC). La facilité de réfrigération de ces nouveaux supraconducteurs a grandement influencé la recherche sur ces nouvelles phases et le développement de nouveaux procédés de mise en forme, ainsi que de nouveaux modèles venant compléter la théorie BCS.

Parmi ces trois dernières familles de SHTC, c'est la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ qui présente le plus fort potentiel, principalement parce qu'elle ne présente pas d'élément chimique très nocif (mercure, thallium) permettant de synthétiser ses composés sans précaution draconienne et parce que le composé de rang $n = 3$ présente une température critique élevée de 110 K. Cependant des problèmes de faible tenue au champ magnétique et de difficulté de synthèse en phase pure en ont jusqu'à maintenant limité l'intérêt par rapport au composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Afin de comprendre les contraintes imposées par l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ pour sa synthèse et sa mise en forme, les principales propriétés des supraconducteurs, appliquées à ce composé, sont rappelées succinctement dans ce chapitre, suivies de la description de la structure de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (dont il est l'élément $n = 3$), et de quelques paramètres supraconducteurs le caractérisant.

II – Propriétés supraconductrices

1. Résistivité et température critique

La *température critique* d'un matériau supraconducteur est la température limite au-dessous de laquelle la résistivité est rigoureusement nulle. La transition de l'*état normal*, à caractère métallique, vers l'*état supraconducteur* $\rho = 0$ est brutale (Figure 1.1).

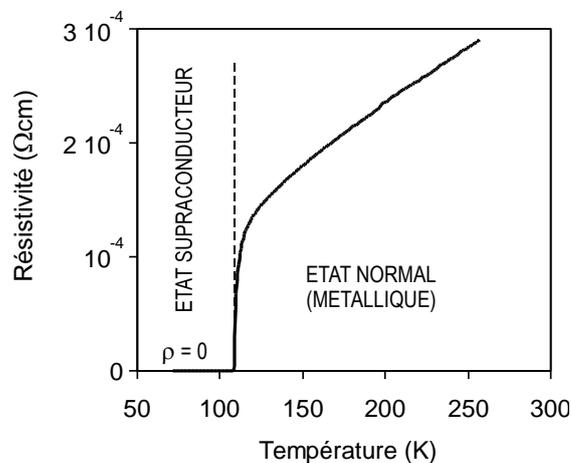


Figure 1.1 — Transition supraconductrice de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ à sa température critique $T_C = 110$ K.

2. Effet Meissner

Au-dessous de sa température critique, T_C , un supraconducteur expulse tout champ magnétique extérieur H_a dans une certaine limite d'intensité de champ (Figure 1.2). Meissner et Ochsenfeld ont traduit cette propriété en 1933 par l'apparition, à la surface du supraconducteur, de *supercourants* créant un flux magnétique B_S qui s'oppose exactement au champ magnétique extérieur^[4]. La susceptibilité magnétique χ vaut donc **-1** : le supraconducteur est un *diamagnétique parfait*.

$$B = 0 = \mu_0 H_a + B_S \quad \text{avec} \quad B_S = \mu_0 M \quad \text{et} \quad M = \chi H_a$$

d'où $\mu_0 H_a (1 + \chi) = 0$ et $\chi = -1$

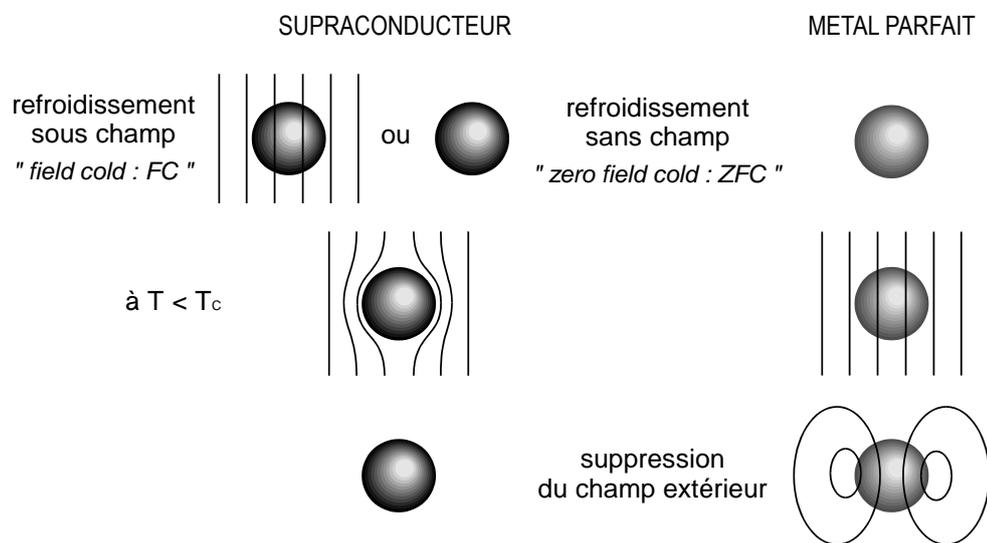


Figure 1.2 — Différence de réaction à un champ magnétique extérieur entre un supraconducteur et un métal parfait.

3. Les 2 types de supraconducteurs

En 1935, les frères London introduisirent le paramètre λ pour résoudre l'équation de diffusion du flux magnétique, obtenue à partir des équations de Maxwell :

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}$$

La résolution de cette équation dans le cas d'une plaque supraconductrice infinie, montre que le champ magnétique décroît exponentiellement à l'intérieur du supraconducteur sur la distance caractéristique λ , appelée *profondeur de pénétration de London*, correspondant à la couche où s'établissent les supercourants^[5].

Ginzburg et Landau montrèrent en 1950^[6] que la variation de la densité de *superélectrons* n_s des supercourants n'est pas brutale mais s'accommode depuis la surface, sur une profondeur ξ appelée *longueur de cohérence*, qui correspond à la distance moyenne entre deux *électrons appariés* (Figure 1.3).

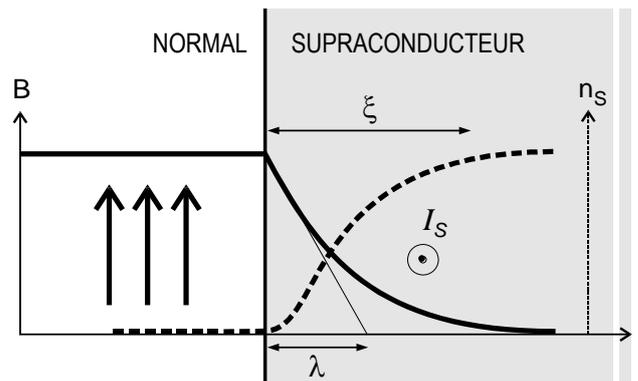


Figure 1.3 — Profondeur de pénétration du champ magnétique et densité de superélectrons à la surface du supraconducteur.

Ginzburg et Landau proposèrent alors l'existence de deux types de supraconducteurs en comparant les paramètres λ et ξ d'un même matériau.

- Si λ est faible devant ξ , l'énergie de surface normal/supraconducteur qui est la somme de l'énergie magnétique et de l'énergie de condensation des électrons en paires, est essentiellement composée du terme d'énergie de condensation et est positive : le supraconducteur est dit de *type I*. Les métaux supraconducteurs à très basse température critique (mercure, plomb, niobium) sont de type I.
- Si, au contraire, λ est plus grand que ξ , l'énergie de surface est négative et le supraconducteur est dit de *type II*. Certains alliages de métaux (NbTi, Nb₃Sn,...) et certaines familles d'oxydes à base de cuivre (LaBaCuO, YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO,...) sont de type II (Tableau 1.I).

Tableau 1.I — Exemples de paramètres intrinsèques λ et ξ de quelques supraconducteurs isotropes.

	type I		type II	
	Pb	Al	NbTi	Nb ₃ Sn
λ (nm)	37	16	60	80
ξ (nm)	83	1600	4.5	3.5

4. Les supraconducteurs de type II

La traduction macroscopique est différente dans les deux types de supraconducteurs. Les supraconducteurs de type I transitent brutalement vers l'état normal au-delà d'un champ magnétique critique H_C . Les supraconducteurs de type II transitent progressivement d'un champ critique H_{C1} , à partir duquel le champ magnétique commence à pénétrer le matériau, à un champ critique supérieur H_{C2} : c'est l'état mixte. Ces valeurs de champs critiques H_{C1} et H_{C2} dépendent de la température et s'annulent à la température critique (Figure 1.4 et Figure 1.5).

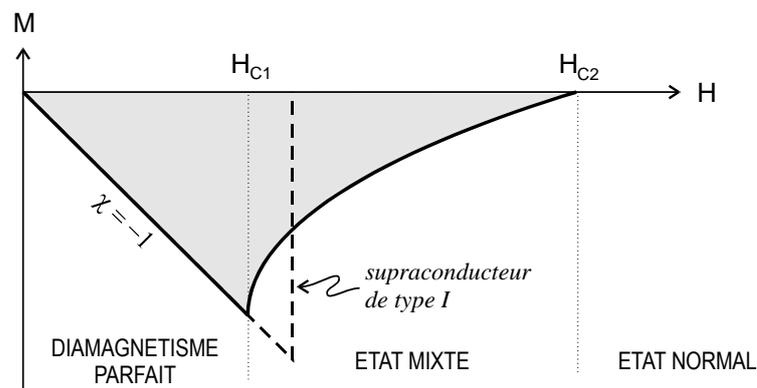


Figure 1.4 — Champs critiques et aimantation dans un supraconducteur de type II.

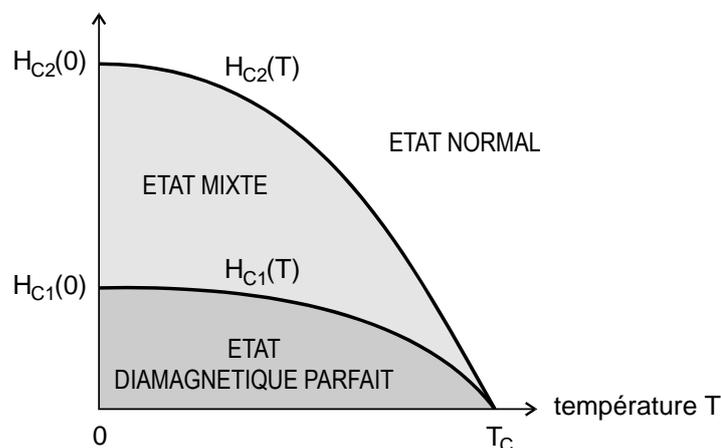


Figure 1.5 — Diagramme de phase d'un supraconducteur de type II.

5. La théorie BCS

Dès 1957, les trois physiciens Bardeen, Cooper et Schrieffer, énoncèrent une théorie expliquant le phénomène de supraconductivité au niveau microscopique ^{[7][8]}. Elle stipule que la supraconductivité est due à l'interaction électrons - phonons de la matière. Deux électrons qui, étant de même charge se repoussent dans l'état normal, s'attirent indirectement par l'intermédiaire de phonons, dans l'état supraconducteur. La

déformation du réseau provoquée par le passage d'un électron est compensée énergétiquement par un second électron (Figure 1.6). Ils s'apparient, formant une *paire de Cooper* dont l'énergie est plus faible que la somme des énergies de deux électrons libres de l'état métallique normal. Ces paires de *superélectrons* ne sont alors plus freinées. La théorie dite « BCS », permet d'expliquer les propriétés macroscopiques de résistivité nulle découverte par Kammerling Onnes, de diamagnétisme parfait par Meissner et de supraconductivité induite par proximité, par Josephson. Cette théorie a valu à Bardeen, Cooper et Schrieffer de recevoir le prix Nobel de physique en 1972.

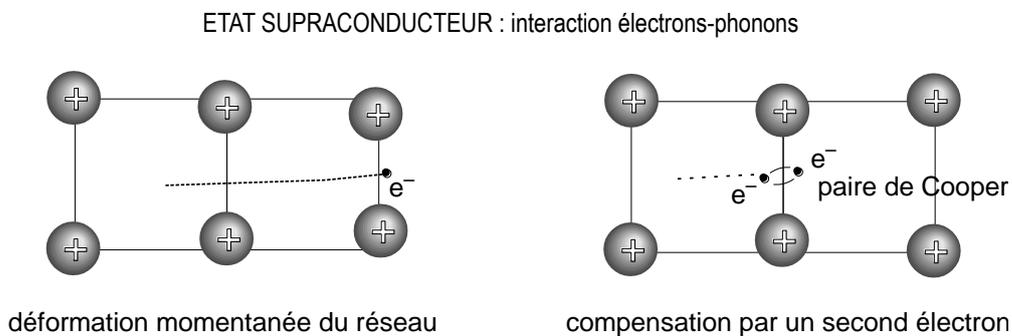


Figure 1.6 — *Etat supraconducteur, interaction électrons-phonons.*

6. Quantification du flux dans l'état mixte

Au-delà d'un champ critique H_{C1} , correspondant à la limite de diamagnétisme parfait, le champ pénètre progressivement dans le supraconducteur via des tubes normaux de flux élémentaire Φ_0 appelés *vortex* (Figure 1.7). Entre H_{C1} et H_{C2} le flux dans le matériau est quantifié et vaut $n \cdot \Phi_0$, n étant le nombre de vortex. Afin de minimiser l'énergie magnétique interne, ceux-ci s'arrangent en réseau ordonné (hexagonal) dont la densité dépend du champ magnétique et de la température. En H_{C2} , il y a percolation des vortex dont le volume total égale le volume de l'échantillon. L'échantillon devient normal.

Un quantum de flux vaut $\Phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.07 \cdot 10^{-15}$ Weber

et il existe donc une équivalence entre la densité de vortex d par unité de surface normale au champ magnétique et l'intensité du champ magnétique pénétré B_i :

$$B_i = d \cdot \Phi_0$$

Un champ de 1 Tesla à l'intérieur du supraconducteur lorsqu'il transite, correspond à une densité en vortex de $5.10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

L'irradiation à des fluences de cet ordre de grandeur, par des ions de haute énergie créant des défauts colonaires de diamètre proche de la taille des vortex (5-10 nm) et piégeant ces derniers, est un moyen efficace d'améliorer la densité de courant critique dans les supraconducteurs piégeant peu. C'est le cas des cuprates supraconducteurs au bismuth, le long de l'axe cristallographique de grande dimension ^{[9][10]}. Toutefois, la méthode n'est applicable qu'à condition que l'épaisseur du matériau à irradier soit faible (< 200 μm), donc seulement aux couches minces et bandes fines.

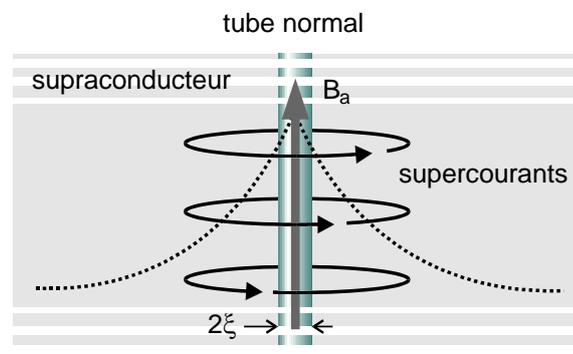


Figure 1.7 — Schéma d'un vortex dans l'état mixte.

7. Anisotropie de la supraconductivité dans les cuprates

A part les fullerènes et le composé BaKBiO_3 , tous les supraconducteurs découverts depuis 10 ans ont une structure cristallographique très anisotrope et sont à base de cuivre. Il a été montré que la supraconductivité avait lieu dans les rangées, plans ou couches contenant le cuivre lorsque celui-ci est en valence mixte (+II et +III), ceci étant provoqué généralement par la non-stœchiométrie en oxygène. Les cuprates supraconducteurs, ont des propriétés supraconductrices (résistivité, courant de transport) suivant les plans cristallographiques (a,b) bien supérieures à celles mesurées suivant leur axe c perpendiculaire. Ceci est en accord avec l'existence de profondeurs de pénétrations et longueurs de cohérence différentes suivant l'axe c et les directions a et b, mises en évidence par le rapport d'anisotropie Γ :

$$\Gamma = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c}$$

La structure plus ou moins lamellaire et notamment la distance entre les feuillets contenant le cuivre, influence ce rapport. L'anisotropie est par exemple plus importante dans les cuprates au bismuth ou thallium que dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Tableau 1.II).

D'une manière générale, le piégeage des vortex est plus fort lorsque le champ magnétique est orienté selon les plans (a,b) que lorsqu'il est orienté parallèlement à c.

Tableau 1.II — Anisotropie des paramètres intrinsèques λ et ξ dans les cuprates lamellaires supraconducteurs de type II.

Composé	λ_c (nm)	λ_{ab} (nm)	κ_{ab}	κ_c	ξ_c (nm)	ξ_{ab} (nm)	Γ
Nb_3Sn (type II isotrope)	80		20		4		1
YBaCuO 123	600	150	100	1500	0.4	1.5	4
(BP)SCCO 2223	1000	200	200	5000	0.2	1	5

8. Courant critique

Il existe un courant maximum au-delà duquel la résistivité du matériau supraconducteur n'est plus nulle : il transite vers l'état normal avec dissipation. Cette valeur de courant, rapportée à la section de l'échantillon est appelée *densité de courant critique* notée J_C . Elle dépend de la température et du champ environnant et est obtenue soit directement en mesure de transport (Figure 1.8) ou par calcul à partir d'un cycle d'hystérésis d'aimantation sous champ (modèle de Bean^[11]), appliqué aux supraconducteurs anisotropes^[12], par la relation :

En magnétisme :
$$J_{CM} (\text{A} / \text{cm}^2) = \frac{20 \Delta M (\text{emu} / \text{cm}^3)}{a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)} \quad \text{avec } a < b \text{ en cm.}$$

En transport :

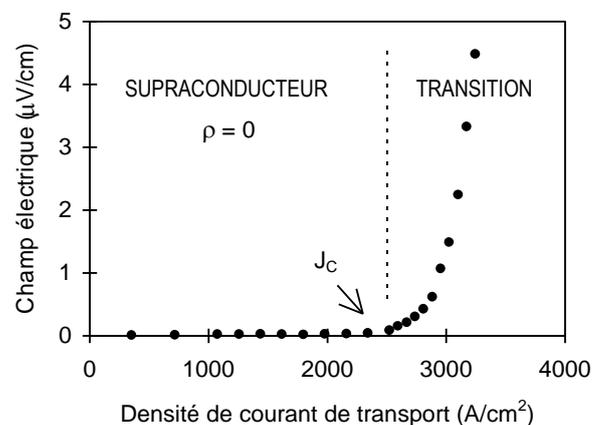


Figure 1.8 — Caractéristique courant-tension (I - V) d'un barreau de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$.

Au niveau du monocristal, lorsqu'apparaissent au-dessus de H_{C1} les premiers vortex, les actions conjuguées du courant et du champ magnétique extérieur normal au courant ou même du champ induit par le courant, provoquent l'apparition d'une force de Lorentz $\vec{F}_L = \vec{J} \wedge \vec{B}$. Suivant la valeur de la force de Lorentz, les vortex ancrés par des centres de piégeage peuvent se mettre en mouvement individuellement même lorsque $J < J_C$ (« flux creep ») ou ensemble lorsque $J > J_C$ (« flux flow », dissipation importante), ce dernier phénomène étant thermiquement activé (« TAFF »). Il faut donc introduire des centres d'ancrage dans le cristal afin d'éviter le flux flow dès les bas champs magnétiques.

Pour chaque vortex : $F_{P(\text{vortex})} = \Phi_0 \cdot J$

Dans l'échantillon, à la transition : $F_P = F_L = n \cdot \Phi_0 \cdot J_C = B_i \cdot J_C$

La valeur de la force d'ancrage dépend de son orientation par rapport aux directions (a,b) et c de la maille cristallographique, ce qui fait l'anisotropie de J_C .

Dans le cas où le courant circule dans les plans ab ($\vec{J}_{//ab}$, i pour intrinsèque) :

- lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe c (Figure 1.9a), le déplacement des vortex est freiné par des défauts dans les plans $[CuO_2]$, donc faiblement en l'absence de défaut, et fortement en présence de défauts étendus (macles^[13,14]) ou de traces d'irradiations parallèles à c.
- lorsque le champ magnétique est normal à c, les vortex sont ancrés par les plans CuO_2 : c'est le piégeage intrinsèque fort (Figure 1.9b).

Dans le cas où le courant circule suivant la direction c ($\vec{J}_{//c}$) :

- le piégeage est faible pour les mêmes raisons que dans le cas de la première configuration (Figure 1.9c).

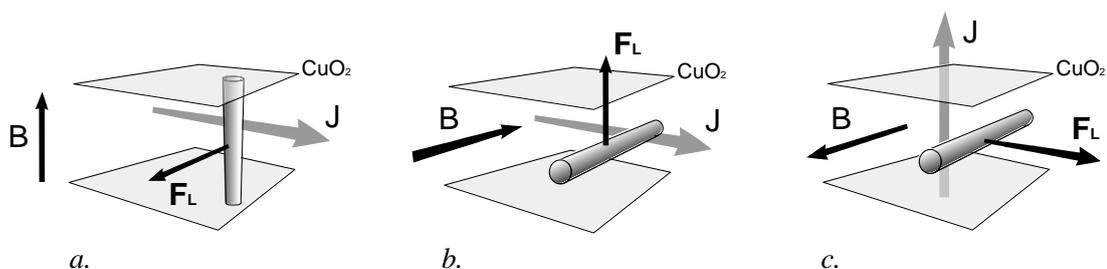


Figure 1.9 — Régime de flux flow à la transition.

9. Effet Josephson

Une propriété microscopique de supraconductivité est que les électrons appariés peuvent franchir par effet tunnel une fine couche normale (N) ou isolante (I) (~ 0.1 nm) séparant deux supraconducteurs (S). La barrière de potentiel due à l'isolant qui existe dans le cas d'une jonction N-I-N disparaît complètement dans une jonction S-I-S ou (S-N-S) où les paires d'électrons passent sans résistance : c'est l'effet Josephson en continu. L'existence de cet effet tunnel dépend du courant qui est appliqué à la barrière et du champ magnétique environnant.

Dans une céramique supraconductrice polycristalline (ex. : BSCCO texturé), les joints de grains qui, suivant la pureté du matériau, la température, le champ extérieur, font plus ou moins effet de couches normales ou isolantes, peuvent être apparentés à des jonctions Josephson. Le chemin du courant véhiculé à travers un supraconducteur polycristallin est donc fortement perturbé proche de la transition T_C et/ou H_C . C'est l'une des raisons pour lesquelles les courants critiques dans les céramiques denses polycristallines BSCCO peuvent être de plusieurs ordres de grandeur inférieurs aux courants critiques dans les monocristaux et couches minces.

10. Effet macroscopique dû à la mise en forme

Au-delà du monocristal supraconducteur à haute température critique, les propriétés physiques d'un matériau supraconducteur dépendent fortement de sa mise en forme. La synthèse et l'étude de monocristaux, de couches minces, de céramiques massives à texture quasi-monocristalline ou polycristalline à texture orientée ou non, ou enfin, de fils et rubans enrobés ont permis de classer les couples {matériau - procédé de fabrication} par domaines d'application, notamment en considérant les critères de taille et de densité de courant critique.

Tableau 1.III — Les applications des supraconducteurs BSCCO et leur propriétés de transport (J_C) vis à vis de quelques autres SHTC.

Composé	Mise en forme	J_C (A.cm ⁻²) à 77 K	Applications
monocristaux BSCCO	fusion-re cristallisation	10^7	-
couches minces	CVD, ablation laser,	10^7	micro-électronique
couches minces 2223	pulvérisation	3.10^6 [15]	capteurs
céramiques frittées 2223	frittage classique	< 300	limiteurs
céramiques texturées YBCO	MTG ¹ , MPMG ²	70 000 [16]	paliers magnétiques
céramiques texturées 2223	SF ³	~ 10 000	limiteurs
fils, rubans Bi-2212 et 2223	OPIT ⁴	70 000 [17]	transport

¹ « melt textured growth »

² « melt powder, melt growth »

³ « sinter-forging »

⁴ « oxyde powder in tube »

B – La famille d'oxydes supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$

I. Structure cristallographique

La famille des supraconducteurs dits au bismuth, de formule générique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ est composée de 3 éléments principaux correspondant à $n = 1, 2$ et 3 : l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ou « phase Raveau »^[18] (Bi-2201), l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212)^[19] et l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ^[20,21] (Bi-2223). Si les deux premières phases sont stables sous air, la phase 2223 nécessite une légère substitution du bismuth par du plomb. En effet, sans plomb, la synthèse de la phase 2223 conduit à un composé à taux résiduel conséquent de phase 2212 avec une température critique basse (Pekala et coll., $T_C \sim 85 \text{ K}$ ^[22]). Les éléments de rang n supérieur à 3 n'ont jamais été stabilisés sous air. En effet, les compositions stœchiométriques suivantes (2:2:3:4, 2:2:4:5, ...) conduisent à la formation de la phase 2223 et de phases secondaires Ca-Cu-O^[23].

La structure cristallographique de ces oxydes est basée sur l'intercroissance de feuillets cubiques à faces centrées de type NaCl [Bi-O] et de feuillets pérovskite (Bi-2201) ou dérivés de la structure pérovskite (Bi-2212 et 2223), déficitaires en oxygène [SrCuO_{3-x}].

- Une seule couche pérovskite sépare deux feuillets Bi-O dans la phase Bi-2201 (Figure 1.10a).
- Dans la phase Bi-2212, cette couche est scindée en deux couches de pyramides CuO₅ à bases en regard, séparées par un plan d'atomes de calcium intercalé (Figure 1.10b).
- Enfin, la structure de la phase Bi-2223 découle de celle de la phase 2212 par intercalation d'un plan carré cuivre-oxygène [Cu-O₂] et d'un nouveau plan calcium (Figure 1.10c).

Les monocristaux, et *a fortiori* les céramiques, présentent de nombreux défauts de structure :

- défauts de substitution des différents cations (échange Sr-Bi, solution solide Sr-Ca),
- incommensurabilité de dimension 1, à l'origine de défauts répétés le long de a et b ,
- défauts de non-stœchiométrie en oxygène,
- défauts d'intercroissance des plans de type NaCl et pérovskites. Les paramètres a et b des mailles 2201, 2212 et 2223 étant très proches, une accommodation de ces trois phases suivant la direction c est énergétiquement facile, la température et le temps de synthèse permettant d'ordonner lentement l'empilement des plans, notamment pour la structure de la phase 2223, la plus complexe.

Tous ces défauts affectent de façon très importante les propriétés physiques de ces matériaux.

Dans tous les cas, en terme de courant critique, les valeurs acceptées dans les plans (a,b) sont nettement supérieures aux valeurs critiques suivant la direction c.

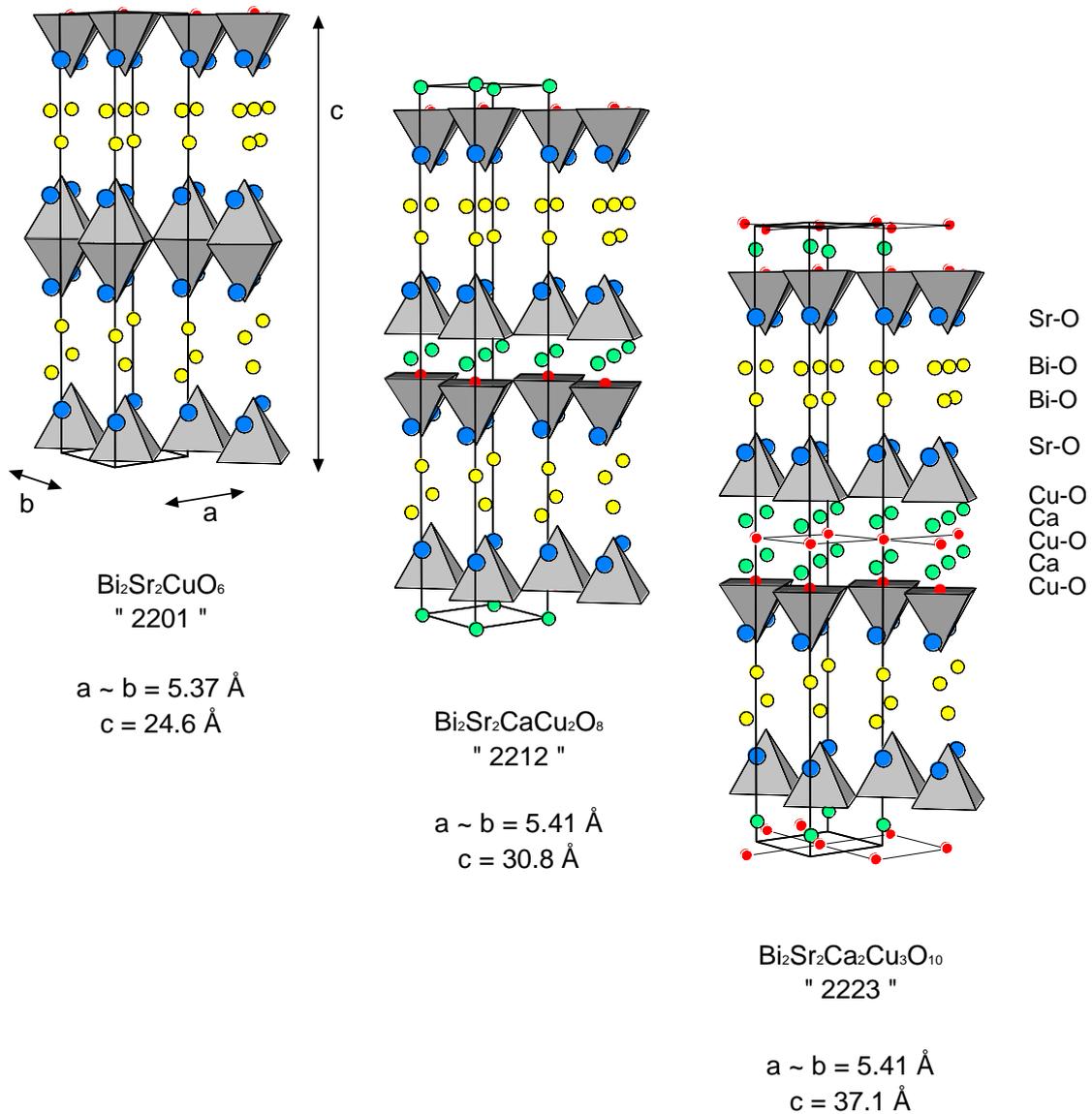


Figure 1.10a,b,c — Structure cristallographique des 3 premiers éléments $n = 1, 2$ et 3 de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$.

II. Propriétés supraconductrices

1. Au niveau du monocristal

Température critique

Dans les cuprates lamellaires, la supraconductivité étant principalement due à un échange de charge entre les plans de cuivre à valence mixte et les plans « isolants », les propriétés physiques sont donc très anisotropes suivant la direction cristallographique étudiée et très différentes suivant l'élément 1, 2 ou 3 de la famille.

La phase 2201 a une température critique autour de 20 K. La phase 2212 transite à une température voisine de 85 K et enfin, la phase 2223 transite à une température critique de 110 K.

Ces températures critiques sont données pour des oxydes synthétisés sous air et à pression atmosphérique ; elles varient et peuvent être plus élevées dans d'autres conditions de synthèse.

Résistivité à l'état normal

L'anisotropie cristallographique est aussi responsable d'un comportement résistif très différent au-dessus de T_C , suivant la direction des plans cuivre et perpendiculairement à ces plans. On observe une résistance de type métallique suivant les plans (ab) et à caractère semi-conducteur suivant la direction c. Les mesures de résistivité intrinsèque n'ont pu être réalisées que sur des monocristaux 2201 et 2212 de taille suffisante, obtenus par fusion et recristallisation lente. La faible taille des grains de phase 2223, due à une synthèse différente, ne permet pas de réaliser ce type de mesure avec un appareillage classique.

Le rapport d'anisotropie $\Gamma = \rho_c / \rho_{ab}$ à température ambiante est supérieur à 10000 pour l'oxyde Bi-2212^[24]. Le plomb substituant le bismuth a pour effet de modifier la valence du cuivre et de l'oxygène^[25] et change l'anisotropie des propriétés supraconductrices : il réduit considérablement le rapport d'anisotropie Γ à environ 1000 (Régi et coll.^[26], [Figure 1.11](#)), suivant la proportion de plomb dans la phase (Bi,Pb)-2212 dont la structure et la balance des charges entre les plans cuivres et bismuth est proche de celle de la phase (Bi,Pb)-2223.

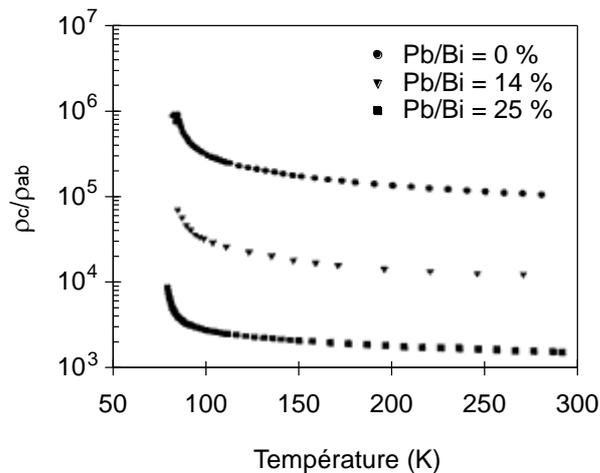


Figure 1.11 — Rapport d'anisotropie de résistivité $\Gamma = \rho_c/\rho_{ab}$ d'un monocristal d'oxyde $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ suivant le dopage en plomb, d'après Régi et coll. ^[26].

2. Les céramiques d'oxyde BiSrCaCuO (BSCCO)

Céramiques frittées

Le frittage classique d'une poudre de phase Bi-2223 par un traitement thermique sur un pré-compact obtenu par pressage à froid a montré son inefficacité, même à une température proche de la température de début de fusion de la phase ($\sim 860^\circ\text{C}$). La densité du pré-compact à froid qui ne dépasse pas 60 % à 70 % de la densité théorique de l'oxyde 2223 ($\sim 6.3 \text{ g/cm}^3$), reste inchangée après la cuisson. La forme bidimensionnelle des grains en est la principale cause. La porosité peut même légèrement augmenter en cours du traitement thermique si la phase 2223 n'est pas encore complètement synthétisée (« densification rétrograde », cf. Chapitre 2)

La faiblesse mécanique ainsi que les basses valeurs de courant critique qui en résultent ($\sim 200 \text{ A/cm}^2$), réduit considérablement les applications techniques de ces céramiques frittées. Les valeurs de courant critique sont d'autant plus faibles que l'orientation des grains dans une telle céramique est aléatoire.

Céramiques texturées

Les méthodes de pressage à chaud, de forgeage et de fusion-recristallisation sous champ magnétique s'avèrent être des procédés de mise en forme bien adaptés aux céramiques massives d'oxyde BSCCO. La porosité est considérablement réduite et l'on obtient alors des densités de courant beaucoup plus intéressantes (jusqu'à 10000 A/cm^2 à 77 K) grâce à leur texture. L'anisotropie de forme des grains en facilite l'alignement, et notamment de façon beaucoup plus efficace que dans le cas des céramiques

polycristallines d'YBaCuO dont la morphologie des grains est beaucoup moins lamellaire.

Avec des échantillons céramiques de taille conséquente (1 cm et plus), la mesure directe de la densité de courant critique de transport (J_{CT}) devient possible. Elle a l'avantage d'être plus significative que la mesure magnétique (J_{CM}) car elle correspond réellement au courant maximum que la céramique peut transporter sans dissipation et non à la circulation possible des courants supraconducteurs induits par le champ magnétique environnant, à travers toute la céramique.

Densité de courant critique sous champ

La forte anisotropie intrinsèque de courant critique dans chaque grain 2223 monocristallin de la céramique ainsi que le faible piégeage des grains à 77 K lorsque le champ est parallèle à leur axe c, combinés à l'anisotropie provoquée par la texture, rendent la céramique quasi-bidimensionnelle. La Figure 1.12 qui rend compte de l'écart important de densité de courant critique en fonction de l'intensité du champ magnétique dans deux directions particulières, traduit bien cet effet 2D.

Le piégeage est faible lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe de forgeage qui correspond à l'orientation moyenne de l'axe c des grains, car les supraconducteurs BSCCO comportent peu de défauts étendus, contrairement aux céramiques d'YBa₂Cu₃O_{7-d} très maclées.

Le piégeage également faible en champ magnétique parallèle à la texture, est propre à la céramique. Il est alors dû à la dispersion angulaire des grains autour du plan moyen de la texture, ce qui veut dire que beaucoup de grains subissent une petite composante du champ parallèle à leur axe c, configuration de faible piégeage.

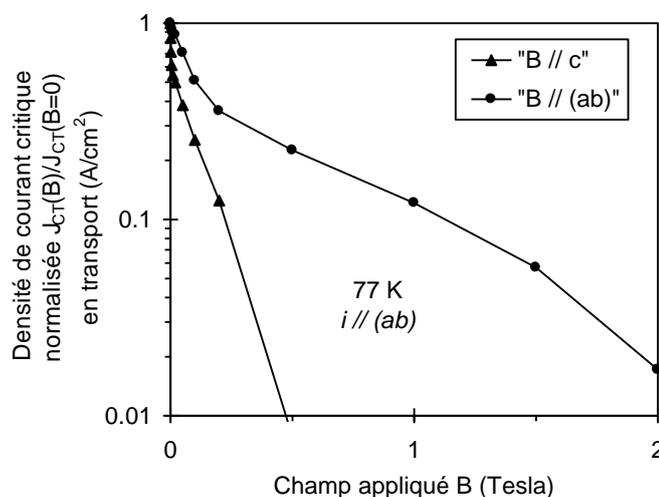


Figure 1.12 — Densité de courant critique en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué dans une céramique Bi-2223 à grains orientés.

Jointes de grains - Obstacle au passage du courant

Les méthodes de texturation des composés BSCCO utilisent principalement une contrainte mécanique unidirectionnelle, n'agissant aucunement sur l'alignement des axes a et b d'un grain 2223 à l'autre, ceux-ci étant de dimension similaire dans ces deux directions cristallographiques. Seul un bon alignement mais imparfait suivant leur axe c a lieu. Il en résulte donc *a priori* des joints de grains pour la plupart sans cohérence cristallographique entre eux.

Les densités de courant critique d'un à deux ordres de grandeur inférieures à celles obtenues dans les couches minces et dans les monocristaux de 2212 et 2223 montrent que les joints de grains participent à la valeur de la densité de courant critique dans les céramiques texturées polycristallines, même en l'absence de champ magnétique extérieur. Néanmoins, il ne semble pas possible d'augmenter beaucoup la taille des grains, donc de diminuer le nombre de joints de grains des céramiques polycristallines 2223 (Cf. Chapitre 3). Afin d'augmenter la densité de courant critique globale de ces céramiques polycristallines, il faut donc augmenter la densité de courant critique au travers de chaque grain monocristallin, par l'introduction de centres d'ancrage.

Suivant l'orientation des grains, la qualité des joints de grains et la température de mesure $T < T_C$, le passage des supercourants à travers la céramique peut se faire de plusieurs manières. Deux modèles du passage des courants à travers la céramique ont été avancés, basés sur des observations microscopiques, sans que l'un des modèles ne soit *a priori* plus représentatif que l'autre.

- Modèle du mur de briques (« *brick wall* »^[27])

Ce modèle suppose que les grains adjacents d'une même strate de texture sont isolés par un large joint de grain notamment par désaccord complet de l'orientation de leurs axes a et b . Le courant passe alors principalement d'un grain à l'autre au travers des joints de grains parallèles aux plans cristallographiques (a,b) (Figure 1.13). La qualité de ces joints de grains et la valeur nettement plus faible du courant intragranulaire parallèle à c , $iJ_{//c}$, par rapport à celle parallèle à (a,b) , $iJ_{//ab}$, limitent la densité de courant critique globalement parallèle à (a,b) , $J_{//ab}$, dans la céramique.

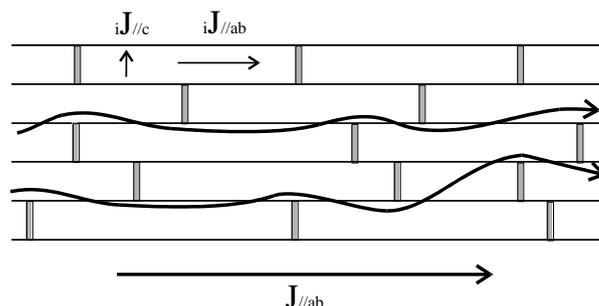


Figure 1.13 — Modèle du passage des supercourants en « mur de briques ».

- Modèle de l'aiguillage (« *railway switch* »^[28,29])

Dans le cas où il y a un accord d'orientation entre les axes a et b de deux grains frittés adjacents, d'axes c faiblement désorientés (Figure 1.14), le passage du courant a lieu sans contribution du courant limitant $iJ_{//c}$ ni des joints de grains perpendiculaires à c . La barrière est alors beaucoup moins significative et le passage du courant suivant ce modèle peut prédominer sur le modèle du mur de briques, même si la surface globale des joints de ce type est *a priori* bien plus faible que celle des joints perpendiculaires à c . Des observations en microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) démontrent l'existence de tels joints de grains faiblement désorientés suivant leur plan (a,b) ^[30], dont le nombre dépend surtout du cycle de température lors de l'étape de texturation.

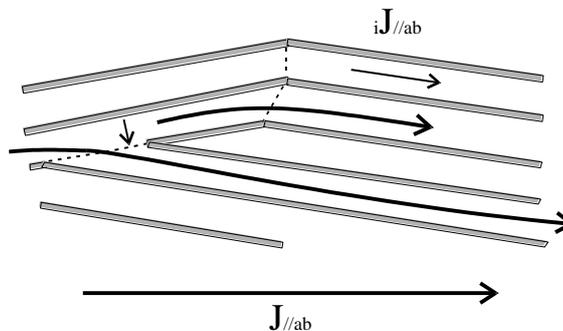


Figure 1.14 — Modèle du passage des supercourants en « aiguillage ».

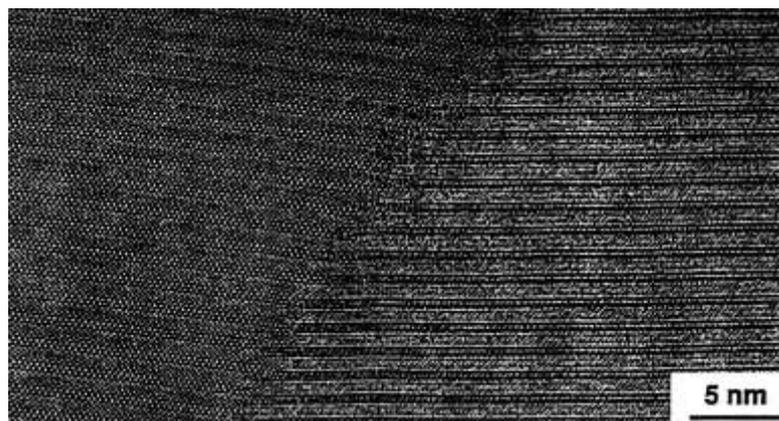


Figure 1.15 — Joint de grains faiblement désorientés (a,b) en microscopie électronique haute résolution (Y. H. Li et coll.^[30]).

C – Conclusion

Après avoir rapidement rappelé les principales caractéristiques des supraconducteurs et plus particulièrement de la famille d'oxydes supraconducteurs à haute température critique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$, nous allons d'abord examiner dans le chapitre 2 l'élaboration de poudre $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ par un procédé non classique dit sol-gel avant d'en étudier la mise sous forme de céramiques monolithiques denses et leurs propriétés supraconductrices et mécaniques.

Références bibliographiques

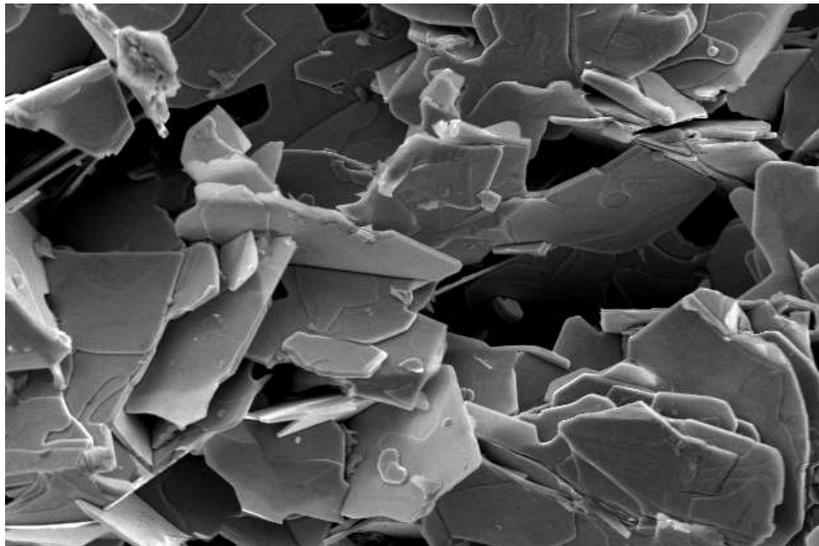
- ¹ G. Bednorz, A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- ² C. Michel, B. Raveau, *Rev. Chim. Min.* **21** (1984) 407.
- ³ M. K. Wu, J. R. Ashborn, C. J. Torn, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- ⁴ W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21** (1933) 787.
- ⁵ F. London, H. London, *Proc. Roy. Soc. A* **149** (1935) 72.
- ⁶ V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064.
- ⁷ J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106** (1957) 162.
- ⁸ J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- ⁹ M. Kraus, G. Kreiselmeyer, J. Daniel, M. Leghissa, G. Saemann-Ischenko, B. Holzapfel, P. Kummeth, P. Scholz, L. Ya. Vinnikov, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rev. B* **89** (1994) 307.
- ¹⁰ H. Safar, J. H. Cho, S. Fleshler, M. P. Maley, J. O. Willis, J. Y. Coulter, J. L. Ullmann, P. W. Lisowski, G. N. Riley Jr., M. W. Rupich, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, *Appl. Phys. Lett.* **67** [1] (1995) 130.
- ¹¹ C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.
- ¹² E. M. Gyorgy, R. B. Van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 283.
- ¹³ H. Safar, S. Foltyn, H. Kung, M. P. Maley, J. O. Willis, P. Arendt, X. D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1853.
- ¹⁴ S. Sanfilippo, A. Sulpice, D. Bourgault, C. Villard, P. Gautier Picard, X. Chaud, E. Beaugnon, R. Tournier, *Proceeding des 4^e Journées d'Etude « Supraconducteurs à haute T_C »* **B3**, SEE, 27-28 Mars 1997, Caen, France.
- ¹⁵ Y. Hakuraku, Z. Mori, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 309.
- ¹⁶ M. Lepropre, I. Monot, M. P. Delamare, M. Hervieu, Ch. Simon, J. Provost, G. Desgardin, B. Raveau, J. M. Barbut, D. Bourgault, D. Braithwaite, *Cryogenics* **34** [1] (1994) 63.
- ¹⁷ Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, T. Freloft, *Physica C* **217** (1993) 360.

-
- ¹⁸ C. Michel, M. Hervieu, M.-M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **68** (1987) 421.
- ¹⁹ H. Maeda, Y. Takano, M. Fukutumi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) 209.
- ²⁰ J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. Le Page, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8885.
- ²¹ S. Kayama, U. Endo, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** [10] (1988) L1861.
- ²² M. Pekala, H. Bougrine, T. Lada, A. Morawski, M. Ausloos, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 726.
- ²³ T. W. Button, N. McN Alford, J. D. Birchall, F. Wellhofer, C. E. Gough, D. A. O'Connor, *Supercond. Sci. Technol.* **2** (1989) 224.
- ²⁴ T. Yasuda, S. Takano, L. Rinderer, *Physica C* **208** (1993) 385.
- ²⁵ L. R. Yuan, K. Kurosawa, Y. Takigawa, M. Okuda, H. Naito, K. Nakahigashi, S. Nakanishi, T. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** [9A] (1991) L1545.
- ²⁶ F.-X. Régi, J. Schneck, H. Savary, R. Mellet, P. Müller, R. Kleiner, *J. Phys. III France* **4** (1994) 2249.
- ²⁷ L. N. Bulaevskii, J.R. Clem, L. I. Glazman, A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B.* **45** (1992) 2545.
- ²⁸ B. Hensel, J. C. Grivel, A. Jeremie, A. Perin, A. Pollini, R. Flukiger, *Phys. C* **205** (1993) 329.
- ²⁹ L. N. Bulaevskii, L. L. Daemen, M. P. Maley, J. Y. Coulter, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13798.
- ³⁰ Y. H. Li, J. A. Kilner, M. Dhalle, A. D. Caplin, G. Grasso, R. Flukiger, *Spercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 764.

Références non citées

- C. Kittel, « Physique de l'état solide », 5^e édition, *Dunod Université*, 1983, Bordas.
ISBN 2-04-010611-1
- J. G. Bednorz, K. A. Müller, « Earlier and Recent Aspects of Superconductivity », *Solid-State Sciences*, 1989, Springer-Verlag.
ISBN 3-540-52156-9
- R. W. Dull, H. R. Kerchner, « A Teachers Guide to Superconductivity for High School Students » Largo High School & Oak Ridge National Laboratory, USA.
http://www.ornl.gov/Library/legacy_doc/ornlm3063r1/schss.html

**Synthèse sol-gel
de l'oxyde $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$**



Chapitre 2 — Synthèse « sol-gel » de l'oxyde

(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x}

A – Introduction

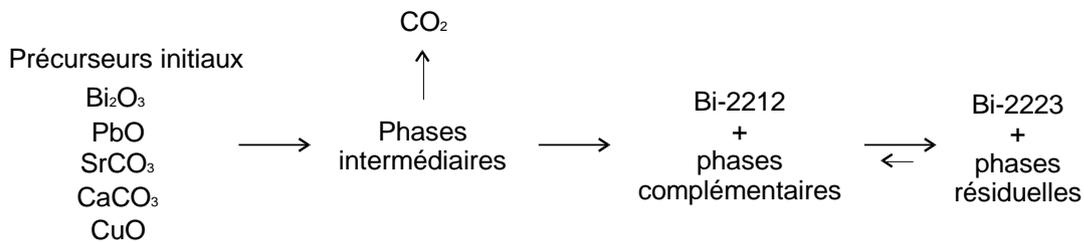
Le précurseur à partir duquel nous avons pu obtenir des céramiques texturées d'oxyde supraconducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (2223) est une poudre cristallisée de cette même phase. Pour que ces céramiques se révèlent intéressantes du point de vue des propriétés supraconductrices, il est indispensable, comme nous le verrons dans le chapitre 5, que cette poudre soit la mieux cristallisée possible, et à teneur en 2223 la plus grande possible avec un minimum de phases secondaires. En effet, la cinétique de formation de la phase 2223 est très lente, beaucoup plus que la phase 2212 et la phase 2223 se forme à partir de cette dernière. La force motrice de cette transformation est faible à cause d'enthalpies libres très voisines et de domaines de stabilité en température sensiblement identiques.

Il existe des poudres commerciales de phase 2223 ou dites de phase 2223 mais dont le prix dépend non seulement de la pureté chimique des oxydes et carbonates utilisés mais aussi nettement du degré d'avancement de la formation de la phase. Nous basant sur le grand nombre de publications portant sur la synthèse de la phase 2223, parues depuis la découverte des phases supraconductrices au bismuth, nous avons tenté de synthétiser au laboratoire notre propre poudre, en employant une méthode qui permet de l'obtenir assez rapidement en relativement grande quantité. Le but principal de ce travail portant sur la mise en forme de céramiques polycristallines denses et orientées, la méthode utilisée se devait d'être simple à mettre en œuvre et d'être reproductible, applicable à la synthèse de lots importants de poudre : quelques centaines de grammes.

La méthode couramment employée pour synthétiser une phase céramique consiste à mélanger dans des proportions adéquates des précurseurs commerciaux sous forme de poudres (oxydes et carbonates) et de les calciner après un broyage. La phase, si elle est thermodynamiquement stable, se forme alors naturellement à partir d'une certaine température par diffusion des espèces à l'état solide ou semi-liquide entre les grains précurseurs (chamottage). Ceux-ci finissent par disparaître au profit de la phase homogène recherchée.

Lorsqu'on emploie cette méthode, dénommée ultérieurement « méthode classique », pour la synthèse de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, en broyant puis chamottant ensemble les oxydes Bi_2O_3 , CuO et carbonates SrCO_3 , CaCO_3 , la formation de la phase durant l'étape de calcination se révèle très lente et très incomplète. De nombreuses études portant sur la composition initiale, sur la température et le temps nécessaire pour obtenir une phase 2223 relativement, voire moyennement pure, ont montré que dans tous les cas la formation de cet oxyde nécessitait plus d'une centaine d'heures, contrairement à celle du terme inférieur $n = 2$ de la famille, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (2212) qui se forme rapidement en quelques heures.

Les étapes de la réaction de formation de la phase 2223 peuvent être résumées de la manière suivante :



L'efficacité d'une légère substitution du bismuth par du plomb de préférence ajouté sous forme d'oxyde de plomb PbO ^[1], a été prouvée à maintes reprises ^[2,3,4], et notamment par Y. Chen ^[5] et W. Wong-Ng ^[6] qui ont étudié les étapes intermédiaires en cours de formation, expliquant pourquoi la phase 2223 se forme plus vite en présence de plomb. Lors de la montée en température, les phases 2201 et Ca_2PbO_4 apparaissent en premier puis la phase Ca_2PbO_4 fond à partir de 827°C . La faible quantité de phase liquide formée permet alors d'accélérer la formation de la phase 2212 puis celle de la phase 2223 grâce à une diffusion grandement facilitée des cations Ca^{2+} et Cu^{2+} .

D'autre part, en partant de la stœchiométrie initiale en cations 2:2:3:4, Van Driessche ^[7] a montré qu'un excès de calcium et de cuivre permettait de réduire significativement le temps de synthèse de 2223, ne nécessitant ainsi pour obtenir le rapport $[\text{2223}]/([\text{2212}]+[\text{2223}]) \sim 95\%$ qu'une cinquantaine d'heures au lieu de 120 heures environ en partant de la stœchiométrie initiale proche de 2:2:2:3. Mais dans ce cas, la poudre finale contient une forte teneur en phases résiduelles, principalement Ca_2CuO_3 , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ et CuO , correspondant à l'excès de calcium et cuivre par rapport à la stœchiométrie 2:2:2:3. Elle ne peut contenir au mieux que 88 % de phase 2223, autrement dit 12 % au moins de phases non supraconductrices. On préférera donc pour la mise en forme ultérieure de céramiques monolithiques, une poudre à taux de phase 2223 supérieur, bien que plus lente à synthétiser.

La fusion totale et recristallisation par refroidissement lent forme en premier lieu de larges domaines de phases 2201 et 2212 ainsi que d'oxydes complémentaires riches en

calcium et cuivre, de réactivité trop faible pour former ensuite rapidement la phase 2223. De plus le bain refroidi est dense, freinant aussi la formation de la phase 2223, qui nécessite une porosité importante pour absorber le changement de volume de la maille lors de l'intercalation des plans calcium et plans carrés cuivre-oxygène. Le changement de phase 2212 \Rightarrow 2223 est en effet accompagné par un important gonflement de l'échantillon ^[8], dénommé aussi « densification rétrograde ^[9] ».

De nombreuses autres méthodes ont été mises au point pour obtenir plus ou moins rapidement la phase 2223 en accélérant sa cinétique de formation. Elles partent toutes d'un mélange des cations Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} mis en solution aqueuse ou organique par dissolution des oxydes et carbonates dans un acide fort. Elles diffèrent ensuite dans la technique employée pour aboutir à un précurseur intermédiaire ayant la même homogénéité que la solution et susceptible d'accélérer la formation de la phase 2223 au cours de la calcination qui suit.

- Le séchage de la solution acide par atomisation ^[10,11,12] est un moyen rapide mais très corrosif pour l'appareillage. Il n'a donc pas été retenu, car il aurait nécessité une adaptation de la buse de l'atomiseur du laboratoire.
- La pyrolyse directe d'un aérosol ^[13,14] de la solution ou sa lyophilisation ^[15] nécessite quand à elle un appareillage spécifique complet.
- Les méthodes par coprécipitation d'oxalates ^[16,17] impliquent l'étude de chacune des stabilités de chacun des différents oxalates de cation et nécessitent l'emploi de beaucoup de petit matériel de chimie, ce qui ne les destine pas à la synthèse de lots importants.
- Enfin, d'autres méthodes, dites « sol-gel », ont été étudiées. Deux types de solution de départ, contenant les cations en proportions stœchiométriques 2223, sont principalement utilisées : une solution aqueuse à base de nitrates ^[18,19] ou une solution métallorganique à base d'acétates ^[20], ou mixant les deux méthodes ^[21,22]. A partir de la solution de nitrates, les cations sont complexés soit par un mélange {éthylène glycol + acide oxalique} ^[23,24], soit par un mélange {éthylène glycol + acide citrique} ^[25,26] ou encore un mélange {EDTA + ammoniac} ^[27,28,29]. Dans tous les cas, la complexation évite toute précipitation d'un élément avant les autres et permet ainsi de conserver l'homogénéité après la formation du gel obtenu par élimination de l'eau ou des solvants organiques. De plus les méthodes sol-gel conduisent à la meilleure dispersion qui soit de la faible quantité de plomb.

