

Chapitre V

Empilement de disques pour applications en courant fort

et

Analyse combinée Texture-Structure-Microstructure par diffraction de neutrons

Les fortes densités de courant critique obtenues dans le chapitre précédent montrent la potentialité des céramiques massives texturées de Bi2223 à être incorporées dans des applications industrielles et plus particulièrement comme limiteur de courant. La réalisation de prototypes [1,2] a déjà montré l'intérêt de l'utilisation des céramiques BSCCO par rapport à celles d'YBCO. Leur plus grande facilité et reproductibilité de mise en forme, leur transition vers l'état normal sans points chauds (« hot-spot ») et leur tenue mécanique supérieure sont autant d'avantages par rapport aux composés YBCO.

Bien que les matériaux de Bi2223 soient aussi moins sensibles à la formation de points chauds, les dimensions des échantillons doivent impérativement être augmentées, non seulement pour augmenter le courant critique, mais aussi pour pouvoir absorber l'énergie dispersée avant que le disjoncteur de ligne ne s'ouvre, sans causer de dommages aux installations électriques présentes sur la ligne.

Pour ce faire, une campagne de texturation et d'empilement de disques a été réalisée. Des analyses de texture corrélées à des mesures de transport permettront de juger de la qualité des échantillons empilés.

Enfin, pour clôturer le chapitre, nous présenterons une étude portée sur l'analyse combinée texture/structure/microstructure par diffraction de neutrons.

A. Empilement de disques pour applications en courant fort

A. I. Procédure expérimentale

Une première série d'échantillons a été synthétisée afin de connaître l'influence de la pression d'empilement sur la texture et les propriétés de transport. Des disques texturés à 845°C pendant 20h ont été découpés sous forme de carrés de 15×15 mm et empilés par trois. Les pressions d'empilement testées sont 0.03 MPa (poids du piston), 6.4, 19.9 et 27.3 MPa tandis que la température et le temps de palier ont été fixés à 845°C et 6h.

Dans un deuxième temps, l'influence du nombre d'échantillons empilés et donc de l'épaisseur sur les propriétés finales du matériau a été étudié. Dans les mêmes conditions de température que précédemment, nous avons empilé trois, cinq et dix disques texturés sous 19.9 MPa.

Des barrettes de dimensions 10-15 mm x 1-3 mm ont été découpées sur les échantillons empilés. Des épaisseurs allant de 0.2 à 1.23 mm ont été obtenues en fonction du nombre d'échantillons empilés et de la pression appliquée pendant le traitement thermomécanique.

Ces échantillons ont subi le même recuit que celui utilisé précédemment.

A. II. Influence de la pression d'empilement sur les caractéristiques finales du matériau

A. II. 1. Microstructure

La figure 1 montre les micrographies MEB d'une section transverse pour différents grossissements d'un échantillon empilé sous 19.9 MPa. La figure 1a illustre l'enchevêtrement des grains (typique d'un disque texturé) tandis que la figure 1b donne une vue plus globale de l'empilement des trois disques. Aucune jonction n'est visible et le fort alignement observé dans un seul disque semble se généraliser à l'ensemble de l'échantillon empilé. Il est aussi important de mentionner que les disques empilés sous 0.03MPa et 6.4MPa se sont parfois désolidarisés lors du découpage des barrettes à la scie à fil. Une pression assez importante est donc requise pour assurer une bonne connectivité entre les disques et les microstructures observées traduisent le bon comportement du matériau lors de la soudure pour des pressions

égales à 19.9 et 27.3 MPa. Il est aussi important de noter que l'épaisseur peut présenter des différences en fonction de la pression appliquée, dues au fluage latéral libre.