C'est donc une méthode sol-gel qui a été retenue pour synthétiser des lots importants de poudre de phase 2223 en un minimum de temps. Nous avons préféré une voie nitrate plutôt qu'une voie acétate car elle permet d'utiliser les précurseurs commerciaux Bi_2O_3 , PbO , CuO , SrCO_3 , CaCO_3 , ceux-là mêmes utilisés par la voie classique. Par contre, elle nécessite la maîtrise de la technique d'élimination des solvants et ajouts organiques pour

conserver l'homogénéité initiale de la solution, le plus longtemps possible au cours de l'avancement de la synthèse.

Dans ce chapitre, la procédure expérimentale sera détaillée puis on confirmera l'efficacité de la méthode sol-gel, en comparant la cinétique de formation de la phase 2223 à partir d'un précurseur sol-gel et celle d'une synthèse classique, grâce à des observations en microscopie électronique (MEB), analyses thermo-différentielles ou en diffraction des rayons X au cours du temps, et en terme d'énergie d'activation.

B – Méthode expérimentale

I – Résumé

La méthode consiste d'abord à mettre en solution les éléments bismuth, plomb, strontium, calcium et cuivre (solution 1), puis à les complexer par l'EDTA (solution 2) avant d'évaporer l'ensemble jusqu'à la combustion naturelle de la masse organique. Le précurseur obtenu est alors chamotté et subit 2, voire 3 cycles de frittage séparés par un broyage intermédiaire. Cette procédure permet d'obtenir une poudre de phase 2223 pure à 95 % aux rayons X.

L'organigramme chronologique de la synthèse sol-gel, comparée à la synthèse classique est résumé en [Figure 2.1](#). Le gain important de temps est mis en évidence. La [Figure 2.2](#) détaille, quant à elle, les étapes de la chimie aboutissant au gel.

II – Procédure détaillée

1. Préparation de la solution 1 : dissolution des oxydes et carbonates

Les poudres commerciales Bi_2O_3 (Prolabo® Rectapur™ 99 % min.), PbO (Merk® Pro-analyti™ 99 % min.), SrCO_3 (Prolabo Rectapur 99 % min.), CaCO_3 (Prolabo Rectapur 99 % min.) et CuO (Prolabo Normapur 99.0 % min.) pesées dans la stœchiométrie en cations respectifs 1.85 : 0.35 : 2 : 2 : 3.1 suggérée par Maeda et coll. ^[30] et adoptée par de nombreuses équipes ^[31,32,33], sont dissoutes ensemble à l'aide d'une solution concentrée d'acide nitrique HNO_3 (Carlo Erba RS 65 %). Le début de l'ajout d'acide s'effectue goutte à goutte pour éviter la décarbonatation brutale et immédiate des deux poudres SrCO_3 et CaCO_3 . Lorsque l'évaporation de CO_2 est terminée, l'acide est versé franchement. La quantité théorique d'acide nécessaire à la dissolution de toute la poudre et la formation des nitrates $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ([Figure 2.3](#)) n'est pas suffisante dans la pratique.

L'oxyde Bi_2O_3 nécessite un fort excès d'acide pour se dissoudre complètement. En pratique, il faut ajouter de l'ordre de 30 % d'acide en plus de la quantité théorique.

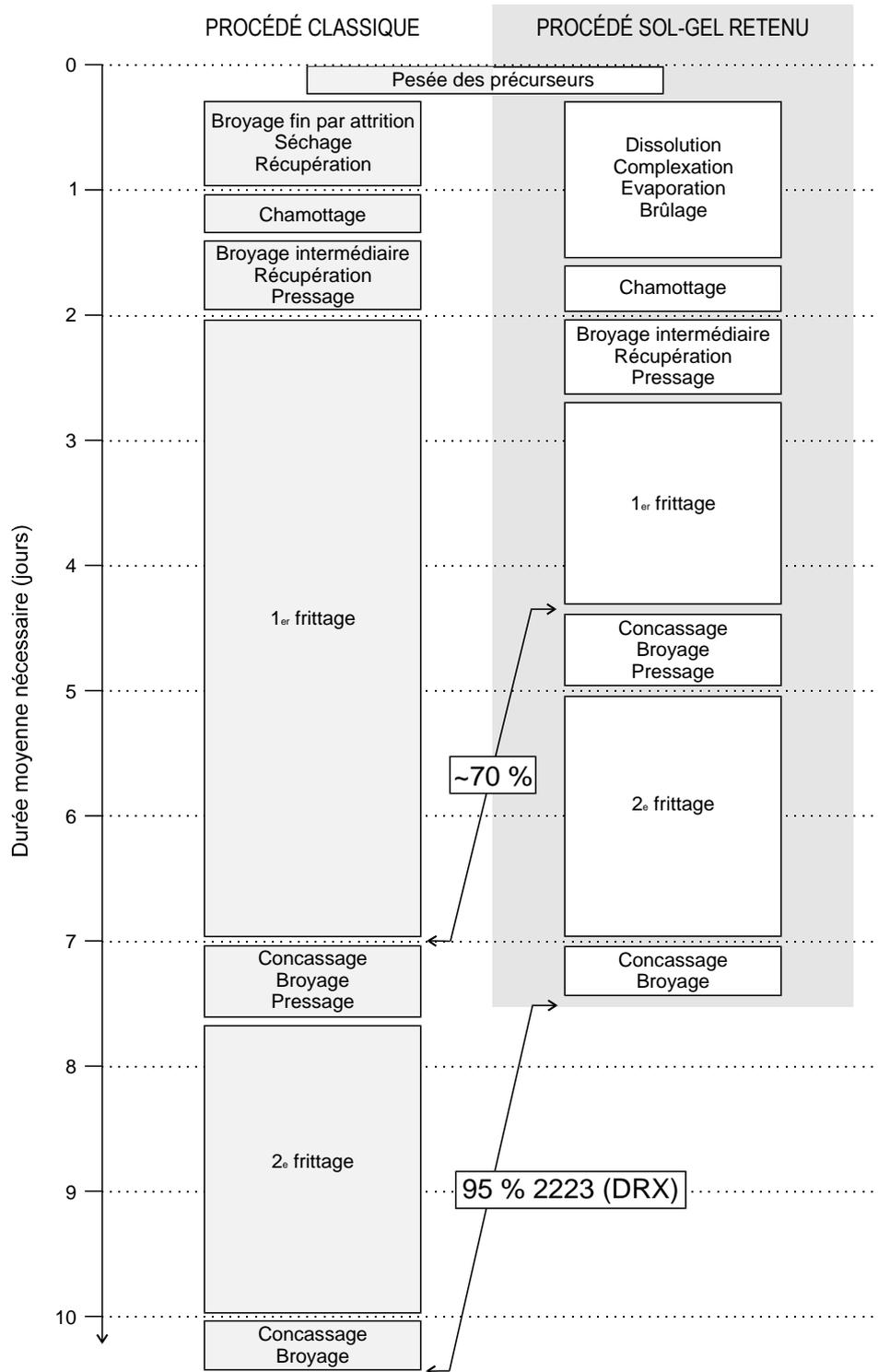


Figure 2.1 — Etapes de synthèse en laboratoire de lots importants de poudre de phase $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$.

La solution est alors totalement limpide d'une couleur bleu pâle. Cette solution est donc très acide, son pH étant inférieur à 1.

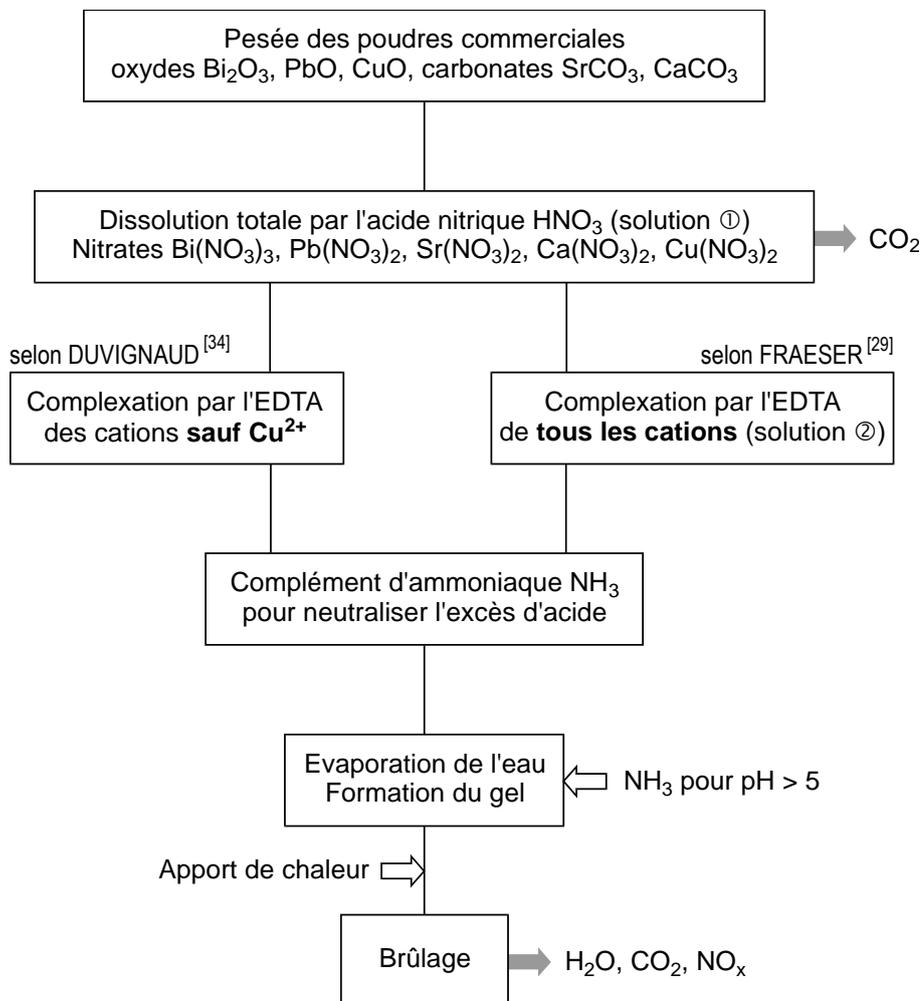


Figure 2.2 — Préparation du précurseur sol-gel

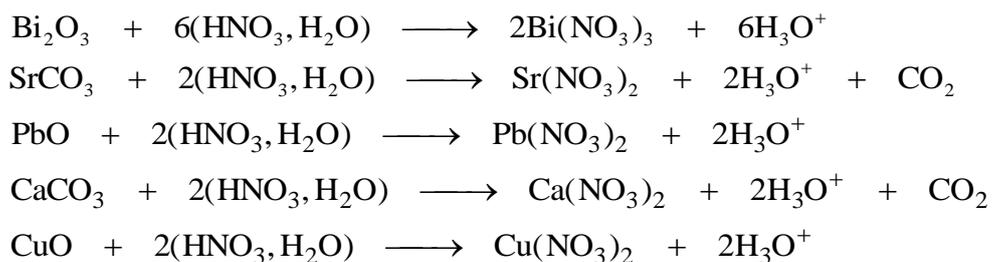


Figure 2.3 — Bilan des réactions de dissolution des oxydes et carbonates dans l'acide nitrique.

2. Préparation de la solution 2 : dissolution de l'EDTA

Une seconde solution qui va permettre de complexer les cations métalliques de la première solution est préparée en parallèle. Il s'agit simplement de dissoudre la poudre d'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA, Prolabo Normapur 98 % min., résidu principal : eau) à l'aide d'ammoniaque concentrée (Prolabo Normapur 28 % mol.).

Si on considère que tous les cations sans exception sont complexés par l'EDTA avec une molécule complexant un seul cation (Figure 2.4), la quantité d'EDTA nécessaire est donc :

$$n_{\text{EDTA}} = 2 \frac{m(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{M(\text{Bi}_2\text{O}_3)} + \frac{m(\text{PbO})}{M(\text{PbO})} + \frac{m(\text{SrCO}_3)}{M(\text{SrCO}_3)} + \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} + \frac{m(\text{CuO})}{M(\text{CuO})} \quad (2.A)$$

avec $m(X)$ masse de précurseur,
 $M(X)$ masse molaire du précurseur.

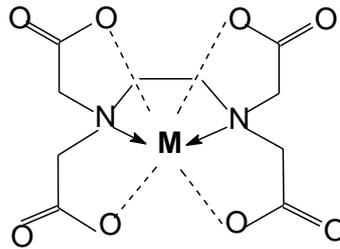


Figure 2.4 — Géométrie d'une molécule d'EDTA complexant un cation métallique M.

En fait, le cuivre forme préférentiellement le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en présence de l'ammoniaque apportée par la solution d'EDTA^[29]. La quantité d'ammoniaque nécessaire à la dissolution complète de l'EDTA (proportion 1:4) servant à complexer les autres cations (Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) est largement suffisante pour complexer tous les ions cuivre Cu^{2+} (Tableau 2.1), donc la quantité minimale de solution 2 nécessaire est :

$$\left(n_{\text{EDTA}} = 2 \frac{m(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{M(\text{Bi}_2\text{O}_3)} + \frac{m(\text{PbO})}{M(\text{PbO})} + \frac{m(\text{SrCO}_3)}{M(\text{SrCO}_3)} + \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} \right) + 4(n_{\text{EDTA}} \text{ de } \text{NH}_3) \quad (2.B)$$

Tableau 2.1 — Type de complexe et proportion d'EDTA-NH₃ nécessaire au composé 2223.

Bi + Pb	Sr	Ca	Cu
~ 2	~ 2	~ 2	~ 3
EDTA-M 1:1 \Rightarrow 6 EDTA donc 24 NH ₃			$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Rightarrow$ 12 NH ₃

Expérimentalement, un léger excès de solution 2 est préféré, tout en restant inférieur à la quantité totale maximale utile donnée par l'équation (2.A).

3. Mélange des deux solutions 1 et 2 et formation du gel

Pour éviter tout précipité d'EDTA qui se reformerait dans une solution trop acide, on préfère verser lentement la solution 1 de nitrates dans la solution 2 basique et non l'inverse, tout en maintenant le pH au-dessus de 5, en complétant par NH_3 concentré. A ce stade, un excès de solution 2 s'avère important afin qu'aucun précipité n'apparaisse, ni d'EDTA à faible pH, ni de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ à pH plus élevé. En effet le domaine de stabilité en pH du mélange est étroit, preuve qu'une partie du cuivre semble être complexé par l'EDTA. Ceci empêche alors les autres cations d'être complexés, par manque d'EDTA. L'excès d'EDTA permet d'élargir ce domaine de stabilité en pH.

La solution finale est d'un bleu très profond, couleur due à la complexation du cuivre. Il s'agit ensuite d'en éliminer l'eau sans détruire l'homogénéité des cations complexés. L'atomisation de la solution semble un moyen adéquat^[34]. Les essais réalisés à l'aide de l'atomiseur Büchi® B-191 du laboratoire ont montré que la température maximale d'atomisation de 140°C autorisée par cet appareil, n'était pas suffisante pour sécher correctement la solution d'EDTA, ce qui se traduisait par un rendement de récupération très faible.

Il nous a donc fallu trouver le moyen d'évaporer cette solution plus efficacement tout en conservant sa limpidité. On utilise tout d'abord un agitateur magnétique chauffant et on maintient le pH au-dessus de 5-6 car, au cours de l'évaporation de l'eau, une partie de l'ammoniaque s'évapore en ammoniac, ce qui contribue à rendre la solution plus acide. L'EDTA peut alors précipiter à nouveau : le mélange devient bleu pâle et s'opacifie. L'ajout de NH_3 re-dissocie l'EDTA de manière réversible.

On stoppe l'évaporation lente lorsque la solution devient très visqueuse (environ 300 ml pour 200 g d'oxydes et carbonates initiaux) et bleu noir très intense.

On verse alors par petites quantités cette solution dans un récipient posé sur une plaque chauffante (2000 W, puissance maximale). L'évaporation du reste de l'eau est rapide puis la solution en ébullition s'épaissit et prend une couleur vert bouteille, toujours transparente. C'est la formation du gel.

4. Brûlage du gel

Aussitôt après la formation du gel, la décomposition de l'EDTA s'amorce. L'ensemble est combustible et se consume naturellement en formant des agglomérats bruns très poreux (Figure 2.5a,b) et sans aucune tenue mécanique. La forte émission de gaz (H_2O , CO_2 , NH_3 , NO_x) nécessite impérativement de travailler sous hotte. L'analyse

thermo-différentielle du gel (Figure 2.6) montre clairement la décomposition de l'EDTA vers 200°C.

Le changement de volume entre la solution et ce composé intermédiaire est impressionnant (rapport supérieur à 5). C'est la raison pour laquelle il faut décomposer la solution par petite quantité, en plusieurs étapes.

On évitera d'utiliser tout récipient qui ne supporte pas les températures localement élevées lors de l'incandescence du gel (ex. : verre Pyrex). Nous avons donc utilisé un récipient culinaire Corning® Vision™ qui semble très bien résister aux différents chocs thermiques : froid (solution aqueuse inférieure à 100°C) sur chaud lorsque l'on verse la solution dans le récipient, et incandescent (supérieur à 700°C) lorsque le gel brûle. Jusqu'à maintenant, ce type de récipient nous a permis de synthétiser plus d'un kilogramme de poudre sans que sa surface intérieure ne soit corrodée.

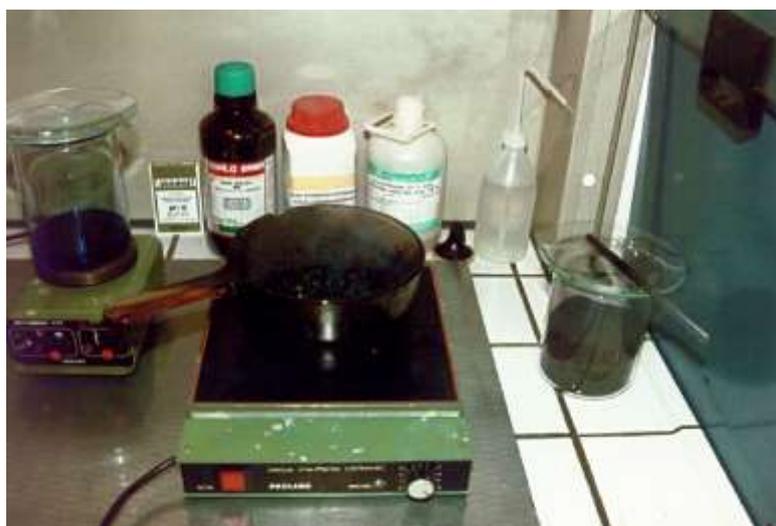


Figure 2.5a — A gauche : le mélange des solutions 1 et 2 ; au centre : le gel, en début de décomposition ; à droite : le précurseur après brûlage.



Figure 2.5b — Incandescence du gel en cours de décomposition.

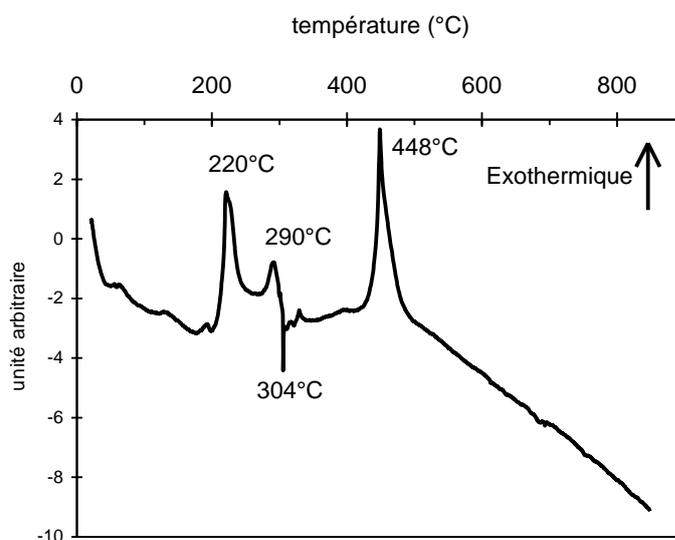


Figure 2.6 — Analyse thermique différentielle du gel.

Le précurseur expansé obtenu, récupéré au fur et à mesure, est ensuite réduit en poudre rapidement au mortier. Un diffractogramme X de cette poudre (Figure 2.7) montre que seuls les oxydes Bi_2CuO_4 et CuO ont commencé à cristalliser, dans une matrice encore amorphe.

La Figure 2.8 présente une micrographie d'un grain homogène et très poreux de ce précurseur, en raison de l'évacuation des gaz lors de la décomposition, synonyme d'une grande réactivité.

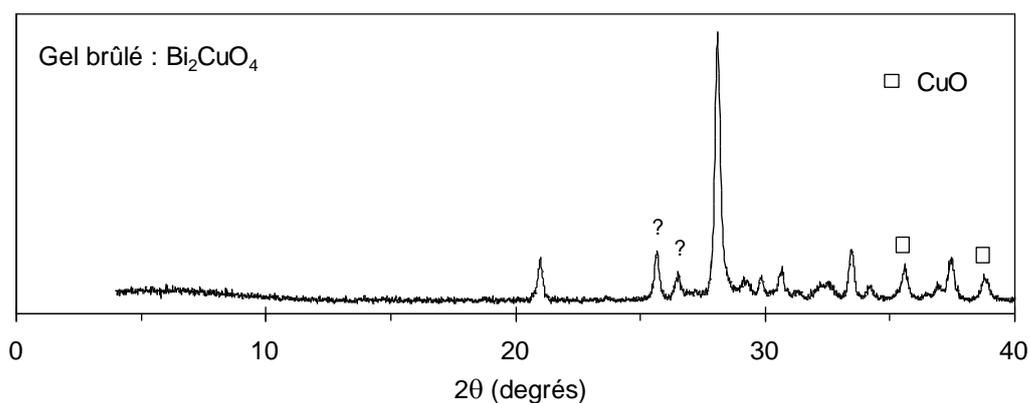


Figure 2.7 — Diffractogramme X du précurseur brûlé.

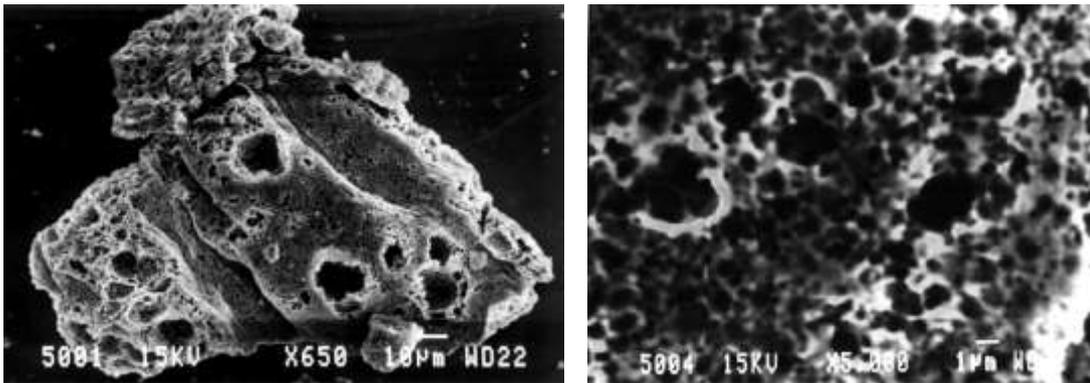


Figure 2.8 — Micrographies MEB d'un grain du précurseur brûlé et détail de sa surface (à droite).

5. Chamottage

Pour éliminer les résidus organiques, le précurseur brûlé est réduit rapidement en poudre au mortier et chamotté sous air autour de 730-750°C pendant 12 heures. A l'issue de ce chamottage, les phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201), Ca_2PbO_4 et CuO sont majoritaires (Figure 2.9).

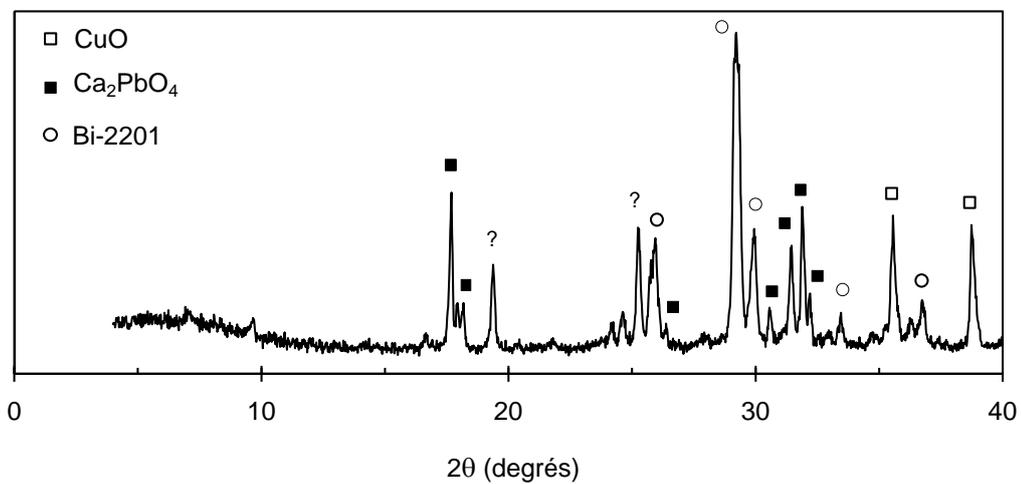


Figure 2.9 — Diffractogramme X du gel brûlé puis chamotté sous air à 750°C pendant 12 heures.

6. Premier frittage réactif

Des études antérieures en synthèse classique ont mis en évidence une cinétique de formation plus élevée de la phase 2223 au cours d'un traitement thermique lorsque la

poudre précurseur était compactée (frittage réactif) plutôt qu'à l'état de poudre non tassée (chamottage).

D'autre part, la température de traitement thermique doit être choisie en fonction de la taille des grains et de la pression mise en œuvre pour obtenir le pré-compact.

En effet, si la température limite inférieure de formation du composé 2223 sous air est proche de 830°C d'après le diagramme de phases (Figure 2.10), la taille et le confinement des grains imposent sa température de début de fusion incongruente.

La Figure 2.11 illustre cette propriété. Il s'agit de deux pastilles de poudre pressées à froid puis frittées ensemble à 850°C pendant 24 heures. La poudre de la pastille de gauche, issue du même lot que celle de la pastille de droite, a subi un broyage supplémentaire, réduisant le diamètre moyen des grains de 10-11 µm à 2-3 µm, avant compactage (Figure 2.12a,b). La poudre fine fond partiellement à 850°C alors que la température de fusion d'une poudre de granulométrie grossière est de 5 à 10°C supérieure.

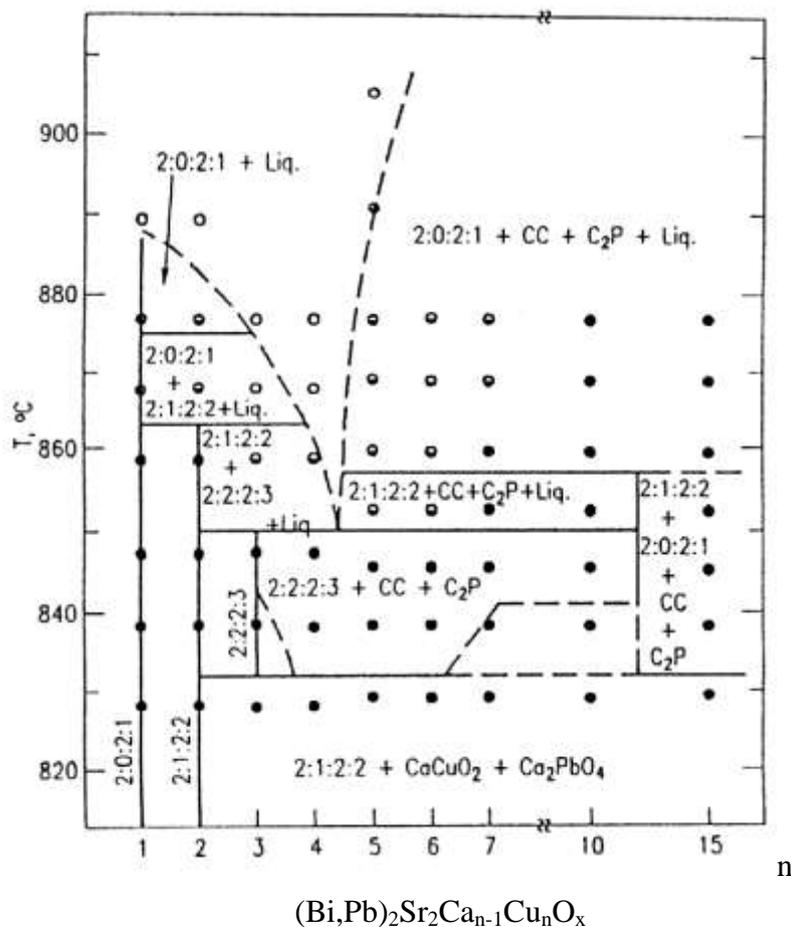


Figure 2.10 — Diagramme de phase de la famille $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ en fonction de n , établi par Strobel et coll. ^{[35][36]}. 2:0:2:1 = $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$; 2:1:2:2 = $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$; CC = $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_3$; C_2P = Ca_2PbO_4 .

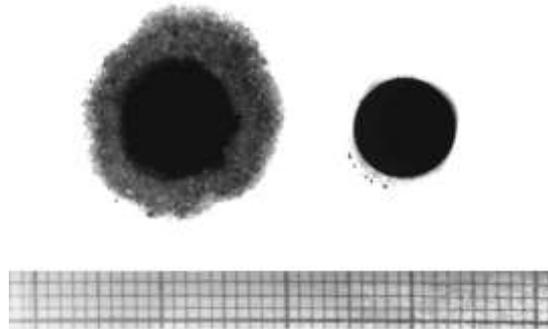


Figure 2.11 — Deux pastilles compactées de poudre 2223 du même lot mais de granulométrie différente (à gauche : 2-3 μm ; à droite 10-11 μm) frittées ensemble à 850°C, 24 heures sous air.

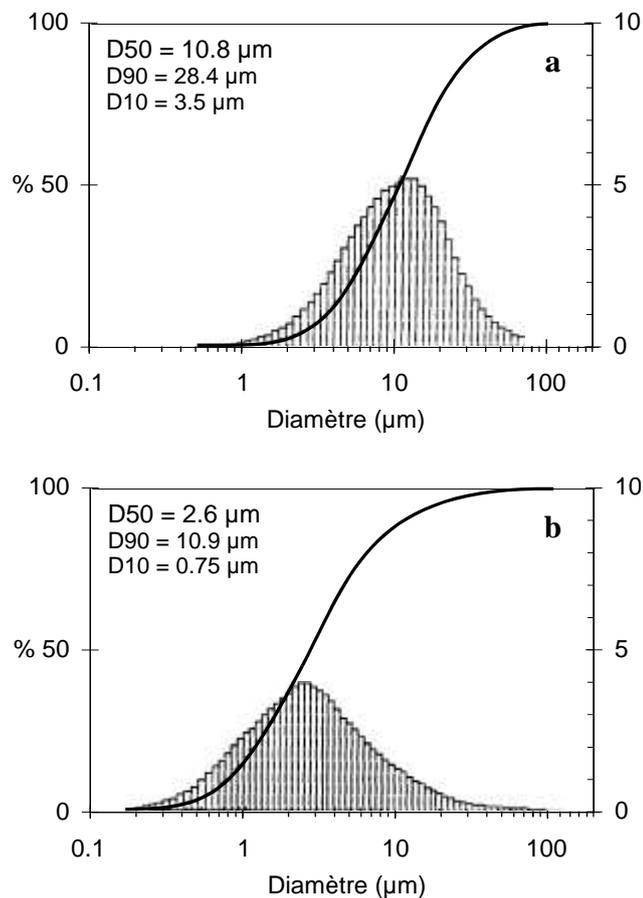


Figure 2.12a,b — Répartitions granulométriques des poudres des deux pastilles ci-dessus.

Pour la pastille à petits grains, le liquide formé, d'une viscosité faible, s'écoule partiellement sur le support. Cette transformation est donc irréversible et destructrice pour la pastille car la fusion étant incongrue, la composition du squelette restant n'est pas 2223. En diffraction des rayons X sur la pastille partiellement fondue à 850°C et

refroidie sans trempe (à $\sim 100^\circ\text{C}/\text{heure}$), on détecte une forte proportion de phase secondaire 2201, sans présence significative de phase 2212, la phase principale restant tout de même la phase 2223 (fusion partielle).

Le gel brûlé, chamotté $750^\circ\text{C}/12\text{heures}$ et pressé isostatiquement en barreau, se comporte de la même manière : il fond partiellement à 850°C . La fusion est même plus importante car il s'agit d'un précurseur intermédiaire plus réactif et de taille de grains inférieure à 5 microns (Figure 2.13). Pour cette poudre, la température de premier frittage a été choisie de 845°C , où aucun écoulement de liquide, même en surface des barreaux n'est visible. La réaction a lieu en phase « quasi-solide », en présence d'une faible proportion de phase liquide due à la fusion de la phase Ca_2PbO_4 au delà de 830°C .

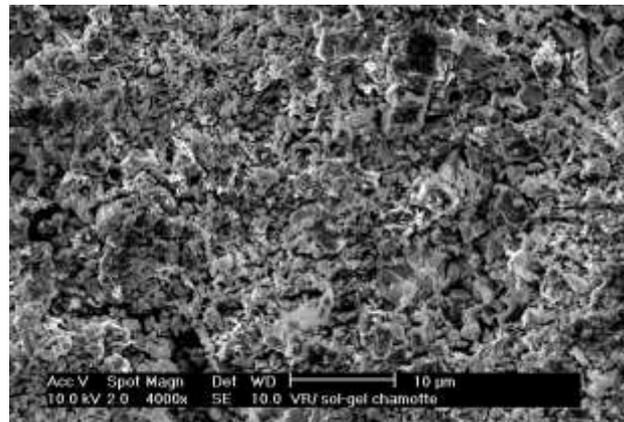


Figure 2.13 — Micrographie MEB de la poudre chamottée, avant le premier frittage réactif.

Le barreau est maintenu à 845°C pendant 24 heures, temps pendant lequel la concentration en phase 2223 augmente assez rapidement. Au-delà, le taux de phase 2223 se stabilise rapidement vers 70 % en volume (Cf. Annexe 3 pour le détail de la méthode de calcul de la fraction volumique de phase 2223 dans la poudre). Pour obtenir une poudre à taux de phase 2223 supérieure, il est donc coûteux de prolonger délibérément la durée de ce premier cycle de forgeage. Un broyage suivi d'un second traitement thermique sont nécessaires.

7. Broyage intermédiaire

Afin d'augmenter la réactivité de la poudre avant de compléter la formation de la phase 2223 par un second frittage, un broyage grossier des barreaux est réalisé en pulvérisette (Cf. Annexe A). Il a pour but de réhomogénéiser les grains, ceux-ci pouvant être de composition différente entre le cœur du barreau et la périphérie, après les 24 heures du premier frittage réactif.

D'autre part, le broyage est court car on doit minimiser son effet d'amorphisation prononcée sur les grains très lamellaires des phases BSCCO [37].

Après broyage, la répartition granulométrique de la poudre (agglomérats) est centrée sur 6-11 μm .

8. Second frittage réactif

La poudre est à nouveau pressée en barreaux de diamètre ~ 10 mm et subit un second frittage pendant 24 heures. Cette fois-ci, la taille plus élevée des grains/agglomérats donc la réactivité plus faible, permet d'augmenter légèrement la température du traitement thermique. Un début de fusion est constaté à la surface des barreaux dès 855°C ; la température retenue pour ce second frittage réactif est donc 850°C .

Pour confirmer l'efficacité du broyage intermédiaire, un cycle thermique comportant deux paliers de 24 heures consécutifs l'un à 845°C puis l'autre à 850°C est effectué sur un barreau de poudre pré-chamottée. La comparaison des diffractogrammes X des poudres après le temps de frittage globale de 48 heures avec et sans broyage intermédiaire (Figure 2.14), révèle une présence plus importante de phase 2212 dans la poudre n'ayant pas subi de broyage intermédiaire.

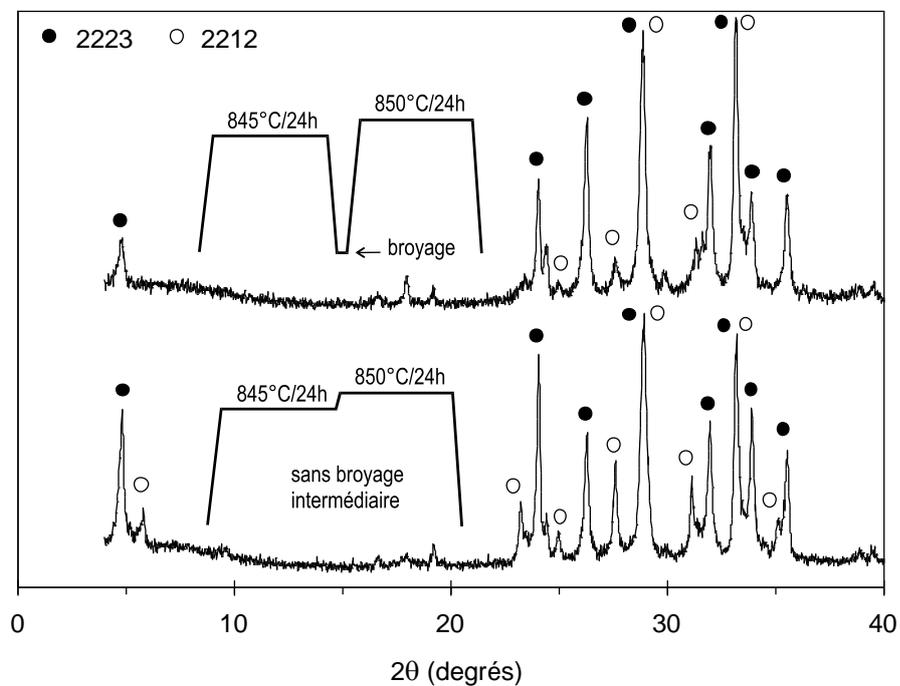


Figure 2.14 — Diffractogrammes X sur poudre après frittage de 48 heures sous air, avec et sans broyage intermédiaire.

A l'issue du second frittage, le volume de phase 2223 est de l'ordre de 95 %.

C – Cinétique de formation de la phase 2223 par voie sol-gel

I – Hypothèses

Afin de confirmer le gain de temps important engendré par l'utilisation de la méthode sol-gel sur la méthode classique, une étude comparative de formation de la phase 2223 a été menée, basée sur les considérations suivantes :

- la phase 2223 se forme toujours à partir de la phase 2212 et non directement à partir de précurseurs.
- la phase 2212 se forme rapidement quand la température dépasse 800°C.
- la cinétique de formation de la phase 2223 est beaucoup plus lente que celle de la phase 2212, si bien qu'en début de réaction, la phase 2212 est complètement cristallisée en l'absence de toute phase 2223.

Partant d'une stœchiométrie moyenne 2223, dès 825°C et après seulement 30 minutes de palier (Figure 2.15) le composé vérifie ces hypothèses : en début de réaction, la phase 2212 est présente majoritairement, sans phase 2223.

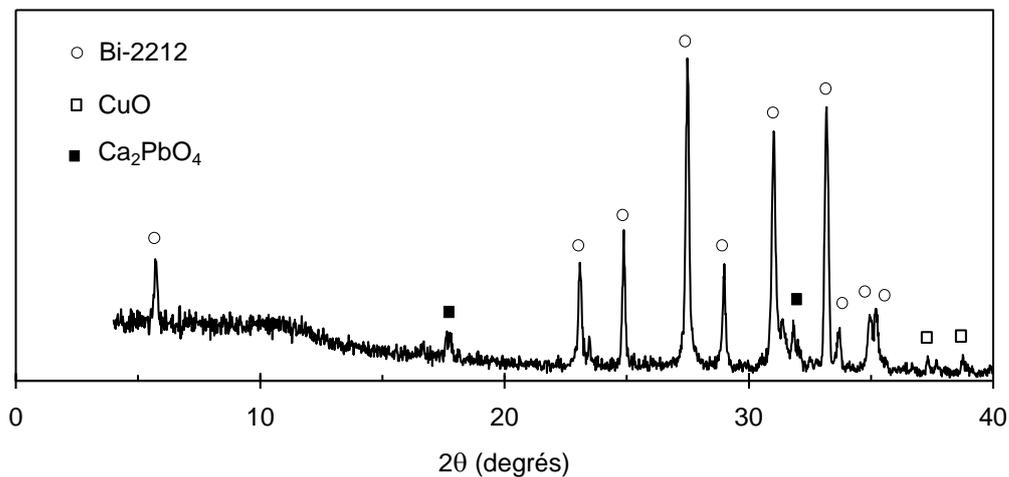


Figure 2.15 — Diffractogramme X du précurseur brûlé et chamotté après frittage réactif à 825°C pendant 30 minutes sous air.

II – Méthodologie

L'étude cristallographique à partir de diffractogrammes X du rapport d'intensité de certains pics bien distincts appartenant aux phases 2212 et 2223, a permis de calculer un taux de conversion $2212 \Rightarrow 2223$ en fonction du temps.

Pour s'affranchir des effets d'orientation préférentielle des grains en forme de plaquettes en surface lors d'un pressage uniaxial, tous les échantillons étudiés en diffraction X proviennent d'un même barreau de poudre pressée isostatiquement et découpé en pastilles (diamètre ~10 mm, épaisseur ~2 mm). Cette poudre est issue du composé sol-gel "brûlé" précité, ayant subi un chamottage à 730-750°C pendant 12 heures pour éliminer le résidu organique, tout en minimisant la croissance de grandes plaquettes d'un des composés lamellaires 2201 et 2212.

D'autre part, seules des raies intenses et isolées correspondant à des plans cristallographiques d'orientations bien distinctes ont été choisies : $(0\ 0\ 2)$ $(0\ 0\ 8)$ $(1\ 1\ 5)$ de la phase 2212 et $(0\ 0\ 2)$ $(0\ 0\ 10)$ $(1\ 1\ 5)$ de la phase 2223.

Le taux de conversion $2212 \Rightarrow 2223$ en fonction du temps et de la température est explicité comme suit :

$$c_{2223}(t) = \frac{1}{3} \left(\frac{2223 I_{002}}{2223 I_{002} + 2212 I_{002}} + \frac{2223 I_{0010}}{2223 I_{0010} + 2212 I_{008}} + \frac{2223 I_{115}}{2223 I_{115} + 2212 I_{115}} \right) \quad (2.C)$$

avec I_{hkl} l'intensité de la raie (hkl) de la phase i , fonction du temps t (cf. Annexe C).

Les valeurs de température choisies s'échelonnent tous les 5° de 825 à 855°C, 825°C étant proche de la température limite inférieure à laquelle commence à se former la phase 2223 sous air^[35]. La température maximale (855°C) a été choisie 5°C au-dessus de la température où apparaît une décomposition avec écoulement : 860°C.

L'effet de confinement est remarquable puisqu'à 855°C un barreau non découpé fond partiellement alors que des pastilles découpées dans celui-ci ne laissent apparaître aucune décomposition.

Une série de pastilles ($\phi = 10$ mm, $e = 2$ mm) est placée dans un four tubulaire sur une plaque de zircone poreuse permettant de minimiser la réaction chimique de contact. La température du four est montée rapidement à la température désirée. Un étalonnage préalable du four a permis de travailler dans une zone où la température est constante au degré près d'après un thermocouple platine-platine rhodié. Néanmoins, en l'absence de thermocouple étalon, la valeur des températures est estimée à $\pm 2^\circ$ près.

Suite à un palier d'une durée allant de 30 minutes à ~200 heures à température fixe, chaque pastille est trempée à l'air ambiant. Son épaisseur est ensuite réduite de moitié

par un polissage grossier, permettant d'accéder aux grains du cœur et d'obtenir une surface plane propice à la mesure en diffraction des rayons X, et notamment pour l'observation des raies à bas angle (0 0 2) des phases 2212 et 2223.

III – Résultats et discussion

On distingue nettement le gonflement des pastilles au cours du temps de palier (Figure 2.16), ce que confirme la mesure de leur densité apparente qui décroît beaucoup au-dessus de 845°C (Figure 2.17a,b). Néanmoins pour 855°C, une légère densification est à noter en début de palier. Les valeurs de $c_{2223}(t)$ calculées à partir de la relation (2.C) pour les 7 températures comprises entre 825°C et 855°C sont reportées sur le graphe de la Figure 2.19. On y remarque aussi un changement de comportement à 855°C, température pour laquelle la vitesse de formation, auparavant croissante avec la température, diminue maintenant, mais ceci uniquement en début de réaction, car le taux de phase 2223 à cette température rattrape celui à 850°C après un frittage prolongé.

Au cours du cycle thermique et à une température inférieure à 855°C, la croissance des grains 2223 dont l'orientation est aléatoire dans le compact (Figure 2.18), fait qu'ils se repoussent mutuellement, ce qui provoque une augmentation importante de la porosité. L'éloignement des grains augmente les distances de diffusion entre les cations. La morphologie de la céramique se rapproche de celle d'une poudre non tassée. La réactivité est alors nulle et le taux de phase 2223 se stabilise.

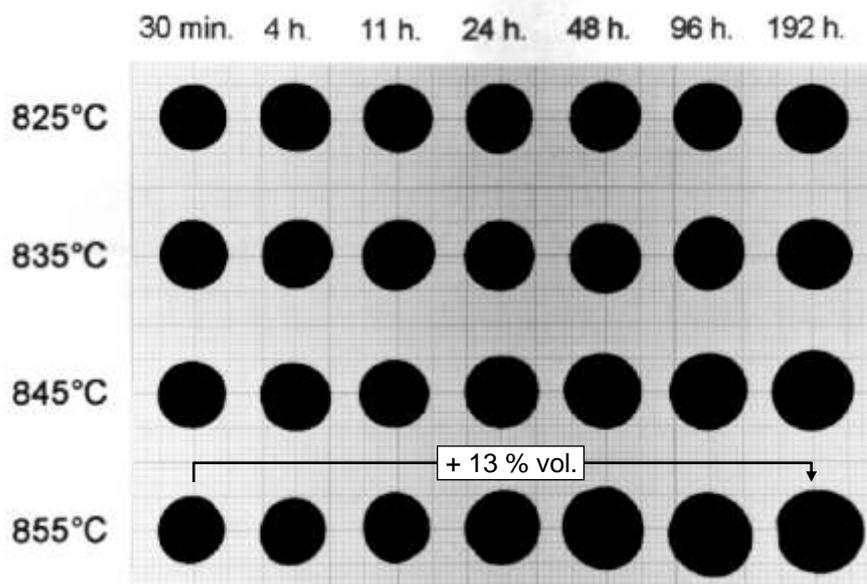


Figure 2.16 — Gonflement des pastilles (taille réelle) au cours du traitement thermique en fonction de la température : 825°C, 835°C, 845°C et 855°C.

Le broyage intermédiaire, qui diminue la taille des grains, a surtout pour effet de les rapprocher après un nouveau pressage sous 3 t/cm^2 , donc de diminuer les distances de diffusion, puisque la densité en début de second frittage est supérieure à la densité après les 24 heures du premier frittage.

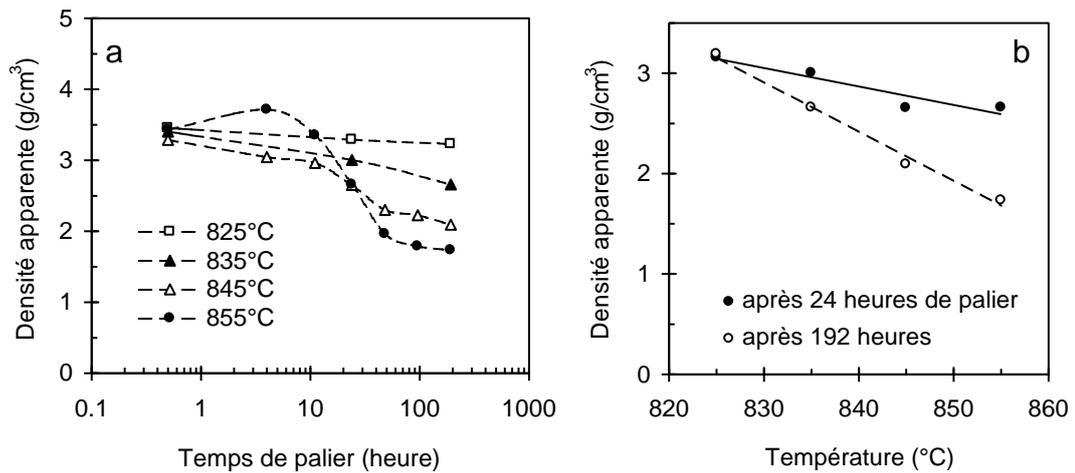


Figure 2.17a,b — Densité apparente des pastilles au cours du temps de palier (a) et en fonction de la température de palier après 24 et 192 heures (b).

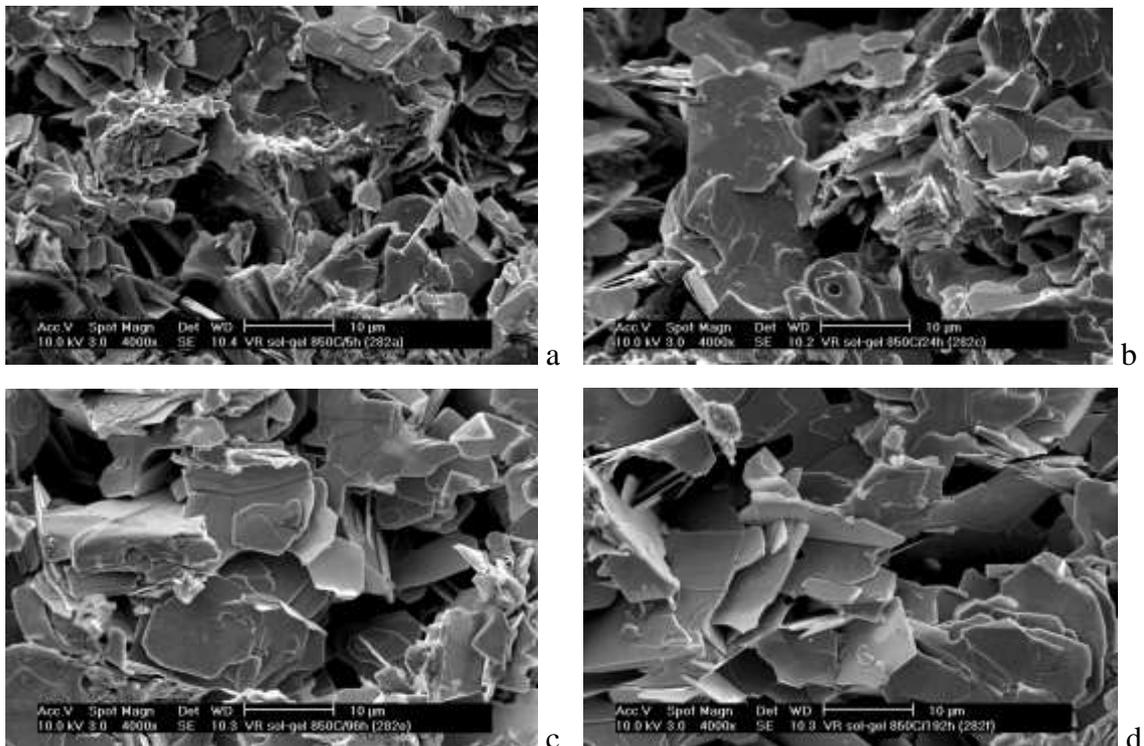


Figure 2.18 — Micrographie MEB des grains après frittage réactif à 850°C pendant 5 heures (a), 24 heures (b), 96 heures (c) et 192 heures (d).

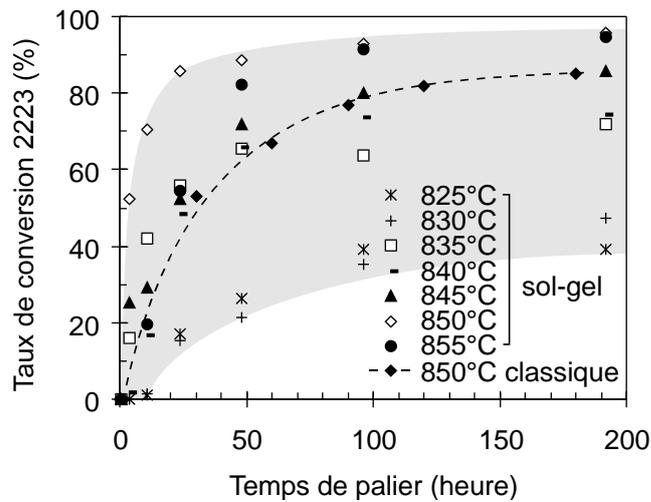


Figure 2.19 — Concentration volumique de phase 2223 en fonction du temps lors du premier frittage réactif sous air pour les températures comprises entre 825°C et 855°C. Elle est plus faible à 855°C qu'à 850°C avant 100 heures.

On peut aussi représenter le taux c_{2223} en fonction de la densité apparente. Lorsque la géométrie de l'échantillon le permet, la mesure de la variation de densité apparente (Figure 2.16) est en effet un moyen rapide d'avoir une idée approximative de la proportion volumique de phase 2223 (Figure 2.20).

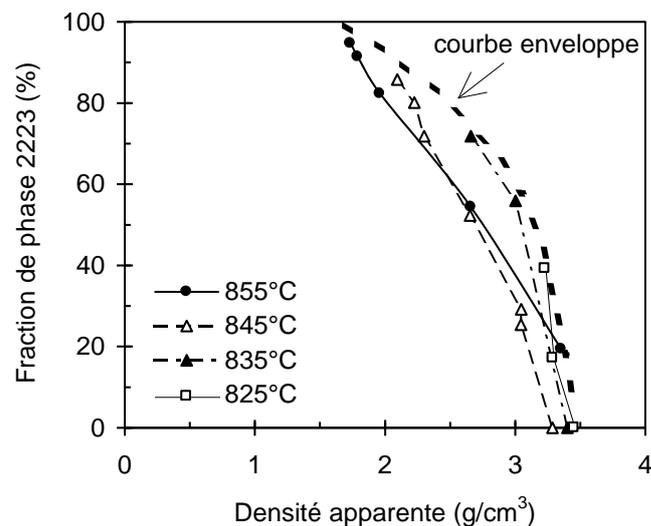


Figure 2.20 — c_{2223} en fonction de la densité apparente des pastilles.

De manière à obtenir des informations concernant le mécanisme de réaction, notamment expliquer la réduction de temps apportée par la synthèse en voie sol-gel, la relation

d'Avrami, qui semble bien adaptée à la description de la formation de la phase 2223^[38] a été utilisée ici :

$$c_{2223}(t) = 1 - \exp(-K t^m) \quad (2.D)$$

ou

$$\ln[-\ln\{1 - c_{2223}(t)\}] = \ln K + m \ln t \quad (2.D')$$

où K est la constante de réaction et m son ordre, dépendant du mécanisme de réaction, de la vitesse de nucléation et de la géométrie des germes, comme le décrit Hulbert^[39] dans le cas de réaction en phase solide entre grains d'une poudre compactée. C'est une hypothèse cohérente dans cette plage de température puisque la quantité de phase liquide susceptible d'être apportée par le plomb est faible, vue sa faible stœchiométrie initiale.

Les mêmes valeurs $c_{2223}(t)$ représentées dans un diagramme « log-log » (Figure 2.21) vérifient bien la relation d'Avrami au cours du temps sauf en début de réaction. Grivel et coll.^[40] explique ce désaccord initial du modèle par l'existence d'un « temps d'incubation » nécessaire à la formation des premiers germes de phase 2223, d'autant plus long que la température est basse.

D'après la relation (2.D') la pente des droites n'est autre que l'ordre m de la réaction en fonction de la température (Figure 2.22) et l'ordonnée à l'origine sert au calcul de K (Figure 2.23). A titre de comparaison, sont reportées sur ces 2 figures, les valeurs de m et K précédemment obtenues en voie classique par S. Nhien^[41] au laboratoire en utilisant les mêmes conditions expérimentales de chamottage et frittage.

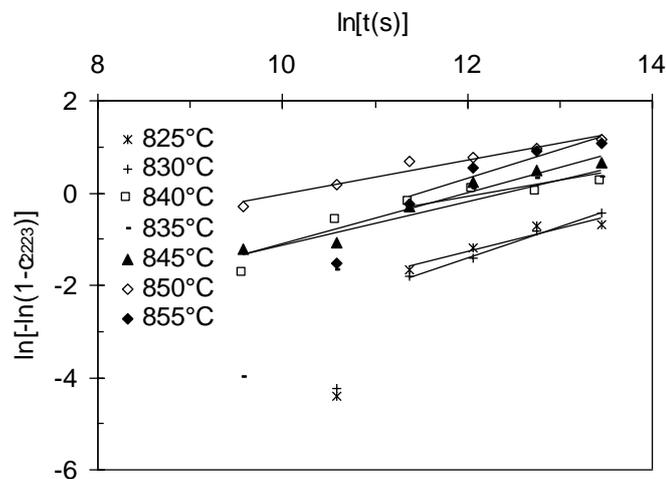


Figure 2.21 — Concentration volumique de phase 2223 en fonction du temps (échelle logarithmique double) pour des temps de palier supérieurs à 10 heures.

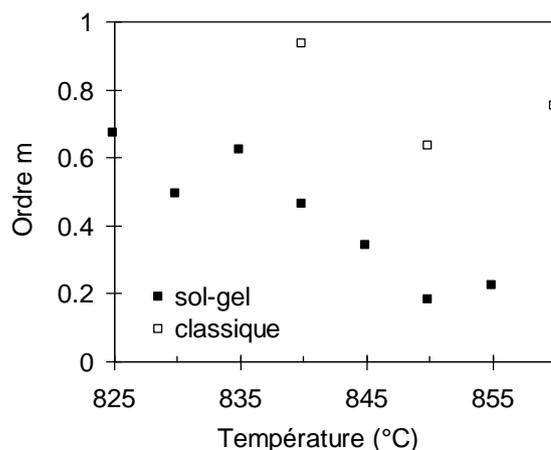


Figure 2.22 — Ordre m de la réaction en fonction de la température pour les deux types de synthèse : classique^[41] et sol-gel.

1. Ordre de la réaction

Les valeurs de l'ordre de réaction suivant la forme des grains et suivant la vitesse de nucléation sont consignées dans le [Tableau 2.2](#) (Hulbert^[39]), dans le cas d'une cinétique de croissance par interaction solide-solide, c'est-à-dire contrôlée par la diffusion des espèces. L'observation en microscopie électronique à balayage montre la forme très anisotrope des grains en plaquettes, donc quasi-bidimensionnels.

Tableau 2.2 — Résumé des valeurs de m pour différents modèles de nucléation-croissance dans le cas d'interactions solide-solide^[39].

	Croissance contrôlée par la diffusion
CROISSANCE TRIDIMENSIONNELLE	
Cas A : Taux de nucléation constant	2.5
Cas B : Taux de nucléation nul (saturation des sites ponctuels)	1.5
Cas C : Taux de nucléation décroissant	1.5 - 2.5
CROISSANCE BIDIMENSIONNELLE	
Cas A : Taux de nucléation constant	2.0
Cas B : Taux de nucléation nul (saturation des sites ponctuels)	1.0
Cas C : Taux de nucléation décroissant	1 - 2
CROISSANCE UNIDIMENSIONNELLE	
Cas A : Taux de nucléation constant	1.5
Cas B : Taux de nucléation nul (saturation des sites ponctuels)	0.5
Cas C : Taux de nucléation décroissant	0.5 - 1.5

Les résultats de Hulbert suggèrent que l'ordre de réaction, dans le cas d'une croissance bidimensionnelle, devrait être plutôt proche de la valeur 1. Les valeurs expérimentales obtenues de m sont généralement plus faibles : 0.43 à 0.79 pour Zhu et coll.^[42], 0.75 pour Grivel et coll.^[40], donc en accord avec celles obtenues ici par voie sol-gel. Ces dernières sont néanmoins plus proches des faibles valeurs obtenues lors d'un frittage sous atmosphère contrôlée 7.5% O₂ - N₂ (Kanai et coll.^[37]) plutôt que sous air, comme dans notre cas.

2. Energie d'activation

Dans l'équation (2.D), la constante de réaction K fonction de la température obéit à la loi d'Arrhenius :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.E)$$

E_A étant l'énergie d'activation de la réaction, calculée à partir de la pente du graphe (Figure 2.23).

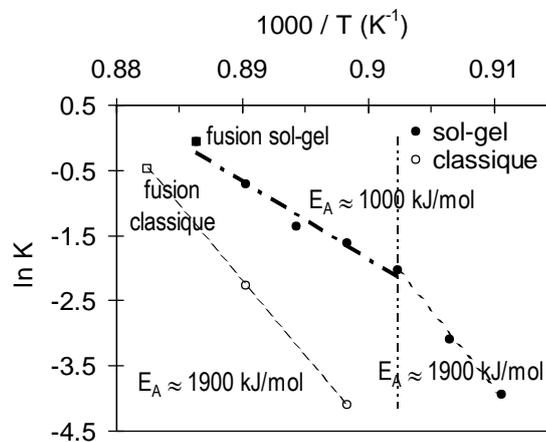


Figure 2.23 — $\ln K$ en fonction de la température. Voies classique^[41] et sol-gel.

Pour la voie sol-gel, les points expérimentaux s'alignent sur deux segments de droite de pentes différentes dont la transition se situe autour de 835°C, preuve de l'existence de deux régimes de croissance.

- Au-dessous de $T \approx 835^\circ\text{C}$, la pente correspond à une énergie d'activation $E_A \approx 1900$ kJ/mol, semblable à celle calculée à partir de la méthode de synthèse classique dans les mêmes conditions, mais à plus basse température. La méthode sol-gel

permet donc, à vitesses de synthèse égales, de former la phase 2223 à une température de 10 à 15°C inférieure.

- Au-dessus de $T \approx 825^\circ\text{C}$, la pente correspond à une énergie d'activation plus faible : $E_A \approx 1000 \text{ kJ/mol}$. Dans cette plage de températures inférieures à 855°C , la formation de la phase 2223 est donc facilitée. Ce régime, qui pourrait peut-être exister à plus haute température en voie classique, ne peut être atteint à cause de la température de fusion au-delà de 850°C , comme le montre l'analyse thermodifférentielle sous air (Figure 2.24).

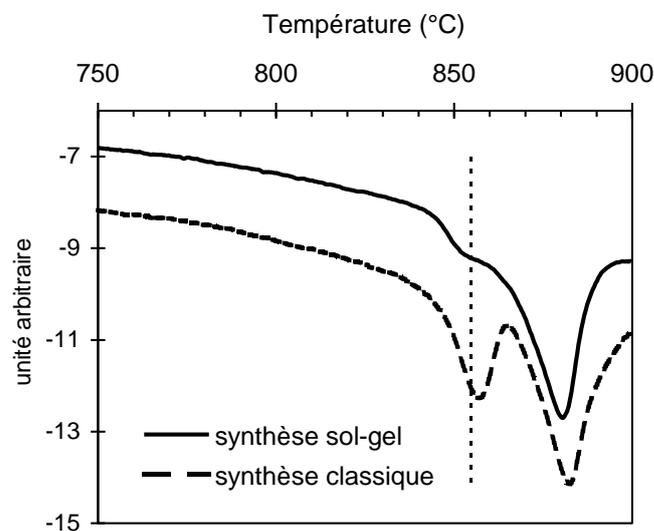


Figure 2.24 — Analyses thermiques différentielles sous air des deux poudres pré-chamottées à 750°C pendant 12 heures.

L'analyse thermodifférentielle du précurseur sol-gel pré-chamotté montre qu'à 855°C , la fusion incongruente a débuté. Celle-ci semble donc néfaste à la formation de la phase 2223. D'autre part, elle semble responsable de la densification momentanée de l'échantillon.

Le précurseur classique pré-chamotté commence à fondre à la même température mais la quantité de phase liquide est nettement supérieure à 855°C .

L'une des explications possibles réside dans le fait que la faible quantité de plomb, dont l'homogénéité est moins bonne après le broyage initiale de la méthode classique, intègre lentement la maille 2212 au cours de la montée en température lors du premier frittage. Ceci n'est pas le cas de la méthode sol-gel où le plomb a entièrement intégré la structure 2212 à 850°C (Figure 2.25). La proportion de phase fusible (Ca_2PbO_4 , $T_f = 835^\circ\text{C}$) à 855°C hors de la structure BPSCCO est donc plus importante, lors de la montée en température du premier frittage.

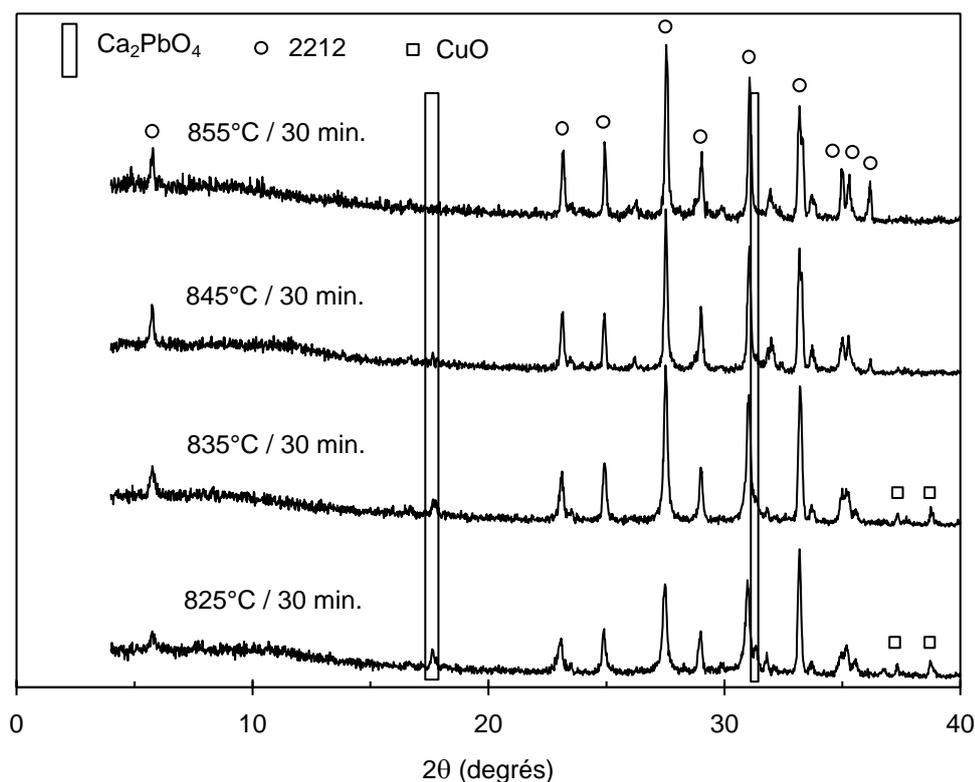


Figure 2.25 — Diffractogrammes RX des pastilles frittées 30 minutes à 825°C, 835°C, 845°C et 855°C. Evolution de la quantité de phase Ca_2PbO_4 .

3. Rôle du plomb

Des analyses par absorption atomique^[*] sur poudre dissoute dans HNO_3 , de la teneur en plomb au cours du temps de frittage révèlent l'existence d'une sublimation sensible de cet élément (Figure 2.26).

Deux poudres de compositions initiales identiques, ayant subi un pré-chamottage à 750°C pendant 12 heures et à 840°C pendant 5 heures, contiennent après 48 heures de frittage le même taux de plomb. Ceci montre donc que le profil du chamottage participe peu à la perte du plomb, vis-à-vis du frittage, grâce à une température ou un temps court. Par contre un frittage prolongé, nécessaire en méthode classique pour obtenir une poudre de phase 2223 bien synthétisée, implique une perte de plomb importante.

Si, d'une part, l'homogénéité de mélange initial du plomb est faible, et d'autre part, la teneur en plomb nécessaire pour stabiliser la phase 2223, diminue au cours du temps de frittage, il semble manifeste que la cinétique de croissance soit lente en voie classique.

* Analyses réalisées au Laboratoire d'Analyse Chimique de l'IUT-Chimie du Mans par Mme Rouessac.

Ceci confirme encore une fois l'avantage important de la méthode sol-gel sur la méthode classique, grâce à laquelle la faible quantité de plomb est beaucoup mieux répartie et intègre plus vite la structure 2223, facilitant sa stabilité.

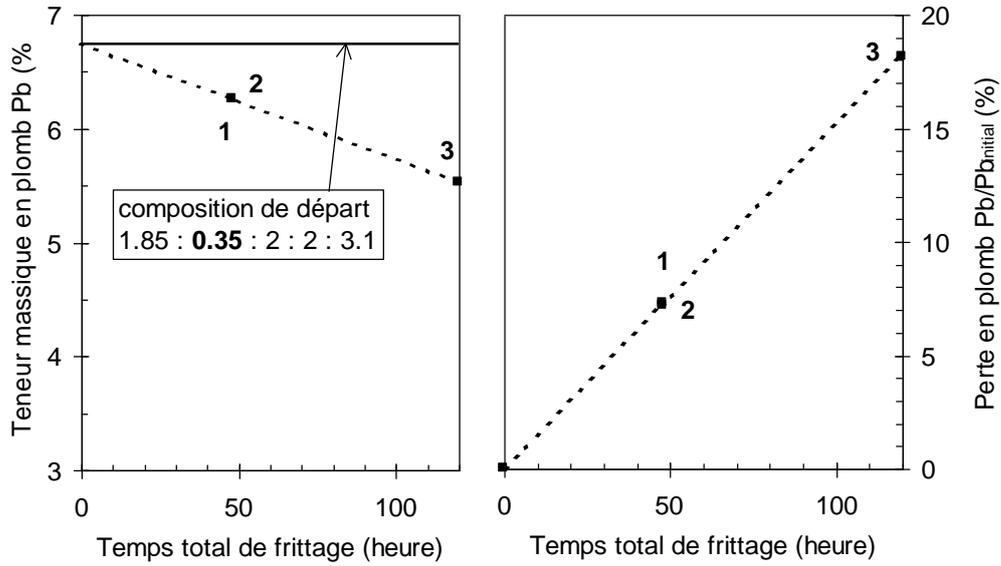


Figure 2.26 — Perte de l'élément plomb au cours du temps de frittage réactif. Poudres sol-gel pré-chamottée 750°C/12h. (1) ; poudre sol-gel pré-chamottée 840°C/5h. (2) ; poudre classique pré-chamottée 730°C/12h. à taux de phase 2223 égal (frittage plus long) (3).

D – Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre la potentialité d'une méthode chimique dite sol-gel comparée à la méthode classique en voie solide, pour la synthèse quasi pure de l'oxyde supraconducteur $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, dont la cinétique de formation est très lente.

Bien que la première partie du processus de synthèse allant de la dissolution des oxydes et carbonates à la poudre issue du gel décomposé, soit un peu plus contraignante, le gain de temps qui s'ensuit, sans nécessité de traitements thermiques prolongés pour obtenir la même pureté de phase 2223, confirme l'intérêt de cette méthode chimique.

Bien que l'EDTA, en brûlant, laisse même après le chamottage et les deux frittages réactifs un taux important de carbone dans la poudre (5000 ppm^[*]), celui-ci ne semble pas affecter les propriétés supraconductrices des céramiques de 2223, qui nécessite de toute manière un temps de recuit important (*cf.* [Chapitre 5](#)) quelque soit la méthode de synthèse de la poudre.

Une fois cette poudre 2223 synthétisée, nous nous sommes intéressés à sa mise en forme en céramiques denses par frittage-forgeage, en minimisant sa décomposition pour ne pas perdre les avantages de temps et pureté acquis par la méthode sol-gel.

* Analyse chimique (ICP) effectuée au Service Central d'Analyse, CNRS, BP 22, 69390 Vernaison

Références bibliographiques

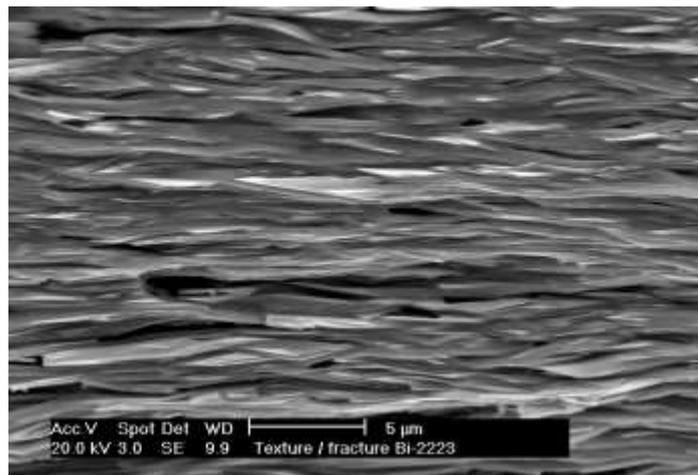
- ¹ Y. Imao, S. Kishida, H. Tokutaka, *Phys. C* **235-240** (1994) 475.
- ² E. Yamagisawa, D. R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** [8] (1988) L1460.
- ³ J. L. MacManus-Driscoll, J. C. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman, R. B. Beyers, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [9] (1994) 2305.
- ⁴ P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West, *Phys. C* **235-240** (1994) 503.
- ⁵ Y. L. Chen, R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [5] (1992) 1150.
- ⁶ W. Wong-Ng, K. Chiang, S. W. Freiman, P. Cook, M. D. Hill, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71** [8] (1992) 1261.
- ⁷ I. Van Driessche, F. Persyn, L. Fiermans, S. Hoste, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 843.
- ⁸ C. J. Kim, S.-J. L. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 570.
- ⁹ D. W. Johnson Jr, W. W. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [5] (1992) 1269.
- ¹⁰ R. B. Tripathi, D. W. Johnson Jr., *Mater. Lett.* **10** (1990) 118.
- ¹¹ M. Awano, K. Kani, Y. Takao, H. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L806.
- ¹² I. Van Driessche, R. Mouton, S. Hoste, *Mat. Res Bul.* **31** [8] (1996) 979.
- ¹³ T. L. Ward, S. W. Lyons, T. T. Kodas, J. Brynstad, D. M. Kroeger, H. Hsu, *Phys. C* **200** (1992) 31.
- ¹⁴ Y. Kanno, K. Nakano, *J. Mat. Sci Lett.* **9** (1990) 1229.
- ¹⁵ P. Krishnaraj, M. Lelovic, N. G. Eror, U. Balachandru, *Phys. C* **215** (1993) 305.
- ¹⁶ K. Bernhard, G. Gritzner, X.-Z. Wang, D. Bäuerle, *J. Solid State Chem.* **86** (1990) 293.
- ¹⁷ C. Y. Shei, R. S. Liu, C. T. Chang, P. T. Wu, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3117.
- ¹⁸ V. P. Danilov, O. N. Krasnobaeva, T. A. Nosova, *Inorg. Mater.* **29** (1993) 1503.
- ¹⁹ S. Koyama, U. Endo, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1861.

-
- 20 H. R. Zhuang, H. Kozuka, S. Sakka, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 4762.
- 21 P. Ravindranathan, S. Komarneni, A. S. Bhalla, R. Roy, *Mater. Lett.* **10** (1990) 153.
- 22 K. Tanaka, A. Nozue, K. Kamiya, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3551.
- 23 H. S. W. Chang, S. R. Sheen, D. H. Chen, C. T. Chang, C. H. Kao, J. C. Huang, Y. C. Chou, Y. C. Hsieh, Y. H. Hsieh, M. K. Wu, *Mat. Lett.* **16** (1993) 342.
- 24 S. R. Sheen, D. H. Chen, C. T. Chang, C. H. Kao, J. C. Huang, Y. C. Chou, Y. C. Hsieh, Y. H. Hsieh, M. K. Wu, H. S. W. Chang, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 1827.
- 25 A. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L270.
- 26 T.-S. Heh, J.-R. Chen, T.-Y. Tseng, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 652.
- 27 C. Y. Shieh, Y. Huang, M. K. Wu, C. Y. Huang, *Phys. C* **185-189** (1991) 513.
- 28 F.-H. Chen, H.-S. Koo, T.-Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [1] (1992) 96.
- 29 J. Fransaer, J. R. Roos, L. Delaey, O. Van Der Biest, O. Arkens, J. P. Celis, *J. Appl. Phys.* **65** [8] (1989) 3277.
- 30 A. Maeda, K. Noda, K. Uchinokura, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L576.
- 31 B.-S. Hong, T. O. Mason, C. K. Chiang, S. W. Freiman, N. M. Hwang, *Appl. Supercond.* **1** (1993) 109.
- 32 U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1476.
- 33 J. Wang, M. Wakata, T. Kaneko, S. Takano, H. Yamauchi, *Phys. C* **208** (1993) 323.
- 34 Y.-F. Guo, P.-H. Duvigneaud, *Proceeding of Electroceramics IV II* (1994) 989, RWTH Aachen, Germany.
- 35 P. Strobel, T. Fournier, *J. Less-Common Met.* **164-165** (1990) 519.
- 36 J. D. Whittler, R. S. Roth, «Phase Diagrams for high T_C superconductors», *Am. Ceram. Soc.*, NIST, US Depart. Commerce. ISBN 0-944904-41-6.
- 37 T. Kanai, T. Kamo, S.-P. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** [3] (1990) L412.
- 38 J. S. Luo, N. M. Merchant, V. A. Maroni, D. M. Gruen, B. S. Tani, W. L. Carter, G. N. Riley Jr., *Appl. Supercond.* **1** [1/2] (1993) 101.
- 39 S. F. Hulbert, *J. Br. Ceram. Soc.* **6** (1969) 11.
- 40 J.-C. Grivel, R. Flükiger, *J. Alloys Comp.* **235** (1996) 53.

⁴¹ S. Nhien, G. Desgardin, *Phys. C* **272** (1996) 309.

⁴² W. Zhu, P. S. Nicholson, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 38.

Frittage-forgeage de céramiques d'oxyde $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$



Chapitre 3 — Frittage - forgeage de céramiques d'oxyde supraconducteur $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$

A – Céramiques massives - Choix du procédé de mise en forme

Le procédé de mise en forme le plus favorable pour obtenir des céramiques denses d'oxyde supraconducteur Bi-2223 semble être le forgeage uniaxial lent à chaud.

En effet, l'absence de l'équilibre phase pure 2223 \Leftrightarrow courbe de liquidus dans le diagramme de phase des composés de la famille $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (Cf. Figure 2.10) ne permet pas d'utiliser un procédé proche du tirage des monocristaux à partir d'un bain fondu ou même une fusion partielle suivie d'une recristallisation très lente (méthodes « MTG », « MPMG », « *top seeding* » employées pour la texturation du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) car la viscosité du liquide, lors du début de fusion incongruente du composé, est très faible, empêchant ainsi son maintien près du squelette non fondu, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

La recristallisation par refroidissement lent d'un bain fondu de stœchiométrie en cations 2:2:2:3, commence par la formation des composés 2201 et 2212 avec une ségrégation importante des oxydes $(\text{Sr})\text{CaCuO}$. La faible réactivité de ce bain refroidi (gros grains de phase 2212 et porosité faible) ralentit considérablement la formation de la phase 2223. Toute méthode de mise en forme utilisant le frittage réactif par voie solide est à éviter aussi, à cause de la porosité importante engendrée lors de la transformation 2212 \Rightarrow 2223 (supérieure à 30 %, cf. Chapitre 2) et à cause de la formation très lente de la phase sous charge^[1].

Les grains monocristallins de poudre 2223 sont quasi-bidimensionnels, avec leur petite dimension suivant le grand axe de la maille cristallographique (c) de plus de 20 fois inférieure aux autres dimensions le long des axes a et b. Il semble donc naturel d'utiliser un procédé de mise en forme qui met en œuvre une contrainte mécanique permettant d'aligner les plaquettes monocristallines entre elles, la solidification des plaquettes étant effectuée par l'action de la chaleur. Le mieux semble donc de combiner les deux effets de contrainte unidirectionnelle et température en même temps et constitue le *pressage à chaud* effectué en utilisant des paramètres choisis en accord avec

les conditions limites de stabilité en température, en pression et en atmosphère de la phase 2223.

Cette technique a été utilisée dès 1988, après la découverte du composé Bi-2223 mais les faibles valeurs de densités de courant critique obtenues (de 700 à 3500 A/cm² [2,3,4,5,6]) ont considérablement freiné les recherches d'optimisation de ces céramiques massives.

Bien que les fils et bandes 2223 gainés d'argent monopolisent la quasi totalité des recherches actuelles basées sur ces composés lamellaires, les céramiques massives 2223 texturées par forgeage à chaud [7,8,9,10,11] ou par pressage combiné sous champ magnétique [12,13] voient un regain d'intérêt, étant particulièrement bien adaptées à la réalisation de limiteurs de courant [14,15], une des applications en courant fort.

Une optimisation de la qualité de la texture, thème de ce chapitre, et des conditions de traitements supplémentaires (cf. Chapitre 5) se devait d'être menée pour connaître les limites des performances de ces céramiques polycristallines texturées.

B – Le Frittage - forgeage

I – Principe

Avec des grains lamellaires de 5 à 20 µm, comme ceux constituant la phase 2223, la densité d'un compact à froid est relativement faible : de l'ordre de 60 % de la densité théorique après pressage sous 100 MPa (= 1 t/cm²). Sachant que ce composé ne se densifie pas naturellement sous l'action de la chaleur, pour évacuer la porosité il va falloir appliquer un pressage à chaud, ce qui va entraîner pour le pré-compact une déformation importante. Pour faciliter cette déformation et par la suite le démoulage de la céramique à température ambiante, aucun blocage latéral ne doit être exercé (pas de moule). Il ne s'agit plus alors à proprement parlé d'un pressage à chaud, mais plutôt d'un *forgeage lent à chaud*, nécessitant des charges sans aucune comparaison avec celles employées en pressage à froid uniaxial (jusqu'à 1 GPa [16]), triaxial confiné [17,18] ou isostatique [19,20], ou même en forgeage classique où l'échantillon est martelé brutalement. Sous l'action d'une contrainte faible, à une température légèrement inférieure à la température de fusion, la pastille flue lentement avec orientation et glissement relatifs des grains lamellaires.

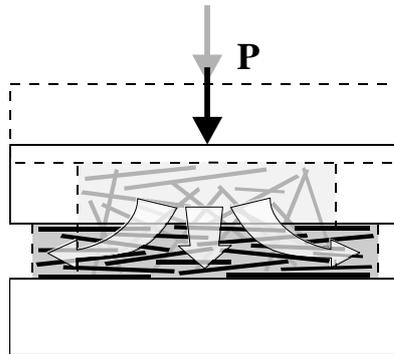


Figure 3.1 — Frittage - forgeage lent : orientation naturelle des plaquettes de phase 2223 sous l'action mécanique d'une contrainte unidirectionnelle.

II – Mise en œuvre

1. Appareillage

Le dispositif de pressage - forgeage à chaud est composé d'une presse uniaxiale pneumatique d'une capacité maximale de 5 tonnes, avec régulateur électronique de la pression et d'un four, exécuté spécialement par la société AET¹, formé de deux coquilles symétriques articulées incluant chacune une résistance chauffante en Super Kanthal®, et ouvertes à chaque extrémité pour le passage des poinçons de la presse (Figure 3.2). Fermée, la cavité du four est cylindrique et le chauffage y est radial.

Compte tenu de l'existence d'un gradient radial de température important proche des éléments chauffants, la taille maximale utile, à température relativement constante (Figure 3.3), est de forme cylindrique de diamètre 6 cm. Un thermocouple est placé à proximité de l'échantillon (Figure 3.4). La température du four est ajustée grâce à l'indication de ce thermocouple.

L'effort est appliqué à l'échantillon par deux pistons en Inconel.

¹ AET, 8 chemin de Malacher, ZIRST 38240 Meylan - France - Tél. +33 (0)4 76 90 41 18



Figure 3.2 — Dispositif de pressage et forgeage à chaud. Four « coquille » AET sur mesure à chauffage radial surmonté de la presse pneumatique.

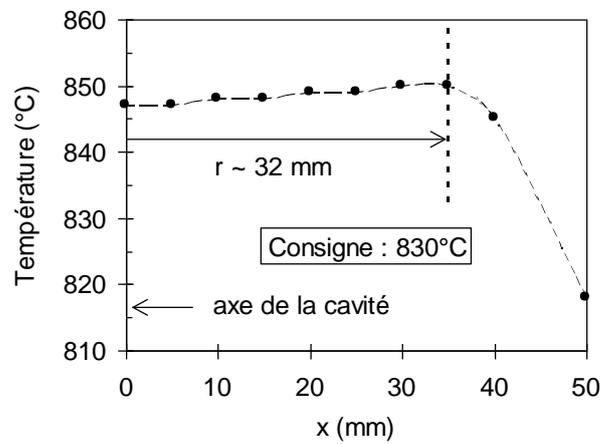


Figure 3.3 — Demi profil thermique radial du four AET dans sa position verticale médiane et plage de température utile.



Figure 3.4 — Vue du four ouvert sur le disque et son environnement, après forgeage. On voit également le thermocouple échantillon placé au plus près du disque.

2. Environnement de l'échantillon

Afin de pouvoir extraire l'échantillon après forgeage et retour à la température ambiante, un empilement spécifique de différents intercalaires est nécessaire.

Suivant la taille initiale de la pastille et l'écrasement qu'elle va subir, on intercale entre les pistons et la pastille, deux cylindres d'alumine dense de diamètre adapté.

Le forgeage, qui a lieu entre 830°C et 855°C, sous des pressions atteignant quelques dizaines de MPa, soude complètement l'ensemble alumine - phase 2223. Pour éviter ceci, on emprisonne la pastille entre deux feuilles d'argent de faible épaisseur ($e \sim 0.125$ mm) facilement déformables à froid. Après le démoulage de la pastille crue, ses arrêtes sont chanfreinées afin que les bords anguleux ne sectionnent pas les deux feuilles d'argent sous l'effet de la charge.

Enfin, pour pouvoir séparer chaque cylindre d'alumine de la feuille d'argent, on saupoudre une poudre grossière d'alumine ($\varnothing = 63 \mu\text{m}$) entre ces deux éléments. Ainsi, à froid, après forgeage, il est possible de mettre à nu le disque de céramique 2223 en retirant délicatement les feuilles d'argent par torsion (Figure 3.5), aucun frittage de la poudre d'alumine sur les disques d'alumine n'ayant lieu dans les conditions de forgeage utilisées ici.

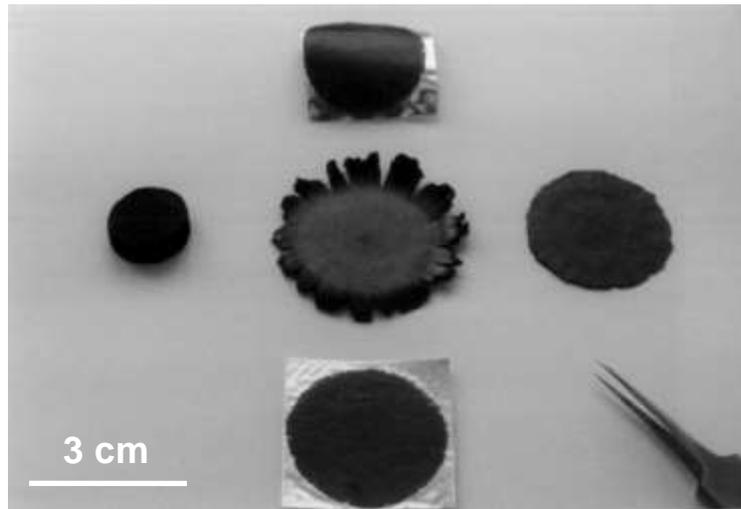


Figure 3.5 — A gauche, pastille crue pressée à froid (100 MPa) ; au centre et à droite, disques forgés débarrassés des feuilles d'argent protectrices.

3. Description du cycle de forgeage

Les trois paramètres principaux à déterminer sont la température, la charge à appliquer et la durée de son maintien. Un profil simple a été choisi pour faciliter l'étude de la texturation en fonction de chaque paramètre pris séparément.

La température désirée est établie avant toute action de la presse et maintenue constante pendant le cycle de charge. La charge appliquée est retirée avant l'arrêt du chauffage, afin d'éviter la fissuration de la céramique.

L'allure générale du cycle de température - pression au cours du temps est la suivante :

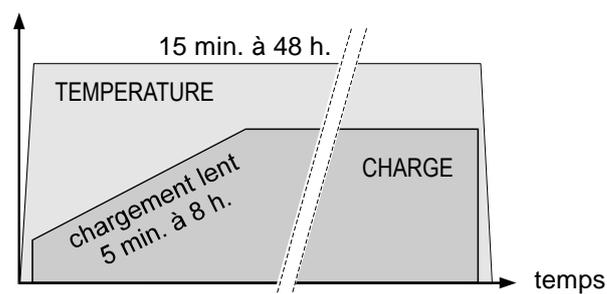


Figure 3.6 — Profils de la température et de la charge du frittage - forgeage.

Une contrainte faible (5 à 30 MPa) est appliquée progressivement pendant quelques minutes à plusieurs heures, ce qui évite de faire subir aux grains 2223 un écart de contrainte important au cours du cycle de forgeage entre le début où le diamètre de la

pastille est faible (contrainte élevée) et la fin, où le diamètre du disque est beaucoup plus grand (contrainte faible).

On définit l'écrasement ou déformation de la pastille par la relation :

$$\varepsilon_{\text{app}}(\%) = 100 \frac{e_i - e_f}{e_i} \quad (3.A)$$

e_i et e_f étant respectivement les épaisseurs initiale et finale de la pastille. Mieux, la déformation vraie, plus adaptée à l'étude des fortes déformations, est définie par l'expression :

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{e_i}{e_f}\right) = \ln\left(\frac{1}{1 - \varepsilon_{\text{app}}}\right) \quad (3.A')$$

Pour une taille initiale de la pastille, de diamètre 16 mm et d'épaisseur 5 à 6 mm, qui sera typiquement la taille retenue dans toute la suite de cette étude, la densité finale apparente a été mesurée en fonction de l'écrasement, après différents cycles de forgeage. La [Figure 3.7](#) montre qu'au-delà d'une déformation de 50-60 %, la densité relative se stabilise autour de 95 % de la densité théorique des grains de phase 2223. Les déformations supérieures s'effectuent donc à volume presque constant et permettent toutefois d'accroître lentement la densité finale du disque forgé.

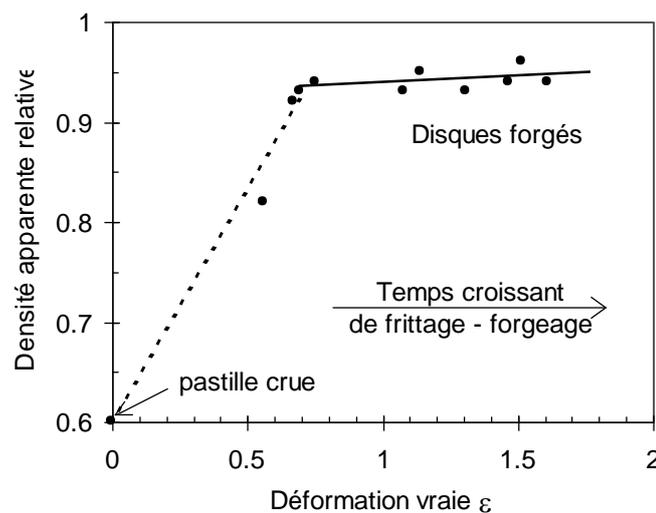


Figure 3.7 — Densité apparente finale induite par le forgeage en fonction de la déformation vraie ε définie par la relation (3.A').

C'est au cours des premières minutes qui suivent le début de l'application de la charge, qu'a lieu la presque totalité de la densification, comme le suggère la [Figure 3.8](#),

représentant l'évolution de l'épaisseur relative (e/e_i), indiquée par un capteur de déplacement, en fonction du temps.

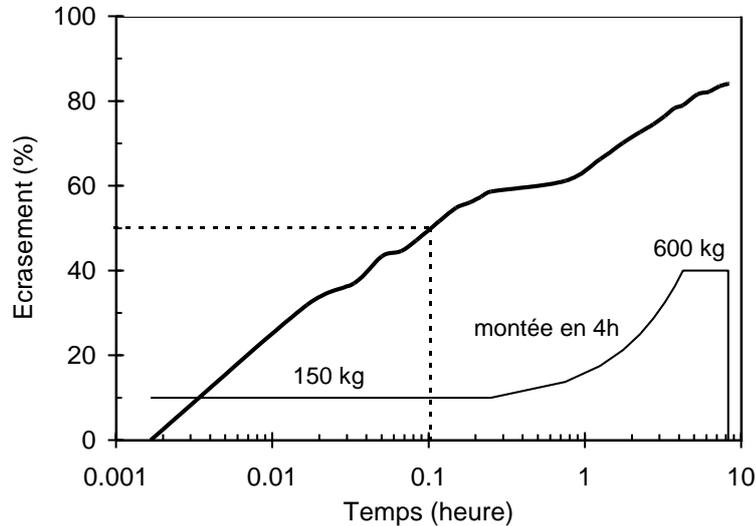


Figure 3.8 — Evolution de l'épaisseur relative d'une pastille en début de forgeage.

4. Contrainte induite sous charge

Sachant qu'au-delà de 50 % de déformation, la densité finale ρ_f est atteinte (proche de la densité théorique ρ_{th}), en admettant que le volume apparent V_a soit conservé, on détermine la contrainte réelle sur la pastille au cours du temps :

$$\sigma(t) = \frac{P(t)}{S(t)} \quad \text{et} \quad V_a = S(t) \cdot e(t) = \frac{m}{\rho_f} \quad (3.B)$$

$$\text{d'où pour } \varepsilon > 50 \% : \sigma(t) \approx \frac{d_f \cdot \rho_{th}}{m} P(t) e(t) \quad (3.B')$$

où $P(t)$ est l'effort imposé, $e(t)$ l'épaisseur, fonctions du temps, m la masse de la pastille et d_f sa densité relative apparente finale, proche de 1.

L'évolution continue de la contrainte s'obtient donc par les enregistrements simultanés du profil de charge et de l'épaisseur induite (Figure 3.9). Si la charge est appliquée sous forme d'un créneau, la contrainte initiale est élevée et diminue fortement au fur et à mesure que la pastille augmente de diamètre.

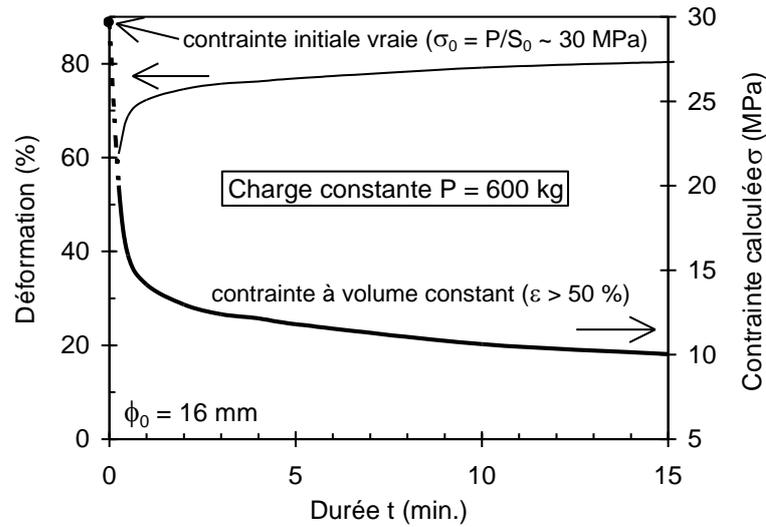


Figure 3.9 — Variation importante de la contrainte vraie appliquée aux pastilles de poudre 2223 au cours du temps de forgeage, lorsque la charge est constante.

Le temps d'application progressive de la charge est alors adapté en fonction de la valeur de la contrainte maximale (Figure 3.10). Un temps de montée de 4 heures jusqu'à 600 kg a été retenu. Dans ces conditions, la contrainte ne dépasse jamais 10 MPa pendant le forgeage. Bien que cette contrainte maximale soit plus faible que lorsque la charge est appliquée plus rapidement, la déformation finale après une vingtaine d'heures sous la charge reste identique ($> 80\%$), c'est-à-dire que la forme du disque final est identique. Ce profil de charge permet de maintenir une contrainte faible et sensiblement constante tout au long du cycle de forgeage.

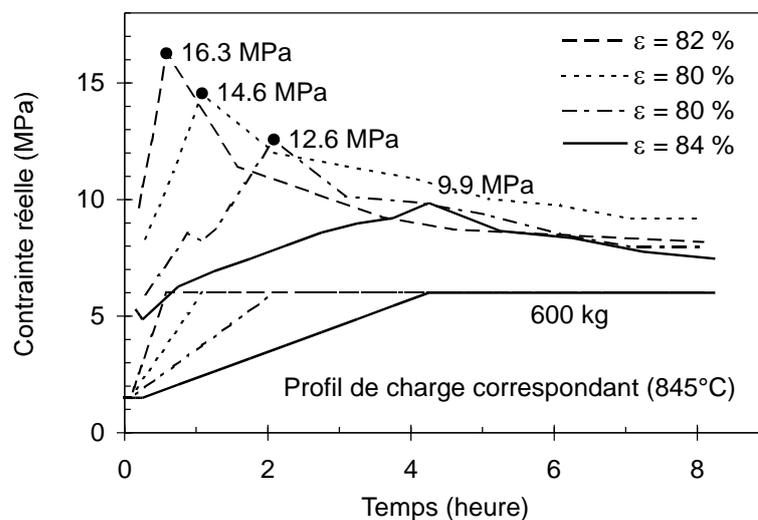


Figure 3.10 — Profil de contrainte réelle en fonction du temps de chargement jusqu'à 600 kg ; déformation ε après 24 heures de forgeage à 845°C .

5. Chronologie de la texturation

La déformation sous charge est accompagnée par la densification et l'orientation progressive simultanée des plaquettes de phase Bi-2223. On peut distinguer trois étapes en fonction de la déformation.

Etape 1 : densification grossière

Jusqu'à une déformation de la pastille de l'ordre de 50 %, la densité relative initialement faible ($\rho/\rho_{th} \sim 0.6$) augmente rapidement jusqu'à 0.9, sans alignement significatif des plaquettes (Figure 3.11a). Le diamètre de la pastille varie peu au cours de cette étape.

Etape 2 : fin de densification significative, début d'alignement

Lorsque la porosité diminue, le nombre de contacts entre les grains devient important. Ceux-ci s'alignent alors, tout d'abord localement au contact des deux feuilles d'argent et sous forme de strates au cœur de la pastille (Figure 3.11b). La densité relative atteint une valeur proche de 0.95 après une augmentation légère du diamètre de la pastille.

Cette deuxième étape a lieu même sous faible charge : par exemple 150 kg sur une pastille de taille initiale $\emptyset = 16$ mm, $e_i = 5$ mm, correspondant à une contrainte initiale de 7.5 MPa, qui diminuera légèrement au cours du temps.

Etape 3 : alignement par fluage

Pour supprimer les quelques pour-cents résiduels de porosité, un bon alignement des grains est nécessaire. Ceci est rendu possible par le glissement des grains les uns par rapport aux autres.

Bien que la variation d'épaisseur au cours de cette dernière étape soit faible par rapport à l'épaisseur initiale de la pastille, le fluage y est important, ce qui se traduit par un alignement des grains (Figure 3.11c) accompagné d'une forte augmentation du diamètre de la pastille puisque la densité relative ne varie presque plus. Typiquement, dans notre cas, le diamètre passe de 16-17 mm à 25-30 mm.

Cette étape nécessite donc une charge supérieure, d'autant plus forte que le diamètre devient grand. Une charge de 600 kg pendant 24 heures mène à une déformation totale de 80-90 % (Figure 3.5) et à une porosité faible (inférieure à 1 % en analyse d'image) comme le montre la micrographie MEB sur section polie de la Figure 3.12. Ceci est en accord avec l'étude de la porosité en fonction de la densification de Murayama et coll. ^[21], pour des pressages à chaud effectués à une température supérieure à 840°C.

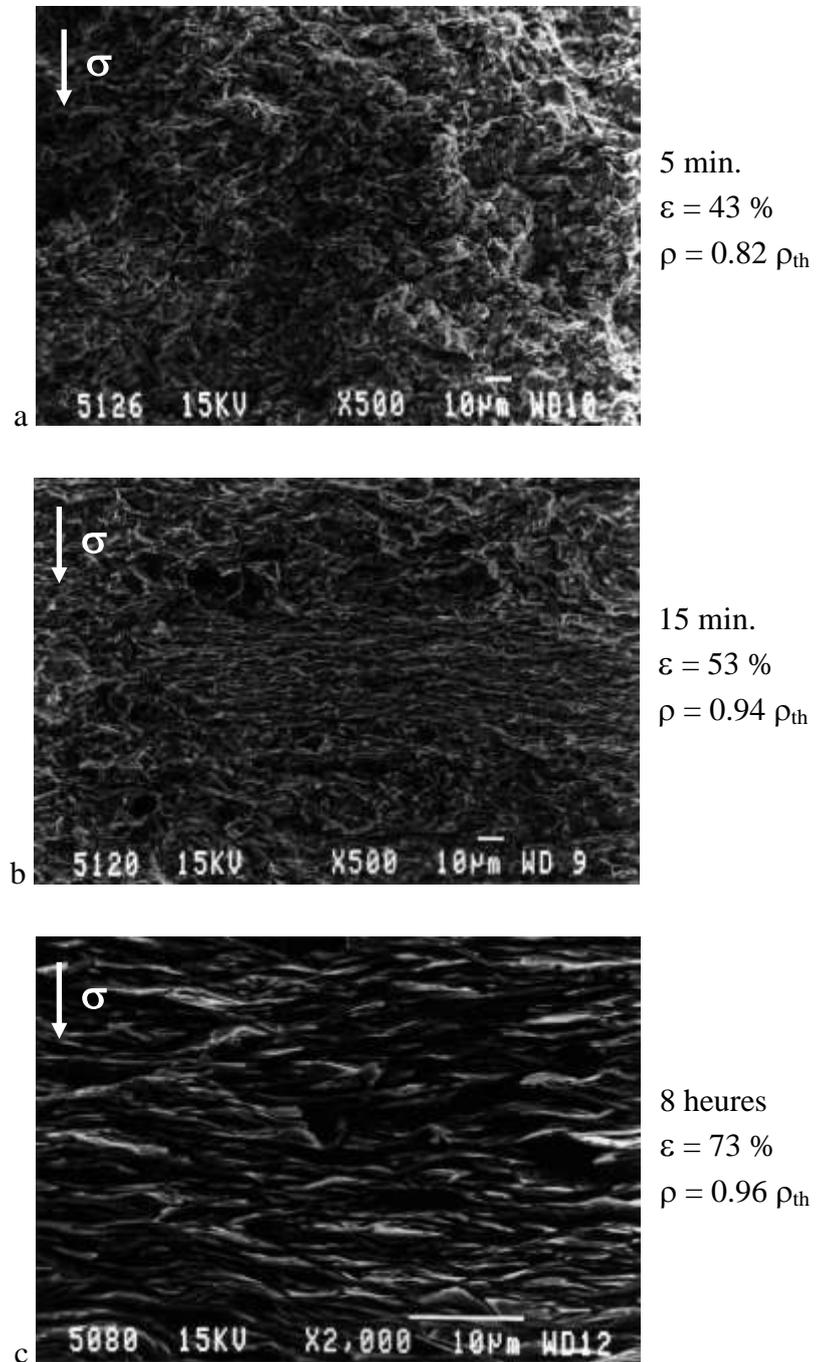


Figure 3.11 — (a) Faible alignement des grains tant que la déformation n'excède pas 50 % de l'épaisseur initiale (charge de 150 kg à 845°C), (b) apparition de strates texturées puis (c) alignement prononcé sous charge plus élevée (600 kg).

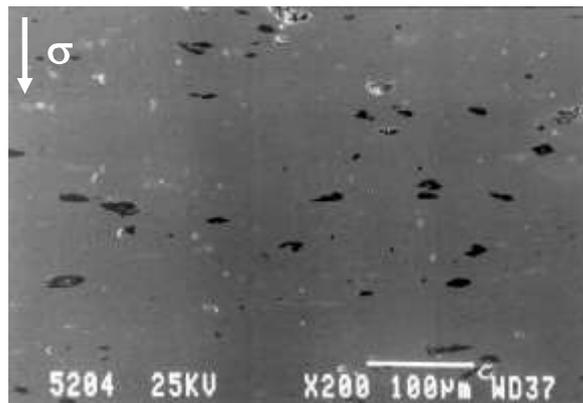


Figure 3.12 — Section polie d'un disque forgé après plus de 80 % de déformation.

L'enchaînement de ces étapes et leur durée dépendent de la température de travail. La durée est notamment fortement écourtée autour de 850°C pour une même déformation finale, mais s'accompagne d'une décomposition lente de la phase 2223, contrairement à ce que laisse prévoir le diagramme de phase. Ceci nous a conduit à examiner la microstructure de disques forgés dans la gamme de température proche de la température de début de fusion incongruente.

6. Température de fusion sous contrainte mécanique

Sous contrainte mécanique, la température de début de fusion incongruente semble déplacée vers les basses températures. La [Figure 3.14](#) représente la tranche polie de disques forgés à 850°C et trempés à l'air ambiant après un temps sous charge de 600 kg allant de 15 minutes à 8 heures. La lente croissance du taux de phases secondaires non supraconductrices est nette. Une analyse semi-quantitative qui consiste à mesurer l'aire totale des taches sombres sur les différentes micrographies, détermine le taux de ces phases au cours du temps. Celui-ci passe de 1 % après 15 minutes, à plus de 5 % après 8 heures. En analyse EDS ([Figure 3.13](#)), les compositions moyennes des grains de phases secondaires correspondent essentiellement aux formulations moyennes $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{CuO}_y$ ($x \sim 0,1$), $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_y$ ($x \sim 0,5$), $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{PbO}_y$ ($x \sim 1$). La [Figure 3.13b](#) présente une cartographie X des éléments Bi, Pb, Sr, Ca et Cu d'une section polie d'un disque légèrement décomposé, où on détecte toutes ces phases. On détecte aussi la présence de quelques grains de CuO , voire de SrO .

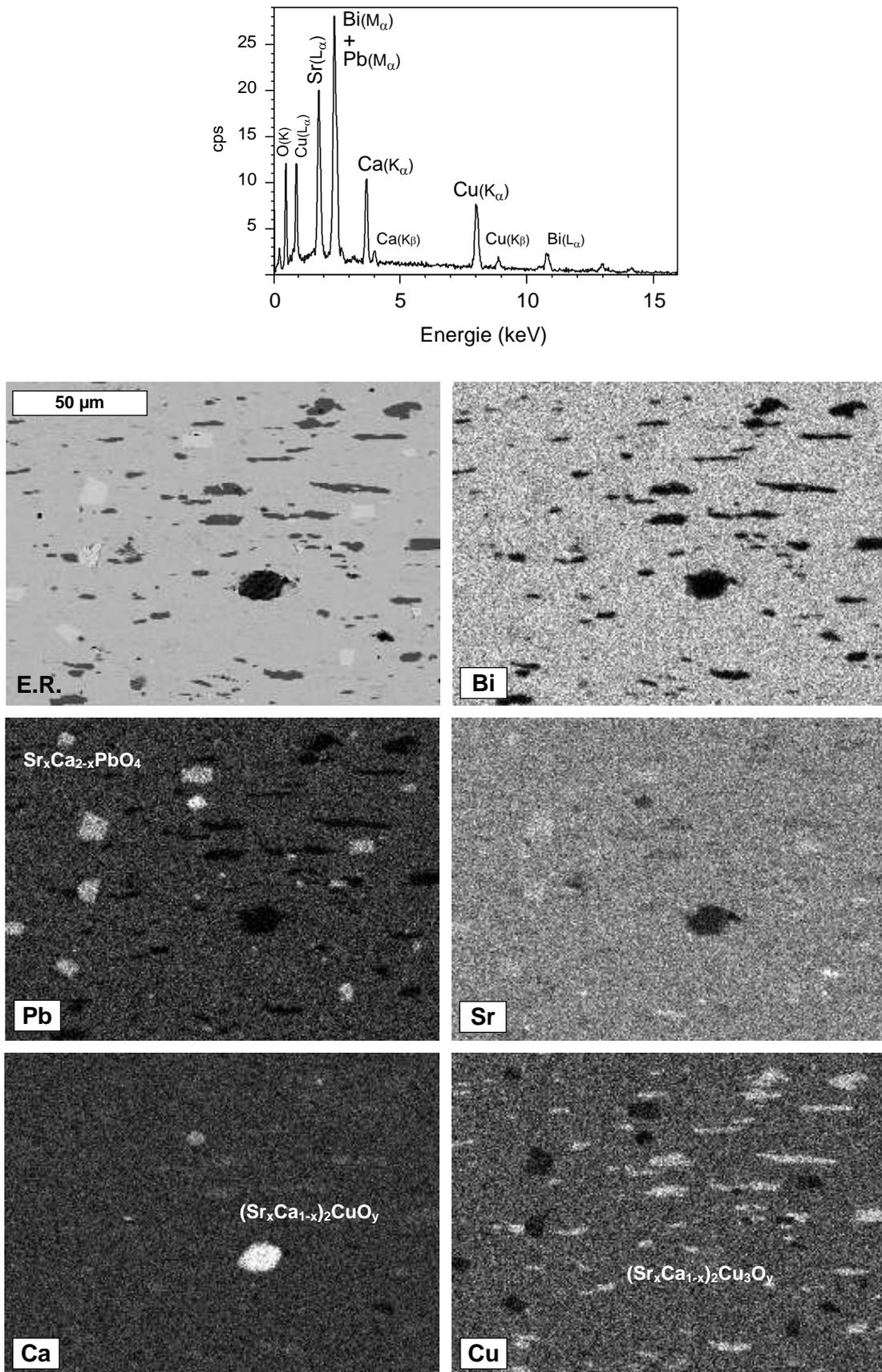


Figure 3.13 — (a) Spectre d'énergie en analyse EDS de l'ensemble de la zone correspondant à la cartographie X d'une section polie d'un disque forgé (b).

De même que sa température de formation, la température de décomposition de la phase 2223 (Cf. Chapitre 2) dépend aussi de la taille des grains. En partant d'une poudre de répartition granulométrique autour de 5 μm , la lente décomposition sous charge au cours du temps apparaît vers 845°C, et à 850°C, l'écoulement est important : le disque est alors trop fin pour pouvoir être séparé des deux feuilles d'argent sans dommage. En utilisant une poudre de granulométrie moyenne inférieure à 5 μm , Tampieri et coll.^[8] trouvent d'ailleurs un optimum de température de forgeage autour de 810°C, au-delà duquel les mesures de résistivité révèlent une décomposition prononcée de la phase 2223 ($T_C < 90$ K, transition semi-conductrice).

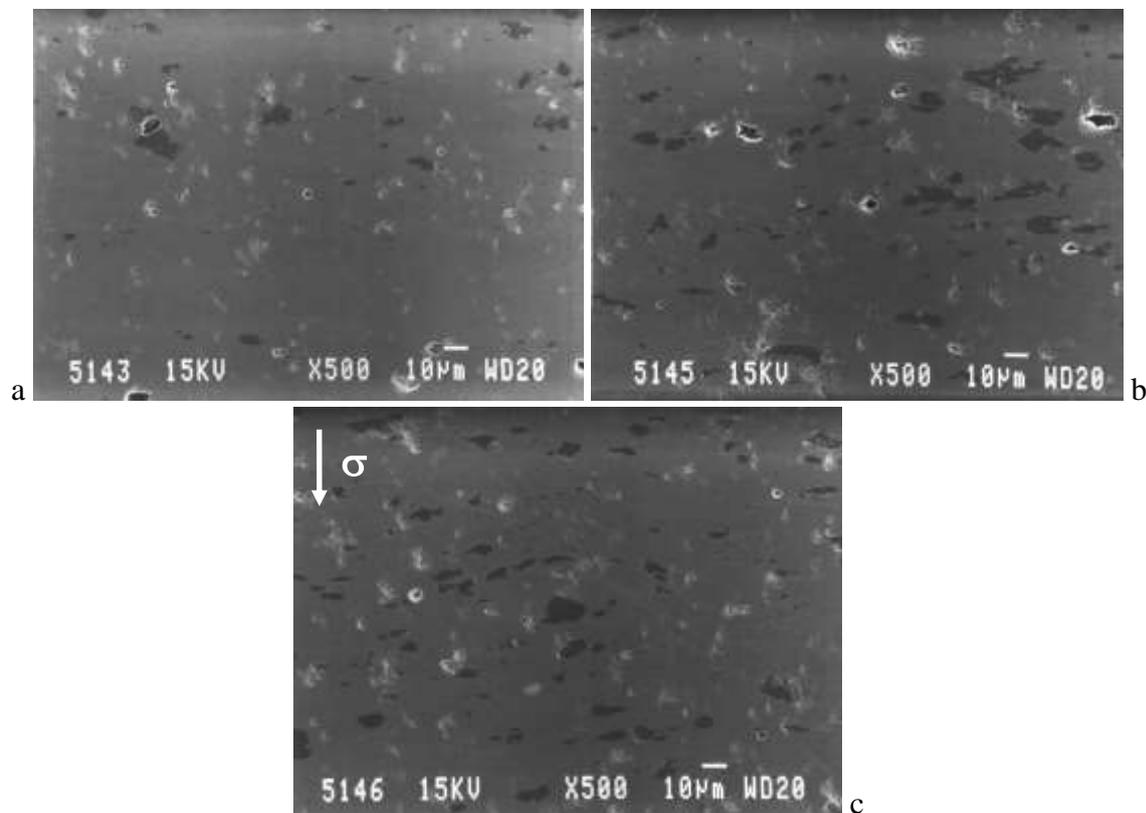


Figure 3.14 — Micrographies MEB sur sections polies de disques forgés à 850°C sous 600 kg pendant 15 minutes (a), 2 heures (b) et 4 heures (c) ; taux de phases secondaires respectifs : 1.0 % (a), 2.3 % (b) et 5.2 % (c). Notez qu'après 8 heures, la porosité – estimée à 1-2 % – diminue encore progressivement en cours de forgeage.