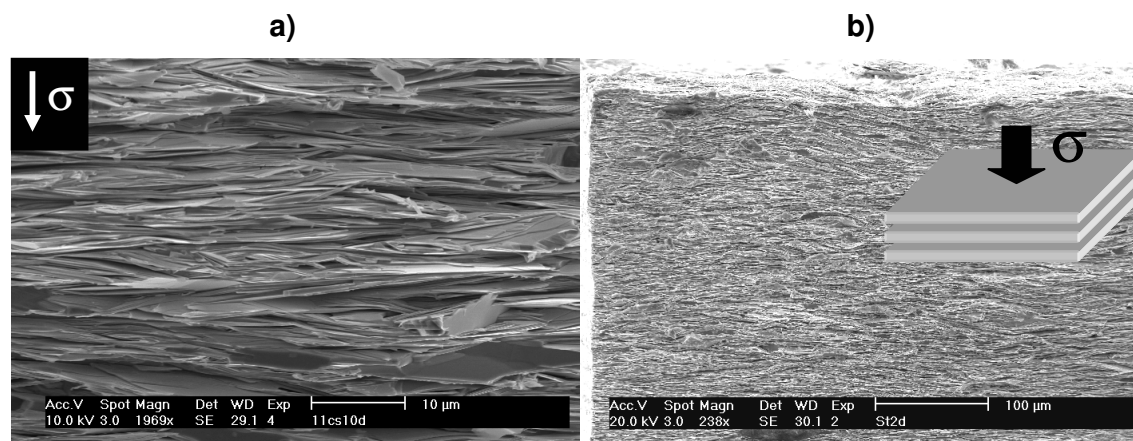


Figure 1 : Micrographies MEB de sections transverses (a) d'un seul disque texturé et (b) d'un échantillon composé de trois disques empilés.

A. II. 2. Densité de courant critique de transport et désorientation angulaire des cristallites

La figure 2 montre l'évolution de la densité de courant critique et de la désorientation angulaire des cristallites (FWHD) en fonction de la pression appliquée pour souder les disques texturés. On peut noter, (i) la dispersion des valeurs de J_c de quatre barrettes issues d'un même échantillon, (ii) l'augmentation de J_c pour des pressions croissantes avec un optimum à 19.9 MPa et (iii) l'évolution inverse à celle de J_c des valeurs de FWHD des deux phases supraconductrices Bi2212 et Bi2223. La dispersion de J_c d'une barrette à une autre est supposée provenir de plusieurs facteurs : des inhomogénéités liées à la composition, des zones plus ou moins bien texturées, des micro-fissures (induites pendant le traitement thermique et/ou le découpage), le champ induit créé à la surface du supraconducteur et/ou tout simplement les erreurs de mesure.

Le comportement inverse de la densité de courant critique et de la désorientation angulaire est très intéressant. Ceci montre clairement que les propriétés de transport sont directement corrélées à la qualité de la texture des échantillons forgés. La valeur optimale de la pression appliquée pour atteindre la plus forte densité de courant critique correspond aussi à celle qui permet d'obtenir le meilleur alignement des cristallites, c'est-à-dire la plus basse valeur de FWHD. Une diminution de 2° de FWHD entraîne un gain en J_c de 70%. On

constate aussi que la texture des phases Bi2212 et Bi2223 sont très proches ce qui confirme les résultats exposés dans le chapitre IV.

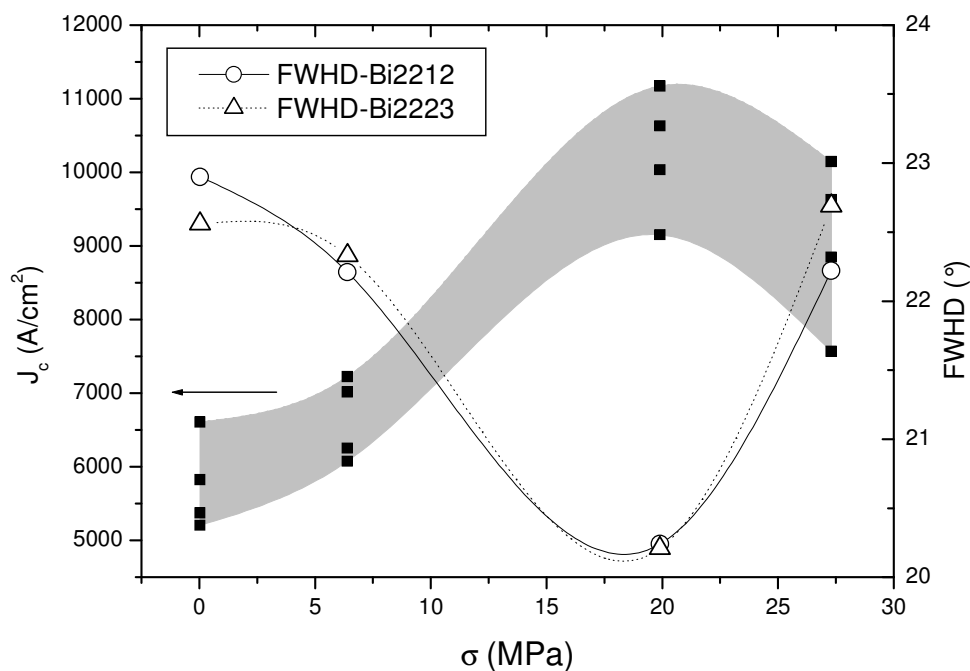


Figure 2: Evolution de la densité de courant critique et de la désorientation angulaire des cristallites (FWHD) des phases Bi2212 et Bi2223 en fonction de la pression appliquée.