Nous avons donc préféré utiliser une poudre de granulométrie plus élevée, c'est-à-dire que le broyage en fin de synthèse de la phase 2223, après le second frittage réactif (cf. Chapitre 2) reste grossier, quitte à ce que la poudre contienne de nombreux agglomérats durs de plaquettes. Les micrographies au MEB des sections fracturées

montrent que ces derniers ont disparus sous la charge au cours du fluage des grains, après une déformation importante (Figure 3.15).

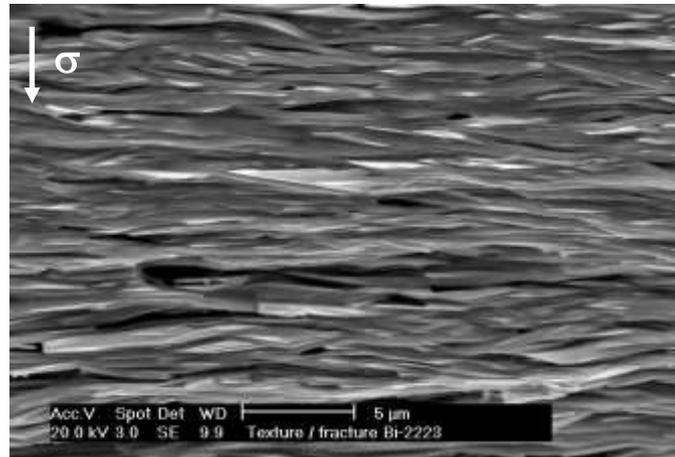


Figure 3.15 — Micrographie MEB d'une section fracturée d'un disque forgé très texturé, après déformation de 90 %.

7. Qualité de la texture finale

Diffraction des rayons X : balayage θ - 2θ

Pour comparer la qualité de l'alignement des grains en fonction du profil de charge, des études en diffraction des rayons X ont été menées sur des pastilles découpées à cœur perpendiculairement à l'axe de forgeage puis polies succinctement (Figure 3.16), pour s'affranchir des effets de bords au contact des feuilles d'argent.

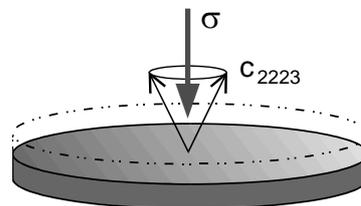


Figure 3.16 — Surface étudiée en diffraction des rayons X.

En diffraction θ - 2θ et à surface et temps d'acquisition identiques, l'action du forgeage exacerbe les pics correspondant aux plans $(0\ 0\ l)$, d'autant plus intensément que le palier sous charge est plus long (Figure 3.17). On distingue aussi la présence d'une faible quantité de phase 2212 résiduelle orientée comme la matrice 2223 et qui

disparaît lentement avec le temps de forgeage, ainsi qu'une faible présence de phase Ca_2PbO_4 non orientée. Le nombre de grains dont l'axe c cristallographique est parfaitement parallèle avec l'axe du disque (axe de forgeage) croît avec le temps de déformation, preuve de l'orientation progressive des grains donc de l'amélioration de la texture.

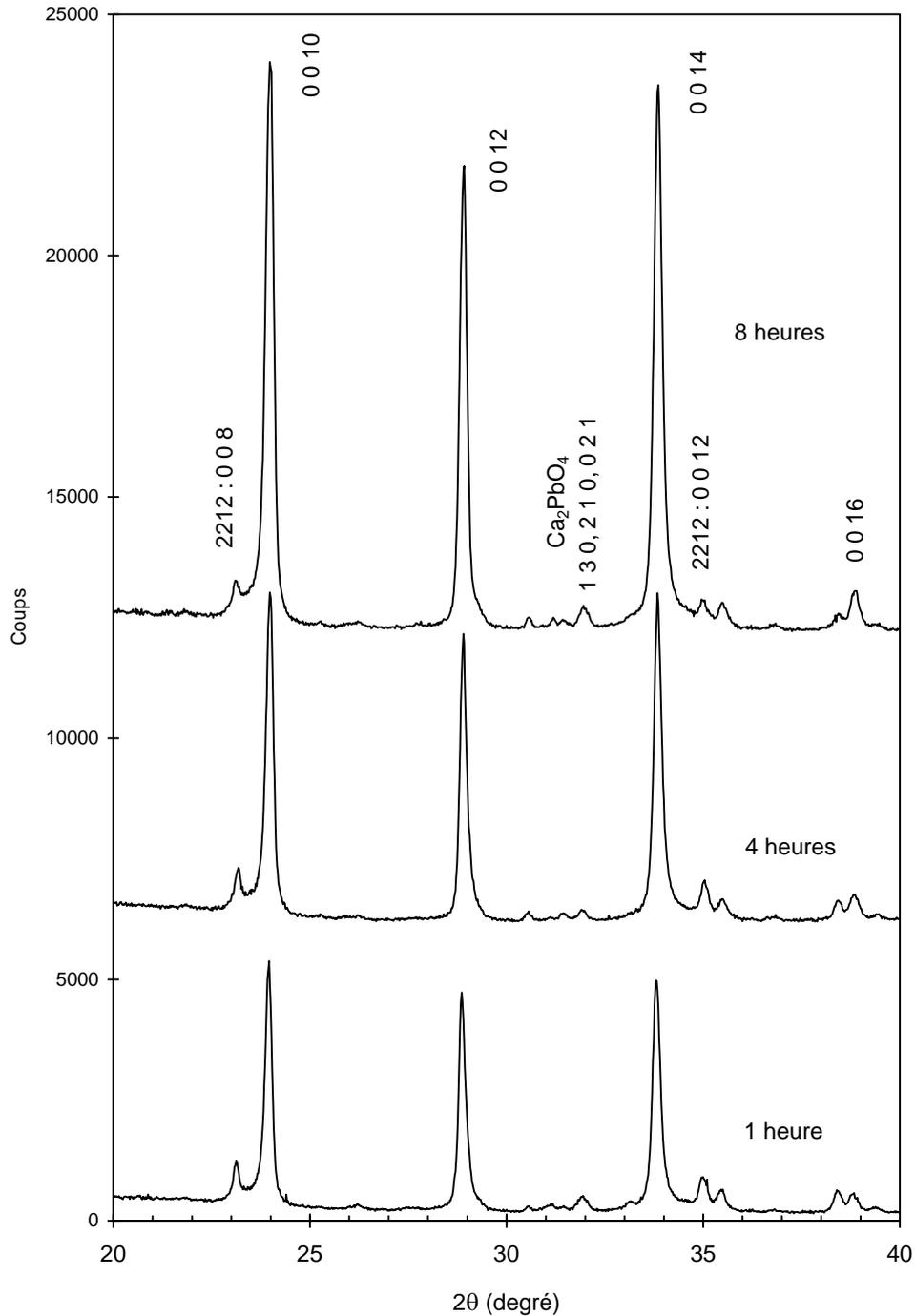


Figure 3.17 — Diffractogrammes X sur surface polie à cœur (Figure 3.16) de disques forgés à 845°C sous une charge de 600 kg pendant 1 heure, 4 heures et 8 heures.

L'observation de la microstructure sur section fracturée et l'allure identique des diffractogrammes montrent que la qualité de la texture est sensiblement la même que celle des disques obtenus par Pachla et coll. ^[11], après 80 heures sous 22-29 MPa. Il n'est donc pas nécessaire de maintenir une contrainte aussi élevée et aussi longtemps.

Figure de pôle X

Les diffractogrammes précédents ne renseignent pas sur la dispersion de l'orientation des autres grains autour de l'axe du disque, ceux-ci n'étant plus en condition de diffraction, dès qu'ils sont désorientés.

Les figures de pôle X complètent l'étude de la texture. En condition de diffraction θ - 2θ sur une raie $(0\ 0\ l)$, elles présentent un pic central de largeur à mi-hauteur de plus en plus étroit, plus la déformation du disque est importante, c'est-à-dire au fur et à mesure de l'alignement progressif des grains. La symétrie de révolution du pic révèle l'homogénéité de désorientation des grains autour de l'axe de forgeage (Figure 3.18).

D'autre part, la contrainte uniaxiale appliquée sur les grains 2223 de dimensions équivalentes suivant les axes cristallographiques a et b, ne peut conduire qu'à une répartition aléatoire de ces directions dans la céramique. La Figure 3.19 qui présente une surface clivée perpendiculairement à l'axe de forgeage, montre l'empilement des plaquettes 2223 sans manifester d'orientation mutuelle des grains suivant a ou b.

De toute façon, il n'est pas possible de différencier les axes a et b des grains, en diffraction X, la maille étant pseudo-quadratique.

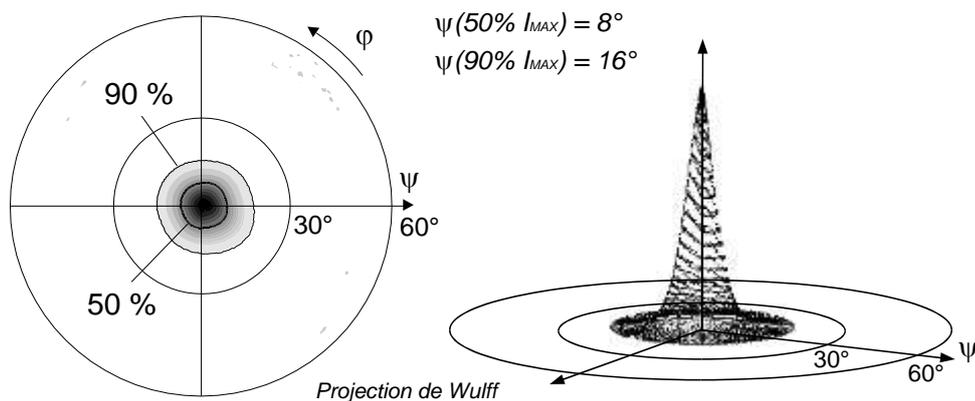


Figure 3.18 — Visualisation de l'alignement des grains en figure de pôle en diffraction des rayons X au cœur d'un disque forgé à 845°C pendant 24 heures sous 600 kg ; plans $(0\ 0\ 10)$.

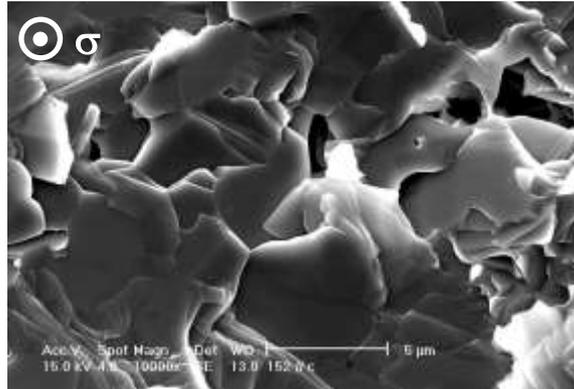


Figure 3.19 — Micrographie MEB d'une surface clivée à cœur d'un disque forgé.

L'angle moyen de désorientation, correspondant à la largeur à mi hauteur du pic central est de l'ordre de 8° de part et d'autre de l'axe de la contrainte de forgeage pour les disques les mieux texturés (Figure 3.20a). Dans ce cas, 50 % des grains de phase 2223 ont leur axe c orienté dans un angle solide de $4-5^\circ$ autour de l'axe de forgeage, avec une dispersion de l'ordre de 15° pour 90 % des grains (Figure 3.20b).

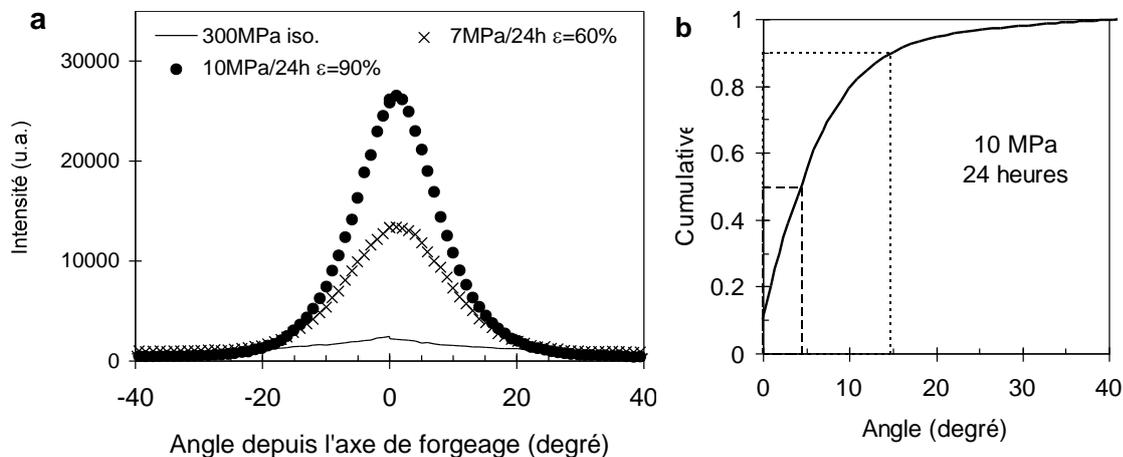


Figure 3.20 — a : Dispersion angulaire de l'axe c des grains autour de l'axe de forgeage en fonction du cycle, comparée à la même mesure effectuée sur un échantillon pressé isostatiquement ; plans (0 0 10). b : courbe cumulative de l'orientation des grains dans le disque le plus texturé.

Cette dispersion étroite est atteinte à partir d'une déformation relative de l'ordre de 90 %, obtenue en allongeant le temps de maintien de la charge lors du forgeage. Une déformation supérieure (jusqu'à un écrasement de 95 %) ne permet plus de réduire cette dispersion de façon significative.

La dispersion angulaire est plus faible que celle obtenue après pression uniaxiale et champ magnétique combinés (Noudem et coll. ^[13], dispersion 90%/25°). Dans ce cas, la raison principale peut être attribuée à l'épaisseur finale du disque beaucoup plus importante (3,5 mm).

Dans le cas des bandes Ag/2223 mises en forme par plusieurs laminages à froid successifs (« PIT »), typiquement à cœur supraconducteur 2223 de quelques dizaines de microns, la dispersion angulaire est aussi généralement plus large (Utsunomiya ^[22], dispersion 90 %/18°).

Dans nos céramiques, la qualité de la texture est aussi très homogène du centre du disque vers l'extérieur sauf à la périphérie où la porosité est grande et l'alignement médiocre à cause du manque de matière : les profils de dispersion des grains de différentes zones du disque sont parfaitement superposables (Figure 3.21).

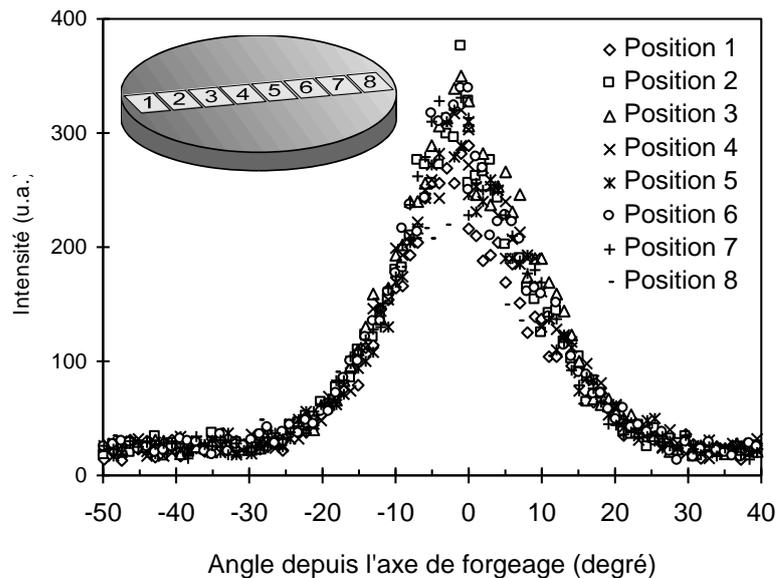


Figure 3.21 — Dispersion angulaire des grains de différentes zones d'un disque forgé.

8. Limites

Les mesures d'aimantation et de transport de courant sur ces disques ont montré qu'au-delà de 20 heures sous 600 kg, les propriétés supraconductrices se stabilisaient. Après un recuit adéquat sous atmosphère contrôlée (Cf. Chapitre 5), la densité de courant critique passe en effet de 11000 A/cm² à 12000 A/cm² (77 K, B = 0) après forgeage de 24 et 100 heures.

Le nombre et la taille des grains de phases secondaires non supraconductrices perturbent l'alignement alentour des plaquettes de phase 2223. Si le nombre de grains est moins important après forgeage à 840°C qu'à 845°C, la cohésion des plaquettes entre elles est moins bien assurée puisque les densités de courant de transport sont toujours plus faibles. Un bon compromis entre la température, la charge et le temps de forgeage est nécessaire afin d'obtenir des valeurs de densité de courant critique en transport de l'ordre de 10000 A/cm² ou plus après recuit (Sections de 0.2 à 2 mm²).

9. Céramiques massives

Les disques de densité élevée et hautement texturés obtenus à partir d'une pastille d'épaisseur initiale 5 mm, sont de faible épaisseur : ~ 0.5 mm. Partant d'une pastille de même diamètre que dans les cas décrits ci-dessus ($\varnothing = 16$ mm) et d'épaisseur double, la dispersion de l'alignement des grains à cœur est plus large, à déformation relative identique de 90 % (disque d'épaisseur finale ~ 1 mm ; [Figure 3.22](#)). On peut expliquer ce résultat par le fait que le grand nombre de grains de taille relativement faible selon leur axe c, génère un gradient de pression le long de l'épaisseur du disque de la surface en contact avec les feuilles d'argent vers le cœur, ne favorisant pas leur bon alignement.

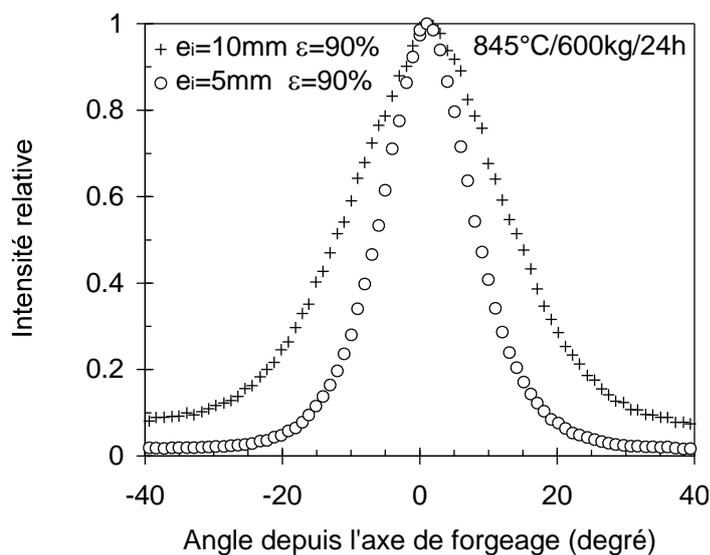


Figure 3.22 — Dispersion angulaire de l'alignement des grains de 2 disques forgés à partir de pastilles de différentes épaisseurs, à déformation relative identique $E = 90\%$.

Il est toutefois possible d'obtenir des disques bien texturés d'épaisseur plus importante. Il suffit de superposer plusieurs disques fins et de les souder par un forgeage supplémentaire. Un temps de 2 heures sous la même charge (600 kg) suffit à faire

disparaître les interfaces entre les différents disques (Figure 3.23), sans détérioration de la qualité de la texture (Figure 3.24). Cette technique a notamment été employée pour obtenir des disques d'épaisseur conséquente afin de pouvoir effectuer des mesures de propriétés mécaniques en flexion sur céramiques Bi-2223 texturées (Cf. Chapitre 4).

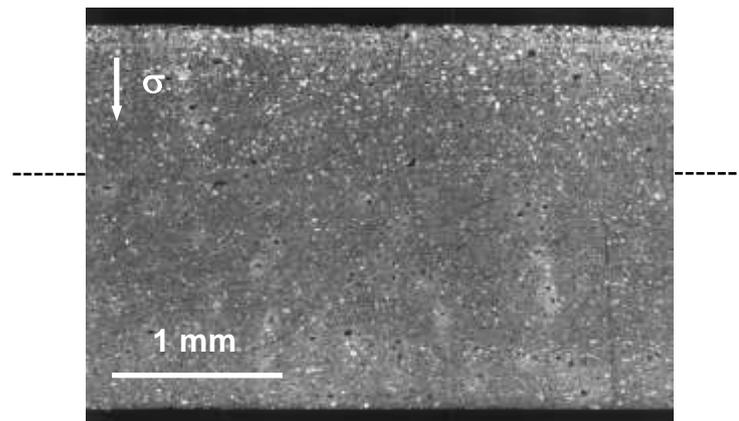


Figure 3.23 — Micrographie générale de la section polie de deux disques forgés 24 heures puis soudés par un forgeage court (éprouvette avant test de flexion, cf. Chapitre 4).

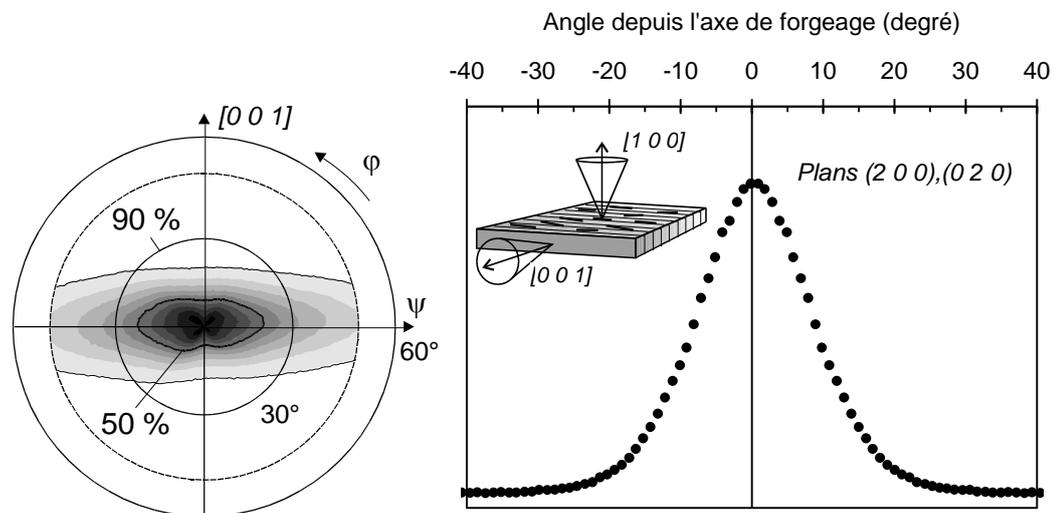


Figure 3.24 — Figure de pôle $(2\ 0\ 0)$, $(0\ 2\ 0)$ d'une section de l'empilement soudé de plusieurs disques (19) et profil correspondant dans la direction $[0\ 0\ 1]$.

Un essai d'empilement de 20 disques identiques, préalablement polis sur les deux faces, d'épaisseur 0.5 mm, conduisant donc à une pastille très texturée et de taille conséquente ($\varnothing \sim 30$ mm, $e \sim 10$ mm) a été mis en œuvre. Le résultat est convaincant puisqu'après recuit, cette pastille lévite et anti-lévite à 77 K sous un aimant $SmCo_5$ ($\varnothing 25$ mm, ~ 0.4 Tesla), preuve de l'existence d'un piégeage des vortex à cette température (Figure 3.25). Par contre, l'intensité de la force de lévitation est faible,

0,8 N (légèrement supérieure au poids de la pastille de ~ 0.5 N ; [Figure 3.26](#)) loin de celle des paliers d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturés, quasi monocristallins et de même taille^[23] (> 50 N).

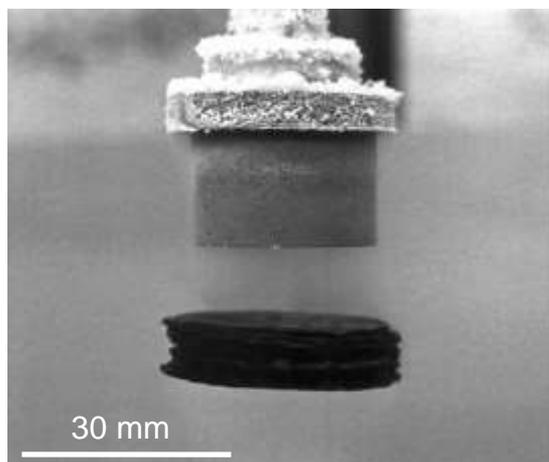


Figure 3.25 — Anti-lévitation d'une pastille très texturée d'oxyde $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ à 77 K (empilement de 20 disques).

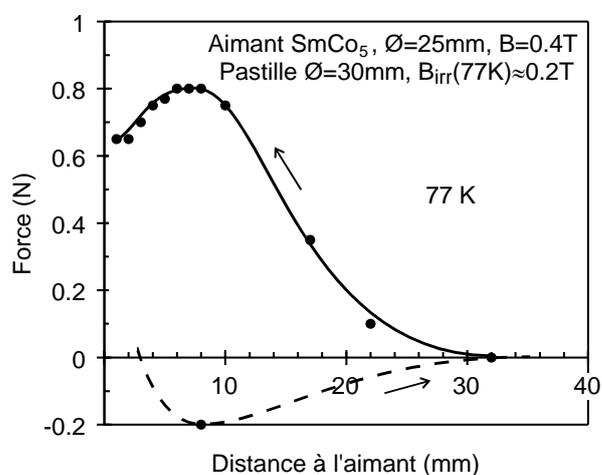


Figure 3.26 — Force de lévitation en fonction de la distance à la surface de l'aimant.

C – Conclusions

Des céramiques monolithiques polycristallines très texturées de phase (Bi,Pb)-2223 ont pu être mises en forme en maîtrisant les conditions du frittage - forgeage : la température, l'intensité de la contrainte uniaxiale et son temps de maintien.

La dispersion moyenne la plus faible de l'axe c des grains de phase 2223 voisine de 8° autour de l'axe de forgeage, est obtenue sur des disques céramiques fins, d'épaisseur inférieure au millimètre après déformation importante d'une pastille de phase 2223 presque pure. Il semble qu'il soit difficile de réduire encore cette dispersion angulaire ; elle est en tout cas plus faible que celle obtenue dans les bandes 2223 enrobées d'argent mises en forme par la méthode OPIT (« *poudre dans le tube* »), dont les étapes de texturation (extrusion et laminage à froid) et de traitements thermiques sont distinctes. Comme en forgeage, l'alignement parfait n'est pas possible par ce type de mise en forme effectuée sans fusion. Ce n'est que dans les rubans 2212/Ag synthétisés par fusion partielle ou totale, que l'alignement des grains est encore meilleure (4° , Legendre^[24]). Néanmoins la dispersion angulaire des grains ne semble pas être le seul facteur principal déterminant puisque dans les bandes 2223 légèrement moins texturées, les valeurs de la densité de courant critique atteignent tout de même 50000 A/cm^2 à 77 K en champ magnétique extérieur nul, c'est-à-dire plus élevées d'un facteur ~ 5 par rapport à nos céramiques massives (Cf. Chapitre 5).

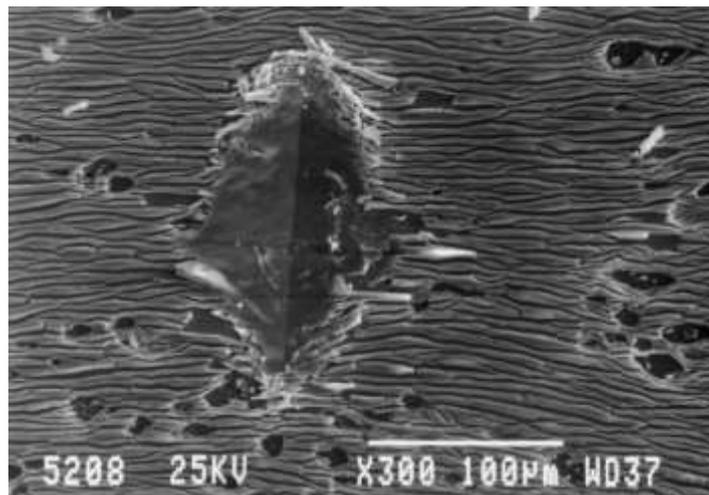
De plus, la faible épaisseur finale des disques très texturés n'est pas un facteur limitant puisque le soudage de plusieurs de ces disques est possible et rapide, et aboutit à une céramique massive de qualité de texture identique, donc très intéressante pour les applications en courant fort.

Références bibliographiques

- ¹ V. Sima, K. Knizek, J. Chval, E. Pollert, P. Svoboda, P. Vasek, *Phys. C* **203** (1992) 59.
- ² N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani, Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1856.
- ³ T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara, H. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L595.
- ⁴ H. Ikeda, R. Yoshizaki, K. Yoshikawa, N. Tomita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L430.
- ⁵ R. Yoshizaki, H. Ikeda, K. Yoshikawa, N. Tomita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L753.
- ⁶ A. Tampieri, G. N. Babini, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1163.
- ⁷ N. Chen, A. C. Biondo, S. E. Dorris, K. C. Goretta, M. T. Lanagan, C. Y. Youngdahl, R. B. Poeppel, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 674.
- ⁸ A. Tampieri, R. Masini, L. Dimesso, S. Guicciardi, M. Malpezzi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4490.
- ⁹ J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, A. Sulpice, R. Tournier, *Physica C* **230** (1994) 42.
- ¹⁰ H. Marciniak, W. Pachla, R. Molinski, P. Kovac, A. Morawski, *Physica C* **235-240** (1994) 941.
- ¹¹ W. Pachla, P. Kovac, H. Marciniak, F. Gömöry, I. Husek, I. Pochaba, *Physica C* **248** (1995) 29.
- ¹² J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, A. Sulpice, R. Tournier, *Physica C* **235-240** (1994) 3401.
- ¹³ J. G. Noudem, J. Beille, E. Beaugnon, D. Bourgault, D. Chataigner, P. Germi, M. Pernet, A. Sulpice, R. Tournier, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 558.
- ¹⁴ T. Verhaege, C. Cottevieille, P. Estop, M. Quemener, J. P. Tavergnier, M. Bekhaled, C. Bencharab, P. Bonnet, Y. Laumond, V. D. Pham, C. Poumarède, P. G. Thérond, *Cryogenics* **36** (1996) 521.

-
- ¹⁵ O. Belmont, P. Tixador, J. G. Noudem, L. Porcar, D. Bourgault, J. M. Barbut, R. Tournier, *4^e Journées d'Etude SEE « Supraconducteurs Haute T_C », 27-28 Mars 1997, Caen, France.*
- ¹⁶ P. Sen, S. K. Bandyopadhyay, P. Barat, P. Mukherjee, P. K. Mukhopadhyay, A. De, *Physica C* **255** (1995) 306.
- ¹⁷ P. L. Langlois, H. Massat, R. Suryanarayanan, *J. Phys. III* **4** (1994) 2137.
- ¹⁸ S. Nhien, P. Langlois, H. Massat, J. Wang, G. Desgardin, M. Lepropre, J. Provost, *Phys. C* **235-240** (1994) 3403.
- ¹⁹ A. J. Bourdillon, N. X. Tan, C. L. Ong, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 439.
- ²⁰ H. Seino, K. Ishizaki, M. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L78.
- ²¹ N. Murayama, J. B. Vander Sande, *Physica C* **256** (1996) 156.
- ²² H. Utsunomiya, T. Sakai, Y. Saito, T. Matsuo, *Physica C* **250** (1995) 340.
- ²³ J. Wang, I. Monot, J. Provost, G. Desgardin, *Proceeding de $M^2S-HTSC-V$, 8 Fév-6 Mars 1997, Pékin, Chine.*
- ²⁴ F. Legendre, thèse de doctorat, Université de Lille 1, « *Optimisation de la microstructure de rubans $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8/Ag$ préparés par voie électrolytique et traitements thermiques - Correlation avec les performances supraconductrices* », présentée le 7 Avril 1997 à Lille.

Caractérisation mécanique des céramiques texturées (Bi,Pb)-2223



Chapitre 4 — Caractérisation mécanique des céramiques d'oxyde Bi-2223 texturées par forgeage

A – Introduction

Si les propriétés recherchées pour un matériau supraconducteur sont essentiellement celles de fort diamagnétisme et/ou de forte densité de courant de transport pour les applications de stockage d'énergie, d'écrantage de champ magnétique, d'amenées ou limiteurs de courant, pour autant les propriétés mécaniques ne doivent pas être négligées.

Il est en effet important de respecter les caractéristiques autres qu'électriques de ce type de matériau ; notamment il est indispensable de connaître les valeurs de déformation et de contrainte à la rupture, les caractéristiques de dilatation, de stabilité chimique à l'environnement, pour une utilisation optimale en temps qu'élément faisant partie d'une structure fonctionnelle.

En particulier, du fait des propriétés supraconductrices, ce type de matériau doit accepter une ou plusieurs variations importantes de température entre l'ambiante et leur température d'utilisation, sans subir de dommage ou vieillissement prématuré nuisible à leur fonction.

Même si le caractère pseudo-métallique des oxydes de la famille $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ et leur forte anisotropie de forme des grains sont mis à profit dans la réalisation de fils gainés d'argent par laminage à froid ou de céramiques monolithiques, leur fragilité (ductilité insuffisante) est à l'origine des difficultés rencontrées dans la fabrication de pièces de grandes dimensions. Le clivage facile des monocristaux de ces phases selon leur plan cristallographique (ab), suggère *a priori* l'existence d'une anisotropie des caractéristiques mécaniques. D'autre part, le procédé même de mise en forme (laminage ou pressage) génère des contraintes mécaniques internes pouvant affecter la qualité des propriétés supraconductrices de ces céramiques.

Quelques études antérieures ont permis d'apprécier les propriétés d'élasticité et de ténacité^[1,2,3] des céramiques monolithiques texturées d'oxyde Bi-2212 ainsi que

l'influence de la porosité sur leur comportement élastique^[4]. Elles ont permis de mettre en évidence leur anisotropie de résistance mécanique^[5].

L'intérêt récent des céramiques monolithiques (Bi,Pb)-2223 hautement texturées pour la réalisation de limiteurs de courant^[6], impose de caractériser finement leur comportement mécanique à l'état massif (dimensions de plusieurs centimètres). En particulier leur compatibilité avec les matériaux environnants au sein d'une structure fonctionnelle (argent pour les fils gainés, contacts d'amenée de courant, etc.) doit être appréhendée à travers la détermination des caractéristiques intrinsèques de dureté, d'élasticité et de ténacité des céramiques d'oxyde Bi-2223, obtenues classiquement par les méthodes d'indentation, de traction-compression et de flexion. C'est ainsi que l'existence d'une anisotropie de dureté a été mise en évidence sur des céramiques à grains pseudo-orientés^[7]. Par ailleurs, l'ajout de fines particules de magnésie pour tenter d'augmenter le faible piégeage du champ magnétique à l'état supraconducteur, modifie aussi les propriétés mécaniques de la céramique^[8]. D'autres études récentes concernent le renforcement de 2223 par des fibres Al_2O_3 ^[9].

Ce chapitre traite donc des propriétés mécaniques des céramiques massives texturées de phase (Bi,Pb)-2223. De fortes variations des caractéristiques mécaniques sont clairement mises en évidence en fonction de la qualité de la texture et de l'orientation du chargement par rapport à celle-ci. Les valeurs de dureté, de contrainte à la rupture, de module d'élasticité, et de ténacité ont été mesurées et comparées à celles de céramiques frittées sans orientation privilégiée des grains. La forte densité des céramiques forgées par rapport à ces dernières est l'un des facteurs qui leur confère des caractéristiques mécaniques très intéressantes. Des essais simples de trempe entre la température ambiante et celle de l'azote liquide ont notamment montré la bonne résistance au choc thermique de ces céramiques, ce qui semble compatible avec la reproductibilité des mesures de densité de courant critique d'un barreau plusieurs fois réchauffé à l'ambiante (Cf. Chapitre 5).

B – Technique expérimentale

I. Tests de dureté

1. Préparation des échantillons

Les essais ont été effectués à l'aide d'un indenteur Vickers ou Knoop sur des surfaces polies « miroir » (au quart de micron) à cœur des disques, suivant différentes directions par rapport à l'axe de la texture σ .

Afin de caractériser la dureté le long de l'axe de forgeage (empreinte dans les plans cristallographiques ab), l'empilement de plusieurs disques par un forgeage court supplémentaire a été nécessaire pour augmenter la dimension de la céramique suivant cet axe. En effet, la validité des essais d'indentation nécessite une épaisseur minimale de l'échantillon de façon que le champ de déformation créé par l'indenteur n'interfère pas avec l'interface échantillon-support (Figure 4.1).

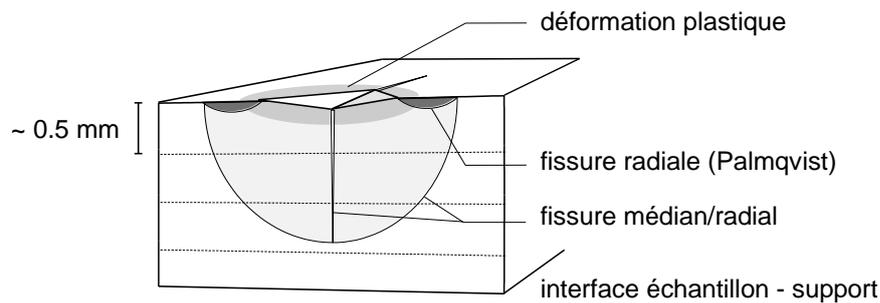


Figure 4.1 — Mesure de dureté sur échantillon massif rendu possible par empilement de plusieurs disques forgés.

2. Exploitation des mesures

Une fois l'indenteur relevé, on mesure les diagonales D_1 et D_2 de l'empreinte Vickers (Figure 4.2a). A partir de la charge appliquée, P , la dureté Vickers est donnée par :

$$H_v = \frac{1,854 P}{D_1 D_2} \quad (4.A)$$

De façon similaire, la dureté Knoop est obtenue après mesure de la grande dimension L de l'empreinte (Figure 4.2b) :

$$H_k = \frac{P}{14,2 L} \quad (4.B)$$

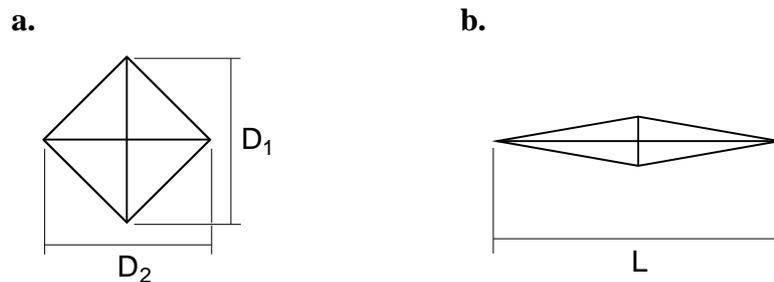


Figure 4.2 — Schéma des empreintes Vickers (a) et Knoop (b).

II. Tests de flexion 3 points

1. Préparation des éprouvettes de flexion

Compte tenu de la faible taille des disques forgés, typiquement 35 mm de diamètre et moins d'un millimètre d'épaisseur finale, ceux-ci n'ont pas pu être testés directement avec l'appareillage à notre disposition. Comme pour les mesures de dureté, un empilement de 2 à 3 disques forgés a permis la découpe d'éprouvettes plus volumineuses.

Trois à quatre éprouvettes sont prélevées dans chaque disque forgé. Leurs dimensions sont typiquement de l'ordre de 20 mm de long, 4 mm de large (b) et 2 mm d'épaisseur (w). La section des éprouvettes est donc bien plus grande que la taille moyenne des grains de phase 2223 et des défauts dans le volume.

Brut de forgeage, les disques n'ont généralement pas leurs deux faces strictement parallèles et les plaquettes découpées n'ont donc pas une épaisseur régulière. Il faut alors rectifier les faces pour disposer d'éprouvettes d'essai.

Les quatre faces longitudinales sont polies par la suite au papier de verre fin et l'une d'elle est polie miroir pour l'observation ultérieure du chemin de fissuration.

Des essais de flexion jusqu'à la rupture (Figure 4.3) ont été effectués d'une part sur barreaux bruts de découpe donc juste après forgeage et d'autre part, sur des barreaux recuits selon un cycle nécessaire à l'établissement de bonnes propriétés supraconductrices (Cf. Chapitre 5, transition franche et densité de courant critique élevée).

Pour la détermination de la ténacité, certaines éprouvettes sont entaillées avec une scie de cuivre diamantée d'épaisseur 50 μm , la plus fine à notre disposition. Etant donnée la faible épaisseur des éprouvettes ($w \sim 2 \text{ mm}$), la profondeur d'entaille ($a_0 \sim 0,3-0,4 w$) n'assure pas un bon guidage du disque de cuivre souple. Malgré nos efforts pour limiter le battement de la scie, l'entaille finale a une largeur de l'ordre de 80 μm .

La nécessité de définir un compromis entre l'épaisseur finale et la qualité de la texture, décrit dans le chapitre précédent, a restreint l'étude à la détermination du module

d'élasticité et de la ténacité seulement dans le cas où la texture est parallèle au grand axe des éprouvettes. L'entaille est d'autant plus large et le fond d'entaille d'autant plus plat que la découpe s'effectue perpendiculairement aux grains de forme très anisotrope dont le clivage et/ou la décohésion intergranulaire est facile dans le plan cristallographique (ab).

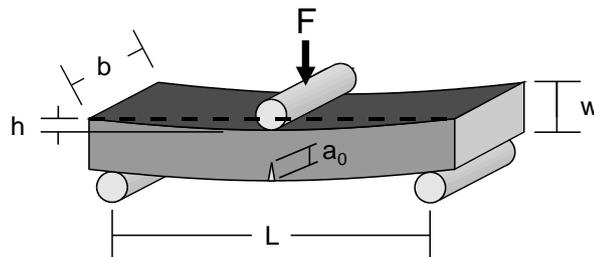


Figure 4.3 — Chargement d'une éprouvette en flexion 3 points.

2. Exploitation des enregistrements force - déplacement

La partie linéaire de pente $\Delta F/\Delta h$ de la courbe charge - déplacement du point d'appui d'une éprouvette non entaillée correspond à son domaine élastique et permet donc d'estimer le module d'élasticité E_{ab} ou module d'Young, longitudinal (en flexion 3 points) :

$$E_{ab} = \frac{1}{4b} \left(\frac{L}{w} \right)^3 \frac{\Delta F}{\Delta h} \quad (4.C)$$

Les courbes de chargement sont pratiquement linéaires jusqu'à la rupture brutale. La charge maximale F_R est utilisée pour le calcul de la contrainte de rupture σ_R :

$$\sigma_R = \frac{3 F_R L}{2 b w^2} \quad (4.D)$$

Pour nos éprouvettes entaillées (type SENB, « *single edge notched beam* »), la charge maximale à la rupture F_{MAX} est associée à la taille de l'entaille a_0 pour le calcul de la ténacité K_{IC} ^[10] :

$$K_{IC} = Y \sigma \sqrt{a_0} \quad (4.E)$$

Y est une fonction polynomiale du rapport a_0/w qui permet de placer le défaut dans un continuum élastique. Ce facteur dépend de la géométrie de l'échantillon et de la configuration du chargement.

Les valeurs de ténacité K_{IC} obtenues selon l'expression (4.E) supposent que le mode prépondérant de rupture est le mode I (ouverture de fissure). C'est le cas pour les éprouvettes orientées sur chant (Cf. [Figure 4.18](#)), mais pour celles posées à plat, la texture lamellaire obtenue par forgeage provoque une propagation de fissure en mode mixte I et II (cisaillement) (Cf. section C-V).

C – Résultats et discussion

I. Coefficients de dilatation

Des mesures de coefficients de dilatation ont été effectuées sur céramique frittée isotrope (non dense) et sur céramique forgée très texturée. Le coefficient de dilatation mesuré dans le cas de la céramique frittée sans orientation privilégiée des grains se situe entre ceux mesurés selon la direction de l'axe de forgeage et texture d'une céramique forgée (Figure 4.4). A partir de cette dernière, il est donc possible d'estimer les coefficients de dilatation intrinsèques d'un monocristal d'oxyde Bi-2223, connaissant l'angle moyen de désorientation des grains (Tableau 4.I).

La dilatation perpendiculairement à l'axe de forgeage, de 7 ppm/K , est comparable à celle de la plupart des oxydes (alumine : $8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$; zircon $10 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) mais elle est plus de deux fois plus faible que celle le long de l'axe de forgeage ($16 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), qui est plutôt dans la gamme des métaux (argent $19 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, cuivre $16 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

La différence importante des coefficients de dilatation longitudinaux et transversaux et l'alignement imparfait des grains 2223 dans la céramique suppose *a priori* l'existence de contraintes mécaniques internes dans les céramiques massives Bi2223 comme dans les bandes Ag/Bi2223 à l'interface supraconducteur - gaine, au cours de leur refroidissement à la température d'utilisation (77 K ou plus bas).

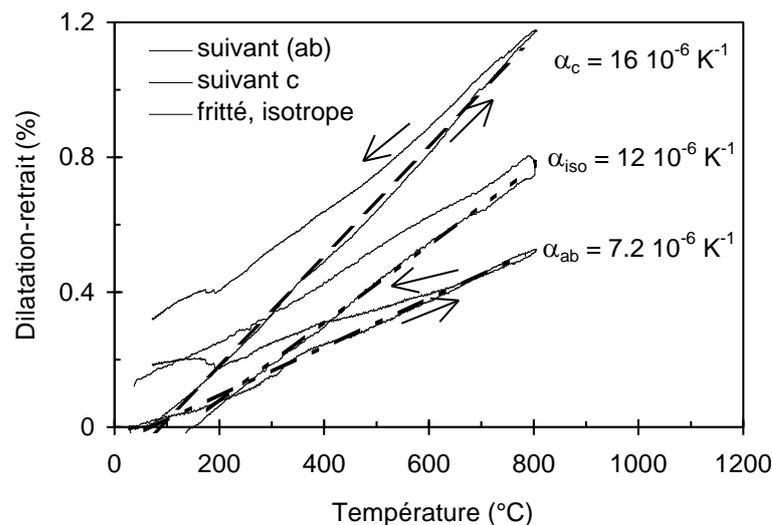


Figure 4.4 — Courbes de dilatation - retrait de deux céramiques de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, l'une isotrope et l'autre texturée.

Tableau 4.I — Coefficients de dilatation expérimentaux de céramiques (Bi,Pb)-2223 suivant leur microstructure (Cf. Figure 4.4).

	Céramique isotrope	Céramique texturée par forgeage (degré de désorientation moyen : 8°)		Monocristal (estimation)	
	(pressage isostatique)	« // (ab) »	« // c »	// (ab)	// c
Dilatation ($\times 10^6 \text{ K}^{-1}$)	11,7	7,2	16,1	~ 7,3	~ 16,3

II. Dureté d'une céramique 2223 isotrope

Après pressage isostatique jusqu'à 300 MPa et frittage sous air à 845°C pendant 24 heures ou plus, la porosité résiduelle reste importante. Elle varie de 15 à 40 %.

Des mesures de dureté Vickers et Knoop ont été réalisées sur plusieurs échantillons, tous consolidés suivant le même cycle thermique, en fonction de la charge appliquée à l'indenteur ou de la densité. La Figure 4.5 indique une légère décroissance de la dureté lorsque la charge augmente. Une valeur identique de 800 MPa sous 0,3 kg a été obtenue en dureté Vickers et Knoop, pour une céramique pressée à 300 MPa et de densité relative 0,82 ρ_{TH} . Cette valeur de charge, n'entraînant qu'un endommagement local de l'échantillon, a été retenue pour l'étude de la dureté des céramiques texturées.

La valeur de dureté mesurée sur nos céramiques est plus élevée que celle mesurée par Muralidhar et coll.^[11], 500 MPa ($P = 0.15 \text{ kg}$), sur pastilles mises en forme et synthétisées par frittage réactif direct des phases $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO})$ bien que pressées sous 10 tonnes. La porosité importante, induite par la « densification rétrograde » (Cf. Chapitre 2) au cours de la synthèse de la phase 2223 (10 jours à 845°C), en est certainement la cause.

La dureté d'une céramique isotrope de porosité très faible peut être estimée par extrapolation linéaire des duretés mesurées sur des pastilles pressées à 100, 200, 300 MPa, de densités relatives respectives 74 %, 77 %, et 79 % de la densité théorique (Figure 4.6). Ces duretés sont la moyenne de plusieurs empreintes sous 0,3 kg, la densité locale de ces trois céramiques sous chaque empreinte étant très variable.

Une céramique dense d'oxyde 2223 sans texture est difficilement réalisable en pratique, même en pressage isostatique à chaud ($\sim 0,90\rho_{\text{TH}}$, H. Seino et coll.^[12]), vue la forme lamellaire des grains. La valeur extrapolée de sa dureté, 1,5-1,6 GPa, est intéressante pour la comparaison avec celles des céramiques texturées puisque c'est aussi la dureté Knoop mesurée sur chant lorsque la grande diagonale de l'empreinte est orientée à 45° de l'axe de forgeage σ , à densité comparable (Voir III-2.3).

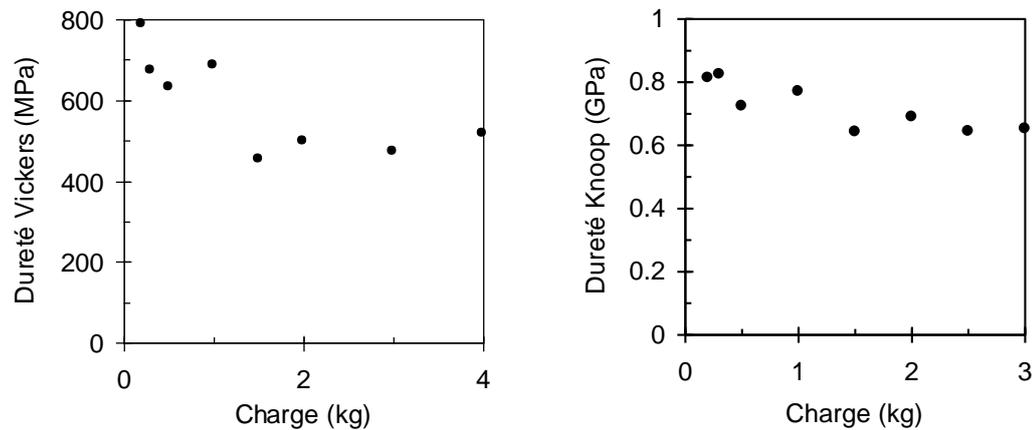


Figure 4.5 — Duretés Vickers et Knoop suivant la force appliquée à l'indenteur.

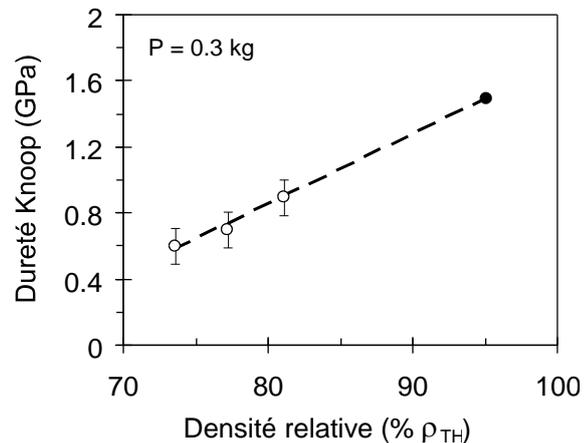


Figure 4.6 — Dureté Vickers en fonction de la porosité résiduelle d'une céramique polycristalline isotrope d'oxyde (Bi,Pb)-2223 (points blancs).

Le taux de compactage bien supérieur des céramiques texturées par forgeage est *a priori* favorable à une plus grande dureté mais l'anisotropie microstructurale induit des valeurs très différentes suivant l'orientation considérée. C'est ce que nous allons montrer maintenant.

III. Dureté d'une céramique 2223 texturée

Luo et coll.^[7] ont mis en évidence l'anisotropie de la dureté Vickers dans une céramique massive à grains orientés et obtenue par pressage à chaud, tout en remarquant la déformation de l'empreinte due à la texture. La faible valeur de la densité de courant critique (400 A/cm^2) de la céramique et sa densité estimée à 83 % de la densité

théorique, suggèrent que la texturation des grains 2223 est faible, du fait d'un cycle de pressage à chaud rapide.

Nous avons donc étudié l'effet du cycle de forgeage unidirectionnel, c'est-à-dire de la densité du produit et de la force de la texture sur la valeur de la dureté Vickers ainsi que de son homogénéité, selon deux directions perpendiculaires particulières : dans le plan du disque forgé et dans un plan contenant l'axe de forgeage.

1. Dureté selon l'axe de forgeage (à plat)

Dans ces conditions de chargement, l'empreinte est dans le plan (ab) ; sa forme est alors parfaitement carrée. La symétrie d'orientation des grains autour de l'axe de forgeage (Cf. figures de pole, Chapitre 3) et l'homogénéité de la porosité résiduelle conduit à des écarts de dimension quasiment nuls entre les empreintes Vickers effectuées à charge constante. La dureté est constante, sauf à la périphérie du disque, où la porosité est importante et répartie de façon très hétérogène (Figure 4.7). Pour un disque forgé de 30 à 32 mm de diamètre, la zone intéressante est un disque de 25-26 mm de diamètre, partie dans laquelle seront découpées les éprouvettes pour les tests de flexion.

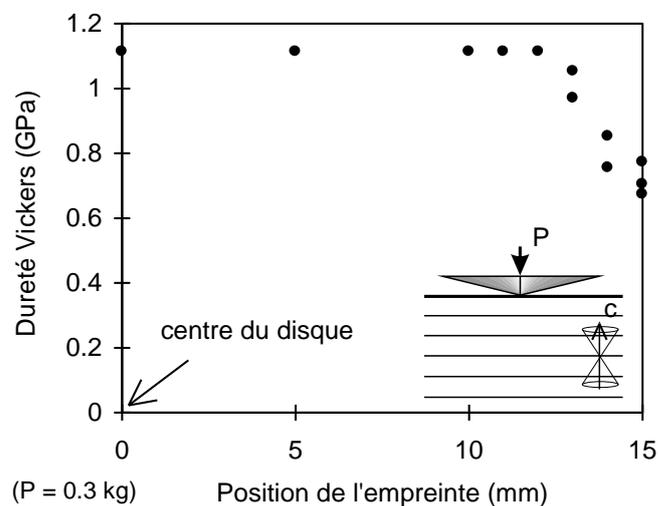


Figure 4.7 — Homogénéité de la dureté d'un disque forgé sauf en périphérie où la porosité est importante.

Nous avons vu que la densité atteignait rapidement, en début de l'étape de forgeage, une valeur autour de $0,95\rho_{TH}$ (Cf. Chapitre 3). La dureté dépendant principalement de la densité, elle est donc sensiblement constante, pour des disques forgés fortement déformés. Par exemple, un disque de densité $0,96\rho_{TH}$, obtenu après un forgeage rapide

et un taux de déformation faible ($\sim 50\%$) a une dureté proche de celle des disques les plus texturés, 1,1 GPa (Figure 4.8).

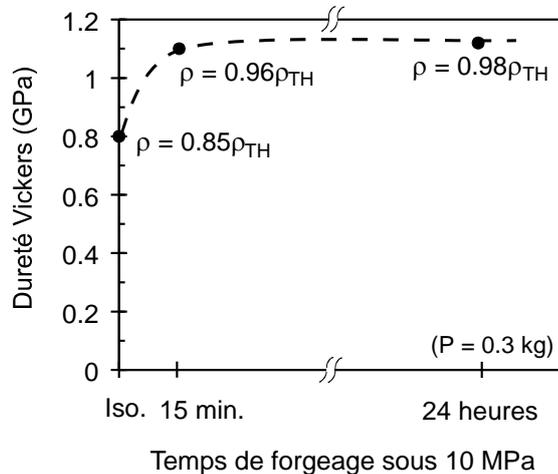


Figure 4.8 — Dureté Vickers en fonction de la densité du disque, fonction de la mise en forme.

Dans le cas d'une céramique très dense, l'absence de porosité susceptible d'absorber le déplacement de matière provoqué par la pénétration de l'indenteur, induit un écoulement manifeste, (Figure 4.9) expliquant l'augmentation de la dureté avec la charge.

Dans cette même céramique très texturée, aucune fissure n'est observable au MEB si l'indentation est effectuée sous une charge inférieure à 0,5 kg. Au-delà de cette valeur, l'endommagement se fait à la fois par écaillage important autour de l'empreinte et par fissuration radiale apparaissant principalement aux quatre sommets de l'empreinte mais aussi sur les côtés. Les longueurs des quatre fissures d'une même empreinte qui augmentent globalement avec la charge sont toujours très différentes les unes des autres (Figure 4.10). La zone d'écaillage et de déformation plastique où la matière est repoussée par l'indenteur est nettement visible en microscopie optique (Figure 4.11).

La texture et le clivage facile des grains suivant leur plan (ab) favorisent l'écaillage. Bien que la désorientation mutuelle des grains soit néfaste pour la densité de courant critique de transport (Cf. Chapitre 5), la présence de nombreux grains légèrement désorientés par rapport à l'axe de l'indenteur semble être préférable afin de minimiser l'endommagement, plutôt qu'une texture parfaite qui délaminerait complètement sous l'indenteur. La Figure 4.12 tente d'expliquer l'avantage d'une céramique à texture imparfaite et à petits grains, telle que celle des céramiques Bi-2212 et Bi-2223, comparée à celle des céramiques texturées YBCO-123.

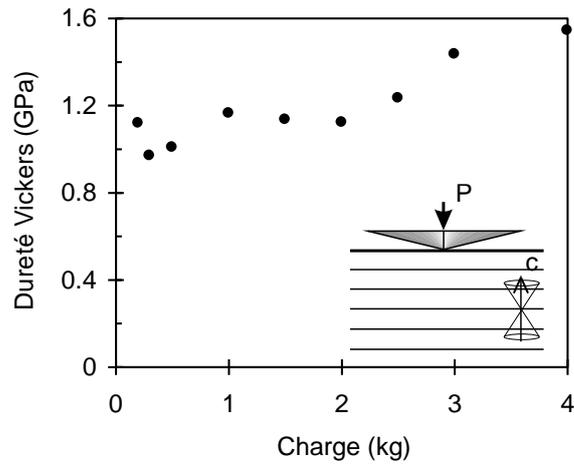


Figure 4.9 — *Ecroissage d'une céramique 2223 dense lors d'un chargement élevé de l'indenteur.*

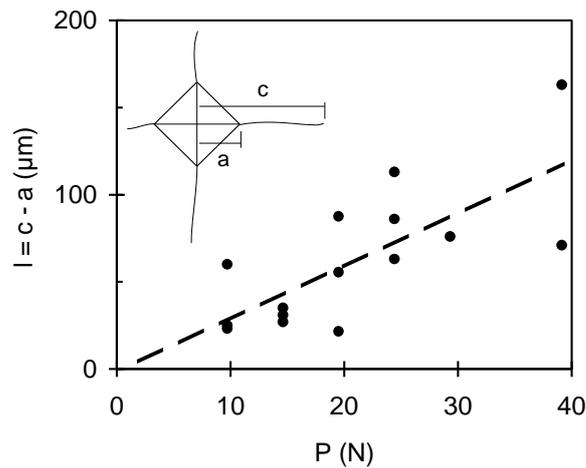


Figure 4.10 — *Longueurs des fissures à partir des sommets des empreintes Vickers, en fonction de la charge d'indentation.*

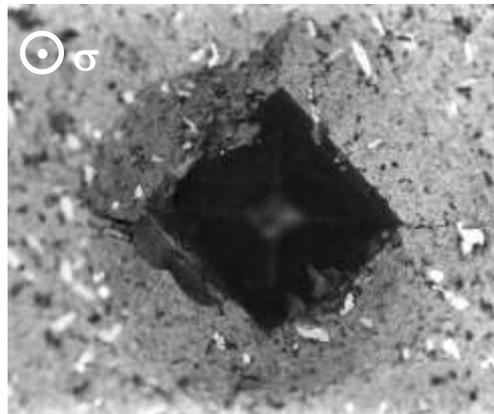


Figure 4.11 — *Empreinte Vickers dans une céramique 2223 dense et texturée, l'axe de forgeage (σ) étant perpendiculaire au plan de la micrographie (optique). Mise en évidence de la zone à forte déformation plastique.*

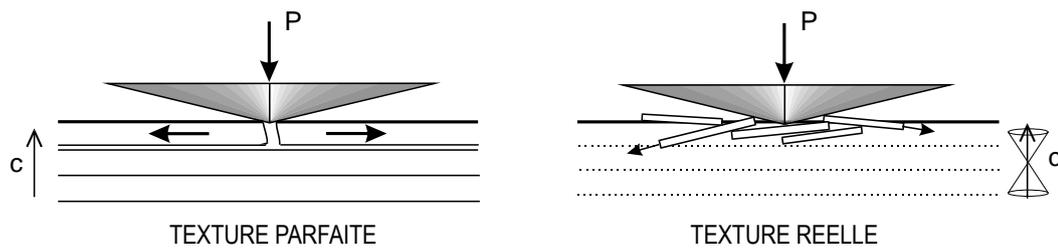


Figure 4.12 — Renforcement de la dureté grâce à la légère désorientation des grains.

2. Dureté mesurée dans un plan contenant l'axe de forgeage (section transversale)

2.1 Dureté Vickers

Dans le cas d'une céramique texturée, l'empreinte initialement carrée sous l'action combinée des déformations élastiques et plastiques dues à l'indenteur Vickers, subit un retrait élastique anisotrope. Si l'une des diagonales est parallèle à l'axe de forgeage, l'empreinte prend la forme d'un losange (Figure 4.13). Le rapport des longueurs de ses deux diagonales dépend des valeurs relatives du module d'Young, et dépend donc de la qualité de la texture, c'est-à-dire du cycle de forgeage (Figure 4.14a). Le recouvrement de l'élasticité est plus important le long de la texture (Figure 4.14b).

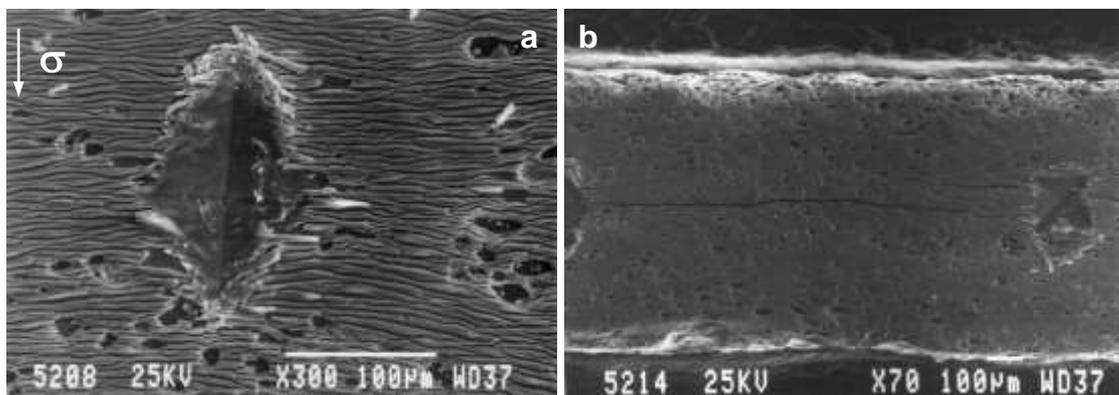


Figure 4.13a,b — Déformation d'empreintes Vickers due à la texture (Surface polie avec révélation chimique de la texture ; les « pores » sont en fait les vides laissés par les phases Sr-Ca-Cu-O dissoutes rapidement lors de la révélation).

La dureté Vickers moyenne est obtenue en considérant la longueur des deux diagonales dans l'expression $4A$. Elle vaut $\sim 1,5$ GPa dans les disques les plus texturés.

Une décohésion des grains et une désorientation locale de la texture ont lieu aux deux extrémités de la diagonale parallèle à l'axe de forgeage, sans formation de fissure radiale, et ce, quelle que soit la charge d'indentation. Par contre deux fissures, visibles

au MEB quand la charge dépasse 0,5 kg, sont amorcées selon la direction de la diagonale parallèle à l'orientation moyenne de la texture. Ces fissures atteignent des tailles très importantes pour des charges plus élevées (Figure 4.13b).

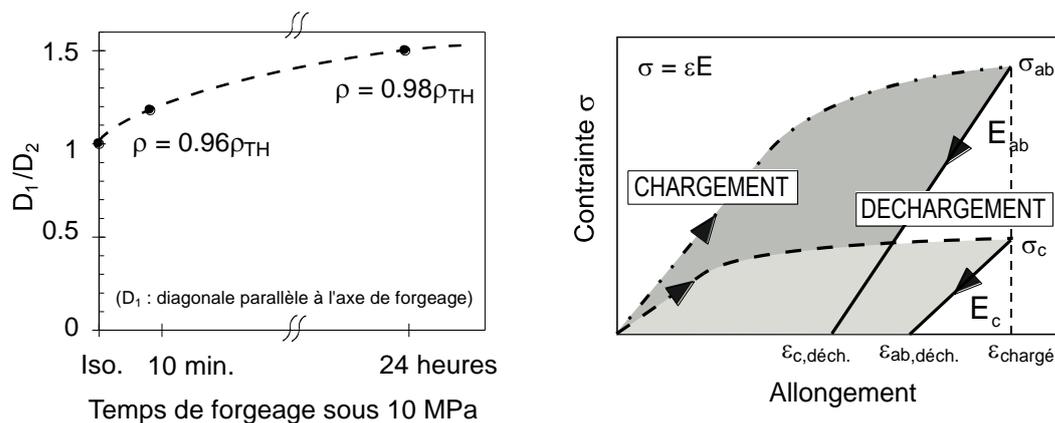


Figure 4.14 — (a) Rapport des diagonales d'une empreinte Vickers en fonction du cycle de forgeage ; (b) Schématisation du retour élastique lors du déchargement de l'indenteur quand l'empreinte est dans le plan (ab), expliquant la variation de dimension de ses deux diagonales.

2.2 Relation dureté - densité de courant critique

Parrell et coll.^[13] ont mis en évidence la dépendance quasi linéaire de la dureté Vickers d'une section transverse avec la densité de courant critique dans le cas de bandes Ag/Bi2223. Bien que les densités de courant critique des céramiques massives forgées soient toujours inférieures à celles des bandes, leur dureté à l'état dense et texturé est plus élevée (Figure 4.15). Ceci montre, d'une part que la densité du cœur supraconducteur des bandes Ag/Bi2223, difficilement appréciable à cause de la gaine d'argent, est certainement plus faible, et donc que le compactage et l'alignement des grains ne sont pas seuls responsables de la valeur de la densité de courant critique. L'effet de taille de la section de ces dernières, près de dix fois inférieure, doit être considéré (Cf. Chapitre 5).

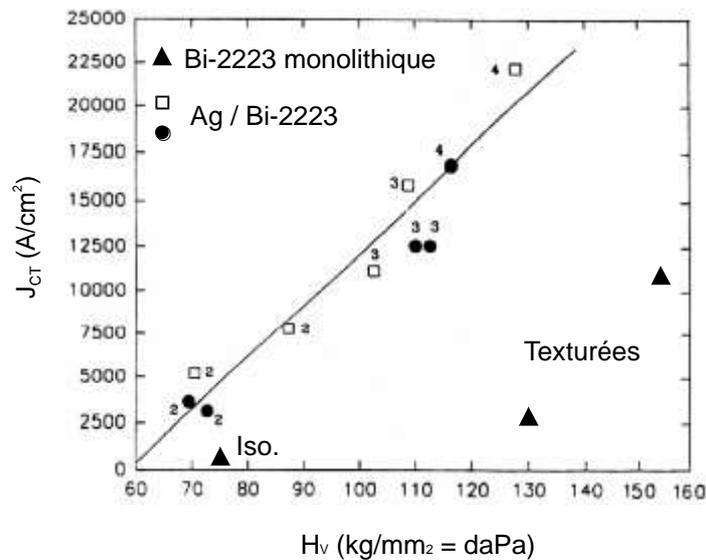


Figure 4.15 — Comparaison des duretés Vickers de section transverses texturées de bandes Ag/Bi-2223^[13] et de céramiques monolithiques.

2.3 Dureté Knoop

Plutôt que de considérer la dureté Vickers, nous avons préféré étudier la dureté Knoop en fonction de l'orientation de la grande longueur de l'indenteur, par rapport à l'axe de forgeage σ (Figure 4.16), car la forme très allongée du diamant Knoop accroît la sensibilité de la dureté à l'anisotropie du matériau.

Les résultats des mesures effectuées sur plusieurs disques de densité équivalente ($0,95\rho_{TH} < \rho < 0,98\rho_{TH}$) ayant subi des cycles de forgeage différents sont illustrés sur la Figure 4.17. Celle-ci indique que la dureté Knoop mesurée le long de la texture dépend peu du cycle de forgeage : pour une même valeur de densité ($d \sim 0,95 d_{TH}$), elle reste sensiblement égale à 0,9-1,1 GPa, valeur précédemment trouvée en dureté Vickers.

Par contre, la dureté Knoop, mesurée lorsque la grande dimension de l'empreinte est parallèle à l'axe de forgeage, dépend fortement de la texture. Elle varie de 2,3 GPa, après un forgeage rapide sous faible charge (typiquement 5-7 MPa, 5-10 min.) à plus de 3,2 GPa pour les disques les plus texturés (10 MPa, 24 heures et plus). La dureté moyenne, autour de 1,5 GPa, valeur donnée par une empreinte inclinée à 45° , confirme la valeur de dureté obtenue précédemment par extrapolation des duretés mesurées sur échantillons poreux sans orientation privilégiée des grains (Figure 4.6).

Plus généralement, l'écart des courbes de dureté à cette valeur moyenne associée à l'inclinaison 45° , est d'autant plus grand que les grains sont mieux alignés.

Dans le cas où la grande diagonale de l'empreinte Knoop est parallèle à la texture, l'indenteur joue le rôle d'un véritable couteau, générant deux longues fissures facilitant sa pénétration. C'est la raison pour laquelle la dureté Knoop est faible dans cette configuration.

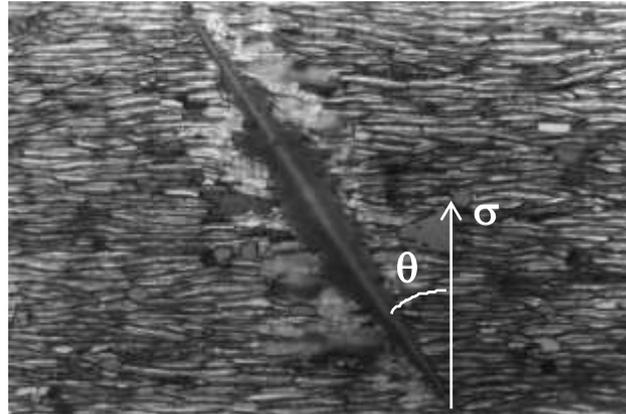


Figure 4.16 — Micrographie optique d'une empreinte Knoop inclinée d'un angle θ par rapport à l'axe de forgeage.

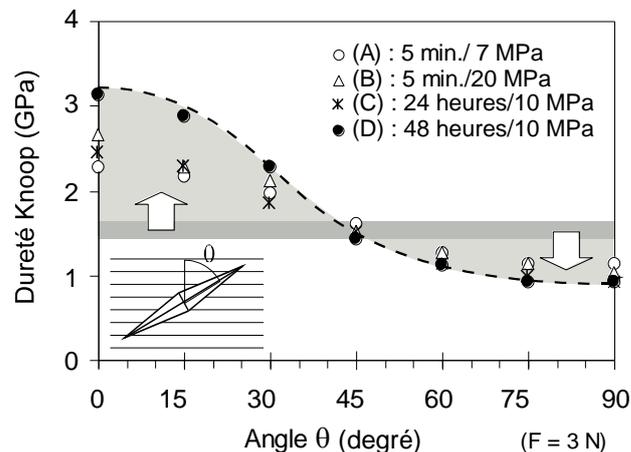


Figure 4.17 — Dureté Knoop en fonction de l'inclinaison de l'empreinte par rapport à l'axe de forgeage, pour plusieurs disques forgés sous différentes conditions de pression et temps.

En conclusion, les duretés moyennes de nos échantillons de phase 2223 varient de 700 MPa pour les céramiques poreuses à près de 1,2 GPa pour les céramiques denses. Pour ces dernières, la texture induit une grande anisotropie de la dureté Knoop : 900 MPa le long de la texture à 3,2 GPa, le long de l'axe de forgeage.

Ces valeurs sont à comparer à celles des métaux ductiles à température ambiante (cuivre, or, argent : $H_V = 2,5-4$ GPa) et sont nettement inférieures aux duretés observées dans la plupart des oxydes (Al_2O_3 : 25 GPa ; MgO : 6 GPa), ainsi que dans les céramiques polycristallines denses d'oxyde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (F. Tancret et coll. ^[14], $H_V \sim 5$ GPa).

L'étude de la dureté Knoop en fonction de l'orientation de l'indenteur avec l'axe de forgeage se révèle donc être un moyen de caractériser la texture obtenue.

IV. Modules d'élasticité des échantillons massifs

Ils ont été déterminés par des tests en flexion 3 points à température ambiante sur éprouvettes lisses découpées dans la zone de porosité homogène et minimale de disques forgés puis soudés à chaud (2 à 3 disques selon l'épaisseur finale désirée). Dans ces essais, l'effort de flexion est parallèle à l'axe de forgeage permettant de calculer le module d'élasticité le long de la texture E_{ab} , et ce pour différents cycles de mise en forme. A titre de comparaison, le même test a été réalisé sur éprouvette à microstructure poreuse et isotrope (Cf. V-1).

1. Estimation de E_{ab} en flexion trois points - Anisotropie de E

A cause de la forme des disques forgés (faible dimension suivant l'axe c des grains) et de l'appareillage de traction-flexion nécessitant des échantillons de grande dimension (plus d'un centimètre), il ne nous a pas été possible de caractériser le module d'élasticité E_c ni la ténacité des céramiques texturées le long de l'axe de forgeage (σ), orientation la plus défavorable mécaniquement, du fait d'un clivage facile des grains selon leur plan cristallographique (ab).

Néanmoins, l'utilisation de ces céramiques supraconductrices n'est envisageable que dans le cas où le courant électrique passe le long des plaquettes 2223, orientation correspondant à la plus grande dimension de la céramique (c'est le but même de la texturation). Dans le cas où la céramique est soumise à des efforts mécaniques de flexion, ceux-ci seront donc appliqués principalement perpendiculairement à la direction du courant. Des essais de flexion 3 points sur éprouvettes non entaillées, en configurations $F//\sigma$ (« à plat ») et $F\perp\sigma$ (« sur chant ») (Figure 4.18) nous ont permis de comparer les valeurs du module d'élasticité apparent E_{ab} obtenu à l'aide de la relation (4.C) par ces deux modes de chargement. Dans nos céramiques à grains 2223 orientés, le rapport maximal $E_{ab}(F//\sigma) / E_{ab}(F\perp\sigma) = 1,35$ a été trouvé pour les meilleures qualités de texturation (cycle de forgeage de 20 heures et plus sous 10 MPa).

Les modules d'élasticité mentionnés dans la suite de l'étude correspondent tous à la configuration « à plat ». Il s'agit donc des valeurs du module apparent, E_{ab} , les plus élevées.

D'autre part, des mesures ultrasonores suivant les directions ab et c effectuées par Saunders et coll.^[3] sur des céramiques Bi2212 à texture comparable ont permis d'estimer l'anisotropie des modules d'élasticité : $E_{ab}/E_c = 2.3$, valeur quasi indépendante de la température.

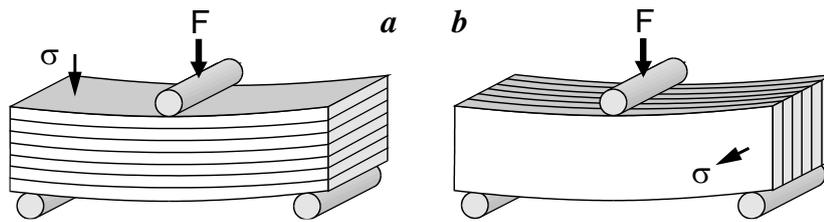


Figure 4.18 — Deux types de chargement en flexion 3 points « $F \perp \sigma$ courant » : (a) $F // \sigma$ dit « à plat » et (b) $F \perp \sigma$ dit « sur chant ».

2. Homogénéité au sein d'un même disque forgé

La Figure 4.19 révèle une valeur constante du module d'élasticité pour 4 éprouvettes découpées dans un même disque forgé sous 10 MPa pendant 48 heures (845°C). Le module d'élasticité moyen est de 110 GPa avec un écart maximum de 7 %, l'erreur due à la reproductibilité du test de flexion étant sensiblement plus faible. On admettra donc par la suite que l'erreur sur le module est inférieure à 10 %.

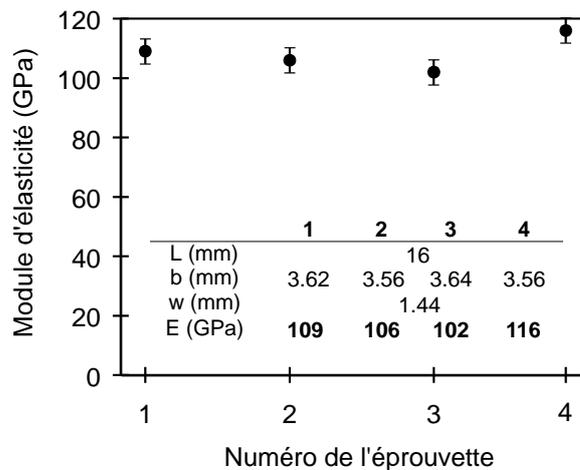


Figure 4.19 — Module d'élasticité E_{ab} de 4 éprouvettes taillées dans le même disque forgé (845°C - 10 MPa - 48 heures)

3. Effet du cycle de forgeage

Les valeurs moyennes du module d'élasticité (mesures sur 2 ou 3 éprouvettes) sont données dans le Tableau 4.II, pour les quatre profils de forgeage suivant :

- forgeage A : rapide sous faible charge, 7 MPa,
- forgeage B : rapide sous forte charge, 20 MPa,
- forgeage C : « normal » sous 10 MPa,
- forgeage D : long sous 10 MPa.

Les figures de pôles des disques issus des forgeages A et C sont représentées en [Figure 4.20](#), la distribution angulaire, non représentée, des grains dans les disques de type B et D, étant comparable à celle du disque C.

Dans le [Tableau 4.II](#), sont présentées les valeurs du module d'élasticité associées aux matériaux brut de forgeage ou ayant subi un recuit complémentaire dont ils ont typiquement besoin pour avoir des propriétés supraconductrices intéressantes. Suivant le cycle de forgeage, la valeur du module E_{ab} le long de la texture est comprise entre 80 GPa et plus de 110 GPa. De l'analyse de ces valeurs, plusieurs remarques peuvent être faites :

- Le forgeage qui doit surtout diminuer la porosité a un effet bénéfique sur le module. En effet, ce dernier vaut ~ 40 GPa pour une céramique de densité moyenne relative 0,74 obtenue après pressage isostatique sous 200 MPa et frittage à 845°C.
- Le recuit affecte légèrement (2-7 %) le module d'Young des disques ayant été peu contraints lors de leur mise en forme, c'est-à-dire ceux ayant subi une faible charge (disque A) ou quand la charge a été appliquée progressivement puis maintenue longtemps (disques C et D). Par contre le module d'Young du disque forgé rapidement sous charge plus forte, est plus faible d'environ 20 % après recuit. Bien qu'en fin de forgeage, la contrainte uniaxiale soit retirée avant le début du refroidissement, la superposition des éléments intercalaires entre le disque forgé et le piston de la presse (Cf. Chapitre 3) et les coefficients de dilatation du disque et de l'argent étant différents, peuvent provoquer des contraintes de compression durant le refroidissement. Le recuit post-forgeage du disque libéré de ces feuilles d'argent peut réduire ces contraintes.
- La dispersion angulaire des grains dans les disques B à D étant sensiblement identique, la présence des contraintes résiduelles de forgeage, diminuées par le recuit, peuvent contribuer à expliquer la différence importante de densité de courant critique entre le disque B (jamais supérieure à 5000 A/cm²) et les disques C et D (~ 10000 A/cm²).
- La mesure des dimensions des éprouvettes avant et après le recuit à 845°C sous air de 50 heures révèle que la porosité a augmenté de 2 à 5 %. Cette porosité supplémentaire et le relâchement des contraintes internes permettent d'expliquer le nivellement du module d'élasticité après recuit et qui se situe en moyenne de autour de 80 GPa.

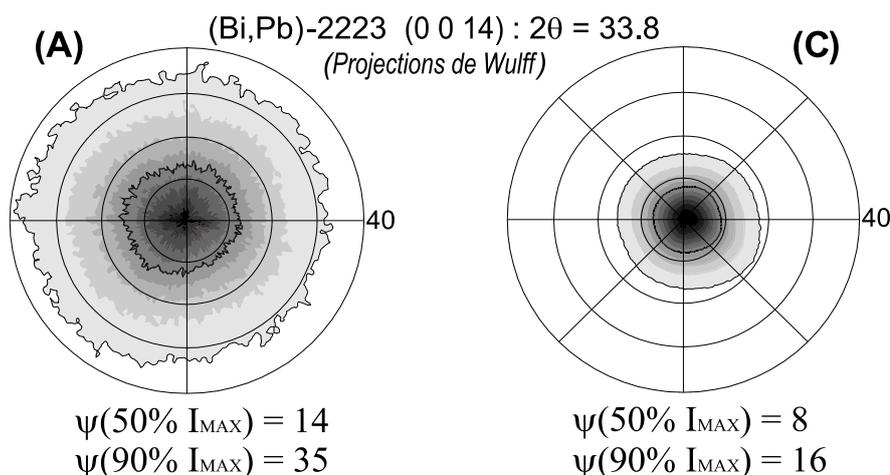


Figure 4.20 — Figures de pôle des disques forgés A : 5 min./7 MPa et C : 24 heures/10 MPa.

Tableau 4.II — Module d'élasticité E_{ab} de disques bruts de forgeage (845°C) et recuits à 845°C pendant 50 heures.

	A		B		C		D	
	brut	recuit	brut	recuit	brut	recuit	brut	recuit
Contrainte (MPa)	7		20		10		10	
Durée	5 min.		5 min.		24 heures		48 heures	
Porosité (%)	8	9-10	4-6	7-8	1-3	4-6	1-3	4-6
Module E_{ab} (GPa)	86	82	96	79	83	81	112	104
Variation de E_{ab}	- 5 %		- 18 %		- 2.5 %		- 7 %	

4. Effet de la porosité

Les modules mesurés en flexion en fonction de la porosité sont reportés dans la [Figure 4.21](#) et comparés avec des valeurs issues de la littérature. La valeur obtenue par Muralidhar et coll.^[11] à partir de la méthode du temps de propagation des ondes ultrasoniques dans une céramique de densité relative $\sim 80\%$ est en accord avec nos résultats. Quant aux valeurs de module de Miyase et coll.^[9], supérieures aux nôtres, elles ont été obtenues en traction uniaxiale, sollicitation qui aboutit à des valeurs de module toujours plus élevées qu'en flexion 3 points où on peut admettre que les contraintes de cisaillement interviennent de façon plus significative entre les strates de la texture en configuration « à plat ».

Le modèle de la variation du module d'élasticité en fonction de la porosité établi par Alford^[15], dans le cas d'une céramique à grains isotropes, permet d'estimer, à l'aide de nos résultats, le module d'élasticité E_0 d'une céramique sans porosité, environ 115 GPa.

A l'aide de ce modèle, Ravinder Reddy et coll. [4] ont estimé le module d'une céramique dense d'oxyde Bi-2212 mise en forme par pressage uniaxial à froid puis frittage (donc à grains pseudo-orientés) à 110 GPa, valeur proche du module E_{ab} obtenu par Saunders et coll. [3] à partir de céramiques 2212 texturées par forgeage, soit 102 GPa.

L'équation plus générale de Wagh (4.G) permet de mieux corréler nos données expérimentales avec $E_0 = 125$ GPa et $m = 4,2$ (2212 texturé : $m = 4,6$ [3]), p étant la porosité.

Alford :
$$E = E_0(1 - p)^3 \quad 4.F$$

Wagh :
$$E = E_0(1 - p)^m \quad 4.G$$

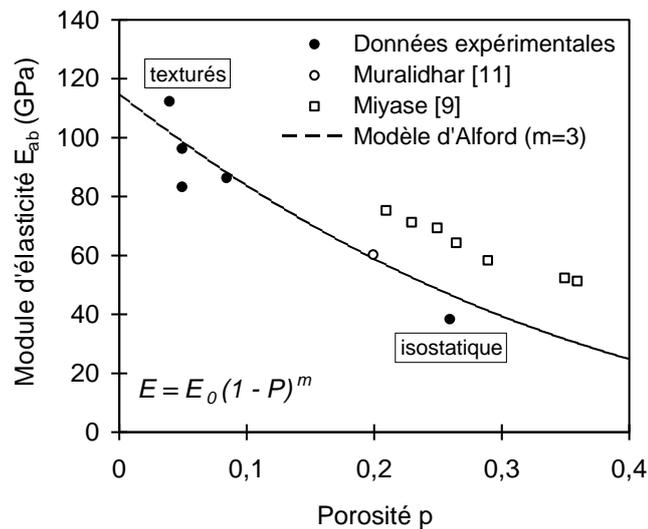


Figure 4.21 — Valeurs expérimentales du module d'élasticité (disques non recuit) en fonction de la porosité. Notons que densification et alignement des grains sont indissociables dans les céramiques texturées BSCCO.

De plus, l'alignement des grains 2223 lamellaires, nécessairement lié à la réduction progressive de la porosité influence forcément la valeur du module d'élasticité. En l'absence d'éprouvette de flexion où l'axe de forgeage serait parallèle à sa grande dimension, Saunders [3] a estimé le module d'élasticité transversal E_c le long de l'axe de forgeage à 44 GPa par des mesures de vitesse ultrasonique, dans des céramiques de phase 2212 denses et texturées par forgeage.

5. Vieillissement par choc thermique

Pour connaître le comportement de ces céramiques texturées d'oxyde 2223 vis-à-vis des écarts de température, nous avons fait subir des trempes thermiques à des éprouvettes extraites d'un disque à grains très orientés. Nous avons tenté de mettre en évidence une évolution du module d'élasticité en fonction du nombre de trempes par immersion directe des éprouvettes à température ambiante dans l'azote liquide, 77 K, et retour naturel à la température ambiante sans chauffage ($\Delta T = 220$ °C).

Après 100 cycles 77 K \leftrightarrow ambiante, le module d'élasticité E_{ab} d'un barreau non recuit, initialement de 110 GPa, se stabilise à ~ 95 GPa, soit une diminution de 10-12 % (Figure 4.22). La céramique vieillit donc sensiblement si aucune précaution n'est prise lors d'un changement de température. Il est à noter que ce vieillissement peut provenir soit du choc thermique proprement dit par microfissuration (microclivage) due au refroidissement brutal qui engendre momentanément des contraintes de compression en surface, soit de la corrosion lors de la remontée en température. En effet, sous air, les éprouvettes se recouvrent rapidement de givre. En isolant les éprouvettes de l'air ambiant humide, ce phénomène de vieillissement a été minimisé. Dans le cas contraire, les observations au MEB à très fort grossissement des faces préalablement polies avant choc thermique, ont permis de détecter la présence de microfissures débouchantes après les nombreuses trempes (Figure 4.23).

Une autre série de trempes, en prenant plus de précautions lors du réchauffement de l'éprouvette depuis la température de l'azote liquide, a montré en effet qu'après 10 trempes successives, l'affaiblissement du module d'élasticité n'était que de ~ 5 %. L'endommagement principal proviendrait donc de la corrosion dû au givre. Avec ces mêmes précautions, des mesures répétées en transport de courant ont montré que la densité de courant critique restait constante, ce qui confirme donc la faible influence du choc thermique.

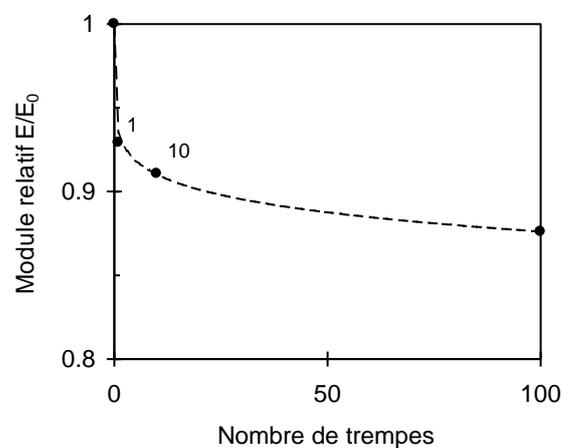


Figure 4.22 — Evolution du module d'élasticité E_{ab} après plusieurs trempes dans l'azote liquide.

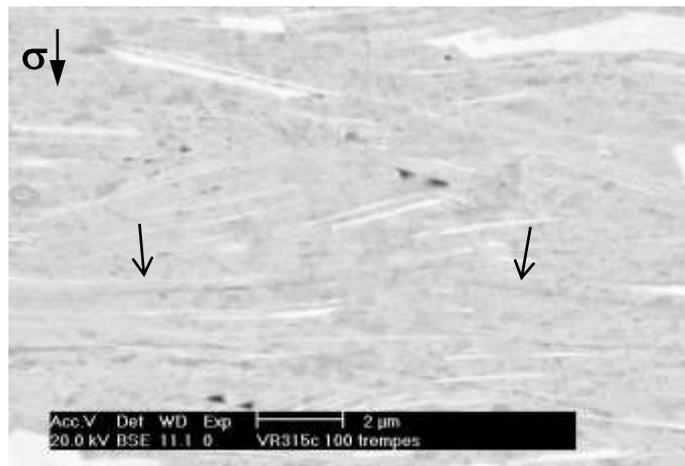


Figure 4.23 — Microfissures observées après 100 chocs thermiques $\Delta T = 220$ K (MEB/ER). σ représente la direction du forgeage.

V. Contrainte à la rupture et ténacité.

La contrainte à la rupture et la ténacité d'éprouvettes issues des disques ayant subi les cycles de forgeage A, B, C, et D précités ont été déterminées et comparées aux valeurs d'une céramique isotrope poreuse obtenue par frittage d'une poudre compactée isostatiquement à froid sous 200 MPa.

Tableau 4.III — Contrainte à la rupture σ_R et ténacité K_{IC} de disques suivant le forgeage.

à 20°C	I	A		B		C		D	
		brut	recuit	brut	recuit	brut	recuit	brut	recuit
Contrainte (MPa)	200	7		20		10		10	
Durée	Iso.	5 min.		5 min.		24 heures		48 heures	
Porosité (%)	26	8-9		4-5		4-5		3-4	
σ_R (MPa)	40	130	110	180	150	160	140	200	170
K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	~ 1.7	~ 1.9	~ 1.8	~ 2.1	~ 2.1	~ 2.7	~ 2.7	~ 2.9	~ 2.9

De ces valeurs (Tableau 4.III), plusieurs remarques peuvent être faites :

- La contrainte à la rupture des céramiques forgées est nettement supérieure à celle des céramiques pressées puis frittées. La porosité bien plus faible dans les céramiques forgées expliquerait cette différence.

- La contrainte à la rupture dépend donc fortement des conditions de forgeage. Elle passe de 130 MPa pour les disques forgés rapidement à 200 MPa pour les meilleures textures, et diminue de 12-17 % suite au recuit. Cette diminution est la plus grande dans le cas du disque forgé rapidement sous forte contrainte : elle peut correspondre à un relâchement plus important lors du recuit des contraintes internes initialement élevées.
- Par contre la ténacité, qui varie de $1,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ pour un disque faiblement forgé, de porosité relative 8 %, à $2,7-3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ pour les disques les plus denses et texturés, n'est pas affaiblie par le recuit. Elle semble donc peu affectée par les contraintes résiduelles internes, et dépend essentiellement de la porosité et de l'alignement des grains qui varie peu au cours du recuit.

1. Allure des courbes charge - déplacement du point d'appui

La rupture des éprouvettes non entaillées est toujours brutale. La courbe charge - déflexion comporte trois domaines (Figure 4.24) :

- une portion linéaire correspondant à un comportement élastique,
- un domaine très étroit où la fissure se propage à grande vitesse à travers presque toute l'épaisseur de l'éprouvette quand l'effort maximal est atteint,
- un dernier domaine, où l'échantillon n'est pas encore rompu en deux morceaux distincts. L'augmentation de la flèche provoque l'écartement de la fissure et le glissement relatif des grains le long des parois de la fissure.

L'allure des courbes charge - déplacement pour des éprouvettes entaillées est différente. La fissure se propage par sauts successifs de ruptures brutales entrecoupés de propagations contrôlées (Figure 4.25). Si cet effet n'est pas perceptible pour une céramique frittée puisque isotrope, il est très prononcé pour une céramique texturée et correspond à des extensions de fissures dans ou entre les strates orientées de la texture. La déformation lors de la propagation de la fissure est souvent plus grande que celle associée au domaine d'élasticité. En effet l'allure de cette portion de courbe dépend de la texture, donc des conditions de forgeage et est modifiée par le recuit.

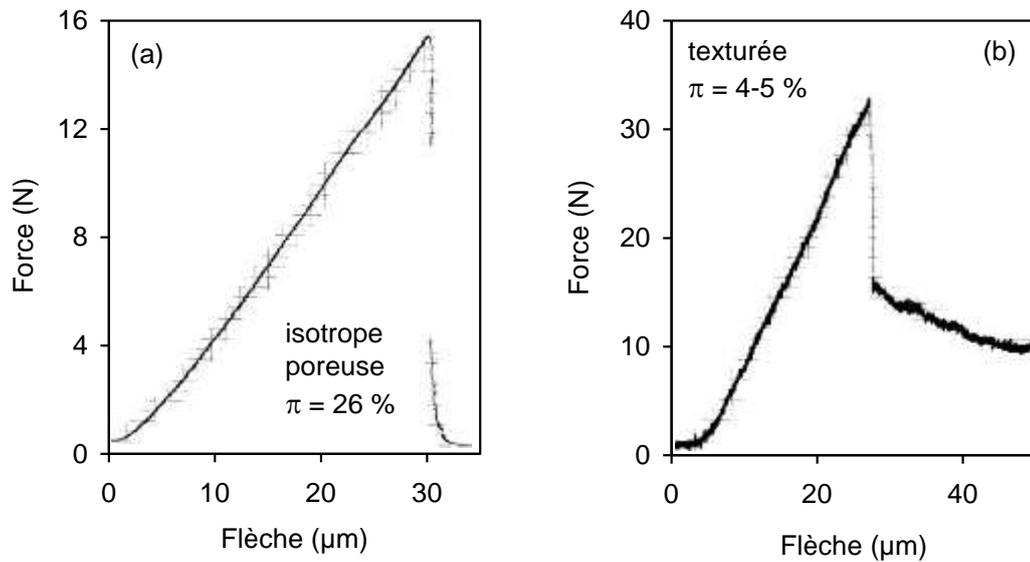


Figure 4.24 — Courbes charge - déplacement du point d'appui en flexion associées à une éprouvette non entaillée : (a) céramique isotrope poreuse ; (b) céramique texturée suivant le cycle de forgeage C.

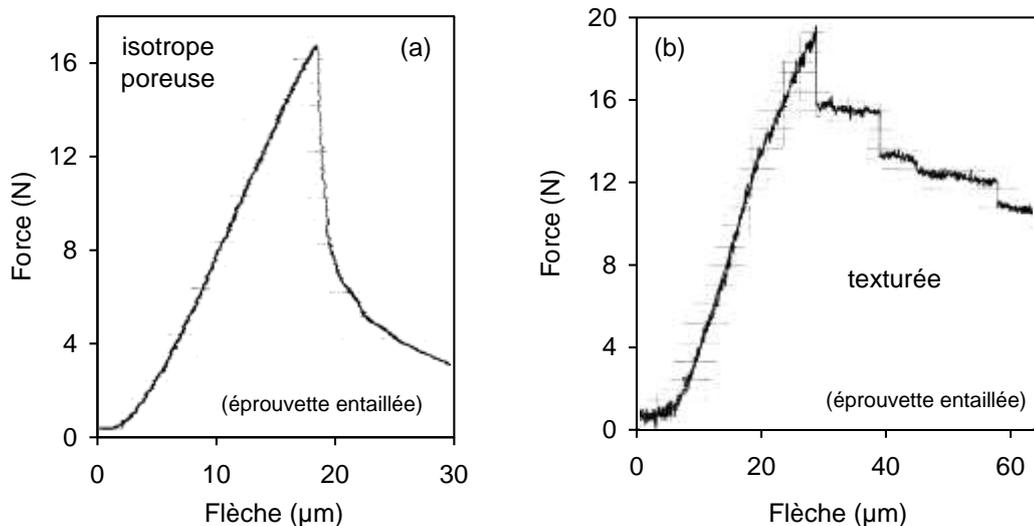


Figure 4.25 — Courbes charge - déplacement associées à la flexion 3 points sur une éprouvette entaillée : (a) céramique isotrope ; (b) céramique texturée.

2. Chemin de fissuration en flexion 3 points

Après déchargement, l'observation du chemin de fissuration sur la surface latérale préalablement polie, permet de comprendre la forme de ces courbes.

Les [Figure 4.26](#) et [Figure 4.27](#) montrent la différence de chemin emprunté par la fissure dans une céramique isotrope et une céramique texturée à grains faiblement orientés

(forgeage A). Alors que dans une céramique isotrope, la fissure se propage à la verticale du point d'appui du couteau supérieur, dans une céramique texturée la propagation de la fissure est contrariée par l'alignement des grains. L'observation globale du chemin de fissuration montre que celui-ci zigzague autour du plan de l'entaille, longeant de préférence les plans (ab) où le clivage des grains est facile.

Pour les disques forgés suivant les cycles B à D, des fissures secondaires apparaissent, se propageant principalement suivant la texture (Figure 4.28). Ces fissures peuvent se brancher sur la fissure principale, ce qui explique les accidents observés sur les courbes chargement-déplacement précédentes (Figure 4.25b).

Il est important de noter que la pseudo période de zigzag observée sur la micrographie de la Figure 4.27, ne correspond pas aux différentes soudures dues à l'empilement de plusieurs disques forgés fins afin d'obtenir une céramique épaisse selon l'axe de forgeage. En effet, l'éprouvette présentée en Figure 4.27 est issue d'un seul disque faiblement texturé, et celle de la Figure 4.28 est issue de deux disques soudés. La soudure, invisible au MEB, est donc propre et ne perturbe pas le chemin de la fissure.

Bien que les dimensions des éprouvettes entaillées prélevées dans des disques forgés soient conformes aux recommandations de la mécanique linéaire de la rupture (4.G et Tableau 4.IV), le profil de rupture non reproductible révèle a priori l'imprécision de mesure de la ténacité puisque le défaut principal généré par l'entaille n'initie pas toujours une seule fissure. L'état de contrainte locale en fond d'entaille engendre donc de nombreux points d'amorçage de la fissure.

Dimensions minimales conseillées :

$$b, a_0, w - a_0 \geq 2.5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_R} \right)^2 \quad (4.G)$$

Tableau 4.IV — Les conditions dimensionnelles de la mécanique linéaire de la rupture sont vérifiées pour les éprouvettes issues des disques texturés par forgeage.

	Iso.	A	B	C	D
b	3,5 - 4 mm				
w	1,5 - 2 mm				
w - a ₀ (a ₀ /w = 0.3)	1 - 1,3 mm				
$2.5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_R} \right)^2$	4,5 10⁻³	< 0,67 10 ⁻⁴	< 4,9 10 ⁻⁴	< 7,1 10 ⁻⁴	< 7,3 10 ⁻⁴
Conditions	NON	<i>oui</i>	<i>oui</i>	<i>oui</i>	<i>oui</i>

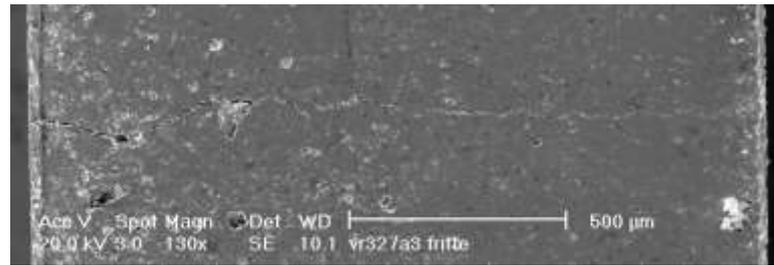


Figure 4.26 — Micrographie MEB du chemin de fissuration dans une éprouvette à microstructure isotrope et poreuse ($\pi = 0,26$) testée en flexion 3 points.

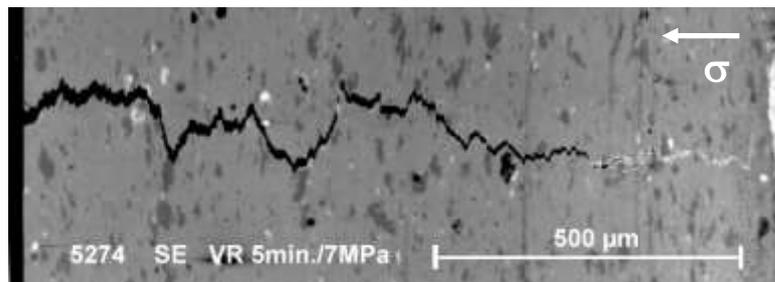


Figure 4.27 — Micrographie MEB du chemin de fissuration dans une éprouvette texturée suivant le cycle 5 min. / 7 MPa (forgeage A) testée en flexion 3 points.

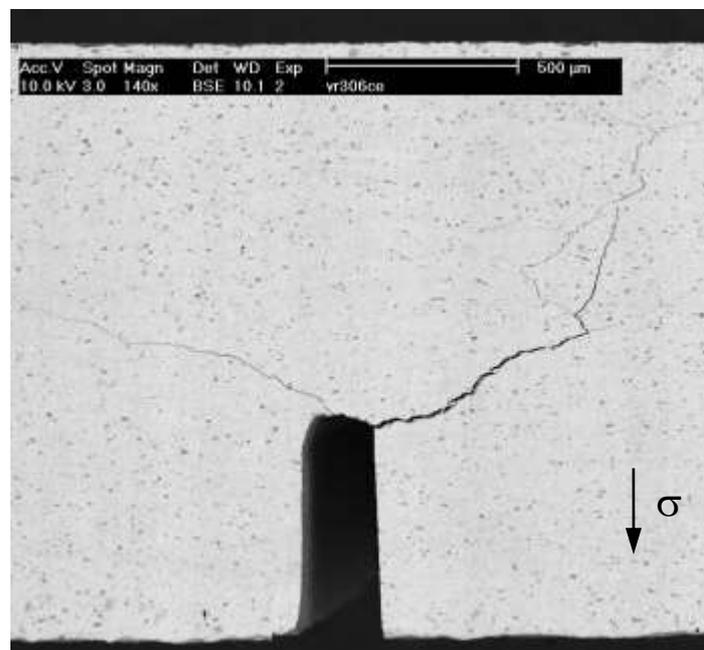


Figure 4.28 — Micrographie MEB de l'endommagement issu du fond d'entaille dans le cas d'une éprouvette texturée (forgeage C). Présence de fissures multiples à propagation guidée par des strates de texture (ab).

Les grains, par leur forme lamellaire prononcée et leur orientation privilégiée, produisent un pontage important de la fissure. Ainsi donc il apparaît des efforts de cisaillement entre les lèvres de la fissure, du fait de la légère désorientation des grains.

Par ailleurs, le pontage contribue à l'augmentation de l'énergie de rupture. Les nombreux blocages des grains entre les parois de la fissure (Figure 4.29) empêchent celle-ci de s'ouvrir sous l'effort mais aussi de se refermer lors du relâchement de la contrainte appliquée.

De plus, les grains de phases secondaires (SrCaCuO), de par leur proportion dans la matrice 2223 (jusqu'à 10 %), leur taille (5 à 20 μm) et leur forme presque isotrope donc très différente de celle des grains lamellaires d'oxyde $(\text{Bi,Pb})\text{-}2223$ (épaisseur < 1 μm), jouent un rôle *a priori* important dans le comportement mécanique de la céramique.

Suivant la position des grains de phase secondaire par rapport au trajet de la fissure, ils peuvent présenter une rupture intergranulaire ou transgranulaire, comme l'illustre la Figure 4.30. Dans ces deux cas, aucune décohérence ne semble avoir lieu avec la phase supraconductrice, le long de la texture.

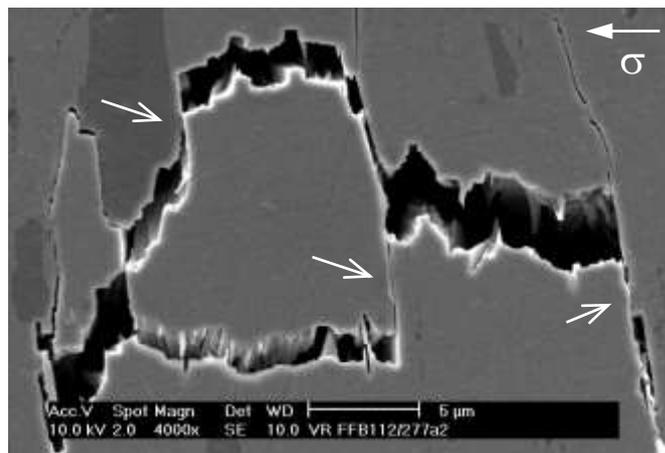


Figure 4.29 — Micrographie illustrant le pontage de la fissure par les grains, freinant la propagation de la fissure et empêchant sa fermeture quand la contrainte appliquée est relâchée.

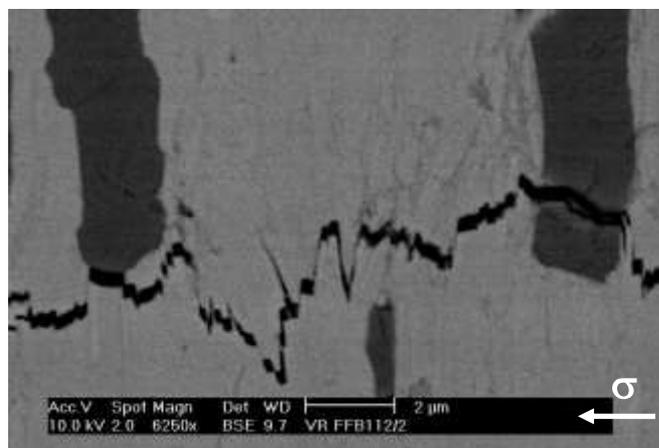


Figure 4.30 — Ruptures intergranulaire et transgranulaire de grains de phase $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{CuO}_3$ au cours de la propagation de fissure dans une éprouvette texturée (forgeage C).

3. Ténacité mesurée par indentation

Bien que les longueurs des fissures radiales d'une même empreinte Vickers soient très différentes même lorsque l'axe de l'indenteur est parallèle à l'axe de forgeage (Figure 4.10), en moyenne elles vérifient les relations de Lawn et coll. ^[16] (4.G) et de Dawihl et coll. ^[17] (4.H). Cependant il n'est pas possible de différencier le type d'endommagement d'après la comparaison de nos mesures aux valeurs calculées à partir de ces deux relations, vue la Figure 4.31. Rappelons ces expressions selon le type de fissure :

$$\text{Médian-radial :} \quad c = k P^{2/3} \quad 4.H$$

$$\text{Palmqvist :} \quad c = \frac{P - P_0}{4W} + \sqrt{\frac{P}{2H}} \quad \text{avec} \quad W = \frac{P}{4\bar{a}} \quad 4.I$$

où c est la longueur de la fissure radiale depuis le centre de l'empreinte, \bar{a} depuis le coin de l'empreinte, P la charge d'indentation, H la dureté (Vickers), et W la résistance à la fissuration.

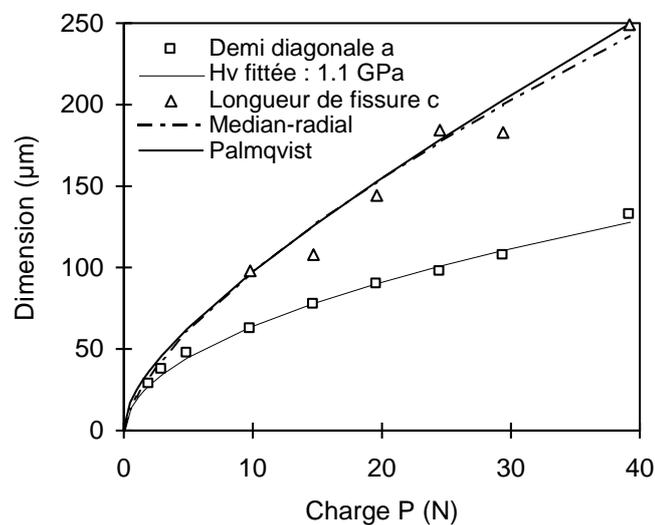


Figure 4.31 — Comparaison des longueurs de fissure après indentation avec les modèles médian-radial et Palmqvist ($H_v // \sigma$).

La valeur de la ténacité K_{IC} est alors donnée par les relations suivantes :

$$\text{Palmqvist :} \quad K_{IC} = \beta \sqrt{HW} \quad [18] \quad 4.J$$

Médian-radial :

$$K_{IC} = \xi \sqrt{\frac{E}{H}} P c^{-3/2} \quad [19] \text{ 4.K}$$

avec $\beta = 8,89 \cdot 10^{-2}$ pour une empreinte Vickers et E le module d'élasticité.

Pour une céramique texturée de (Bi,Pb)-2223 dense à 95 % (forgeage C), en prenant $E = 90 \text{ GPa}$ et $\xi = 0,011$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dense^[14]), la relation (4.K) permet d'estimer la ténacité à $K_{IC} = 2,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, valeur en accord avec la ténacité mesurée en flexion 3 points ($2,7\text{-}2,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

Par contre la ténacité calculée par la relation (4.J) avec les valeurs de H_V et W corrélés précédemment est faible : $K_{IC} = 0,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

VI. Caractérisation à 77 K

Des problèmes d'étalonnage dus à la variation incontrôlée de la compliance du montage par effet de l'azote liquide ne nous ont permis que de discuter seulement quelques observations.

1. Module d'élasticité E_{ab} à 77 K

Les modules d'élasticité des éprouvettes issues des forgeages A, C et D sont légèrement plus élevés que ceux mesurés à température ambiante. Bien que plus faibles que les modules d'élasticité de céramiques moins denses mesurés par Miyase^[9], ceux de nos céramiques sont dans un même rapport et dans le même sens entre 77 K et 293 K (Figure 4.32).

2. Ténacité et contrainte à la rupture à 77 K

Les courbes charge - déplacement et les trajets de fissure sont comparables à ceux des éprouvettes testées à température ambiante.

Etant donné que les éprouvettes ayant servi à déterminer σ_R et K_{IC} à 77 K ne sont pas les mêmes que celles ayant servi à température ambiante T_a , bien qu'issues de disques mis en forme par les mêmes cycles forgeages A à D, on peut tout de même conclure que les valeurs de ténacité à 77 K et T_a sont identiques, compte tenu de la porosité, d'après la Figure 4.33. Autrement dit, la porosité (due au cycle de forgeage) joue un rôle primordial dans la ténacité finale de la céramique, beaucoup plus que les traitements thermiques ultérieurs et que la température d'utilisation.

De plus, les contraintes de compression dont l'existence a été supposée vu la décroissance du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture après recuit, ne

sembleraient donc pas avoir un rôle important sur les valeurs de ténacité. La dispersion importante des valeurs de ténacité, due notamment aux profils de fissure très perturbés par la texture montre donc que chaque éprouvette est un cas particulier et qu'il est difficile de conclure quant à l'influence des contraintes thermiques résiduelles et de la température en comparant les valeurs de ténacité déterminées après rupture de plusieurs éprouvette.