A. III. Influence du nombre d'échantillons empilés sur les caractéristiques finales du matériau

Dans le but d'augmenter les sections des barrettes et donc des courants critiques, une étude a porté sur l'influence du nombre de disques empilés sur les propriétés de transport. Quatre échantillons composés respectivement de 1, 3, 5 et 10 disques ont été soumis à un cycle de frittage-forgeage (845°C/6h/19.9 MPa).

Les largeurs de barrettes sont toutes comprises entre 1 et 1.4 mm.

La figure 3 montre l'évolution des densités de courant critique (sans champ appliqué) en fonction de l'épaisseur des barrettes caractérisées. L'évolution de l'épaisseur avec le nombre de disques empilés n'est pas linéaire car le fluage, qui intervient pendant l'étape à haute température peut engendrer des comportements différents pendant la déformation.

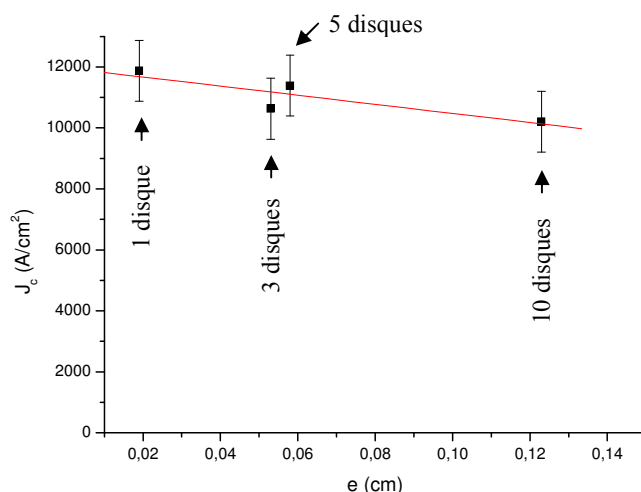
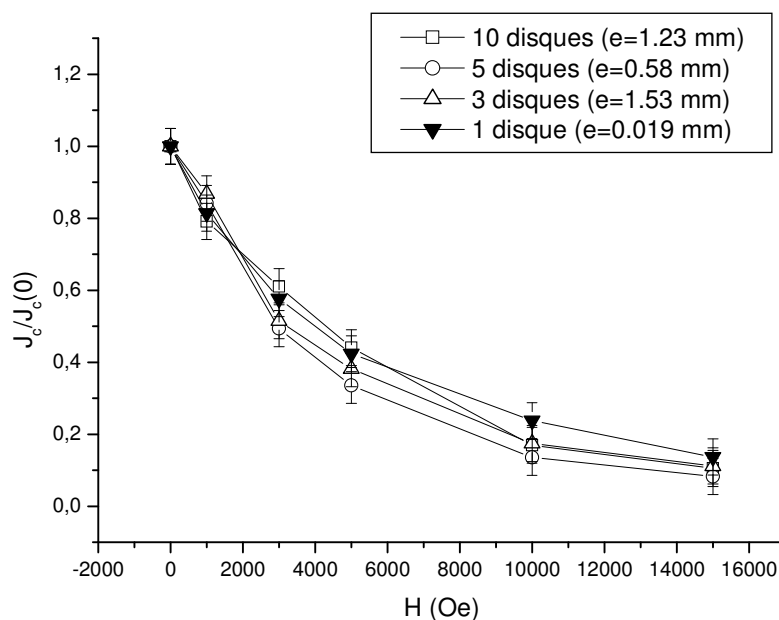


Figure 3 : Densité de courant critique de plusieurs barreaux en fonction de l'épaisseur.

Les valeurs de J_c semblent peu dépendre de l'épaisseur des barreaux, même si celle-ci est triplée ou sextuplée. Dans la gamme de sections considérées ($0.2 < e < 1.3$ mm), les échantillons présentent donc des propriétés de transport très proches et ceci tend à prouver que l'empilement des grains n'a aucunement dégradé l'alignement des grains, c'est-à-dire la qualité de la texture. Ce résultat est tout à fait en accord avec les résultats de Rouessac et al. [3] qui ont préalablement observé le même phénomène. On peut par ailleurs attribuer la légère décroissance linéaire de J_c à l'apparition d'un champ induit plus élevé [4].