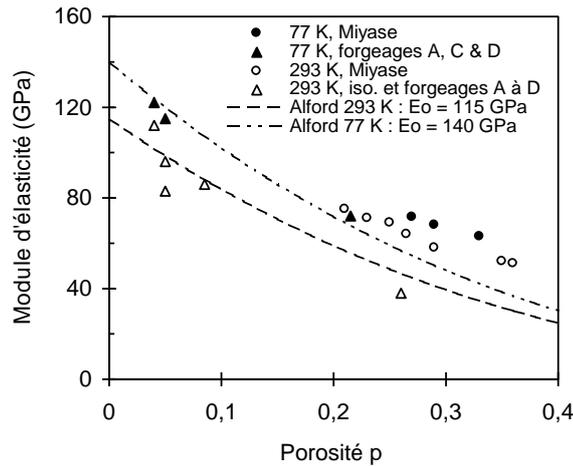


Figure 4.32 — Comparaison des modules d'élasticité E_{ab} mesurés à la température ambiante et à 77 K par rapport aux données de la bibliographie.

Tableau 4.V — Contrainte à la rupture et ténacité mesurées en flexion 3 points sur éprouvettes immergées dans l'azote liquide.

à 77 K	A1	A2	C1	C2	D1	D2
	brut	recuit	brut	recuit	brut	recuit
Porosité (%)	6-7	17-18	2-3	6-7	3-4	8-9
σ_R (MPa)	-	120	-	125	140	130
K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	~ 2,1	~ 1,5	~ 2,2	~ 2,1	~ 2,4	1,9

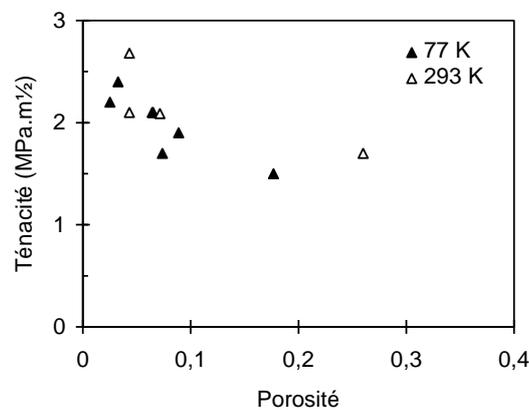


Figure 4.33 — Ténacité en flexion 3 points en fonction de la porosité, à température ambiante et à 77 K.

D – Conclusion

Les caractéristiques mécaniques de nos céramiques de composition (Bi,Pb)-2223 densifiées et texturées par forgeage ont été déterminées. Des écarts importants de la dureté (0,9-3,2 GPa), du module d'élasticité le long de la texture (80-120 GPa), de la contrainte à la rupture et de la ténacité ($1-3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$), mesurés en flexion, en fonction de l'intensité de la contrainte et du temps de forgeage, sont clairement mis en évidence.

Il est important de remarquer que tous les disques qui ont fait l'objet de cette caractérisation mécanique, ont été forgés à l'aide d'un même lot de poudre. Cette poudre a subi un cycle thermique de synthèse un peu plus rapide (48 heures, chamottage compris) que celle qui a permis d'obtenir les densités de courants critiques les plus élevées. Sa pureté en phase 2223 est donc un peu plus faible (~ 90 %), proche de la pureté des poudres commerciales (2223 Hoechst Grade 1). Ainsi, l'étude des propriétés mécaniques a porté sur des céramiques composites complexes à la fois par l'anisotropie cristalline de la phase 2223, l'orientation sélective des grains et la présence de diverses inclusions réparties de façon assez homogène. Si nous avons montré que les conditions de forgeage influençaient considérablement l'élasticité et la résistance à l'endommagement, une étude ultérieure est nécessaire pour connaître l'influence du taux des phases secondaires non lamellaires, afin de savoir si elle jouent notamment le rôle de renfort pour la matrice supraconductrice.

La mise en forme des disques monolithiques denses et texturés de céramique $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ et les caractéristiques mécaniques qui en découlent permettent de conclure qu'un forgeage long (supérieure à une journée) sous faible contrainte (~ 10 MPa) aboutit aux meilleurs résultats. Il est primordial maintenant de connaître en détail les caractéristiques supraconductrices de ces céramiques. C'est ce que propose le chapitre 5, principalement axé sur les propriétés de transport de courant.

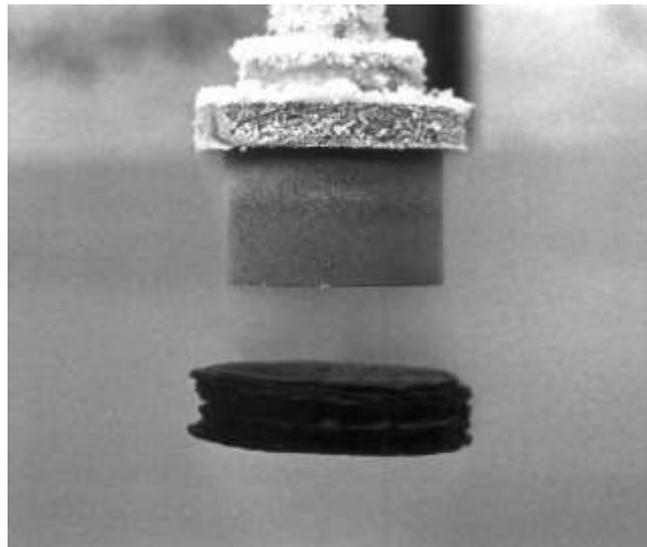
Références bibliographiques

- ¹ C-Y. Chu, J. L. Routbort, Nan Chen, A. C. Biondo, D. S. Kupperman, K. C. Goretti, *Supercond. Sci. Technol.* **5** (1992) 306.
- ² K. C. Goretti, M. E. Loomans, J. Joo, R. B. Poeppel, Nan Chen, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 282.
- ³ G. A. Saunders, Chang Fanggao, Li Jiaqiang, Q. Wang, M. Cankurtaran, E. F. Lambson, P. J. Ford, D. P. Almond, *Phys. Rev. B* **49** [14] (1994) 9862.
- ⁴ R. Ravinder Reddy, M. Muralidhar, V. Hari Babu, P. Venugopal Reddy, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 101.
- ⁵ Chang Fanggao, P. J. Ford, G. A. Saunders, Li Jiaqiang, D. P. Almond, B. Chapman, M. Cankurtaran, R. B. Poeppel, K. C. Goretti, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 484.
- ⁶ J. G. Noudem, L. Porcar, O. Belmont, D. Bourgault, P. Tixador, J. Sanchez, J. M. Barbut, M. Barrault, J. Beille, R. Tournier, *4^e Journées « Supraconducteurs Haute T_C » SEE*, 27-28 Mars 1997, Caen.
- ⁷ J. Luo, R. Stevens, W. Lo, A. M. Campbell, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 3050.
- ⁸ Y. S. Yuan, M. S. Wong, S. S. Wang, *J. Mater. Sci.* **11** (1996) 1645.
- ⁹ A. Miyase, Y. S. Yuan, M. S. Wong, J. S. Schon, S. S. Wang, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 626.
- ¹⁰ P. Paris, G. S. Sih, *ASTM-STP* **381** (1965) 30.
- ¹¹ M. Muralidhar, K. Nanda Kishore, Y. V. Ramana, V. Hari Babu, *Mater. Sci. Eng.* **B13** (1992) 215.
- ¹² H. Seino, K. Ishizaki, M. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** [1] (1989) L78.
- ¹³ J. A. Parrell, S. E. Dorris, D. C. Larbalestier, *Phys. C* **231** (1994) 137.
- ¹⁴ F. Tancret, G. Desgardin, F. Osterstock, *Phil. Mag. A* **75** [2] (1997) 505.
- ¹⁵ McN. N. Alford, J. D. Birchall, W. J. Clegg, M. A. Harmer, K. Kendall, D. H. Jones, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 761.
- ¹⁶ B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1982) 13.
- ¹⁷ H. E. Exner, *Trans. AIME* **245** (1969) 677.

¹⁸ K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, *Ibid.* **1** (1982) 13.

¹⁹ G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 533.

Propriétés supraconductrices des céramiques texturées (Bi,Pb)-2223



Chapitre 5 — Propriétés supraconductrices des céramiques texturées (Bi,Pb)-2223

A – Introduction

Si les propriétés supraconductrices des bandes Ag/Bi2223 sont largement étudiées et montrent leur grande potentialité, il n'en est pas de même pour les céramiques monolithiques sans argent, surtout parce qu'à l'état massif non texturé, leurs caractéristiques supraconductrices sont très médiocres. En revanche, le forgeage qui permet de les texturer et d'empiler plusieurs échantillons fins très texturés confèrent aux céramiques massives texturées des caractéristiques mécaniques et de transport rivalisant avec celles des céramiques texturées d'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour les applications en courant fort sans champ magnétique.

Dans ce chapitre sont détaillées les caractéristiques supraconductrices de nos céramiques principalement par des mesures de transport de courant. Nous montrons l'influence du procédé de synthèse sur la densité de courant critique. La pureté de la poudre précurseur, les paramètres : température, contrainte et temps de l'étape de forgeage, le recuit supplémentaire et son atmosphère, doivent être optimisés pour parvenir à une densité de courant critique supérieure à $10\,000\text{ A/cm}^2$ sur barreaux massifs, à 77 K en champ nul.

Les mesures d'anisotropie des propriétés de transport, à la fois en régime résistif et à l'état supraconducteur qui ont été menées, semblent confirmer nettement les modèles proposés pour expliquer le passage du courant à travers les multiples grains et joints de grains.

B – Remarques générales

La grande majorité des tests de densité de courant critique ont été réalisés sur barreaux de longueur 10 à 15 mm et section $0,3$ à 2 mm^2 , découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté dans les disques forgés. Des contacts de laque d'argent et des fils d'argent y sont déposés (Figure 5.1). Le recuit post-forgeage sert à la fois à améliorer la transition

supraconductrice du barreau mais aussi à diminuer la résistance de contact argent - 2223.

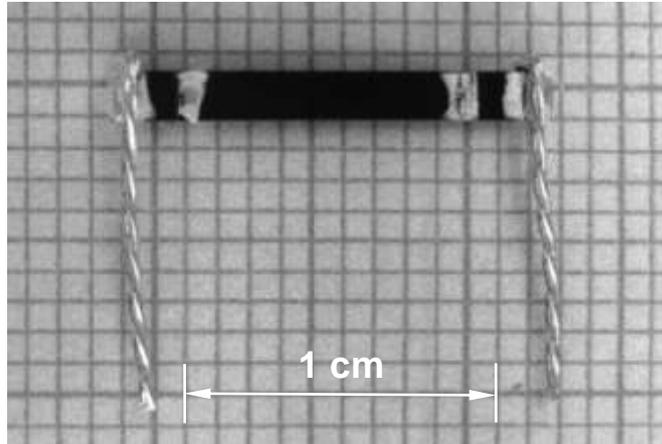


Figure 5.1 — Barreau recuit avec ses contacts d'argent, prêt pour un test de transport.

Les courbes V-I (ou champ électrique-courant E-I) permettent de déterminer le courant critique, en prenant le critère de transition $1 \mu\text{V}/\text{cm}$. Lorsque la distance entre les contacts de tension est faible ou que le voltmètre ne permet pas une mesure précise de la tension, un critère moins contraignant de $10 \mu\text{V}/\text{cm}$ est généralement préféré afin de détecter la transition. Cette différence de critère entraîne un écart de courant critique d'environ 15 %, la transition vers l'état normal étant assez progressive (Cf. D-II). Le critère $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ a donc été retenu pour chaque mesure afin de pouvoir comparer directement les densités de courant critique.

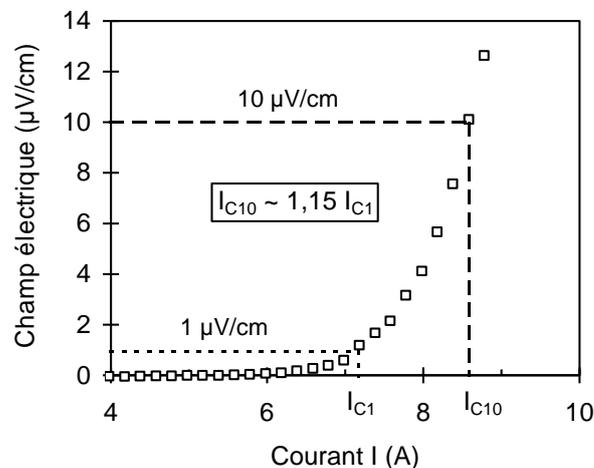


Figure 5.2 — Critères de transition $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ et $10 \mu\text{V}/\text{cm}$.

I – Problèmes de mesure liés au liquide cryogénique

Le grand nombre de barreaux testés, nous a permis de vérifier la bonne aptitude mécanique des céramiques denses de (Bi,Pb)-2223 à être manipulées sans grand risque de détérioration, même dans le cas de sections faibles, inférieures à $0,5 \text{ mm}^2$.

Quand elle a eu lieu, la rupture des barreaux en cours de mesure a été attribuée à la formation locale de bulles d'azote, au niveau des contacts et fils d'argent résistifs, causée par leur dissipation de chaleur. L'augmentation locale de la température qui en résulte est d'autant plus forte que le courant nominal est important. Le barreau transite momentanément ou fond localement, entraînant un saut brusque de tension. Le programme d'acquisition automatique est alors interrompu par le test effectué sur la valeur de la tension. Nous avons donc préféré travailler à des courants nominaux plus faibles (50 A au maximum), quitte à réduire la section du barreau, pour limiter ce phénomène d'ébullition.

Une autre cause d'erreur de mesure du courant critique est liée à la température du bain d'azote liquide qui peut fluctuer d'environ 0,5 K en fonction de la pression atmosphérique. Des mesures en fonction de la température ont en effet montré qu'une variation de température du bain de 1 K entraînait une variation de courant critique pouvant atteindre 10 %.

II – Réversibilité des mesures

Pour des raisons de commodité de mesures, l'acquisition des courants critiques de transport a été effectuée en champ magnétique décroissant.

La [Figure 5.3](#) montre que le choix du sens de mesure, en champ décroissant ou en champ croissant, n'influence pas le résultat. Il s'agit de deux mesures indépendantes sur le même échantillon et non d'un cycle : dans les deux cas, l'échantillon est plongé dans l'azote liquide en champ nul (« Zero Field Cooled »). Lors de la mesure en champ décroissant, aucun flux n'est donc piégé dans l'échantillon.

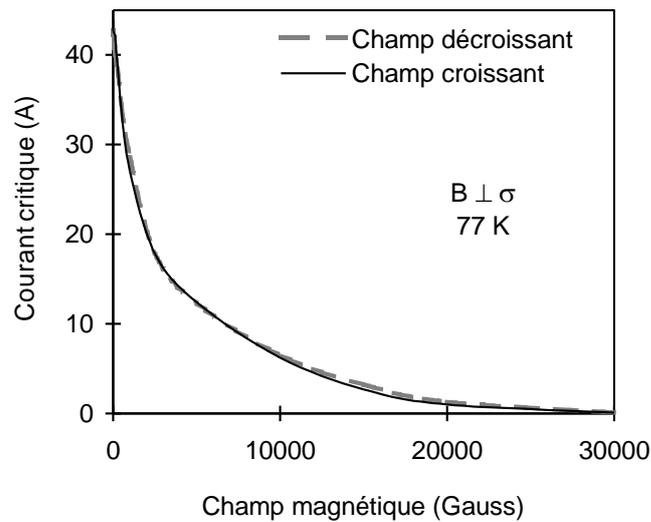


Figure 5.3 — Réversibilité lors de la mesure de la densité de courant critique de transport. Le champ magnétique est orienté ici perpendiculairement à la contrainte uniaxiale σ appliquée lors du forgeage.

III – Taille des échantillons

La texture, qui dépend principalement du degré d'écrasement (Cf. Chapitre 3), est liée à la section des barreaux ou plus exactement à leur dimension suivant la direction de l'axe de forgeage (*i.e.* épaisseur du disque). En général les densités de courant critique des barreaux de section de plusieurs mm^2 sont moins élevées, d'une part à cause du courant nominal plus élevé, générant un champ magnétique induit plus élevé (Noudem et coll. ^[1]), et d'autre part en raison de la qualité médiocre de l'alignement des grains à cause d'un écrasement faible lors du forgeage. L'empilement de plusieurs disques forgés très texturés (Cf. Chapitre 3) nous a permis de comparer les densités de courant critique de barreaux de différentes tailles et géométries de section par rapport à l'alignement des grains, à qualité de texture identique.

Les géométries des sections des barreaux testés sont représentées en Figure 5.4, ainsi que les densités de courant critique correspondantes. Si celles-ci décroissent légèrement lorsque la section est doublée ou triplée, à épaisseur de barreaux identique, elles semblent moins dépendre de l'épaisseur le long de l'axe de forgeage, à qualité de texture comparable, tout au moins dans la gamme des sections considérées ($< 2 \text{ mm}^2$). Cette variation reste cependant dans les limites des incertitudes de mesure des courants critiques. Ce n'est qu'au travers de sections beaucoup plus faibles (épaisseur inférieure à $50 \mu\text{m}$) que les valeurs de densité de courant critique sont plus élevées (30000 A/cm^2 à 77 K dans les rubans Bi2212/Ag ^[2], $> 50000 \text{ A/cm}^2$ dans les bandes Bi2223/Ag ^[3,4]) et semblent varier avec l'épaisseur ^[5], même si la qualité de la texture ne semble pas meilleure.

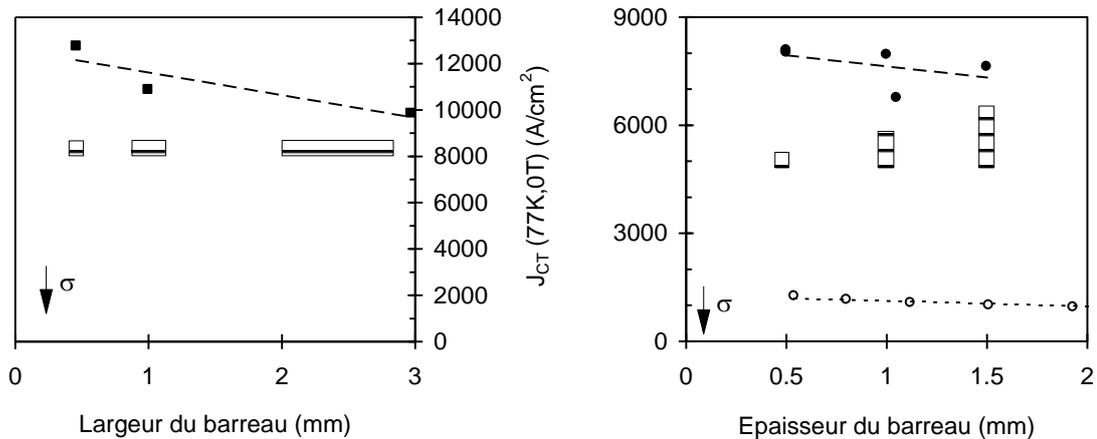


Figure 5.4 — Densité de courant critique de plusieurs barreaux de même qualité de texture ; en fonction de la largeur à épaisseur constante (gauche) ; en fonction de l'épaisseur à largeur constante (droite). Les épaisseurs 1 et 1,5 mm correspondent respectivement à deux et trois disques soudés. Les ronds vides (\circ) sont les valeurs mesurées par J. Noudem^[1].

C – Propriétés de transport de courant en fonction des conditions de synthèse

I – Cycle de forgeage

1. Densité de courant critique en champ nul

La Figure 5.5 représente les mesures de courant critique effectuées sur barreaux de sections comparables, recuits sous air, découpés dans des disques mis en forme sous différentes conditions de temps et contraintes appliquées lors du forgeage, à température constante (845-850°C). Elle montre la tendance générale croissante de la densité de courant critique lorsque le temps d'application de la charge et le temps de forgeage global augmentent. En effet, pour un temps total de forgeage identique, l'établissement lent de la contrainte est préférable à un forgeage brutal, pour lequel la contrainte maximale élevée entraîne une décomposition partielle de la phase 2223 (Cf. Chapitre 3). Néanmoins les valeurs de densité de courant critique finissent par se stabiliser : un forgeage où la contrainte est maintenue pendant 50 heures n'entraîne plus d'augmentation significative de la densité de courant critique par rapport à un forgeage d'une vingtaine d'heures. Le cycle décrit au chapitre 3 a donc été retenu :

- pastille pressée uniaxialement à froid sous 100 MPa, $\varnothing_0 = 16$ mm, $e_0 = 5$ mm,
- température constante 845°C-850°C,
- établissement de la contrainte $\sigma = 10$ MPa en 4 heures,
- temps de maintien de 20 heures,

suivi d'un recuit « récupérateur » des barreaux découpés et contactés à la laque d'argent.

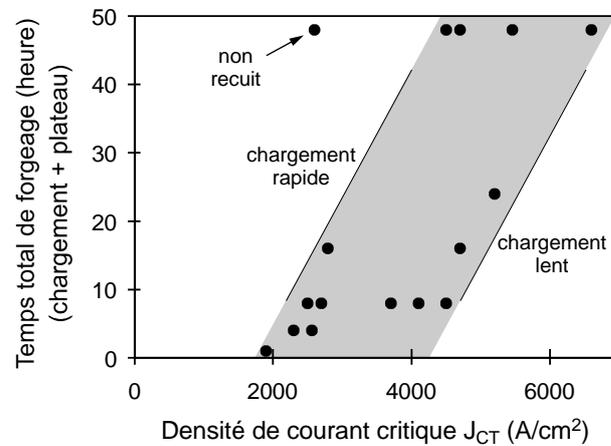


Figure 5.5 — Evolution de la densité de courant critique après recuit sous air 50 heures à 845°C, en fonction du temps de maintien de la contrainte au cours du frittage - forgeage.

2. Résistivité

Les courbes de résistivité en fonction de la température (Figure 5.6) montrent aussi qu'après un recuit identique de 100 heures à 840°C sous air, une charge de forgeage faible appliquée progressivement est préférable à un cycle brutal, à déformation finale comparable. La résistivité à température ambiante est inférieure à $4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$ et la température critique de résistivité atteint 108 K après forgeage de plus d'une vingtaine d'heures et recuit sous air.

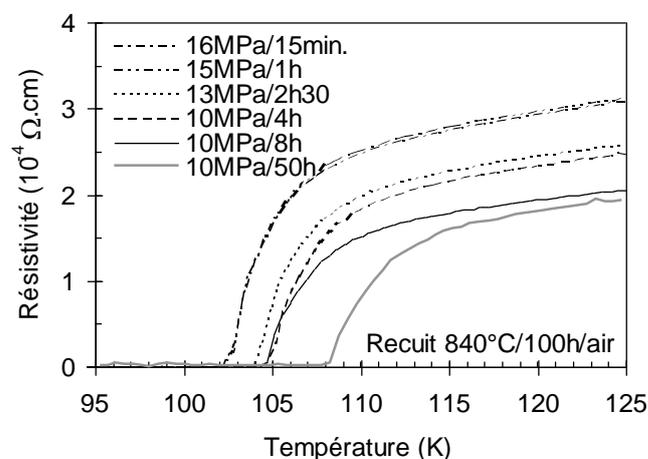


Figure 5.6 — Résistivité en fonction de la température de barreaux recuits sous air provenant de disques forgés sous différentes conditions. La contrainte maximale indiquée ici dépend du temps d'application de la charge donc du temps de forgeage (Cf. Chapitre 3, Figure 3.10)

II – Effet du recuit

Brut de forgeage, la densité de courant critique d'un barreau découpé et recuit sous air une dizaine de minutes à 840 °C pour les contacts d'argent, atteint 2000 A/cm² (Figure 5.5), la température critique étant faible et la transition large (Figure 5.7). Un recuit « récupérateur » plus long est donc nécessaire après le forgeage, la découpe et la réalisation des contacts d'argent.

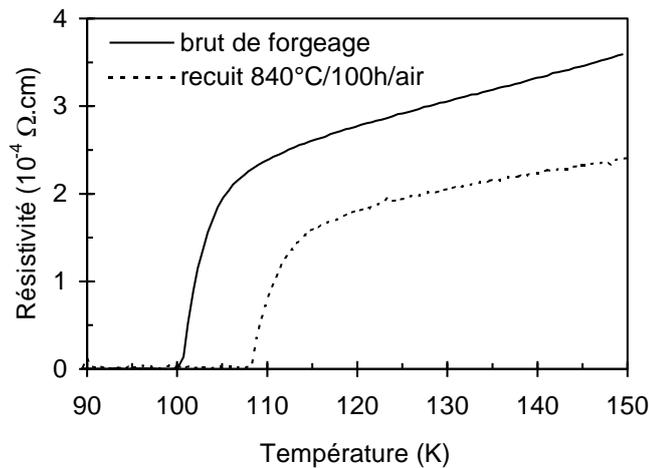


Figure 5.7 — Résistivité en fonction de la température d'un barreau non recuit.

1. Recuit sous air

La Figure 5.8 montre l'effet de la durée du recuit sous air effectué à 840-845°C sur la courbe de résistivité en fonction de la température après forgeage sous 16 MPa pendant 15 min. De même que pour la densité de courant critique, au-delà d'une centaine d'heures de recuit la température critique et la résistivité se stabilisent, dans le cas d'un forgeage relativement court. Un forgeage plus long (>20 heures) ne nécessite qu'une cinquantaine d'heures de recuit.

Le temps de palier n'est pas le seul paramètre à considérer. La vitesse de descente depuis 845°C s'avère également importante. Un barreau trempé à l'air directement depuis 845°C perd presque tout le bénéfice du palier précédent (Figure 5.9). Au dessous de 820°C la descente lente de la température n'a plus d'effet bénéfique sur la densité de courant critique.

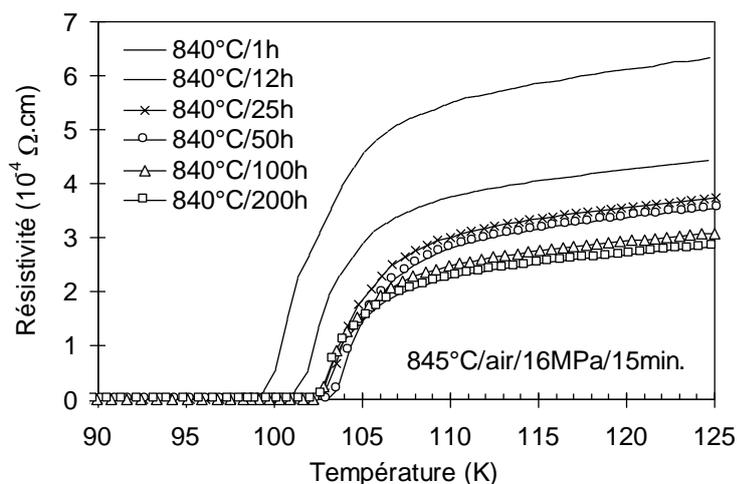


Figure 5.8 — Résistivité en fonction de la température de barreaux provenant du même disque forgé mais recuits à 840°C sous air de 1 heure à 200 heures.

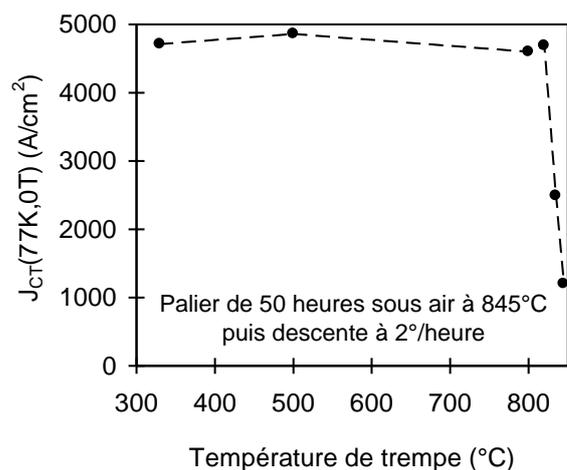


Figure 5.9 — Densité de courant critique en fonction de la température de trempe après descente lente à 2°C/heure depuis la température de palier 845°C sous air.

2. Recuit sous atmosphère contrôlée

A partir des nombreuses études de résistivité et d'aimantation en fonction de l'atmosphère de recuit^[6,7,8,9,10], il est maintenant clairement établi qu'une atmosphère déficitaire en oxygène par rapport à l'air permet d'optimiser la température critique et d'affiner la transition supraconductrice. La pression partielle d'oxygène $\text{PO}_2 = 1/13 \text{ atm}$ est couramment employée pour recuire les bandes Ag/Bi-2223 et les céramiques. Plusieurs études antérieures ont prouvé qu'il s'agissait de la proportion d'oxygène la plus adéquate pour un recuit à température constante autour de 825°C^[11]. Sous cette atmosphère, une température plus faible que la température de synthèse ou de recuit sous air (845°C) est en effet nécessaire car une faible pression partielle d'oxygène diminue la température de début de fusion incongruente de la phase 2223.

Parrell et coll. ^[12,13] ont mis en évidence l'importance de la vitesse de la descente de la température en fin de recuit sous cette atmosphère, montrant que la densité de courant critique des bandes Ag/Bi2223 varie du simple au triple entre un barreau trempé à 725°C et un autre refroidi à 1-2°C/heure (Figure 5.10).

Des barreaux issus du même disque forgé que ceux ayant été recuits sous air ont donc été recuits sous flux (25 ml/min.) dans une atmosphère 7,5 % O₂ + 92,5 % N₂ pendant 50 heures à 825°C. Leur densité de courant critique à 77 K après descente lente à 2°C/heure est reportée en Figure 5.11. Le gain de densité de courant critique est près de 30 % par rapport à un recuit sous air. Par contre, sous 7,5 % d'oxygène, le recuit dynamique semble inutile dans notre cas, voire néfaste.

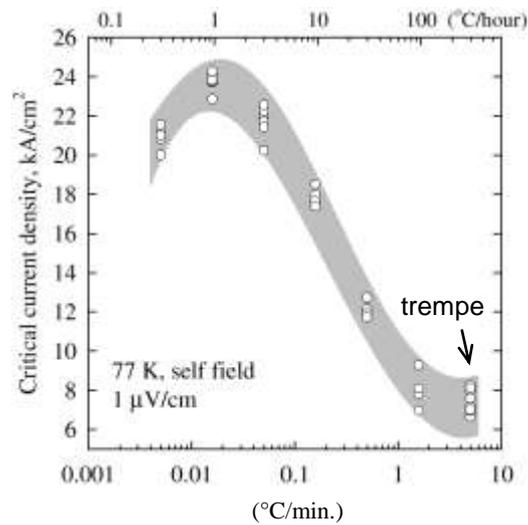


Figure 5.10 — Influence de la vitesse de descente de 825°C à 725°C lors du recuit sous 7,5 % d'oxygène de bandes Ag/Bi-2223 d'après Parrell ^[12].

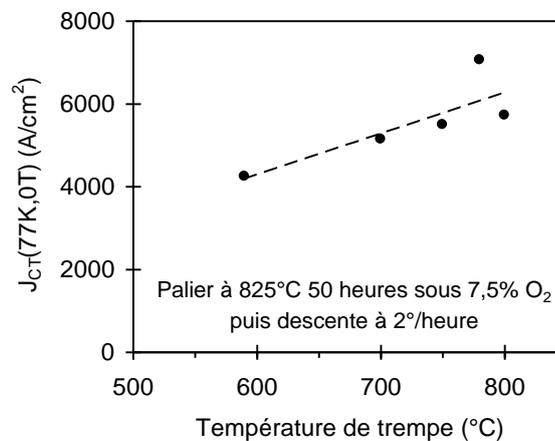


Figure 5.11 — Densité de courant critique en fonction de la température de trempage après descente lente à 2°C/heure depuis la température de palier 825°C sous 7,5 % d'oxygène.

Le profil du cycle de recuit a donc été adapté à nos céramiques massives sans argent (Figure 5.12). Les barreaux provenant de plusieurs disques forgés à partir d'un même lot de poudre pure en phase 2223 d'après l'analyse DRX et recuits selon ce cycle, présentent des densités de courant critique à 77 K en champ nul toutes très voisines, comprises entre 10000 et 12500 A/cm², donc très reproductibles.

Pour les meilleurs échantillons obtenus, la comparaison des susceptibilités magnétiques en fonction de la température à l'issue des recuits sous air ($J_{CT} \sim 7500$ A/cm²) et sous 7,5 % O₂ ($J_{CT} \sim 12500$ A/cm²) (Figure 5.13) montre que le recuit sous 7,5 % d'oxygène améliore très légèrement la température critique et le caractère abrupte de la transition : $T_C = 111$ K et $\Delta T_C \sim 2$ K.

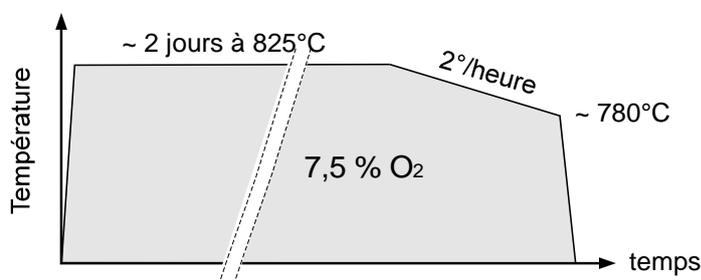


Figure 5.12 — Profil du recuit retenu sous flux de gaz (mélange 7,5% oxygène - 92,5% azote).

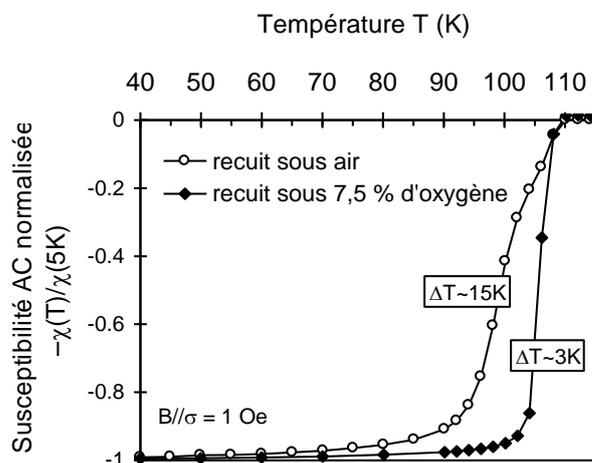


Figure 5.13 — Susceptibilités magnétiques AC en fonction de la température d'un barreau recuit 50 heures à 845°C sous air et d'un barreau recuit suivant le cycle défini ci-dessus.

La diffraction X, effectuée sur surfaces polies perpendiculairement à l'axe de forgeage, donne accès au paramètre c moyen de la maille 2223. Les mesures effectuées sur quelques barreaux transitant à différents courants critiques, montrent que les meilleures densités de courant critiques sont obtenues lorsque c est plus petit donc lorsque la maille

contient plus d'oxygène (Figure 5.14). Ceci est visiblement contradictoire avec le fait que les meilleures densités de courant critique sont obtenues après recuit sous 7,5 % d'oxygène et non sous air. Néanmoins un échange d'oxygène est possible entre la matrice 2223 et les phases secondaires dont le taux est différent après les deux types de recuit, notamment celui de la phase Ca_2PbO_4 (Cf. C-III.2).

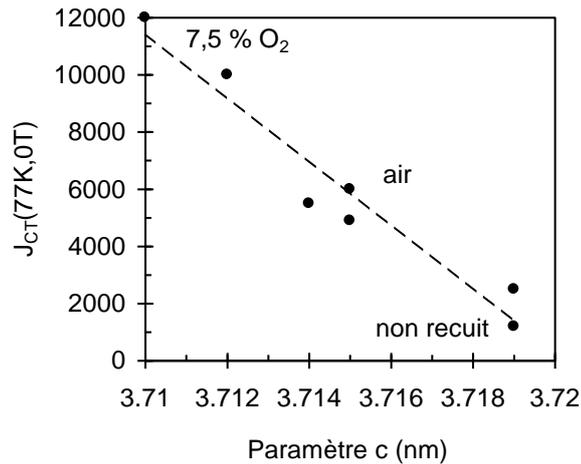


Figure 5.14 — Densité de courant critique en fonction du paramètre c de la maille 2223 pour quelques barreaux recuits sous différentes conditions.

III – Phases secondaires

Les phases secondaires qui proviennent d'une formation toujours incomplète de la phase 2223 lors de sa synthèse ou d'une légère décomposition lors du forgeage sont :

- la phase supraconductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212)
- les phases non supraconductrices de composition moyenne suivante, par ordre de proportion décroissante de leur quantité dans la microstructure :

⇒ $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{CuO}_3$ ou phase « **2:1** » (PDF 340282, cf. Annexe B), avec $x \sim 0,1$,

⇒ $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, avec $x = 0,45$ en moyenne, que l'on notera phase « **1:1:3** », proche des phases « 14:24 » ($\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) ou $\text{Sr}_{1,75}\text{Cu}_3\text{O}_5$ (PDF 390489) de la littérature,

⇒ $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{PbO}_4$ ou phase « **C₂P** » (PDF 460334 et 221434) sans cuivre, avec $x \sim 0,5$ et $\text{Pb}_3(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_4\text{CuO}_x$ ou phase « **3221** »^[14] (PDF 440053),

⇒ CuO , et SrO à l'état de traces (quelques rares précipités),

leur proportion dépendant du taux de conversion de la phase 2223, du cycle de forgeage (Cf. Chapitre 3) et du recuit complémentaire.

La faible teneur en phases secondaires (toutes inférieures à 5 %) dans les échantillons et la solution solide possible des éléments calcium et strontium rendent difficiles leur reconnaissance et leur quantification par diffraction des rayons X (intensité très faible et position différentes des pics des phases pures SrCuO ou CaCuO,...)

L'analyse de leur composition moyenne et de leur taux relatif ont donc été effectués en microscopie électronique à balayage (MEB) sur sections polies. Elle a notamment permis de conclure quant à la constance de composition des phases secondaires 2:1 ($x \sim 0,1$) et 1:1:3 ($x \sim 0,45$) et C₂P ($x \sim 0,5$) dans différents disques, d'une inclusion à l'autre dans un même disque ainsi qu'avant et après recuit.

La composition centésimale en cations moyenne de la matrice est **Bi_{22,5}Pb_{3,5}Sr_{21,5}Ca_{21,5}Cu₃₁O_y**, c'est-à-dire une matrice 2223 déficitaire en plomb, strontium, calcium et cuivre par rapport au bismuth si on la compare à la stœchiométrie initiale (Tableau 5.I). Si le déficit en Pb, Sr, Ca et Cu est dû à la présence des phases secondaires, le déficit en plomb est en plus partiellement attribué à sa sublimation lors de la synthèse de la phase 2223 (Cf. Chapitre 2)

Tableau 5.I — Comparaison des proportions relatives des cations entre la composition initiale et la composition moyenne de la matrice supraconductrice.

	Composition centésimale	$\frac{\text{Pb}}{\text{Bi} + \text{Pb}}$	$\frac{\text{Sr}}{\text{Bi}}$ ou $\frac{\text{Ca}}{\text{Bi}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Bi}}$
Composition initiale (1,85 0,35) 2 2 3,1	19,9 3,8 21,5 21,5 33,3	0,159	1,08	1,68
Matrice	22,5 3,5 21,5 21,5 31	0,135	0,96	1,38
	Evolution :	↘	↘	↘
	Causes :	$\overrightarrow{\text{Pb}}$ et C ₂ P	2:1, 1:1:3 et C ₂ P	

Nous allons montrer que ces phases secondaires influencent la valeur de la densité de courant critique.

1. Effet du taux de phase Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} sur la densité de courant critique

Afin de bien distinguer l'effet propre dû au taux résiduel de phase 2212 sur la densité de courant critique d'une céramique 2223, plusieurs céramiques composites 2223-2212 ont été mises en forme, en partant de poudres de phases 2223 et 2212 pures en

diffraction des rayons X, toutes deux substituées au plomb et de granulométries équivalentes. Les mesures de densité de courant critique J_{CT} ont été effectuées en champ extérieur nul sur barreaux de dimensions identiques découpés dans des disques forgés composites 2223-2212 95%-5% en masse, 90%-10%, 80%-20% et 50%-50%. Les masses volumiques proches des phases 2212 et 2223, respectivement $6,6 \text{ g/cm}^3$ et $6,3 \text{ g/cm}^3$, permettent de considérer que les proportions massiques correspondent sensiblement aux mêmes proportions volumiques.

La quantité des phases autres que 2223 et 2212 (SrCaCuO) est sensiblement la même pour tous les barreaux testés ici ($\sim 3\%$) et l'ajout de phase 2212 ne modifie en rien la qualité de la texture puisque la géométrie de ses grains est la même que celle des grains de la phase 2223.

La [Figure 5.15](#) montre la décroissance rapide et quasi linéaire de J_{CT} lorsque le taux de phase 2212 augmente, tout au moins pour les quelques points mesurés. La présence de phase 2212 est donc manifestement néfaste à l'obtention de forts courants critiques.

La décroissance rapide de J_{CT} qui s'annule presque à partir de 50 % d'ajout peut s'expliquer en partie par la piètre qualité de la phase 2212 ajoutée ($T_C \sim 78 \text{ K}$ au lieu de 85 K), celle-ci étant presque à l'état normal à 77 K .

L'observation au MEB de sections polies en image d'électrons rétrodiffusés qui permet de distinguer les deux phases 2212 et 2223, confirme qu'à partir de $\sim 50\%$ de phase 2212, le réseau des grains de phase 2223 est fortement déconnecté ([Figure 5.16](#)).

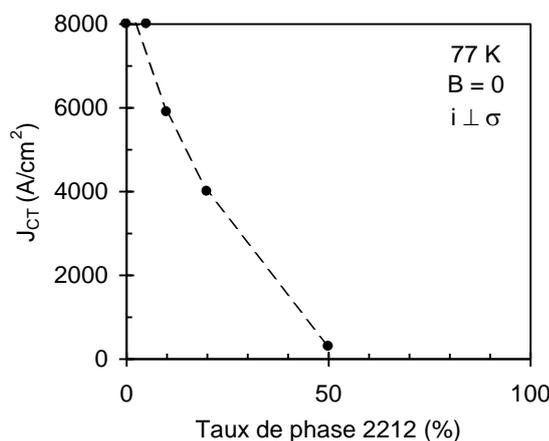


Figure 5.15 — Evolution de la densité de courant critique en champ magnétique nul en fonction du taux de phase 2212.

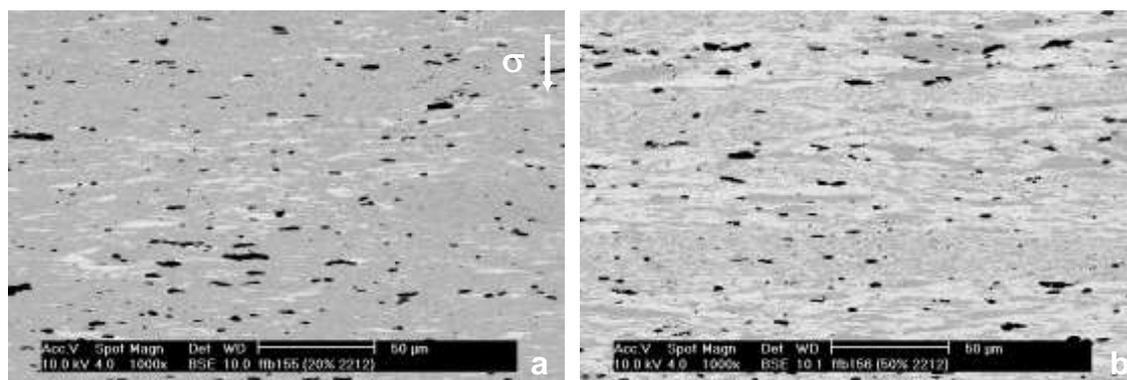


Figure 5.16 — Micrographie MEB des sections des composites 2223-2212 90-10 (a) et 50-50 (b). Blanc : 2212 ; gris : 2223 ; noir : $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{CuO}_3 \sim 3\%$.

Ceci n'exclut pas qu'une faible quantité de phase 2212 (inférieure à 5 %) peut augmenter le piégeage le long de la texture par intercalation de couches 2212 et 2223, comme l'ont mis en évidence Parrell^[15] et Liu^[16]. D'ailleurs, les densités de courant critique semblables des barreaux « 2223 pur » et composite 95-5 montrent qu'une faible quantité de phase 2212 ne semble pas néfaste. Dans tous les cas, un taux de phase 2212 supérieur à 10 % devient dramatique à la fois pour J_{CT} et pour la température critique T_C , comme le prouvent les courbes de résistivité de la Figure 5.17 où la température critique reste proche de 108-109 K seulement lorsque le taux de phase 2212 est inférieur à 10 %.

De plus, les courbes de résistivité sont en accord avec les densités de courant critique, les meilleures densités de courant critique correspondant aux résistivités les plus faibles et aux températures critiques les plus élevées (Figure 5.18).

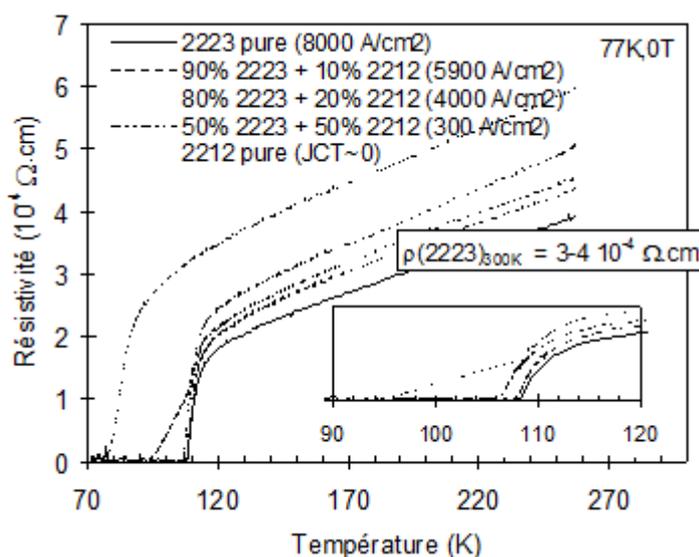


Figure 5.17 — Résistivité en fonction de la température des composites 2223-2212, 90-10, 80-20, 50-50 et des phases « pures en DRX » 2212 et 2223.

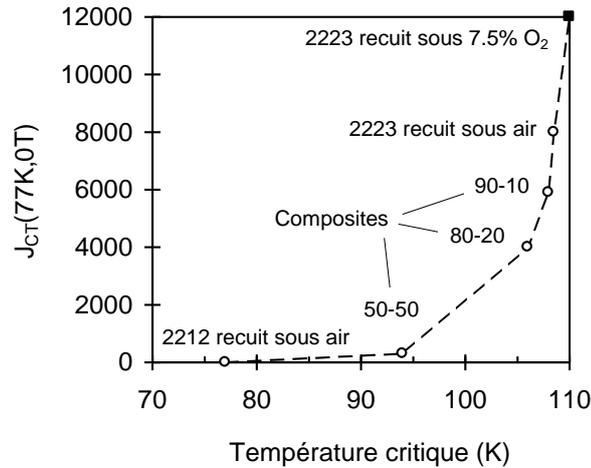


Figure 5.18 — Densité de courant critique de transport à 77 K sous champ nul en fonction de la température critique correspondante (barreaux 2212, 2223 et composites).

2. Effet des phases non supraconductrices

La morphologie et la proportion des phases 2:1, 1:1:3 et C₂P ont été déterminées au MEB sur des sections polies des barreaux caractérisés préalablement en courant de transport. La microstructure typique d'un barreau recuit sous 7,5 % d'oxygène, ayant transité à 10 000 A/cm², est représentée en Figure 5.19 comparée à celle d'un barreau issu du même disque forgé mais non recuit. Le recuit supprime la phase C₂P. Quant à la quantité des phases 2:1 et 1:1:3, elle reste globalement invariante.

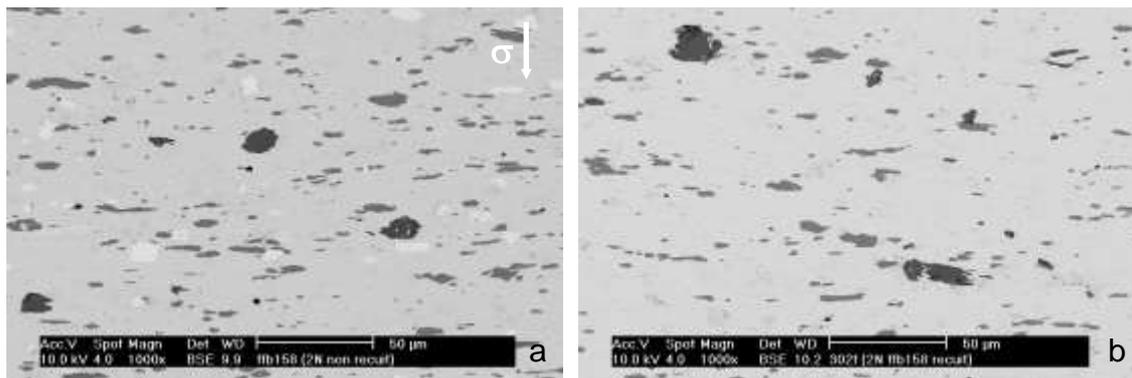


Figure 5.19 — **a.** Micrographie MEB d'une section polie d'un disque non recuit ; C₂P ≅ 2,4 % (blanc), 1:1:3 ≅ 5,3 % (gris) et 2:1 ≅ 1,2 % (noir). **b.** Micrographie d'une section polie d'un barreau de densité de courant critique 12000 A/cm² (77K,0T) ; 1:1:3 ≅ 3,8 % (gris) et 2:1 ≅ 1,9 % (noir).

Les grains des phases non supraconductrices ne sont pas lamellaires. Vu leurs dimensions beaucoup plus grandes que l'épaisseur des plaquettes 2223 (ou 2212), ils s'opposent donc localement à leur bon alignement (Figure 5.20).

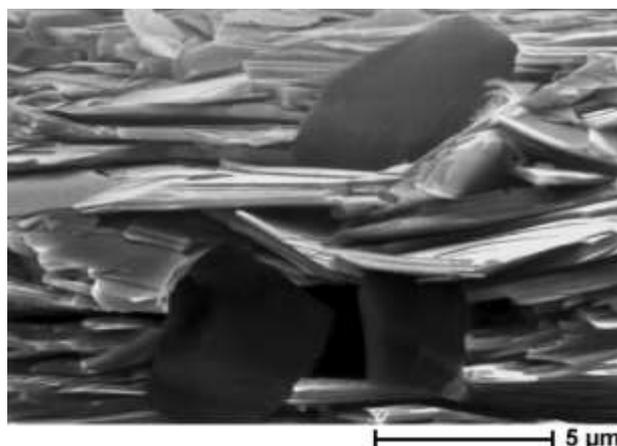


Figure 5.20 — Défaut local d'alignement des plaquettes 2223 engendré par des grains isotropes de phase secondaire. Ici, grains de phase $(Sr_xCa_{1-x})_2CuO_3$.

Observations sur la phase $(Sr_xCa_{1-x})_2PbO_4$

Le recuit fait disparaître la majeure partie des grains de phase C₂P. Le plomb intègre donc la structure 2223 au cours du recuit puisque les compositions moyennes des matrices déterminées en analyse EDS avant et après recuit, respectivement Bi_{22,5}Pb_{3,5}Sr_{21,5}Ca_{21,5}Cu₃₁O_y et Bi_{21,7}Pb_{3,6}Sr_{21,5}Ca₂₁Cu₃₂O_y, montrent que le rapport Pb/(Bi+Pb) augmente (de 0,134 à 0,142).

En analyse d'image sur les sections polies des barreaux trempés à partir de différentes températures, après recuit de 50 heures sous 7,5 % d'oxygène (Figure 5.11), il apparaît une corrélation entre le taux de phase C₂P qui réapparaît progressivement et la baisse progressive de la densité de courant critique (Figure 5.21). De plus le taux de phase C₂P est généralement plus élevé après un recuit sous air, le recuit sous 7,5 % d'oxygène s'opposant à la stabilité de la phase C₂P dans laquelle le nombre d'oxydation du plomb est +IV, contrairement à sa valeur dans la structure 2223 où il substitue le bismuth à l'état +II.

L'intégration du plomb dans la matrice semble donc primordial pour la valeur de la densité de courant critique qui est donc moins élevée après recuit sous air.

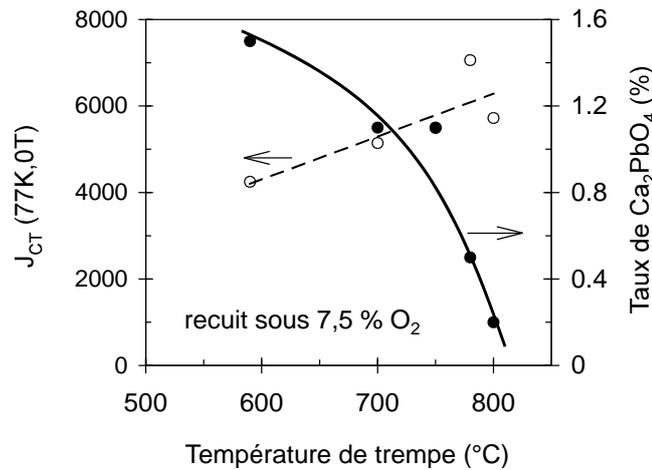


Figure 5.21 — Evolution du taux de phase C_2P avec la température de trempe, après recuit de 50 heures à 825°C sous flux de gaz à 7,5 % d'oxygène.

Effet du taux des phases (Sr,Ca)-Cu-O

Une poudre de composition nominale à fort excès d'éléments calcium et cuivre a été synthétisée. Il s'agit de la composition 2234 qui, d'après Van Driessche^[17], permet d'obtenir rapidement la conversion maximale de la phase 2223. Cette composition aboutit en effet principalement à la phase à haute T_C , sans présence des phases 2201 ni 2212, le complément en cuivre et calcium se trouvant sous la forme des phases $(Sr_xCa_{1-x})Cu_yO_z$, comme le montre le diffractogramme RX d'une surface perpendiculaire à l'axe de forgeage (Figure 5.22). Les analyses microstructurale et d'image permettent d'établir la présence de ~ 12 % de phase 2:1 et ~ 4,5 % de phases 1:1:3 et CuO, dont les grains ont les mêmes taille et morphologie que celles correspondant à un disque 2223. De plus, le taux d'oxygène de la matrice supraconductrice est le même ($c = 3,712$ nm) et la transition magnétique comparable ($T_C = 110-111$ K et $\Delta T_C = 2$ K sous 10^{-2} Oe, Figure 5.24). Par contre, la densité de courant critique J_{CT} n'est que de ~ 6000 A/cm² à 77 K en champ nul. La variation du volume supraconducteur d'aimantation (- 25 %, proche de la variation de volume physique : - 18 %) ne peut pas expliquer à lui seul la variation importante de J_{CT} (- 40 %). La comparaison des figures de pôle (Figure 5.25) montre en effet qu'en plus d'interrompre localement le réseau des grains 2223 de la matrice supraconductrice et de diminuer son volume relatif, les gros grains de phases secondaires affectent la qualité de la texture. Une plus grande dispersion dans l'alignement des plaquettes 2223 est observée dans le disque « 2234 ».

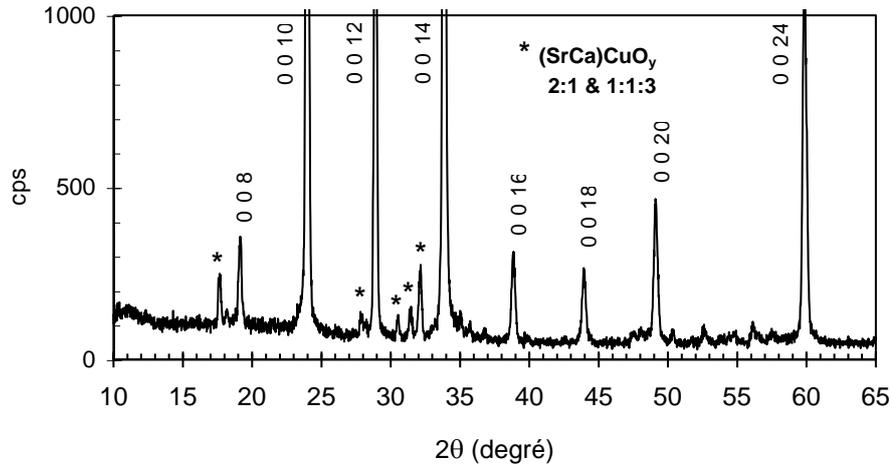


Figure 5.22 — Spectre de diffraction X de la poudre dite « 2234 » synthétisée par voie sol-gel en partant de la stœchiométrie en cations 2:2:3:4. Phase principale présente : 2223.

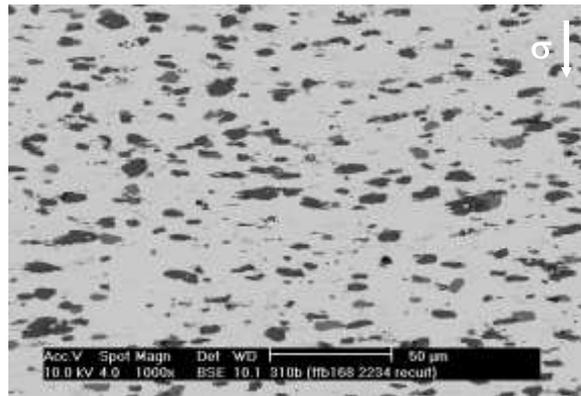


Figure 5.23 — Microstructure d'un barreau recuit ($J_{CT}(77K, 0T) = 6000 \text{ A/cm}^2$) issu d'un disque forgé à partir de la poudre « 2234 ». $C_2P \equiv 0$; $2:1 \equiv 12 \%$; $1:1:3 \equiv 4,5 \%$.

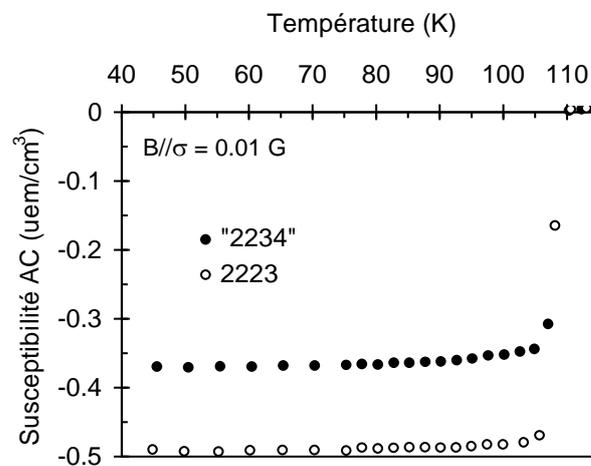


Figure 5.24 — Susceptibilités magnétiques AC en fonction de la température de barreaux forgés de compositions globales 2223 et 2234, recuits sous 7,5 % d'oxygène.

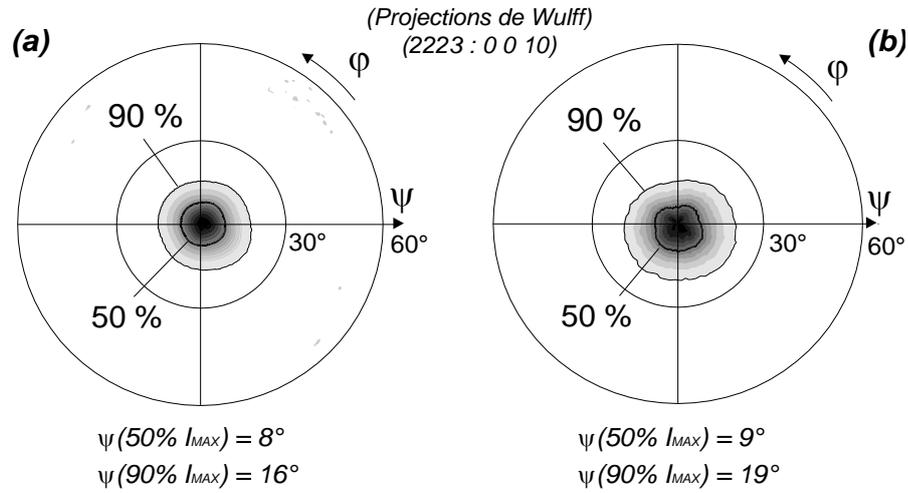


Figure 5.25 — Figures de pôle (raies 0 0 10 de la phase 2223) d'un disque forgé à partir de la poudre 2223 « pure en DRX » (a) et d'un disque forgé à partir de la poudre « 2234 » (b).

Le taux résiduel des phases SrCaCuO, qui peut dépasser les 10 % dans certaines poudres commerciales, contribue donc fortement à la diminution de la densité de courant critique. De plus ces phases sont nécessairement accompagnées de la phase 2212 puisqu'elles correspondent toutes deux au résidu de phase 2223 non formée. La nécessité d'une poudre à taux de phase 2223 le plus élevé possible et la maîtrise du cycle de forgeage afin de minimiser sa décomposition sont donc primordiaux afin d'obtenir des densités de courant critique en transport dépassant les 10000 A/cm^2 . Ceci explique principalement l'écart entre nos valeurs et les valeurs antérieures de la littérature, obtenues dans les céramiques massives^[18,19] et certaines valeurs faibles obtenues dans les bandes Ag/Bi-2223^[20].

D – Densité de courant critique sous champ magnétique

I – Relation texture - J_c

Sous champ magnétique, la décroissance de la densité de courant critique est rapide à 77 K. Elle est d'autant plus rapide que le champ est parallèle à l'axe de forgeage (σ), à cause du faible piégeage des vortex quand le champ est orienté suivant la direction cristallographique c . Les courbes de susceptibilité magnétique AC de la Figure 5.26 traduisent bien ce faible piégeage sous champ magnétique $B//\sigma$. La largeur de la transition dépend beaucoup du champ appliqué, même pour des valeurs faibles de 10 G ou moins.

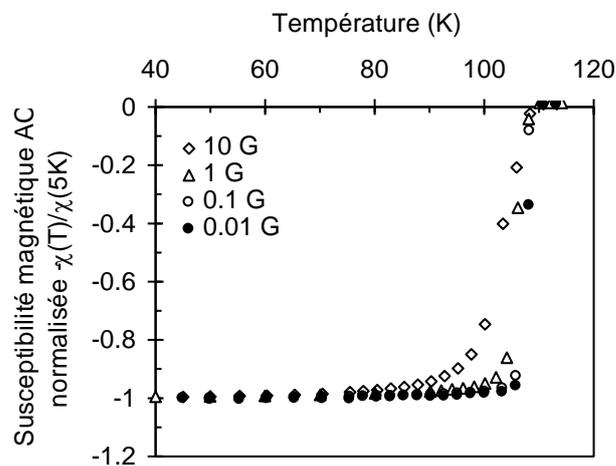


Figure 5.26 — Susceptibilité magnétique AC en fonction de la température pour quelques valeurs de champ magnétique $B//\sigma$.

Dans le meilleur des cas ($B \perp \sigma$), la densité de courant critique dépassant $10\,000\text{ A/cm}^2$ en champ nul, chute à 2500 A/cm^2 sous 1 tesla (Figure 5.27). Les champs d'irréversibilité à 77 K déterminés en transport sont $B_{\text{irr}}//\sigma \sim 0,5\text{ G}$ et $B_{\text{irr}} \perp \sigma \sim 3\text{ T}$.

L'étude de la densité de courant critique en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique et l'axe de forgeage, entre les valeurs extrêmes $B \perp \sigma$ et $B // \sigma$, est un moyen de caractériser la qualité de la texture. La Figure 5.28 représente les valeurs de $J_{CT}(\theta)$ pour un barreau recuit sous air, soumis à quelques valeurs de champ magnétique. Plus le pic centré sur $B \perp \sigma$ ($\theta = 90^\circ$) est étroit, plus l'alignement est de bonne qualité.

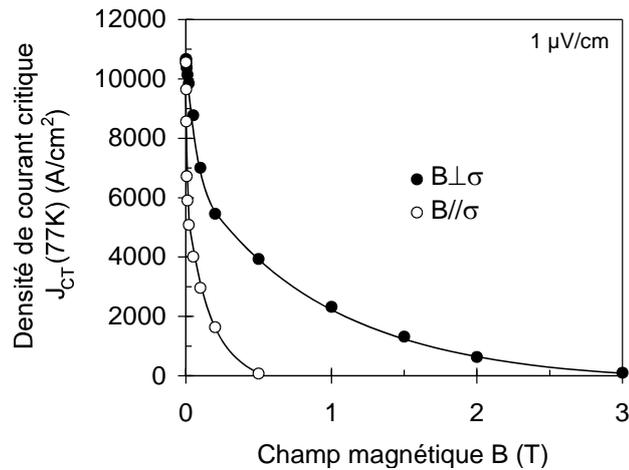


Figure 5.27 — Densité de courant critique d'un barreau (recuit sous 7,5 % O_2) en fonction de l'intensité du champ magnétique environnant pour deux directions particulières de ce dernier : $B \perp \sigma$ et $B // \sigma$.

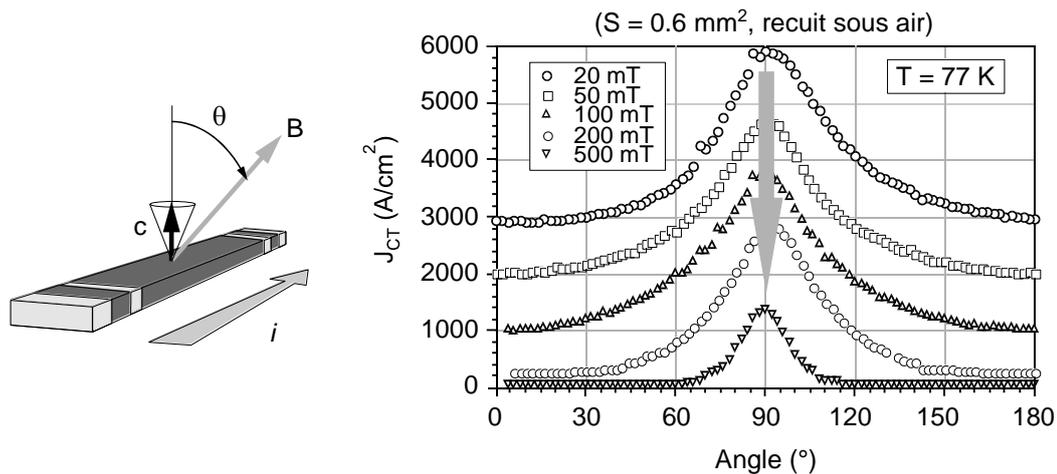


Figure 5.28 — Densité de courant critique en fonction de l'angle entre le champ magnétique B et l'axe de forgeage σ^1 .

Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe de forgeage, un grand nombre de grains du barreau ne sont pas parfaitement alignés, vu la légère dispersion angulaire de la texture (Figure 5.25a). C'est donc la composante parallèle à l'axe c , suivant lequel le piégeage est faible, qui affecte la densité de courant critique (Figure 5.29). Autrement dit, l'allure de $J_{CT}(B \perp \sigma)$ est principalement conditionnée par la texture. Ceci est confirmé par les mesures réalisées sur les couches minces 2212 « axe c », dont l'orientation des grains est parfaite par rapport au substrat et où la décroissance de $J_{CT}(B \perp c)$ est minimale ^[21].

¹ Caractérisation effectuée au laboratoire EPM-Matformag de Grenoble (J. Noudem).

Il est possible par conséquent de retrouver l'angle moyen θ_D de désorientation des grains par rapport à la direction moyenne de la texture : cet angle permet de superposer les deux courbes $J_{CT}(B//\sigma)$ et $J_{CT}(B\perp\sigma)$ à l'aide du coefficient $B.\sin(\theta_D)$ ^[22]. Elles se superposent pour $\theta_D \sim 9-10^\circ$, valeur comparable à la demie largeur à mi-hauteur du pic central observé en figure de pôle d'une raie $(0\ 0\ 1)$ (Cf. Figure 3.18).

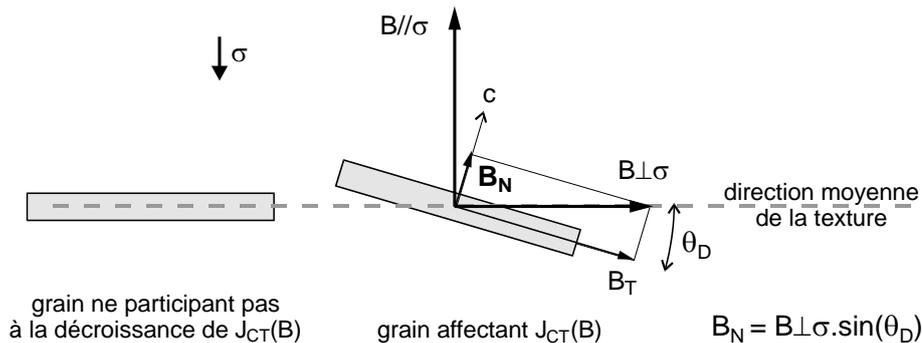


Figure 5.29 — Comparaison entre le champ magnétique global $B\perp\sigma$ appliqué et le champ magnétique B_N vu par un grain légèrement désorienté de θ_D , responsable de la valeur de J_{CT} .

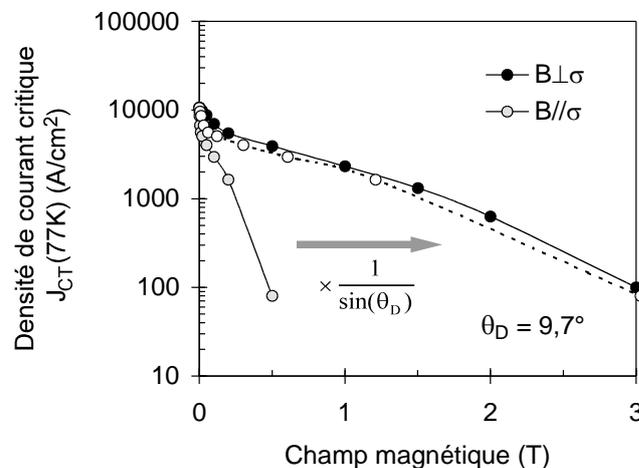


Figure 5.30 — Angle moyen de désorientation des grains calculé à partir des densités de courant critique sous champ parallèle et perpendiculaire à l'axe de forgeage.

D'ailleurs, la quasi indépendance de J_{CT} en fonction de l'orientation du champ par rapport à la direction globale du courant $i(B\perp\sigma)$ (Figure 5.31), montre bien que seule la composante du champ perpendiculaire aux plaquettes, B_N , qui est la même pour tout angle $\delta = (\vec{i}, \vec{B})$, conditionne la valeur de J_{CT} .

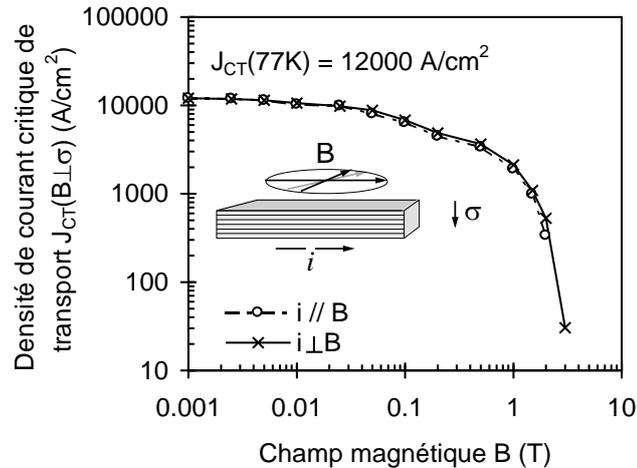


Figure 5.31 — Equivalence des densités de courant $i \perp \sigma$ en fonction du champ pour les configurations $i // B$ et $i \perp B$.

II – Caractéristiques I-V sous champ magnétique

L’objet de ce paragraphe est de comparer les mesures effectuées sur nos barreaux à celles obtenues par de nombreux auteurs sur les bandes Ag/Bi2223.

1. Allure et limites

La densité de courant critique a été déterminée en considérant le critère de champ électrique de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ des caractéristiques $E(I)$. D’autres informations peuvent être tirées de ces courbes. Elles suivent notamment une loi de puissance au delà de $\sim 0.1 \mu\text{V}/\text{cm}$, de la forme :

$$V = \alpha \cdot I^\beta \quad \text{ou} \quad E = \alpha' \cdot J^\beta \tag{5.A}$$

et ce, quels que soient la température^[23,24,25] et le champ magnétique^[23] en configuration $B // \sigma$ et $B \perp \sigma$ (Figure 5.32). L’exposant β , qui dépend de la température et de l’intensité du champ magnétique (tout comme α) est plus faible dans les céramiques BSCCO que dans les céramiques YBCO, preuve que la transition vers l’état résistif est moins franche. A 77 K en champ nul, le coefficient β estimé à ~ 100 en extrapolant la courbe $\beta_{\text{YBCO}}(1/T)$ de Ziq et coll.^[24], vaut environ 25 dans nos céramiques 2223. Les céramiques BSCCO acceptent donc plus facilement des écarts de courant autour de leur courant critique sans brusque accroissement de la tension, donc sans augmentation brutale de la puissance dissipée pouvant détériorer définitivement l’échantillon (effet fusible). Ainsi, dans l’azote liquide, des courants continus de plusieurs fois le courant critique peuvent être transportés, faisant apparaître des tensions de plusieurs dizaines de

millivolts entre les extrémités du barreau (Figure 5.33). Dans ce cas, l'ébullition importante de l'azote entraîne des variations importantes de température à la surface du barreau et le régime courant-tension est très instable. Ces mesures ont été réalisées sous champ pour limiter le courant nominal.

Néanmoins, plusieurs cycles consécutifs loin de I_C ne semblent pas affecter la qualité du barreau et, sans aller jusqu'à ces conditions extrêmes, la souplesse de transition des céramiques BSCCO est un avantage incontestable vis-à-vis de la transition très brutale des céramiques d'YBCO 123. Ceci est confirmé par les tests en courant alternatif effectués par Noudem et coll.^[26], où des pulses impressionnants de courant, supérieurs à $15.I_C$, ne détériorent pas les propriétés supraconductrices de la céramique.

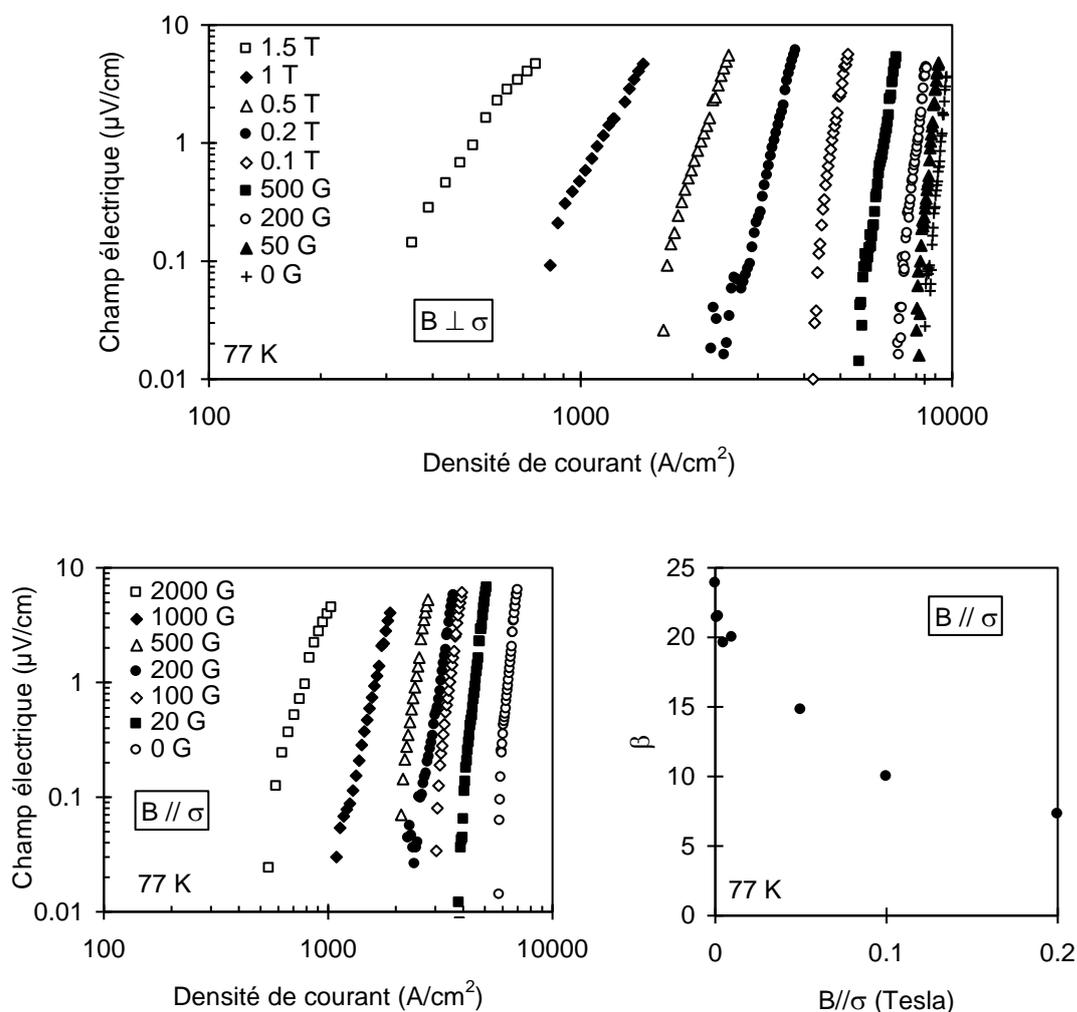


Figure 5.32 — Courbes E - J à 77 K en fonction du champ magnétique $B \perp \sigma$ (haut) et $B \parallel \sigma$ (gauche) ; Dépendance en champ $B \parallel \sigma$ de l'exposant β de $E = \alpha.J^\beta$ (droite).

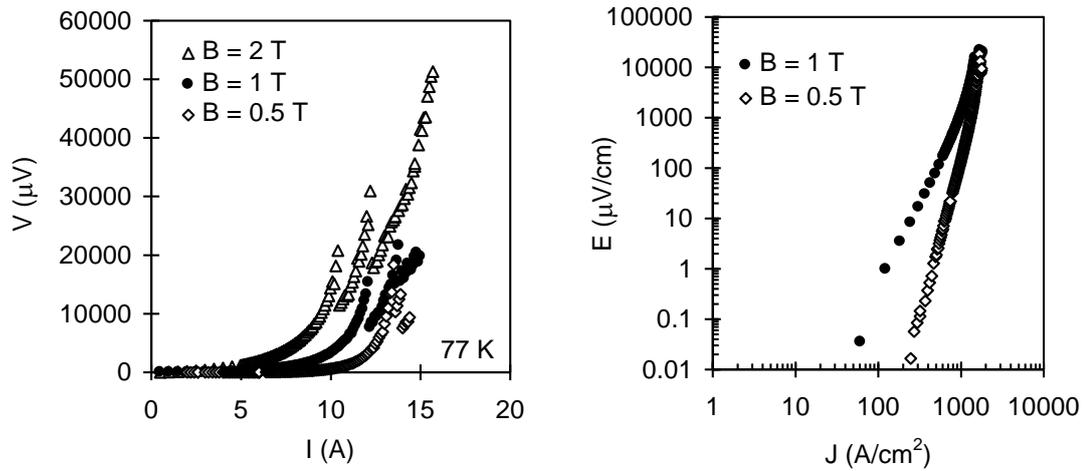


Figure 5.33 — Caractéristiques $V-I$ et $E-J$ correspondantes, au-delà du critère de tension $1 \mu\text{V}/\text{cm}$. Note : $I_C(0,5\text{T}) = 4 \text{ A}$ et $I_C(1\text{T}) = 1 \text{ A}$.

2. Champ magnétique transitoire

Autour de $I_C(B)$, en configuration $B//\sigma$ ($\sim B//c$), il existe un champ magnétique pour lequel la concavité de la caractéristique $E-I$ représentée dans un diagramme log-log change de signe^[27] (Figure 5.34). Ce champ magnétique B_g , fonction de la température, a été interprété comme une transition dans l'état mixte du matériau : du régime « verre de vortex » à bas champ ($B < B_g$) où les vortex ont un comportement collectif, il passe en régime dit « liquide de vortex » pour les champs supérieurs à B_g ^[28,29] dans lequel les vortex bougent individuellement. Ce champ limite correspond à la valeur du champ magnétique B^* pour lequel la force macroscopique de piégeage (Lorentz) $\vec{F}_p = \vec{J}_c \wedge \vec{B}$ est maximale (Figure 5.35).

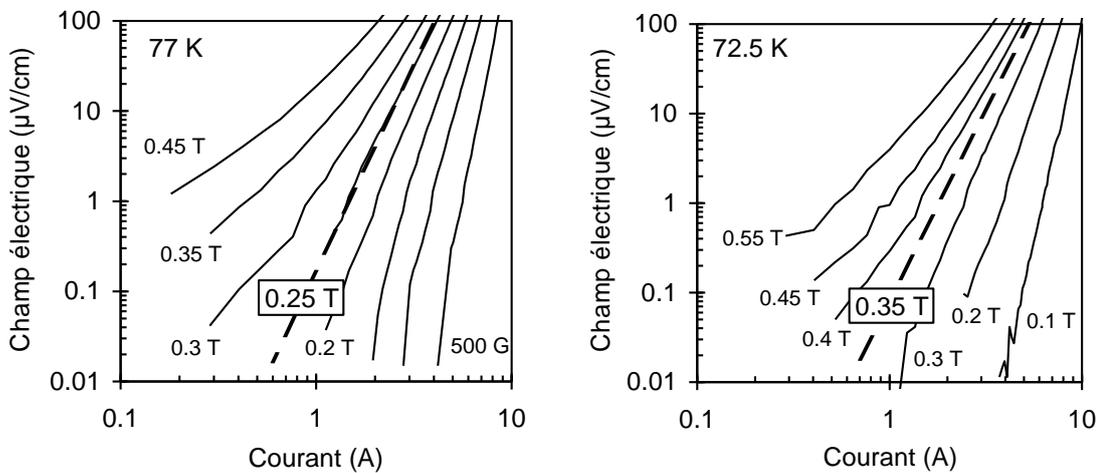


Figure 5.34 — Caractéristiques $E-I$ de nos céramiques texturées 2223, autour du champ de transition B_g , à 77 K et à 72,5 K ($B \perp \sigma$). La valeur de champ encadré correspond à $B = B_g$.

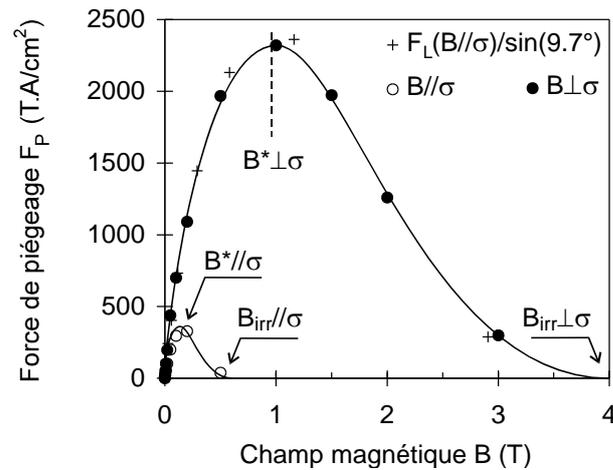


Figure 5.35 — Force de piégeage macroscopique appliquée aux vortex lors de la transition à 77 K pour les configurations $B//\sigma$ et $B\perp\sigma$.

III – Comportement en fonction de la température

La densité de courant critique J_C à plus basse température, jusqu'à 64 K, avec ou sans champ magnétique a été caractérisée en transport en pompant sur le bain d'azote liquide. En deçà de cette température, les densités de courant critique ont été calculées par le modèle de Bean à partir de cycles d'aimantation enregistrés par un magnétomètre à SQUID. La Figure 5.36 montre que J_C double, 10 degrés seulement au-dessous 77 K. Le piégeage est aussi plus important à 67 K, puisque la décroissance en fonction du champ magnétique est plus lente.

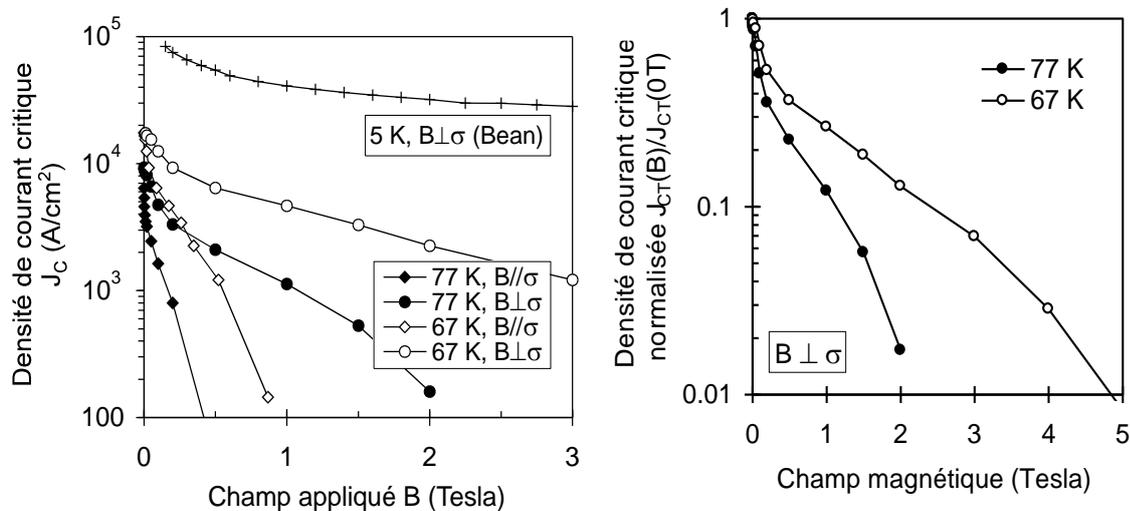


Figure 5.36 — (a) Comparaison des densités de courant en transport à 77 et 67 K et en aimantation à 5 K ; (b) Densités de courant critique normalisées $J_{cT}(B)/J_{cT}(B=0)$ à 67 K et 77 K en champ $B\perp\sigma$.

Le champ d'irréversibilité est supérieur à 5 T au dessous de 40 K, ne permettant pas de le mesurer avec le magnétomètre à SQUID (Figure 5.37). Le champ d'irréversibilité B_{irr}/σ ainsi que la densité de courant critique correspondante sont donnés en Figure 5.38.

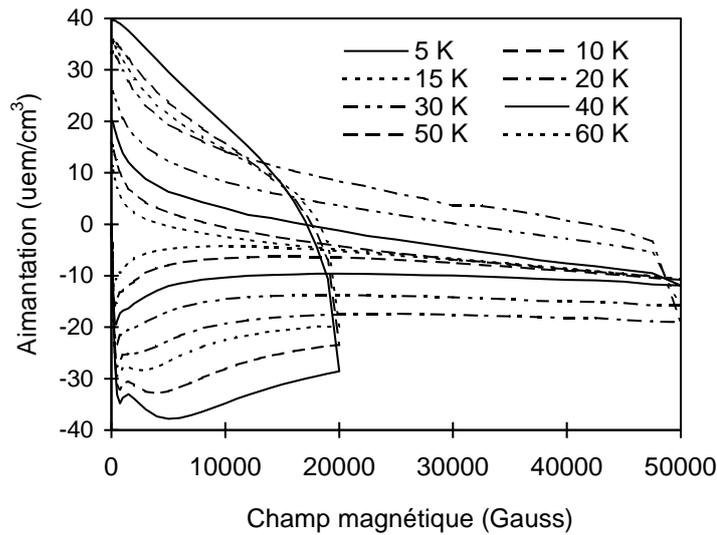


Figure 5.37 — Cycles d'aimantation en fonction de la température ($B//\sigma$). Notez le léger effet « papillon » au-dessous de 30 K (échantillon recuit sous 7,5 % O_2)

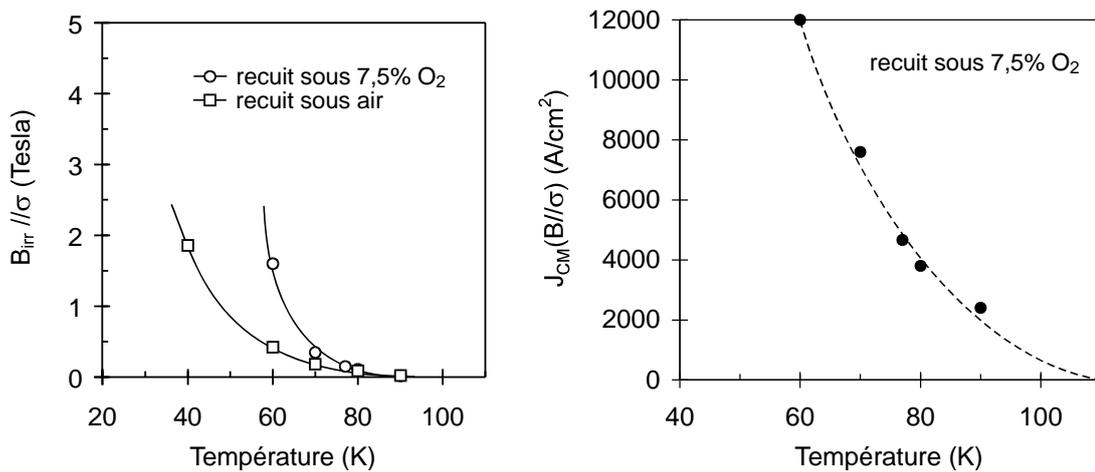


Figure 5.38 — Champ magnétique d'irréversibilité d'une céramique 2223 texturée et densité de courant critique (magnétique) en fonction de la température ($B//\sigma$).

La Figure 5.39 présente la différence entre les densités de courant critique de transport J_{CT} et d'aimantation J_{CM} à 77 K en fonction du champ magnétique $B//\sigma$. A chaque fois que nous les avons comparées, $J_{CM}(B)$ était toujours inférieure à $J_{CT}(B)$. A plus basse

température (20 K), Maley et coll. ^[30] trouvent aussi ce comportement. Cette différence peut être attribuée aux deux méthodes de mesure. En effet, les deux mesures sont effectuées dans la configuration $B//\sigma$, les courants supraconducteurs circulant dans les plans des plaquettes, mais les constantes de temps caractéristiques des deux méthodes de mesure sont différentes ^[31]. De plus, le courant imposé en transport et le champ magnétique associé, la nécessité du choix d'un critère de transition arbitraire en transport et la modélisation de Bean moins adaptée à la forme du cycle d'aimantation des BSCCO à haute température (> 40 K), sont autant de facteurs supplémentaires à l'origine de la différence des 2 courbes de J_C . Néanmoins la mesure magnétique permet d'estimer simplement l'ordre de grandeur de la densité de courant critique $J_C(B//\sigma)$.

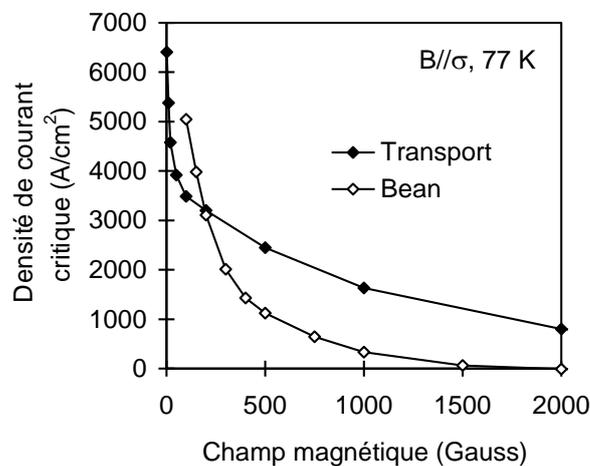


Figure 5.39 — Comparaison des densités de courant de transport et d'aimantation d'un même barreau à 77 K en fonction du champ appliqué parallèlement à σ .

IV – Amélioration du piégeage

Une limitation à l'emploi des céramiques BSCCO est le faible piégeage des vortex en champ magnétique parallèle à l'axe cristallographique c . Pour surmonter cette limitation, il faut introduire des centres de piégeage efficaces dans le cristal afin d'éviter le « flux flow » dès les bas champs.

1. Dopage chimique

Il est relativement facile de doper les céramiques d'oxyde 2212 qui sont synthétisées par fusion-recristallisation (MTG, fusion de zone) par des inclusions non supraconductrices, inertes chimiquement vis-à-vis de la matrice supraconductrice, comme de fines inclusions de MgO ^[32], de $SrZrO_3$ ^[33] ou mieux, des nano-bâtonnets ou

« whiskers » de MgO^[34]. Ces derniers permettent de gagner un ordre de grandeur sur la densité de courant critique sans champ et une décroissance moindre en champ B//c.

Le dopage des céramiques d'oxyde 2223 est beaucoup plus délicat à cause de leur polycristallinité et de la petite taille des grains selon c. En effet, pour que le dopage soit le plus efficace, il faut que les particules ajoutées intègrent les grains eux-mêmes sans gêner leur alignement (Cf. C-II) et sans se loger au niveau des joints de grains où elles joueraient alors un rôle de barrière de potentiel. La synthèse en voie quasi solide de l'oxyde 2223 (Cf. Chapitre 2) ne facilite pas l'incorporation de telles nano-particules. Par contre, en voie sol-gel, l'incorporation de ces nanobâtonnets dans la solution avant brûlage est une solution à envisager.

2. Défauts mécaniques - Cas particulier des bandes Ag/Bi2223

Les densités de courant critiques des meilleures bandes Ag/Bi2223 sont plus élevées d'un facteur 5 et plus^[35] à 77 K que celles de nos céramiques massives sans argent. Trois raisons principales peuvent être invoquées pour expliquer cette différence. La première est que leur section est beaucoup plus faible (~ 10 fois), limitant donc le courant nominal et le champ magnétique induit. La seconde est que leur mise en forme (« PIT ») diffère beaucoup, succession de déformations mécaniques (extrusion, laminage) et de recuits intermédiaires pouvant être à l'origine de défauts de structure^[36,37] et faisant office de centres de piégeage^[38]. Enfin, la troisième, est que l'argent, par sa bonne conductivité électrique et son influence sur l'alignement et la composition des grains qui lui sont adjacents, semble participer aux propriétés supraconductrices des bandes Ag/Bi2223^[39].

3. Défauts d'irradiation

Il a été montré que des défauts artificiels introduits par irradiation de protons^[40] ou d'ions lourds (Xe^[41], Au^[42], Ni^[43], Pb^[44,45]) de haute énergie, étaient de forts centres de piégeage du champ grâce à leur forme tubulaire et leur petit diamètre (~ 10 nm). Par contre ce procédé ne peut s'appliquer que sur des épaisseurs maximales généralement faibles dépendant de la nature et de l'énergie des particules radiatives donc peu adapté aux échantillons massifs.

Nos céramiques texturées, amincies à 0,1 mm ont été irradiées au GANIL par des ions Pb⁵⁸⁺ de 6 GeV. La très faible épaisseur nécessaire à l'irradiation et la grande longueur nécessaire à la mesure de la densité de courant critique de transport (J_{CT}), n'ont pas permis de conserver intacts les quelques barreaux préparés pour la caractérisation de $J_{CT}(B//\sigma)$ à l'issue des nombreuses manipulations (dépôt des contacts et fils d'argent,

recuit, irradiation des échantillons fixés sur support, récupération et soudure pour tests de transport). Des caractérisations en aimantation ont donc été effectuées sur les morceaux exploitables.

Si sous champ magnétique faible, la variation de densité de courant critique est faible après irradiation, l'efficacité du réseau des traces créées parallèlement à l'axe de forgeage est incontestable à champ magnétique plus élevé (Figure 5.40a). A 77 K, en aimantation $B//\sigma$, le champ d'irréversibilité passe de 2000 G à près de 1 tesla, champ magnétique correspondant au champ équivalent à la fluence $\phi_t = 5.10^{10}$ ions/cm² ($B_\phi = \phi_t \cdot \Phi_0$, Φ_0 quantum de flux). On note également un déplacement de la ligne d'irréversibilité vers les champs et températures plus élevés (Figure 5.40b)

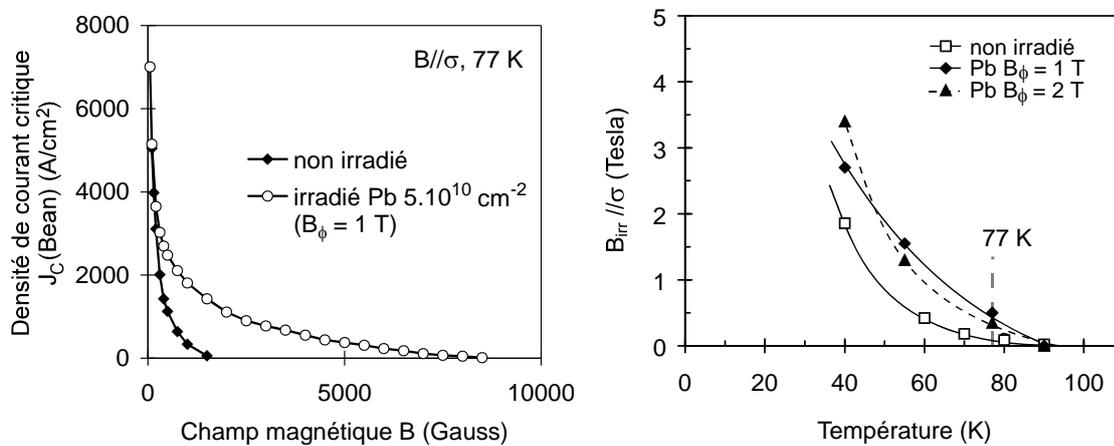


Figure 5.40 — Effet d'irradiation d'une céramique 2223 polycristalline texturée sur sa densité de courant critique en fonction du champ magnétique $B//\sigma$ (à gauche); (b) Déplacement de la ligne d'irréversibilité après irradiation (à droite).

E – Anisotropie de transport

I – Anisotropie de résistivité dans l'état normal

La mesure de l'anisotropie résistive des monocristaux de phase 2201 et 2212, rapport de la résistivité suivant l'axe c sur celle dans les plans (ab) $\Gamma = \rho_c/\rho_{ab}$, s'effectue par une mesure 4 points avec une disposition particulière des contacts (méthode Montgomery « top » et « bottom » [Figure 5.41](#)) à cause de la faible épaisseur des cristaux. Les valeurs d'anisotropie mesurées sont de l'ordre de $\Gamma_{2201} \sim 10^5$, $\Gamma_{2212} \sim 10^6$ et $\Gamma_{(Bi,Pb)2212} \sim 10^3$ pour un monocristal 2212 substitué au plomb (Régi et coll. ^[46], cf. [Figure 1.11](#)), composé se rapprochant assez de la phase (Bi,Pb)-2223 de part sa structure et le couplage entre les plans [Bi(Pb)-O] et [CuO₂]. La résistivité intrinsèque des monocristaux de phase 2223, quant à elle, ne peut être mesurée à cause de leur très petite taille (< 20 μm) donc de l'impossibilité d'isoler un seul grain après synthèse et d'y déposer des contacts.

Nous avons mesuré ici l'anisotropie résistive de la céramique à l'aide de barreaux de sections comparables, découpés dans une céramique massive, avec la grande dimension parallèle à l'axe de forgeage et parallèle à la texture. La position des contacts d'argent par rapport à la texture est représentée en [Figure 5.41b](#).

Les courbes de résistivité mesurée le long et perpendiculairement à la texture ont une forme identique et sont superposables à un coefficient multiplicatif $\gamma_{ceram} \sim 50$ près ([Figure 5.42](#)). Le caractère purement métallique de la résistivité le long de l'axe de forgeage $\rho_{//\sigma}$, sans pic de résistivité observé dans les monocristaux (Bi,Pb)-2212 même fortement substitué au plomb ^[46] et le rapport d'anisotropie de près de deux ordres de grandeur plus faible (de 2000 à 50) montrent que la résistivité mesurée dans la direction de l'axe de forgeage, c'est-à-dire globalement parallèle à la direction moyenne de l'axe c des grains vue la texture, ne correspond pas à l'anisotropie intrinsèque des grains monocristallins mais dépend fortement de la céramique.

De plus, le rapport d'anisotropie de forme des grains l/e est proche de 40-50 ($l \sim 10 \mu\text{m}$; $e \sim 0,2 \mu\text{m}$), valeur comparable au rapport Γ_{ceram} . La résistivité intrinsèque ρ_c de (Bi,Pb)2223 supposée forte si on la compare à ρ_c de (Bi,Pb)2212, et la présence de nombreux joints de grains faiblement désorientés (ab) favorisent le cheminement du courant principalement dans les plans (ab), zigzaguant d'un grain à l'autre par ces joints. Les joints de grains orientés perpendiculairement à l'axe de forgeage (« *twist boundaries* »), bien que de surface bien plus grande, jouent le rôle de barrière de potentiel à l'état normal, à cause d'un désaccord complet des directions a et b.

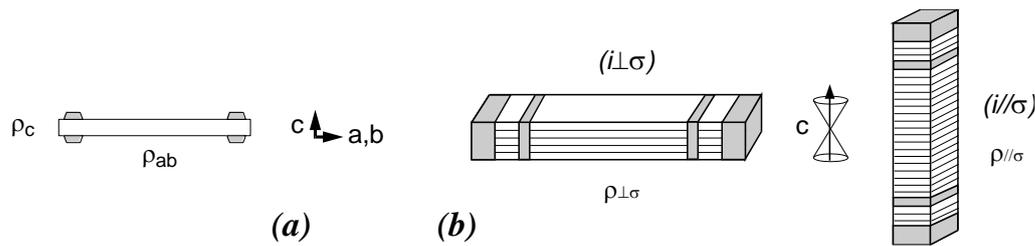


Figure 5.41 — (a) Position des contacts pour la mesure de l'anisotropie de résistivité intrinsèque des monocristaux de phases 2201 et 2212 (Montgomery) et (b) position des contacts (en grisé) sur barreaux massifs texturés 2223.

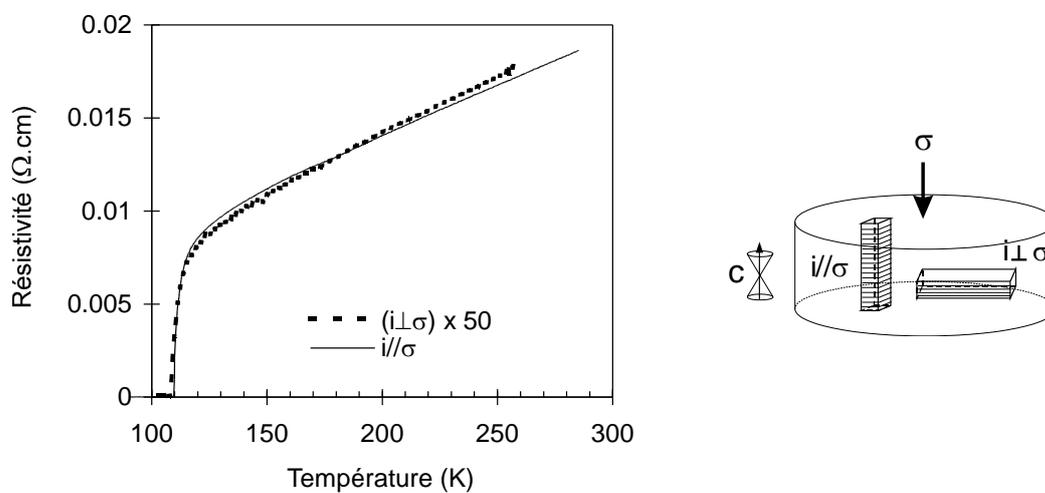


Figure 5.42 — Résistivité de deux barreaux suivant l'orientation de leur découpe dans une pastille très texturée (pastille de la Figure 3.24). $\Gamma_{ceram} \sim 50$.

En terme de résistivité, le modèle dit « en aiguillage^[47,48] » du passage du courant à l'état normal est donc plus adéquat que le modèle du « mur de briques^[47] » pour décrire la céramique massive très texturée (Figure 5.43). Il a été également avancé grâce aux observations de joints de grains cohérents en microscopie HRTEM^[49]. La mesure résistive de la céramique globale, comparée à celle du monocristal donne une preuve de la validité de ce modèle. Par une mesure en configuration Montgomery, Sun et coll.^[50] trouvent aussi un rapport d'anisotropie faible $\Gamma_{bulk} \sim 100$ à 120 K dans les bandes polycristallines orientées Ag/Bi-2223, la principale différence étant l'épaisseur du cœur supraconducteur de la bande suivant l'axe c (45 μm) à comparer aux 5 mm qui séparent les deux contacts de prise de tension dans nos barreaux tests suivant la direction c, pour une qualité de texture sensiblement équivalente.

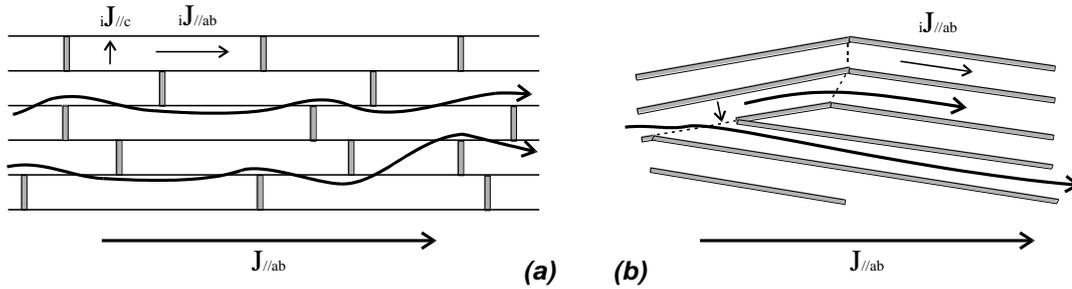


Figure 5.43 — Modèles supposés du passage du courant dans une céramique 2223 texturée : (a) mur de briques ; (b) aiguillage. Le second semble être plus propice.

Sur pastille épaisse mise en forme en une seule fois (pas d'empilement), dont l'orientation de l'axe c des grains par rapport à l'axe de forgeage est plus dispersée, Noudem et coll.^[51] obtiennent un rapport plus faible ($\Gamma_{\text{ceram}} = 14$).

II – Anisotropie de densité de courant critique J_{CT}

Les mêmes barreaux, de sections comparables, mais taillés soit parallèlement à la texture et soit parallèlement à l'axe de forgeage ont permis d'évaluer l'anisotropie de la densité de courant critique de transport suivant ces deux directions, en présence ou non d'un champ magnétique.

A 77 K, le rapport entre la densité de courant critique d'un barreau dont le grand axe est parallèle à la direction de forgeage et celle d'un barreau dont le grand axe est parallèle à la texture (Figure 5.44) est de 0,14-0,16 en champ magnétique nul et tend à diminuer légèrement en champ magnétique croissant (Figure 5.45). La fin des deux courbes est due à l'annulation de J_{CT} aux champs d'irréversibilité $B_{\text{irr}}(B//\sigma)$ et $B_{\text{irr}}(B\perp\sigma)$, respectivement ~ 4000 Gauss et ~ 3 teslas (Cf. Figure 5.27). De plus, si les densités de courant critique dépendent fortement du champ magnétique et de son orientation par rapport aux grains (Figure 5.44), leur rapport γ_s est sensiblement constant jusqu'à une valeur proche du champ d'irréversibilité.

Hensel et coll.^[52] trouvent un rapport $\gamma_s = J_{CT}(i//\sigma)/J_{CT}(i\perp\sigma) \sim 0,1$ comparable, dans les bandes Ag/Bi2223, ce qui confirme que les mécanismes de passage du courant doivent être semblables et que la proximité de l'argent n'influence pas J_{CT} .

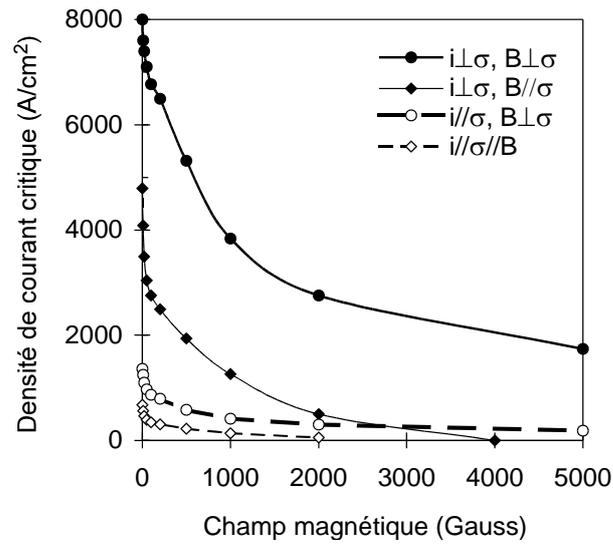


Figure 5.44 — Densités de courant critique suivant l'orientation du courant, l'orientation du champ magnétique et son intensité, dans une céramique massive dense texturée (Bi,Pb)-2223.

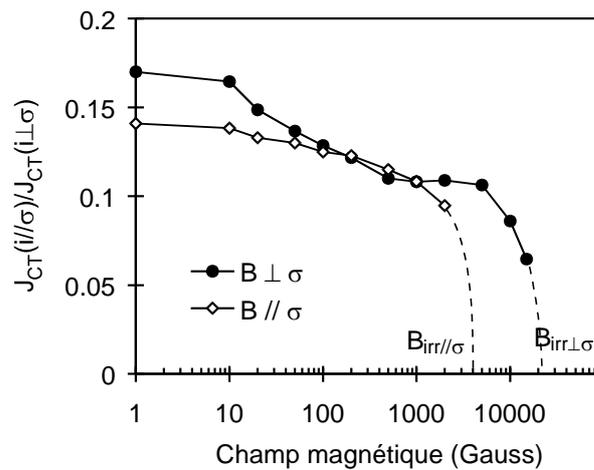


Figure 5.45 — Anisotropie γ , rapport des densités de courant critique de transport $J_{CT}(i//\sigma)$ et $J_{CT}(i\perp\sigma)$ tiré de la Figure 5.44.

F – Conclusion

Par la caractérisation de la densité de courant critique mesurée en transport, nous avons montré l'influence du cycle de texturation par forgeage ainsi que du taux des phases secondaires en fonction de leur nature, sur la qualité supraconductrice de nos céramiques denses monolithiques d'oxyde 2223. Des densités de courant critique de 12000 A/cm^2 ($S = 0,5 \text{ mm}^2$) sont obtenues de façon reproductible après forgeage de 24 heures à 845°C sous 10 MPa et recuit pendant 50 heures sous 7,5 % d'oxygène, le taux total des phases 2212 et SrCaCuO ne dépassant pas alors 10 %. Ces valeurs sont donc sensiblement meilleures que celle obtenues récemment par Tampieri et coll.^[53] (10000 A/cm^2) malgré un temps de forgeage plus court (24 heures au lieu de 80).

Les étapes de la synthèse étant partiellement optimisées, nous nous sommes attachés ensuite à caractériser l'anisotropie en champ magnétique et en courant de nos disques à grains 2223 faiblement désorientés ($\theta_D = \pm 8-10^\circ$). Les rapports d'anisotropie en courant supraconducteur $\gamma_S = 0.15$ et de résistivité $\Gamma_{\text{ceram}} = 50$ sont en accord avec le modèle tiré des résultats observés dans les bandes Bi2223/Ag du passage du courant principalement au travers de joints de grains ab cohérents, la participation des joints de grains étendus incohérents perpendiculaires à l'axe de forgeage semblant être secondaire.

Sous champ magnétique, le faible piégeage intrinsèque des vortex perpendiculaires aux plans ab contrôle la dépendance de la densité de courant critique, à cause de la présence d'une composante de champ le long de l'axe c des grains pour toute orientation du champ même parallèle à la texture.

Vu le nombre important de grains et le procédé de texturation (forgeage pour les céramiques monolithiques et laminage pour les bandes enrobées d'argent), l'alignement parfait de tous les grains semble impossible. Il faut donc augmenter le piégeage des vortex parallèlement à c. Dans les céramiques massives 2223, ceci ne semble pouvoir se faire que par un dopage chimique. L'introduction d'inclusions intragranulaires non supraconductrices est donc l'axe de recherche principal à approfondir afin d'éviter le dépiégeage à bas champ magnétique.

Références bibliographiques

- ¹ J. G. Noudem, thèse de doctorat de l'Université J. Fourier, «*Texturation des céramiques supraconductrices Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O par combinaison des effets du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale à haute température*», présentée le 27 Oct. 1995 à Grenoble.
- ² F. Legendre, P. Régner, L. Schmirgeld-Mignot, S. Poissinnet, SEE, 4^e Journées d'Etudes «*Supraconducteurs Haute T_C* », 27-28 Mars 1997, Caen.
- ³ H. Marciniak, W. Pachla, R. Molinski, P. Kovac, A. Morawski, *Physica C* **235-240** (1994) 941.
- ⁴ Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, T. Freltoft, *Physica C* **217** (1993) 360.
- ⁵ J. O. Willis, R. D. Ray II, T. G. Holesinger, R. Zhou, K. V. Salazar, J. Y. Coulter, J. F. Bingert, D. S. Phillips, D. E. Peterson, *Proceedings of the 7th US/Japan Workshop on High Temperature Superconductors*, Oct. 22-24, 1995, Tsukuba, Japan.
- ⁶ J. Wang, M. Wakata, T. Kaneko, S. Takano, H. Yamauchi, *Advances in Superconductivity V, Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity*, Nov. 16-19, 1992, Kobe, Japon.
- ⁷ J. Wang, M. Wakata, T. Kaneko, S. Takano, H. Yamauchi, *Physica C* **208** (1993) 323.
- ⁸ R. Masini, L. Dimesso, A. Migliori, M. G. Francesconi, G. Calestani, *Physica C* **223** (1994) 189.
- ⁹ Y. Kusano, T. Nanba, J. Takada, T. Egi, Y. Ikeda, M. Takano, *Physica C* **219** (1994) 371.
- ¹⁰ B. A. Glowacki, J. Jackiewick, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 236.
- ¹¹ W. S. Um, D. H. Kim, H. G. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 3799.
- ¹² J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** [2] (1995) 1275.
- ¹³ J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, G. N. Riley, Jr., Q. Li, R. D. Parrella and M. Teplitsky, *Appl. Phys. Lett.* **4** (1996) 2915.
- ¹⁴ S. X. Dou, H. K. Liu, Y. L. Zhang, W. M. Bian, *Supercond. Sci. Technol.* **4** (1991) 203.