Des mesures de densités de courant critique sous champ magnétique ($B_{\perp}$) ont été effectués et sont présentées en figure 4.

Figure 4 : Densités de courant critique normalisées en fonction du nombre de disques empilés (ou de l'épaisseur).



Aucune tendance significative ne ressort de ce graphe. Il prouve néanmoins que, quelle que soit l'épaisseur de la barrette caractérisée, le matériau se comporte de la même manière sous champ magnétique. Ceci tend à démontrer que la texture n'est pas détériorée par l'empilement. En effet, une texture plus faible engendre rapidement la décroissance de J_c sous champ magnétique.

Ces résultats traduisent par ailleurs la faible tenue sous champ magnétique des matériaux à base de Bi2223. Prenons le cas d'un échantillon composé de 10 disques empilés. Dans le meilleur des cas ($B_{\perp}$), la densité de courant critique de l'ordre de 10 000 A/cm² en champ nul, chute à 4500 A/cm² sous 0.5 T et 1000 A/cm² sous 1.5 T (figure 5). Les champs d'irréversibilité à 77 K déterminés en transport sont $B_{irr//} \sim 0.5$ T et $B_{irr\perp} \sim 3$ T.

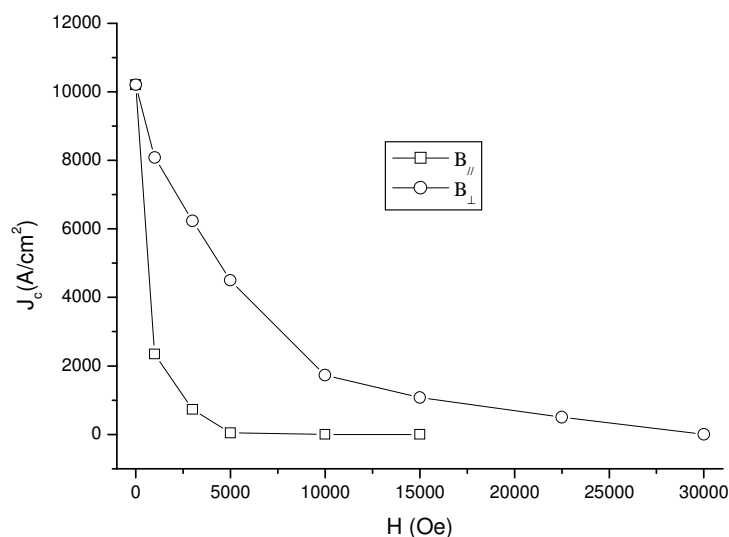


Figure 5 : Densité de courant critique d'une barrette (provenant de dix disques empilés) en fonction de l'intensité du champ magnétique environnant pour deux directions particulières de ce dernier : $B_{\perp}$ et $B_{\parallel}$.

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 $B_{\parallel}$ et $B_{\perp}$, est aussi un moyen pour mettre en évidence la texture du matériau. La figure 6 représente les valeurs de dépendance angulaire de la densité de courant critique sous champ : $J_c(\theta)$ pour un barreau composé de cinq disques empilés préalablement texturés à 845°C pendant 20h. On peut donc s'attendre à obtenir des J_c de l'ordre de 10 000 A/cm². Les mesures sont réalisées pour différentes valeurs de champ magnétique. Plus le pic centré sur $B_{\perp}$ ($\theta=0^\circ$) est étroit, plus l'alignement est de bonne qualité.

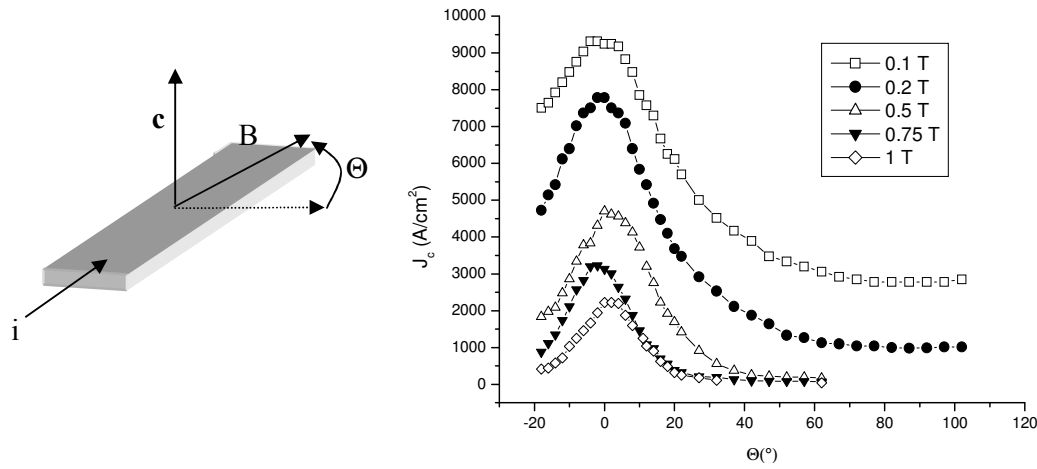


Figure 6 : Densité de courant critique en fonction de l'angle entre le champ magnétique B et l'axe de forgeage σ (Caractérisation effectuée au laboratoire EPM-Matformatag de Grenoble (D. Bourgault)).

Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe de forgeage, un grand nombre de cristallites du barreau ne sont pas parfaitement alignés, vu la dispersion angulaire de la texture. C'est donc la composante parallèle à l'axe c , suivant lequel le piégeage est faible, qui affecte le plus la densité de courant critique (figure 7). Autrement dit, les valeurs de $J_c(B_{\perp})$ sont conditionnées par la texture. Il est possible par conséquent de retrouver l'angle moyen θ_D qui caractérise la signature moyenne sur J_c de la désorientation des grains par rapport à la direction moyenne de la texture : cet angle permet de superposer les deux courbes $J_c(B_{//})$ et $J_c(B_{\perp})$ à l'aide du coefficient $B \cdot \sin(\theta_D)$. Cette loi d'échelle est clairement vérifiée pour des températures de 50, 65 et 77 K où les deux courbes se superposent (figure 8 et 9). L'angle $\theta_D \sim 9^\circ$ obtenu caractérise l'effet magnétique moyen de la désorientation de l'axe c des cristallites.

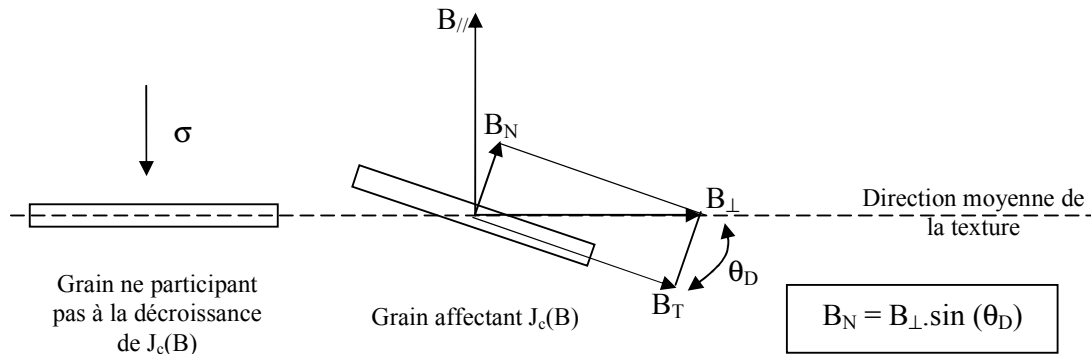


Figure 7 : Comparaison entre le champ magnétique global $B_{\perp}$ appliqué et le champ magnétique B_N vu par un grain légèrement désorienté de θ_D , responsable de la valeur de J_c .