-
- ¹⁵ J. A. Parrell, Y. Feng, S. E. Dorris, D. C. Larbalestier, *J. Mater. Res.* **11** [3] (1996) 555.
- ¹⁶ H.K. Liu, Y. C. Guo, S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* **5** (1992) 591.
- ¹⁷ I. Van Driessche, F. Persyn, L. Fiermans, S. Hoste, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 843.
- ¹⁸ J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, A. Sulpice, R. Tournier, *Physica C* **230** (1994) 42.
- ¹⁹ Nan Chen, A. C. Biondo, S. E. Dorris, K. C. Goretta, M. T. Lanagan, C. A. Youngdahl, R. B. Poeppel, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 674.
- ²⁰ M. P. James, B. A. Glowacki, J. E. Evetts, S. P. Ashworth, R. Garré, S. Conti, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** [2] (1995) 1838.
- ²¹ P. Schmitt, P. Kummeth, L. Schultz, G. Saemann-Ischeko, *Phys. Rev. Lett.* **67** [2] (1991) 267.
- ²² Q. Y. Hu, H. W. Weber, H. K. Liu, S. X. Dou, H. W. Neumüller, *Physica C* **252** (1995) 211.
- ²³ Y. Mawatari, H. Yamasaki, S. Kosaka, M. Umeda, *Cryogenics* **35** (1995) 161.
- ²⁴ Qiang Li, H. J. Wiesmann, M. Suenaga, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 637.
- ²⁵ Kh. A. Ziq, M. M. Abdelhadi, N. M. Hamdan, A. S. Al Harthi, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 192.
- ²⁶ J. G. Noudem, L. Porcar, O. Belmont, J. M. Barbut, P. Tixador, M. Barreault, R. Tournier, *J. Phys. III*, à paraître en 1997.
- ²⁷ K. Shibusani, Q. Li, R. L. Sabatini, M. Suenaga, L. Motowidlo, P. Haldar, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3515.
- ²⁸ Q. Li, J. Wiesmann, M. Suenaga, L. Motowidlow, P. Haldar, *Phys. Rev. B* **50** [6] (1994) 4256.
- ²⁹ Y. Mawatari, H. Yamasaki, S. Kosaka, M. Umeda, *Cryogenics* **35** (1995) 161.
- ³⁰ M. P. Maley, P. J. Kung, J. Y. Coulter, W. L. Carter, G. N. Riley, M. E. McHenry, *Phys. Rev. B* **45** [13] (1992) 7566.
- ³¹ P. J. Kung, M. E. McHenry, M. P. Maley, P. H. Kes, D. E. Laughlin, W. W. Mullins, *Physica C* **249** (1995) 53.
- ³² S. Huang, D. Dew-Hughes, D. N. Zheng, R. Jenkins, *Supercond. Sci. Technol.* **9** [5] (1996) 368.

-
- ³³ P. E. Kazin, M. Jansen, A. Larrea, G. F. De la Fuente, Y. D. Tretyakov, *Physica C* **253** (1995) 391.
- ³⁴ P. Yang, C. M. Lieber, *Science* **273** (1996) 1836.
- ³⁵ Y. Tanaka, M. Ishizuka, L. L. He, S. Horiuchi, H. Maeda, *Physica C* **268** (1996) 133.
- ³⁶ I. Kusevic, E. Babic, J. Ivkov, Z. Marohnic, H. K. Liu, Q. Y. Hu, S. X. Dou, *Solid State Comm.* **92** [9] (1994) 735.
- ³⁷ I. Kusevic, E. Babic, M. Ionescu, H. K. Liu, S. X. Dou, *Solid State Comm.* **97** [5] (1996) 339.
- ³⁸ J. Horvat, R. Bhasale, Y. C. Guo, H. K. Liu, S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 409.
- ³⁹ S. X. Dou, Y. C. Guo, R. K. Wang, M. Ionescu, H. K. Liu, E. Babic, I. Kusevic, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** (1995) 1830.
- ⁴⁰ H. Safar, J. H. Cho, S. Fleshler, M. P. Maley, J. O. Willis, J. Y. Coulter, J. L. Ullmann, P. W. Lisowski, G. N. Riley, M. W. Rupich, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, *Appl. Phys. Lett.* **67** [1] (1995) 130.
- ⁴¹ D. Groult, J. Provost, F. Studer, S. Bouffard, D. Bourgault, M. Toulemonde, *Revue Phys. Appl.* **24** (89) 507.
- ⁴² L. Civale, A. D. Marwick, R. Wheeler IV, M. A. Kirk, W. L. Carter, G. N. Riley Jr., A. P. Malozemoff, *Physica C* **208** (1993) 137.
- ⁴³ H.-W. Neumüller, W. Gerhäuser, G. Ries, P. Kummeth, W. Schmidt, S. Klaumünzer, G. Saemann-Ischenko, *Cryogenics* **33** [1] (1993) 14.
- ⁴⁴ V. Hardy, J. Provost, D. Groult, M. Hervieu, B. Raveau, S. Durcok, E. Pollert, J. C. Frison, J. P. Chaminade, M. Pouchard, *Physica C* **191** (1992) 85.
- ⁴⁵ V. Hardy, J. Provost, D. Groult, Ch. Simon, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Alloys & Compounds* **195** (1993) 395.
- ⁴⁶ F.-X. Régi, J. Schneck, H. Savary, R. Mellet, P. Müller, R. Kleiner, *J. Phys. III France* **4** (1994) 2249.
- ⁴⁷ L. N. Bulaevskii, L. L. Daemen, M. P. Maley, J. Y. Coulter, *Phys. Rev. B* **48** [18] (1993) 13798.
- ⁴⁸ Y. H. Li, J. A. Kilner, M. Dhallo, A. D. Caplin, G. Grasso, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 764.
- ⁴⁹ Y. Yan, J. E. Evetts, B. Soyulu, W. M. Stobbs, *Phys. C* **261** (1996) 56.

-
- ⁵⁰ Y. Sun, G. Xu, J. Du, Y. Zhou, R. Zeng, X. Fu, P. Hua, Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **54** [2] (1996) 1382.
- ⁵¹ J. G. Noudem, J. Beille, E. Beaugnon, D. Bourgault, D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, A. Sulpice, R. Tournier, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 558.
- ⁵² B. Hensel, G. Grasso, D. P. Grindatto, H.-U. Nissen, R. Flükiger, *Physica C* **249** (1995) 247.
- ⁵³ A. Tampieri, G. Celotti, G. Calestani, S. Lesca, *Proceedings of Euro Ceramics V, Versailles, France, Key Engineering Materials* **132-136** (1997) 1247.

CONCLUSION

Conclusion générale

Le forgeage uniaxial à chaud a montré son efficacité à densifier et texturer l'oxyde supraconducteur à haute température critique $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Cependant les valeurs relativement faibles et disparates de densité de courant critique des céramiques obtenues dans la littérature ont nécessité l'étude des facteurs intervenant dans cette technique et notamment :

- la pureté initiale de la poudre 2223,
- les paramètres de forgeage : profil de contrainte, de temps et température,
- le recuit récupérateur (profil et atmosphère).

La première partie de cette étude s'est donc articulée autour de la synthèse de lots importants de poudre de phase 2223 nécessaire à l'étude du forgeage.

Contrairement à la phase 2212, la cinétique de formation de la phase 2223 est très lente et le domaine de stabilité en température sous air est réduit. Une méthode sol-gel utilisant le complexant EDTA, a permis d'obtenir une poudre 2223 en un temps moitié de celui nécessaire à une synthèse classique (une cinquantaine d'heures au lieu de plus d'une centaine) pour un taux final de phase 2223 au moins égal à celui obtenu en méthode classique (pureté ~ 95 % aux rayons X). Une étude complète de la cinétique de formation de la phase 2223 par la voie classique de chamottage, réalisée précédemment au laboratoire a été complétée par l'étude de la cinétique de formation de la phase en partant du précurseur sol-gel. Elle a mis en évidence deux régimes possibles de formation de la phase 2223 et dont la température de transition se situe à 835°C. Le gain de temps sur la méthode classique est caractérisé par une énergie d'activation plus basse (~ 1000 kJ/mol) au-dessus de 835°C. Au-dessous de cette température, l'énergie d'activation est sensiblement la même pour les deux méthodes de synthèse : ~ 1900 kJ/mol. Le régime à plus faible énergie d'activation n'est pas possible en méthode classique à cause d'une réactivité plus faible de la poudre, même à haute température.

En voie sol-gel, la meilleure homogénéité de répartition de la faible quantité de plomb nécessaire à la stabilité de la phase Bi2223 sous air à pression atmosphérique, semble être déterminante pour accélérer la transformation 2212 \Rightarrow 2223.

Plus généralement, grâce à sa relative simplicité de mise en œuvre, la méthode chimique peut aussi être préférée pour doper la phase 2223 d'inclusions normales (nanobatonnets de MgO, ...) dans le but d'augmenter le piégeage des vortex.

La seconde partie concernait les céramiques monolithiques mises en forme à partir de la poudre obtenue par voie sol-gel, la texturation des grains de ces céramiques étant induite par forgeage lent à chaud. Une dispersion moyenne étroite de l'axe c des grains 2223 de 4-5° autour de l'axe de forgeage (15° pour 90 % des grains) a été obtenue après une vingtaine d'heures sous 10 MPa à 845°C sous air, en appliquant lentement la contrainte uniaxiale pour limiter la décomposition de la phase 2223. La dispersion angulaire est notamment moins forte que celle dans les bandes Ag/Bi2223 texturées par laminages à froid successifs. Cette qualité de texture, parmi les meilleures d'après la littérature, nécessite une déformation en cours de forgeage très importante (supérieure à 80 %) et n'est donc effective que dans les disques de faible épaisseur finale (de l'ordre du millimètre). Pour obtenir des céramiques d'épaisseur plus élevée, un forgeage rapide supplémentaire permet de souder complètement plusieurs disques ensemble, et d'obtenir ainsi des céramiques massives de plusieurs centimètre d'épaisseur tout en conservant la très bonne homogénéité microstructurale.

C'est ce moyen qui a notamment été utilisé pour la caractérisation mécanique de nos céramiques très texturées. Des essais d'indentation et de flexion 3 points sur barreaux de dimensions raisonnables ($L \times b \times w = 18 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$) nous ont permis d'en estimer la dureté, le module élastique, la contrainte à la rupture et la ténacité. La structure cristalline des grains 2223, leur anisotropie, leur orientation respective et la densité relative de la céramique, dues au cycle de forgeage, sont responsables d'une grande anisotropie mécanique suivant l'orientation considérée : une dureté de 0,9 à 3,2 GPa, un module de 80 à 120 GPa et une ténacité comprise entre 1 et 3 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. L'étude du module d'élasticité a confirmé l'homogénéité de structure au sein d'un même disque et celle de la contrainte à la rupture, a mis en évidence, d'autre part, la présence de contraintes mécaniques résiduelles internes après le forgeage même si l'application de la contrainte de chargement est lente (fluage progressif). Le recuit post-forgeage permet le relâchement partiel de ces contraintes. L'observation d'un domaine de propagation stable de fissure en flexion 3 points et la ténacité relativement élevée dans les disques denses (porosité inférieure à 2-3 %) et les plus texturés, démontrent l'influence d'une microstructure lamellaire et polycristalline dans l'amélioration de la résistance à la propagation d'une fissure transversale grâce à un pontage intergranulaire très prononcé. Néanmoins, quelques précautions doivent être prises pour minimiser les chocs thermiques lors de l'amenée de la céramique à sa température d'utilisation, 77 K. Dans ce cas, des cycles successifs de température 300 K \leftrightarrow 77 K n'affectent aucunement les valeurs de densité de courant critique. De plus, la comparaison des ténacités à 77 K et à température ambiante a montré que la céramique ne semblait pas plus fragile à la température d'utilisation.

Bien que la taille de chaque plaquette 2223 soit faible (10 μm), donc que la densité en joints de grains soit grande, la texturation des céramiques permet de franchir le cap des 10 000 A/cm² à 77 K en courant critique de transport le long de la texture, valeurs à

comparer aux 1000 A/cm^2 caractérisant les céramiques isotropes et poreuses, dans le meilleur des cas.

Comme pour les céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, un recuit contrôlé, après la mise en forme, semble primordial afin d'obtenir ces valeurs élevées de densité de courant critique. Le recuit sous 7,5 % d'oxygène, très favorable aux bandes Ag/Bi-2223, est efficace aussi pour les céramiques massives sans argent bien que de manière plus modérée. Il permet notamment de stabiliser le plomb dans la structure 2223 en minimisant la formation de la phase Ca_2PbO_4 . L'optimisation de ce recuit dans le cas des céramiques massives (atmosphère, température, descentes et paliers intermédiaires) permettra sûrement d'en accroître encore la densité de courant critique.

De plus, les autres phases secondaires résiduelles, dont ni le taux, ni la composition ne semblent évoluer significativement lors du recuit, gênent l'alignement des grains 2223 à cause de leur taille élevée. La poudre initiale doit donc contenir la plus grande proportion possible de phase 2223. La réduction et la répartition de ces phases peuvent être envisagées à l'aide d'un dopage adéquat.

Le caractère bidimensionnel de la phase 2223 et de la texture sont à l'origine d'une anisotropie de résistivité, $\Gamma_{\text{ceram}} = \rho_{//\sigma} / \rho_{\perp\sigma}$ à l'état normal atteignant 50, indépendante de la température, et d'une anisotropie de densité de courant critique à 77 K, $\gamma_s = J_{\text{CT}\perp\sigma} / J_{\text{CT}\parallel\sigma} \sim 7$. Ces mesures confirment que dans les céramiques massives, comme dans les bandes Ag/Bi2223, le passage du courant est décrit préférentiellement par le modèle en aiguillage en raison de l'existence de joints cohérents entre grains légèrement désorientés.

Dans l'état mixte, le piégeage faible des supraconducteurs au bismuth, lorsque le champ magnétique est appliqué suivant \vec{c} et l'alignement imparfait des grains sont responsables de la faible tenue sous champ magnétique de la densité de courant critique des céramiques. Si l'alignement semble difficilement perfectible, l'amélioration du piégeage paraît en revanche possible (*nanotubes* de MgO).

Les disques céramiques qui ont été réalisés avaient un diamètre maximum de 5 cm, limité par le diamètre intérieur du four. Sans que l'homogénéité de la texture ne soit détériorée, la mise en forme est facilement extensible à de plus grandes dimensions car les contraintes mises en jeu à chaud sont faibles ($\sim 10 \text{ MPa}$), et ceci sans augmenter le temps de synthèse. Les potentiels combinés des propriétés supraconductrices et mécaniques de ces céramiques d'oxyde $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ en font un matériau très intéressant en vue d'applications en électrotechnique (amenées et limiteurs de courant).

- A – Moyens de caractérisation**
- B – Table des références PDF**
- C – Taux de phase 2223**
- D – Publications**

ANNEXES

Annexe A — Moyens de caractérisation - Matériel utilisé

1. Broyage par attrition

Bien que la synthèse de la phase 2223 ait été effectuée par une voie sol-gel dans la majeure partie de ce travail, l'emploi d'un broyeur a été nécessaire à plusieurs reprises :

- au cours de la synthèse, entre les deux frittages réactifs,
- en synthèse classique, pour comparer avec la synthèse sol-gel,
- pour les caractérisations structurales en diffraction des rayons X (DRX) sur poudre.

La taille des billes d'attrition, la vitesse et le temps de broyage conditionnent la taille finale de la poudre ; l'efficacité étant, quant à elle, conditionnée par le rapport entre la taille initiale des grains de la poudre et la taille des billes d'attrition.

a. Broyeur planétaire : Fritsch®, Pulvérisette IV

Récipient en agate	Capacité à broyer	billes en agate
50 ml	5 à 20 g	3 de Ø 20 mm + 3 de Ø 10 mm
300 ml	20 à 100 g	12 de Ø 20 mm

Le broyage intermédiaire entre les deux frittages réactifs au cours de la synthèse sol-gel de la poudre 2223 a été effectué dans ce type de broyeur. Pour un broyage rapide (30 à 45 min.) et homogène, la taille initiale des grains à broyer ne doit pas dépasser 1 mm (pré-tamassage de la poudre à 1 mm), les agglomérats dans la poudre finale ont une taille inférieure à 20 µm.

b. Broyeur à billes : Netzsch®, Attritor 4V1M

Il s'agit d'un volume de petites billes mises en mouvement les unes par rapport aux autres par un bras rotatif en Téflon. Suivant la taille du récipient, la granulométrie d'une masse de poudre jusqu'à 200 g peut être affinée en une seule fois. Il permet un broyage

fin et très homogène car la taille des billes est de 2 mm ou moins. Typiquement, après 1 à 2 heures de broyage, la granulométrie moyenne de la poudre est sub-micronique.

Utilisé pour le broyage avant le chamottage des poudres commerciales lors de la synthèse de phase 2223 en voie classique, ce broyeur est proscrit pour le broyage intermédiaire entre les deux frittages car il amorphise la poudre de cristallinité déjà peu élevée.

2. *Granulométrie* : Granulomètre laser Malvern® MasterSizer B0

La répartition granulométrique des poudres a été mesurée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser Malvern® MasterSizer B0 complété par une cuve à solvant pour les poudres hygroscopiques ou chimiquement instables à l'eau. Il permet de mesurer la proportion volumique de grains de 0.1 μm à 600 μm . Ce n'est qu'une mesure indicative pour les poudres à grains très aplatis comme les phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4n+2}$ car le résultat est obtenu par la théorie de diffraction de Mie, en supposant les particules sphériques. Il permet néanmoins de se rendre compte de la présence d'agglomérats durs (grains non dissociés aux ultra-sons) après broyage.

La morphologie des grains de poudre ainsi que la taille des grains des pastilles forgées ont été déterminées par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique sur surfaces polies et révélées chimiquement.

3. *Cycles thermiques* : Fours tubulaires Pyrox®

Pour les chamottages, frittages réactifs, frittages classiques et différents recuits à l'air ou sous flux de gaz contrôlé, deux fours tubulaires de conceptions presque identiques (même tube $L = 90$ cm, $\varnothing = 8$ cm en alumine dense étanche) ont été utilisés.

L'un est réglable sur trois zones chauffantes indépendantes, ce qui a permis après étalonnage à l'aide d'un thermocouple additionnel, d'obtenir une température constante à 1 degré près sur une longueur de 30 cm, ce qui est intéressant pour le frittage simultané de plusieurs barreaux de composition 2223.

Le second, à une seule zone chauffante, de longueur utile 15 cm à 1° près, a été complété par deux embouts étanches dont l'un est relié à un débitmètre massique multi-voies pour le passage d'un flux de gaz contrôlé, en l'occurrence le mélange {7.5 % O_2 + 92.5 % N_2 }.

4. Analyses thermiques

a. Analyse thermogravimétrique : Setaram® TAG 24

Ce type d'analyse a permis de quantifier les pertes de masse au cours des différents traitements thermiques, dues soit à la sublimation des éléments légers plomb ou bismuth, soit à la perte ou au gain éventuel d'oxygène.

b. Analyse thermodifférentielle : Setaram® LabSys DTA/DSC

Elle permet de déceler les décompositions chimiques (fusions) et transformations cristallographiques, endothermique ou exothermique, au cours d'une rampe en température. Elle a été employée sur les poudres intermédiaires lors de la synthèse sol-gel de la phase 2223.

c. Analyse dilatométrique : Setaram® TMA 92

Quelques analyses dilatométriques ont été effectuées pour vérifier la propriété de non densification en cours de frittage d'une poudre compactée 2223 mais surtout pour déterminer les coefficients de dilatation des céramiques texturées le long de l'axe de forgeage et perpendiculairement à cet axe.

5. Caractérisation cristallographique

Une analyse structurale systématique sur poudre en diffraction des rayons X a été menée au cours des différentes étapes de la synthèse sol-gel et pour étudier la stabilité de la phase 2223 au cours du frittage-forgeage.

a. Clichés X photographiques : Chambre Guinier Enraf Nonius® FR590, $\lambda_{\text{Cu}(K\alpha 1)}$

Ce type de cliché permet une analyse structurale sur poudre qualitative, rapide quoique peu précise. L'identification des raies d'une phase se fait par superposition directe avec les clichés tracés à partir des fiches de référence ASTM-PDF 2 (*cf.* Annexe B) par un logiciel utilitaire mis au point au laboratoire.

Bien que la limite de détection d'une phase secondaire minoritaire soit souvent supérieure à environ 5 % (cas des phases 2212 et (SrCa)-Cu-O résiduelles), elle peut être améliorée en augmentant légèrement la quantité de poudre à analyser et le temps de pose sous les rayons X. Elle est d'autant plus faible que la cristallinité de la poudre est plus grande.

b. Spectre de diffraction X : Diffractomètres Seifert® XRD 3000P, $\lambda_{\text{Cu}(K\alpha_1)}$
Philips® PW3710, $\lambda_{\text{Cu}(K\alpha_1)}$

Ils ont été employés pour une étude structurale qualitative plus précise voire semi-quantitative (proportions des phases 2212 et 2223), ainsi que pour la présentation des résultats.

Le diffractomètre Seifert a la possibilité de découpler les deux angles θ et 2θ permettant de réaliser des spectres en configuration $\{2\theta_{(\text{hkl})}$ fixe - $\theta_{(\text{hkl})}$ variable} ou « *rocking curve* » et des spectres en configuration $\{2\theta_{(\text{hkl})}$ fixe - $2\theta_{(\text{hkl})}$ variable} ou « *orientation distribution function* » (ODF).

c. Figures de pôles X : Diffractomètre 4 cercles Philips® X'Pert, $\lambda_{\text{Cu}(K\alpha_1)}$

En se plaçant en condition de diffraction de Bragg θ - 2θ sur une raie $(0\ 0\ l)$ de la phase 2223, il est possible de déterminer la proportion volumique des grains d'une céramique polycristalline, orientés dans une direction (φ, ψ) donnée.

Par une acquisition des intensités diffractées dans toutes les directions φ et ψ , on obtient une figure de pôle traduisant la qualité d'orientation de la texture : homogénéité de direction et étroitesse de la désorientation.

Pour les céramiques d'oxyde Bi-2223 texturées obtenues par pressage unidirectionnel à chaud, on peut définir le degré moyen d'orientation ou largeur à mi-hauteur du pic d'intensité d'une des raies $(0\ 0\ l)$.

5. Caractérisation microstructurale et physico-chimique

a. Micrographie : MEB Jeol® JSM 840
MEB Philips® XL-30 FEG

Ces deux microscopes électroniques à balayage nous ont permis de caractériser d'une part, la forme et la taille des grains des poudres au cours de la synthèse sol-gel de la phase 2223, et d'autre part, de caractériser la microstructure des céramiques texturées : taille des grains 2223, homogénéité de la texture, porosité, taille et répartition des grains de phases secondaires en imagerie à contraste en électrons secondaires (SE, « *secondary electrons* ») ou rétrodiffusés (BSE, « *back scattering electrons*») (Tableau A.I).

Tableau A.I — Type d'image utilisée en fonction de l'observation

OBSERVATION	ECHANTILLON	IMAGE MEB
Grains / agglomérats	poudre et céramique révélée	SE
Texture	céramique fracturée	SE
Porosité	céramique polie	SE ou BSE
Phases secondaires	céramique polie	BSE

b. Analyse chimique semi-quantitative : Analyseur X Oxford® Link Isis

L'analyse de surface de céramiques polies en spectrométrie de dispersion d'énergie X (EDS), à l'aide de l'analyseur Oxford Isis associé au MEB Philips, nous a permis de déterminer la composition élémentaire de la matrice 2223 et des phases secondaires (2201, 2212, $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x})\text{CuO}_3$, $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_3$, $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_y$, $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x})\text{PbO}_4$, CuO) en exploitant les intensités des raies caractéristiques des éléments bismuth, plomb, strontium, calcium, cuivre et oxygène (Figure A.1 et Tableau A.II) dans la gamme d'énergie 0 à 15-20 keV et après correction ZAF.

Tableau A.II — Raies caractéristiques utiles les plus intenses dans la gamme 0-20 keV

ELEMENT	NUMERO ATOMIQUE Z	RAIE ET ENERGIE (keV)	
Bi	83	$M_{\alpha_{1,2}} = 2.420$	RAIES SUPERPOSÉES
Pb	82	$M_{\alpha_{1,2}} = 2.343$	
Sr	38	$L_{\alpha_1} = 1.807$	
Ca	20	$K_{\alpha_{1,2}} = 3.691$	
Cu	29	$K_{\alpha_{1,2}} = 8.041$	
O	8	$K_{\alpha} = 0.525$	

Bien que les raies M_{α} des éléments bismuth et plomb soient pratiquement superposées, après déconvolution le logiciel Link Isis sait distinguer ces deux éléments, notamment pour la phase $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{PbO}_4$ et aboutit à des rapports Pb/Bi dans la matrice 2223 cohérents avec la stœchiométrie initiale Bi : Pb.

Pour l'analyse semi-quantitative les références internes prédéfinies ont été sélectionnées.

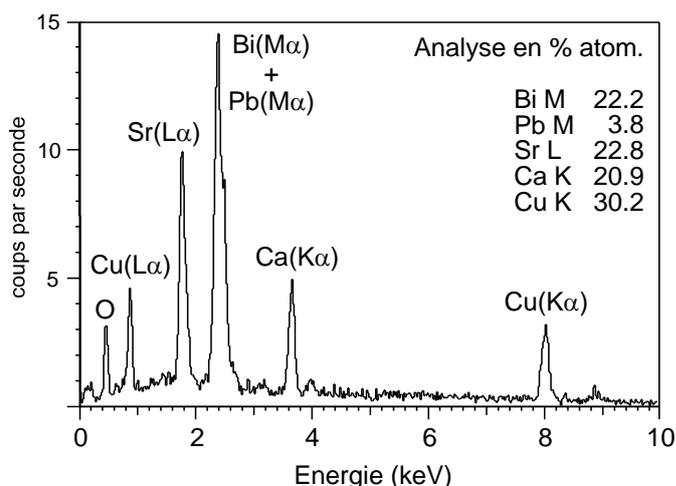


Figure A.1 — Spectre de dispersion en énergie X de la matrice d'une céramique de Bi-2223.

c. Cartographie X

Dans les céramiques polycristallines texturées 2223 obtenues ici, la taille des grains monocristallins (matrice et phases secondaires) est supérieure au micromètre. Il est donc possible d'effectuer des images de cartographie X élémentaire afin de détecter les inhomogénéités éventuelles de composition des grains et de faciliter la détection des phases secondaires n'ayant pas un contraste chimique suffisant pour une détection directe en imagerie BSE.

6. Caractérisation de la supraconductivité

a. Résistivité en champ nul

Un montage mis au point au laboratoire a été utilisé. Il se compose d'un cryostat monté sur une bonbonne d'hélium liquide, d'une canne-support permettant la mesure simultanée sur six échantillons, d'une résistance chauffante pilotée par un contrôleur de température, d'un générateur de courant et d'un micro-ordinateur pour l'acquisition des résistances mesurées par la méthode des 4 points.

b. Susceptibilité magnétique : Susceptomètre AC LakeShore

Les cycles d'aimantation sous champ en fonction de la température permettent d'accéder à la qualité supraconductrice de la céramique par la détermination de

sa température critique et de la largeur de la transition. Pour les cuprates supraconducteurs au bismuth, cette transition dépend fortement de la valeur du champ magnétique, preuve de l'existence d'un piégeage faible des vortex.

c. Densité de courant critique en transport

Elle a été mesurée par la méthode des 4 points : 2 contacts extrêmes pour le passage du courant continu I (fils et laque d'argent recuits avec l'échantillon) et 2 contacts intermédiaires pour la mesure de la différence de potentiel V lorsque la céramique transite.

L'installation est composée d'un cryostat à azote liquide avec porte-échantillon entouré d'une bobine supraconductrice à basse température critique générant un champ magnétique réglable de 0 à 9 Teslas, d'un générateur de courant continu limité à 100 A et, d'un nano-voltmètre, le tout piloté par un micro-ordinateur permettant d'acquérir les couples discrets (I , V). Il est possible, en pompant sur l'azote du cryostat, d'abaisser sa température de 77 K à 60 K environ, et donc d'effectuer des mesures I-V sous champ magnétique B pour des températures comprises entre ces deux valeurs, et suivant deux directions de l'échantillon seulement : $B//c$ et $B//ab$.

Vues les perturbations lors de la mesure, un critère de transition de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ entre deux valeurs consécutives a été préféré au critère $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ total, trop sévère pour l'appareillage. Néanmoins, le courant critique est obtenu en prenant le critère global de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$, après avoir effectué la somme des tensions mesurées entre deux valeurs de courant consécutives.

d. Densité de courant critique en magnétisme : Magnétomètre à SQUID Quantum Design®

Il permet de tracer des caractéristiques aimantation en fonction de la température pour un champ donné, mais surtout de tracer des cycles d'hystérésis d'aimantation à température fixe de 4 K à 77 K (ou plus). A partir de ces cycles, en appliquant le modèle de Bean, on obtient des densités de courant critique, dont la valeur dépend de la qualité de l'échantillon. Elles donnent une idée de la valeur du courant critique que l'on obtiendrait par une mesure en transport. Cette méthode a l'avantage d'être simple de mise en œuvre, car elle évite les étapes fastidieuses de dépôt des contacts et soudure des fils nécessaires en transport. Elle nous a permis aussi de caractériser la densité de courant critique pour des températures plus basses (jusqu'à 5 K), que ne permettait pas l'appareillage de mesure en transport.

7. Caractérisation des propriétés mécaniques

a. Dureté : Duromètre Zwick®

Les mesures de dureté ont été réalisées avec un duromètre Zwick muni de diamants interchangeables Vickers et Knoop, pour des charges allant de 100 g à 5 kg, sur des échantillons dont la surface indentée était polie « miroir » au quart de micron, la charge étant maintenue environ 20 secondes. La mesure des dimensions de l'empreinte se fait directement à l'aide de la visée microscopique intégrée.

b. Module d'élasticité et ténacité : Machine de traction-flexion Instron® 1185

Les mesures de module d'élasticité E , de la contrainte à la rupture σ_R et de la ténacité K_{IC} ont été effectuées en sollicitation 3 points, à vitesse de traverse imposée (100 $\mu\text{m}/\text{min.}$), sur des éprouvettes taillées, rectifiées et chanfreinées dont une des faces transversales a été polie pour l'observation du chemin de fissuration, le cas échéant. L'appareil permet d'enregistrer l'effort instantané en fonction de la flèche. Les courbes ainsi obtenues permettent d'accéder aux valeurs de module élastique, contrainte à la rupture et ténacité.

Un montage préexistant a été adapté pour permettre d'effectuer des tests de flexion et rupture sur échantillons immergés dans l'azote liquide (77 K).

L'observation de l'endommagement microscopique après les essais de dureté, ainsi que l'observation des faciès de rupture après flexion, ont été effectuées au microscope électronique à balayage et en microscopie optique.

Annexe B — Table des références ASTM-PDF

La table ci-dessous rassemble toutes les fiches existantes des oxydes contenant un ou plusieurs éléments parmi Bi, Pb, Sr, Ca, et Cu, extraites de la base PDF-2 (Sets 1-46) JCPDS-ICDD (1987-96) par le logiciel PC-PDF 2.16.

ELEMENTS	NUMEROS DES FICHES (SETS 1-46)					NOMBRE
1 BiO	160654	180244	270049	270050	270051	10
	270052	270054	290236	411449	451344	
2 BiPbO	221059	241184	380125	390008	390837	16
	410404	410405	420195	440196	450291	
	450293	450294	450657	460002	460003	
	460421					
3 BiSrO	311341	391424	391472	421458	430889	7
	450608	450609				
4 BiCaO	400314	400317	400397	400399	400400	12
	410309	421438	421439	421454	421459	
	421460	430213				
5 BiCuO	420334					1
6 BiPbSrO	<i>aucune référence</i>					
7 BiPbCaO	<i>aucune référence</i>					
8 BiPbCuO	<i>aucune référence</i>					
9 BiSrCaO	<i>aucune référence</i>					
10 BiSrCuO	390283	430028	430042	450214	450315	19
	451057	460040	460041	460042	460043	
	460084	460392	460499	460500	460501	
	460541	460542	460543	460636		
11 BiCaCuO	<i>aucune référence</i>					
12 BiPbSrCaO	<i>aucune référence</i>					
13 BiPbSrCuO	<i>aucune référence</i>					
14 BiPbCaCuO	<i>aucune référence</i>					
15 BiSrCaCuO	400277	400378	410317	410932	420416	26
	420743	430090	430298	440406	440407	
	440615	450048	450426	450452	450477	
	451058	451059	451223	451224	451225	
	460391	460431	460545	460633	460780	
	460781					
16 BiPbSrCaCuO	410374	420415	420450	420514	440053	14
	440388	440614	450676	450677	450751	
	460393	460639	460644	460745		
17 PbO	50561	190697	220389	230331	260577	15
	271200	271201	271202	351482	360725	
	370517	381477	451416	411492	411493	
18 PbSrO	221434	250898				2
19 PbCaO	260310	290340	460334			3
20 PbCuO	70028					1
21 PbSrCaO	<i>aucune référence</i>					
22 PbSrCuO	420146					1
23 PbCaCuO	<i>aucune référence</i>					
24 PbSrCaCuO	<i>aucune référence</i>					
25 SrO	11113	60520	70234	250905	271304	6
	431031					
26 SrCaO	230127					1
27 SrCuO	340283	381178	381179	390250	390489	8
	391492	450049	460022			
28 SrCaCuO	420400	420500	450440	460023	460055	5
29 CaO	30865	210155	280775	371497		4
30 CaCuO	340282	340284	460054			3
31 CuO	30879	50661	50667	330480	341354	7
	351091	440706				
	TOTAL					161

Annexe C — Détermination du taux de phase 2223

Dans le cas d'un mélange de poudre dont la forme des grains est très anisotrope, il est délicat d'effectuer l'analyse quantitative des différentes phases à partir de diffractogrammes de rayons X, à cause de l'orientation préférentielle possible des grains sur le porte-échantillon lors de la mesure. Toutefois, pour les poudres de phase 2212 et 2223 qui ont toutes deux des formes de grains identiques (plaquettes), une analyse semi-quantitative est possible.

Il s'agit de comparer les volumes diffractés relatifs des grains 2212 et des grains 2223 au sein d'un mélange, pour connaître par exemple le degré d'avancement de la formation de la phase 2223 au cours des traitements thermiques (frittages).

Sachant que la composition nominale de départ est 2:2:2:3, et en supposant que la phase 2212 se forme complètement et rapidement au début du premier frittage avant toute formation de phase 2223, les phases résiduelles proviennent principalement de la différence de stœchiométrie en calcium et cuivre entre 2:2:1:2 à 2:2:2:3, et leurs taux vont en diminuant avec l'apparition de la phase 2223.

Les méthodes usuelles surestiment le taux de conversion de la phase 2223 car elles se cantonnent à calculer sans tenir compte du taux de phases résiduelles, le rapport suivant :

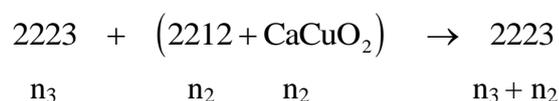
$$c_{2223} = [2223] = \frac{V_{2223}}{V_{2212} + V_{2223}} \approx \frac{I_{2223}}{I_{2212} + I_{2223}} > \frac{V_{2223}}{V_{2223} + V_{2212} + V_{\text{phases résiduelles}}} \quad (\text{C.A})$$

avec respectivement V_A et I_A les volume et intensité diffractée par la phase A.

1. Validité de C_{2223}

L'erreur apportée par la relation simplifiée (1) est estimable.

La loi de conservation de la matière en cours de synthèse permet d'écrire :



Soit un échantillon de masse m_E , renfermant les volumes V_{2223} , V_{2212} et V_{CC} représentant respectivement les masses m_{2223} , m_{2212} et m_{CC} de phases 2223, 2212 et CaCuO_2 , de densités ρ_{2223} , ρ_{2212} et ρ_{CC} et de masses molaires M_{2223} , M_{2212} et M_{CC} .

$$\text{Il vient : } n_2 = \frac{m_{2212}}{M_{2212}} = \frac{m_{CC}}{M_{CC}}, \quad n_2 + n_3 = \frac{m_E}{M_{2223}} \quad \text{et} \quad m_i = \rho_i V_i$$

On peut alors exprimer les volumes V_{2212} et V_{CC} en fonction du volume V_{2223} et de la masse de l'échantillon :

$$V_{2212} = \frac{M_{2212}}{M_{2223}} \left(\frac{m_E - \rho_{2223} V_{2223}}{\rho_{2212}} \right) \quad \text{et} \quad \frac{V_{CC}}{V_{2212}} = \frac{\rho_{2212}}{\rho_{CC}} \frac{M_{CC}}{M_{2212}} \quad (\text{C.B})$$

avec V_{2223} variant dans l'intervalle $\left[0 ; \frac{m_E}{\rho_{2223}} \right]$ au cours la synthèse.

La [Figure C.1](#) montre que ce rapport surestime la quantité de phase 2223 dans l'échantillon mais finalement avec une erreur assez faible, notamment lorsque le taux de conversion s'approche de 1.

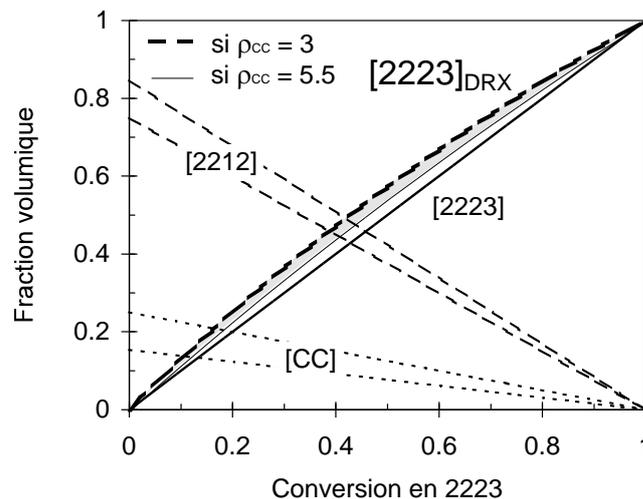


Figure C.1 — Fractions volumiques des phases 2212 et secondaire de composition moyenne « CaCuO_2 » (CC) en fonction du taux de conversion de la poudre en phase 2223, et fraction volumique simplifiée de la phase 2223 calculée à partir des intensités des raies d'un diffractogramme X.

2. Calcul de c_{2223}

a. Méthode directe

Le taux de conversion de poudre de stoechiométrie 2:2:2:3 ou proche en phase 2223 se détermine en comparant les aires de plusieurs pics isolés équivalents, et les plus intenses de chaque phase 2212 et 2223. On choisit autant que possible des raies correspondantes à des plans cristallographiques similaires ($0\ 0\ l$) et ($h\ k\ l$), pour tenir compte du maximum de grains diffractant sous le faisceau X, pour moyenner le résultat. Seules les raies intenses ($0\ 0\ 2$), ($0\ 0\ 10$), ($1\ 1\ 5$) de la phase 2223 et ($0\ 0\ 2$), ($0\ 0\ 8$), ($1\ 1\ 5$) de la phase 2212 ne se chevauchent pas dans un mélange de ces deux phases (Figure C.2). On prendra donc :

$$c_{2223} = \frac{1}{3} \left(\frac{I_{002(2212)}}{I_{002(2223)} + I_{002(2212)}} + \frac{I_{0010(2223)}}{I_{0010(2223)} + I_{008(2212)}} + \frac{I_{115(2223)}}{I_{115(2223)} + I_{115(2212)}} \right) \quad (\text{C.C})$$

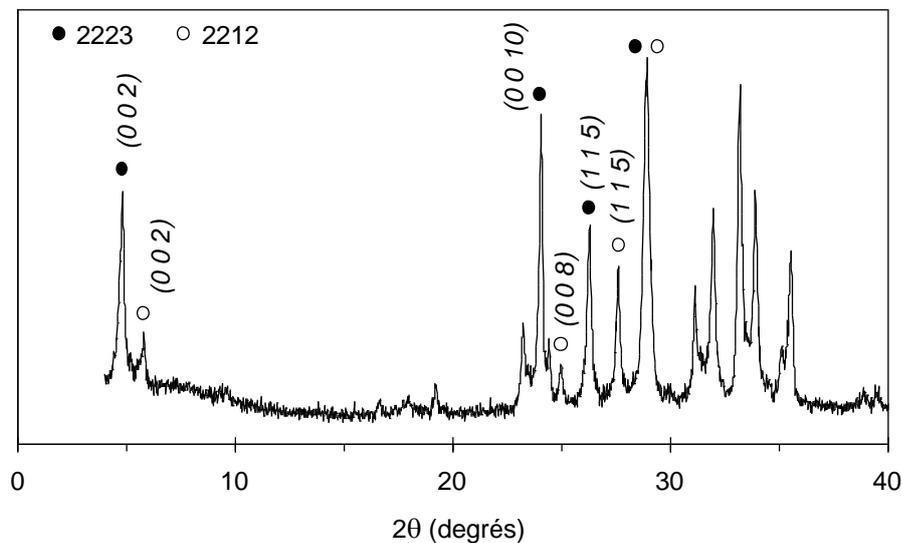


Figure C.2 — Raies de diffraction X considérées pour le calcul de c_{2223} , d'une poudre contenant principalement les phases 2212 et 2223.

Ce type de calcul a été employé pour déterminer le degré d'avancement de la conversion $2212 \Rightarrow 2223$ en fonction du temps au cours du premier frittage, directement après polissage à cœur des pastilles frittées, pour quantifier l'efficacité de la méthode de synthèse sol-gel (*cf.* Chapitre 2).

b. Ajout dosé

Une autre méthode d'évaluation de la proportion de phase 2223 dans une poudre peut être employée. Il s'agit d'une méthode par ajout dosé. Les poudres sont saupoudrées sur une pellicule de graisse à vide sans tasser. La surface relativement rugueuse obtenue, ne permet plus de voir les raies aux faibles angles en diffraction X telles les raies (0 0 2) à cause de l'effet d'ombrage. Dans ces conditions expérimentales, les plans diffractant le plus sont les plans (1 1 5) et leur intensité brute est comparable (Figure C.3) lorsque les poudres 2212 et 2223 sont « pures » (Phase 2223 dite pure : disparition totale de toutes les raies de la phase 2212) et de granulométries comparables.

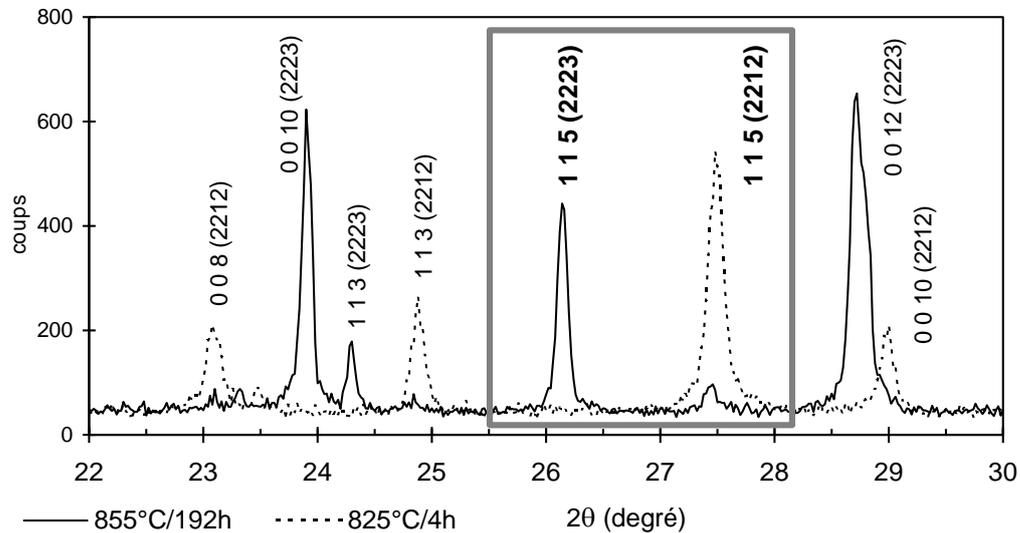


Figure C.3 — Raies de diffraction X (1 1 5) de deux phases pures 2212 et 2223.

On enrichit (indice E) en phase 2223 pure (indice P) la poudre originale à doser (indice O) d'une quantité connue A et on mesure la variation d'intensité des raies (1 1 5) induite par cet ajout.

Soit c_i la concentration volumique de phase 2223 dans la poudre i :

$$\frac{c_O}{c_E} = \frac{I_{O_{2223}}}{(1-A)c_O + A c_P} = \frac{I_{O_{2223}}}{I_{E_{2223}}}$$

avec I_i , l'intensité relative du pic (1 1 5) de la phase 2223 dans la poudre i :

$$I_i = \left(\frac{I_{2223}}{I_{2223} + I_{2212}} \right)_i$$

d'où

$$c_o = [2223] = \frac{A I_{r_o}}{I_{r_E} - (1 - A) I_{r_o}} \quad (\text{C.D})$$

La détermination semi-quantitative de c_{2223} d'une poudre n'étant intéressante que lorsque cette poudre contient une majorité de grains de phase 2223, l'ajout massique effectif peut être considéré comme un ajout volumique, puisque les densités des phases 2212 et 2223 sont proches (respectivement $\sim 6.6 \text{ g/cm}^3$ contre $\sim 6.3 \text{ g/cm}^3$).

Annexe D — Résumé des publications

Ce travail de thèse a fait l'objet de publications et participations à colloques. En voici les références, accompagnées d'un résumé

- Rapid synthesis of (Bi,Pb)-2223 110 K superconductor by the EDTA sol-gel method

V. Rouessac, J. Wang, J. Provost, G. Desgardin

ISMRA, CRISMAT, CNRS UMR 6508, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France.

Abstract — EDTA sol-gel methods have previously been employed successfully to synthesise Bi(Pb)-2223 phase. But heat treatment optimisation to transform the precursor solution into the final 2223 powder seems to have been neglected, leading to long heat-treatment times as in the classical powder method. In this paper a route is propose to accelerate 2223 phase kinetics formation, by improving calcination, sinterings and intermediate grindings. Thus a nearly pure 2223 powder is obtained consecutively to a relative short total duration of heat treatment.

J. Mater. Sci. **11** (1996) 3387-3390.

- Processing and superconducting properties of highly textured (Bi,Pb)-2223 ceramics by sinter-forging

V. Rouessac, J. Wang, J. Provost, G. Desgardin

ISMRA, CRISMAT, CNRS UMR 6508, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France.

Abstract — Dense (Bi,Pb)-2223 superconductor oxide samples with highly oriented structure were prepared by sinter-forging at temperature between 840°C and 850°C in air under a load up to 30 MPa.

The 2223 phase partially decomposes when the load is high but we optimised a stress profile that minimises the decomposition or recover the phase. A final nearly pure 2223 and homogenous oriented discs can be obtained. These discs exhibit a magnetic critical temperature of 110 K and a resistive one of 105 K. They also carry a Bean critical current density up to 6×10^4 A/cm² at 5 K in 0.2 T and transport critical current density on bulk of 6900 A/cm² at 77 K in self-field.

Physica C **268** (1996) 225-232.

- Anisotropic mechanical properties in sinter-forged bulk highly textured (Bi,Pb)-2223 ceramics

V. Rouessac^{§/#}, G. Desgardin[#], M. Gomina[§]

[§]ISMRA, LERMAT, CNRS UPRES-A 6004, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex, FRANCE

[#]ISMRA, CRISMAT, CNRS UMR 6508, same address.

Abstract — Bi(Pb)SCCO-2223 oxides have been synthesised and then densified into bulk and textured ceramics by the sinter-forging method. Vickers and Knoop indentations and three point bending tests have been carried out on specimens to investigate the mechanical anisotropy due to the coarse microstructure and morphological anisotropy of the sinter-forged samples. Our observations showed the parameters which inquire the mechanical properties (H_K , σ_R , K_{IC}), are strongly dependent on the sinter-forging treatment and are mainly affected by both stress level and its application time.

Accepté en Janvier 1997 par *J. Europ. Ceram. Soc* (sous presse)

- A comparative study on the kinetics and phase formation of the (Bi,Pb)-2223 between sol-gel and solid-state methods.

V. Rouessac, S. Nhien, J. Wang, G. Desgardin

ISMRA, CRISMAT, CNRS UMR 6508, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex, FRANCE

Abstract — A comparative study on the Bi-2223 phase formation kinetics, starting from two different precursor powders (solid state reaction and sol-gel synthesised) points out the efficiency of the sol-gel route, which leads to a more favourable mechanism of phase above 835°C, as shown by lower activation energy and reaction order.

Proceeding of M²S-HTSC-V Conference, Feb. 28 - Mar. 4, 1997, Beijing, China.

Accepté par *Physica C* (sous presse)

- Influence of the sinter-forging conditions on the mechanical properties of textured bulk (Bi,Pb)-2223 ceramics

V. Rouessac^{§/#}, G. Desgardin[§], M. Gomina[#]

[§]ISMRA, LERMAT, CNRS UPRES-A 6004, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex, FRANCE

[#]ISMRA, CRISMAT, CNRS UMR 6508, same address.

Abstract — (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} high critical temperature superconductive oxide have been synthesised into bulk and textured ceramics by a sinter-forging process. Three point bending tests were carried out, both at room temperature (manipulation temperature) and at 77 K (application temperature), to investigate the mechanical characteristics of such ceramics, relatively to their coarse microstructure and structural anisotropy.

Proceeding of M²S-HTSC-V Conference, Feb. 28 - Mar. 4, 1997, Beijing, China.

Accepté par *Physica C* (sous presse).

- Influence of the secondary phases and annealing on the transport current density of sinter-forged highly textured (Bi,Pb)-2223 ceramics

V. Rouessac^{§/b}, J. Poullain[§], J. Provost[§], M. Gomina[#], G. Desgardin[§]

[§]ISMRA, CRISMAT, CNRS UMR 6508, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex, FRANCE

[#]ISMRA, LERMAT, CNRS UPRES-A 6004, same address.

Abstract — Transport critical current measurements were performed at 77 K on bulk silver-less (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} ceramics textured by slow sinter-forging process. The influence of the 85 K superconductive 2212 phase and non-superconductive secondary phases (Sr_xCa_{1-x})₂PbO₄, (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O_y and (Sr_xCa_{1-x})₂CuO₃, is discussed in term of their amount, size and shape among the 2223 matrix. The importance of the temperature profile and of the atmosphere during the annealing that follows the sinter-forging process is clearly demonstrated.

Proceeding of 4th Days « High-T_C superconductivity » SEE, Mar. 27 - Mar. 28, 1997, Caen, France.

Sélectionné par le comité d'organisation pour publication dans *J. Phys. III France*.

- Transport current in highly textured bulk (Bi,Pb)-2223 ceramics

V. Rouessac^{§/#}, G. Poullain[§], J. Provost[§], M. Gomina[#] and G. Desgardin[§]

[§]ISMRA, CRISMAT, CNRS UMR 6508, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France.

[#]ISMRA, LERMAT, CNRS UPRES-A 6004, same address.

Abstract — Transport critical current measurements were performed at 77 K on bulk silver-less highly textured (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} ceramics by slow sinter-forging process. The two orientations of the current, *i* parallel to the sinter-forging stress axis (which corresponds to the mean c-axis of the plate-like grains) and *i* perpendicular to it, were compared and studied with magnetic field dependence. Anisotropic factors around 10 for transport *i_C* and 50 for the resistivity in normal state confirm the bi-dimensionally model of the current flow ("railway switch") relevant either in silver-sheathed (Bi,Pb)-2223 tapes or in sinter-forged ceramics.

Proceeding of 5th Conference of The European Ceramic Society, 22-26 June, 1997, Versailles, France.

Résumé

L'oxyde supraconducteur à haute T_C $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (Bi-2223) a été synthétisé en phase pure aux rayons X, par une voie sol-gel. La procédure chimique et les conditions de frittage sont détaillées. Une étude comparative de l'énergie d'activation confirme que la voie sol-gel accélère la cinétique de formation de la phase 2223, très lente en synthèse classique de poudre.

Cette poudre a été mise sous forme de céramiques monolithiques denses par frittage forgeage sous air. Le cycle de forgeage a été optimisé (température, charge et temps de maintien) afin d'obtenir des disques hautement texturés après une déformation lente mais importante, limitant toute décomposition de la phase.

Des barreaux extraits de ces disques transportent des densités de courant critique de plus de 10000 A/cm^2 en continu à 77 K en champ extérieur nul mais ces valeurs sont fortement affaiblies par un champ magnétique extérieur à cause d'un alignement imparfait des grains et du piégeage faible le long de leur axe cristallographique c , à cette température. Par contre, les densités de courant critique en aimantation mesurées à 10 K atteignent 10^5 A/cm^2 , et dépendent faiblement du champ ($3 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ sous 5 Teslas). L'influence de la qualité de la texture, du recuit post forgeage et du taux de phases secondaires résiduelles sur les propriétés supraconductrices est mise en évidence dans cette étude.

La texture, due à la forme des grains et au forgeage unidirectionnel conduit à des céramiques aux propriétés mécaniques très anisotropes. Les caractérisations de dureté, d'élasticité et de ténacité en fonction des conditions de forgeage le montrent clairement. Une fissure initiée le long de l'axe de forgeage se propage préférentiellement le long du plan des grains où le clivage est aisé, mais est freinée par l'existence d'un fort pontage intergranulaire, responsable d'une ténacité allant jusqu'à $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$. La quasi absence de porosité dans ces céramiques très texturées, le module élastique qui en découle ($\sim 100 \text{ GPa}$) et le caractère pseudo-métallique des phases supraconductrices au bismuth confèrent des propriétés mécaniques intéressantes pour la réalisation d'applications technologiques comme les amenées et limiteurs de courant.

Abstract

The high- T_C superconducting (110 K) BPSOCO-2223 oxide has been synthesized as a nearly single phase powder by a sol-gel route. The chemical process and sintering conditions are detailed herein, as is a study of the low activation energy which confirms that this route enhances the phase formation kinetics.

The resultant powder has been sinter-forged under air into dense, monolithic, highly-textured discs by optimizing the processing conditions such as temperature (845°C), stress ($\sim 15 \text{ MPa}$) and time under load (~ 20 hours), that lead to a slow but high deformation, without decomposition.

Bars cut from these discs exhibit reproducible critical current densities having values above 10000 A/cm^2 at 77 K under self field but which strongly decrease with applied magnetic field, owing to the low angle c -axis misalignment of the platelet Bi-2223 grains and their weak vortice pinning along this axis. Bean critical current densities reach up to 10^5 A/cm^2 at 10 K under low field and have a weak field dependence at this temperature ($3 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ under 5 T , field parallel to c). Texture quality, heat treatment post-synthesis (air or $7.5\% \text{ O}_2$), and residual second phase amounts are clearly demonstrated to influence the critical current density.

The highly oriented nature of the grains leads to very anisotropic mechanical properties. Hardness, elasticity and fracture toughness have been characterized and depend strongly on the sinter-forging conditions. A fracture initiated towards the sinter-forging axis preferentially propagates normal to it (i.e. along ab -direction of the grains), where cleaving is easier but fracture propagation is slowed by bridging effects between grains along the c -axis. This enhances the fracture toughness to $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ for the sharpest textures. The density in such highly textured bulk ceramics (w/o silver) is above 95% of the XRD theoretical one, and this leads to a Young's modulus of $\sim 100 \text{ GPa}$, a flexural strength of $\sim 180 \text{ MPa}$. This material parameters combined with pseudo-metallic behavior of the Bi-2223 phase are responsible for the interesting mechanical properties which are useful in technological applications such as current leads and fault current limiters.

Mots clés

Supraconductivité
Frittage - forgeage
Propriétés mécaniques

(Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O
Texturation
Densité de courant critique.

Céramiques
Anisotropie