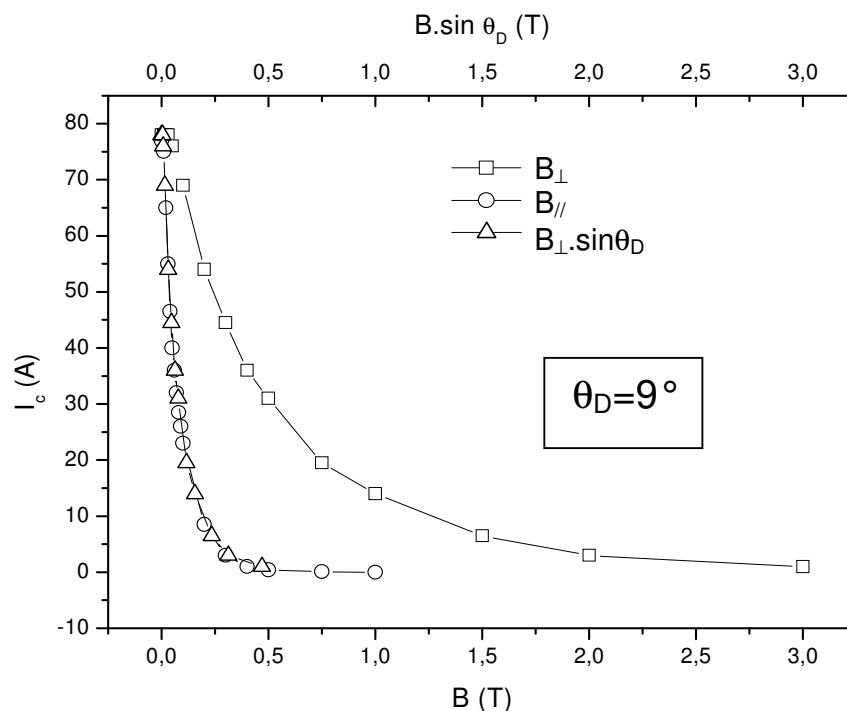


Figure 8 : Angle moyen de désorientation des grains calculés à partir des courants critiques (77K) sous champ parallèle et perpendiculaire à l'axe de forgeage

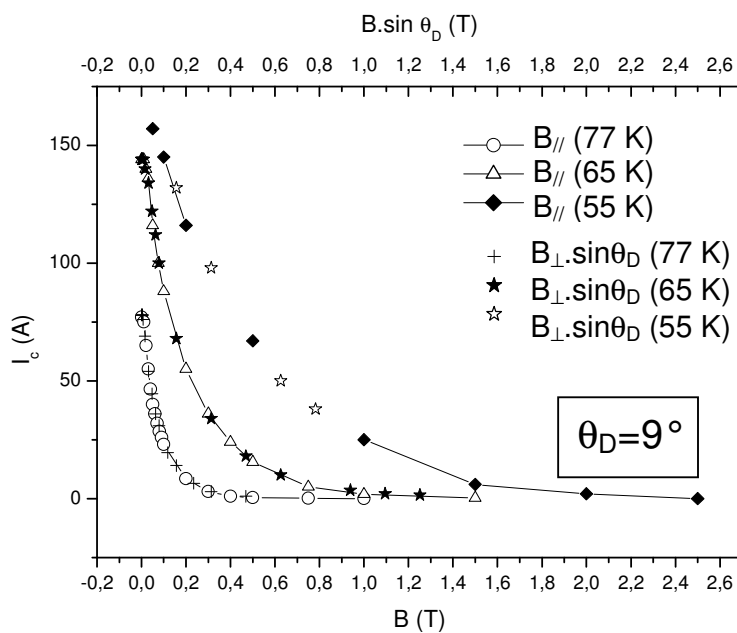


Figure 9 : Angle moyen de désorientation des grains calculés à partir des courants critiques sous champ parallèle et perpendiculaire à l'axe de forgeage. Mesures à 55, 65 et 77K.

Afin de confirmer le bon comportement du matériau lors de l'empilement, d'autres essais par frittage-forgeage ont été réalisés mais cette fois-ci à partir de disques préalablement texturés à 845°C pendant 100 h. Le chapitre IV a mis en évidence que de tels disques peuvent présenter des J_c de l'ordre de 20 000 A/cm². Il nous a donc paru essentiel de mesurer un échantillon composé de ces matériaux. Trois disques ont été empilés à 845°C pendant 6h ($\sigma=19.9$ MPa).

La figure 10 présente les densités de courant critique obtenues sur cet échantillon sous champ à 65 K et 77 K. La mesure à 65K a été effectuée grâce à un système de pompage du cryostat. On peut constater que l'empilement n'a pas dégradé les propriétés mais les a même améliorées. On peut par ailleurs noter la valeur remarquable de 40 000 A/cm² sous champ nul à 65K. Cette courbe prouve tout le potentiel qui existe dans les matériaux massifs Bi2223.

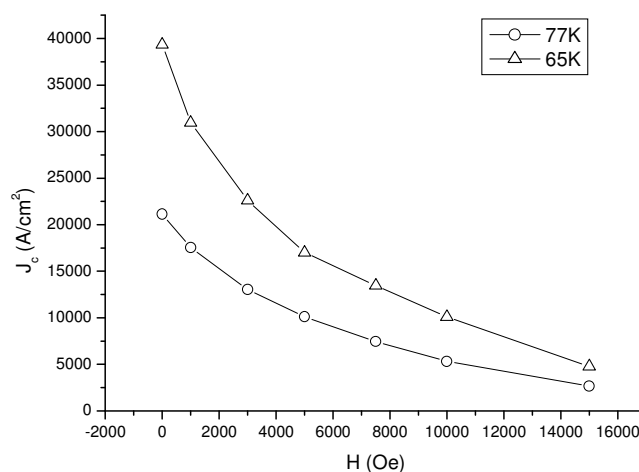


Figure 10 : Densités de courant critique sous champ magnétique à 65K et 77K.

La figure 11 montre les courbes de résistivité électrique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués et suivant deux configurations : $B_{\perp}$ (11a) $B_{//}$ (11b). La transition vers l'état supraconducteur se déplace typiquement vers les basses températures lorsque le champ magnétique appliqué augmente. La température critique sous champ nul est de 107 K.

En fonction du champ magnétique appliqué, on peut noter différentes valeurs de T_c suivant les configurations $B_{\perp}$ et $B_{//}$. Ceci est caractéristique des composés au bismuth très sensibles au champ magnétique très anisotropes.

A partir de ces courbes, et considérant la température T_c pour laquelle la résistivité s'annule, on peut retracer le diagramme de phase $B_c(T_c)$. Les lignes critiques sont déterminées

pour une valeur de la résistivité égale à 10% de ρ_n , où ρ_n est la résistivité dans l'état normal à 120 K. La figure 12 montre les deux lignes $B_c(T_c)$ pour les deux configurations : $B_\perp$ et $B_\parallel$. Le rapport d'anisotropie $B_c^\perp/B_c^\parallel$ est égal à 7.5 à 77 K, ce qui prouve la forte texture de nos échantillons massifs.

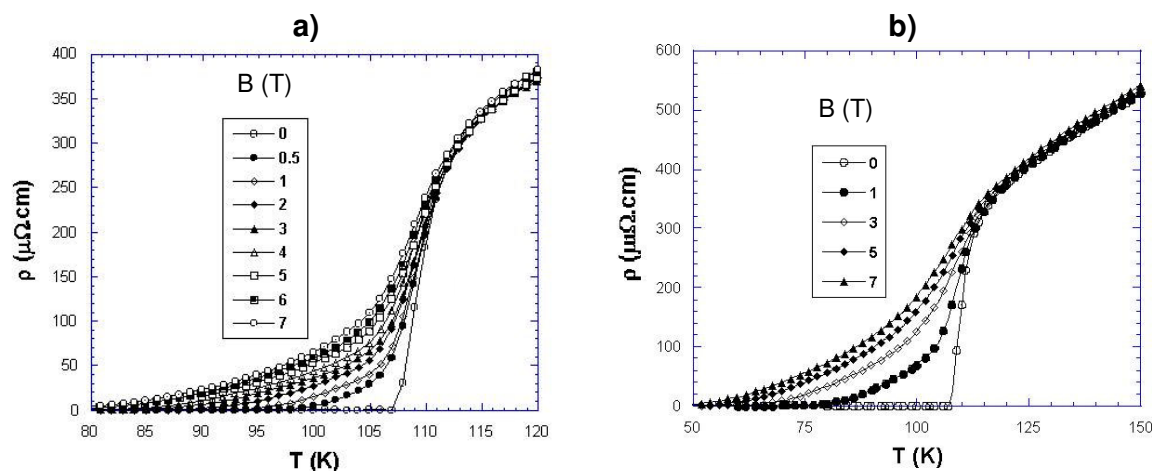


Figure 11 : Résistivité électrique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués. (a) $B_\perp$ (b) $B_\parallel$.

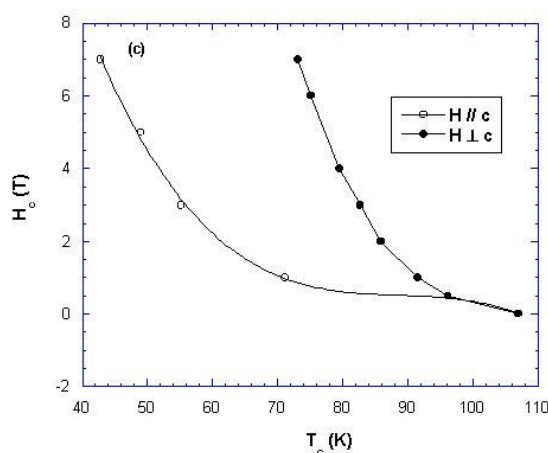


Figure 12 : Diagramme de phase montrant le champ critique H_c en fonction de la température critique T_c déduit à 10% de la résistivité dans l'état normal (120 K)

B. Analyse combinée Texture-Structure-Microstructure par diffraction de neutrons

Les textures des échantillons ont été mise en évidence et comparées dans le chapitre IV par différentes méthodes (RX, MEB, propriétés supraconductrices anisotropes). Cependant, celles-ci ne sont pas représentatives de tout le volume des échantillons. Bien que l'analyse par diffraction de rayons X donnent des résultats très intéressants sur nos échantillons, elle est plus appropriée pour des échantillons minces où le volume total de l'échantillon peut être analysé (profondeur d'analyse de quelques microns). Afin de mettre en évidence la texture de nos échantillons dans tout leur volume, et ainsi de corréler analyse surfacique (rayons X) et volumique (neutrons), des analyses de texture par diffraction neutronique ont été réalisées.

Par ailleurs, l'analyse combinée conduite via le programme MAUD (Chapitre II), est un challenge intéressant car aucun groupe n'a jusqu'à maintenant utilisé cet outil sur les supraconducteurs de Bi2223 dans le but de quantifier la texture.

B. I. Dispositif

Les analyses de texture par diffraction neutronique ont été effectuées sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble en collaboration avec Bachir Ouladdiaf. La longueur d'onde des neutrons utilisée est de $\lambda=2.523 \text{ \AA}$. Les neutrons diffractés par l'échantillon sont collectés par un détecteur courbe composé de 400 cellules réparties sur 80° (résolution 0.2°). Un schéma du dispositif est présenté en figure 13. Pour effectuer les analyses de texture, un cercle d'Euler est utilisé (Figure 14a). La pastille peut ainsi être tourner selon deux axes : angles χ et ϕ . ω est l'angle de rotation du cercle d'Euler.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme parallélépipédique avec des dimensions de l'ordre de 15 mm et 7 mm suivant la longueur et la largeur. L'épaisseur varie suivant les échantillons de 0.2 mm à 1.2 mm. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon du cercle d'Euler de telle façon que l'axe c moyen corresponde à l'axe de rotation en ϕ (figure 14b).

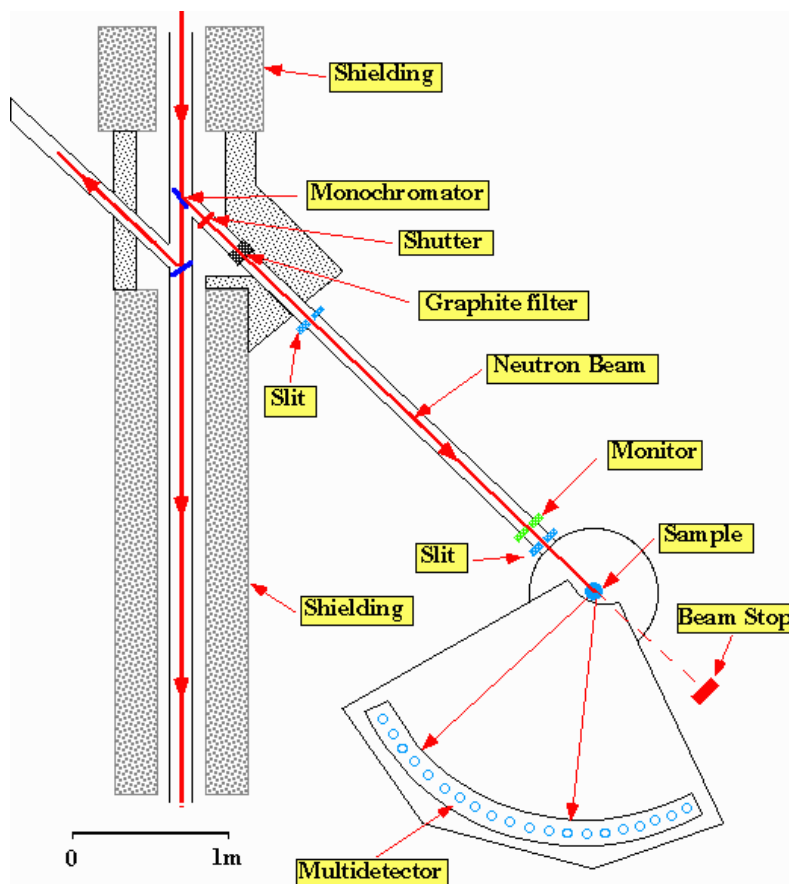


Figure 13 : Schéma du diffractomètre DIB à l'ILL.

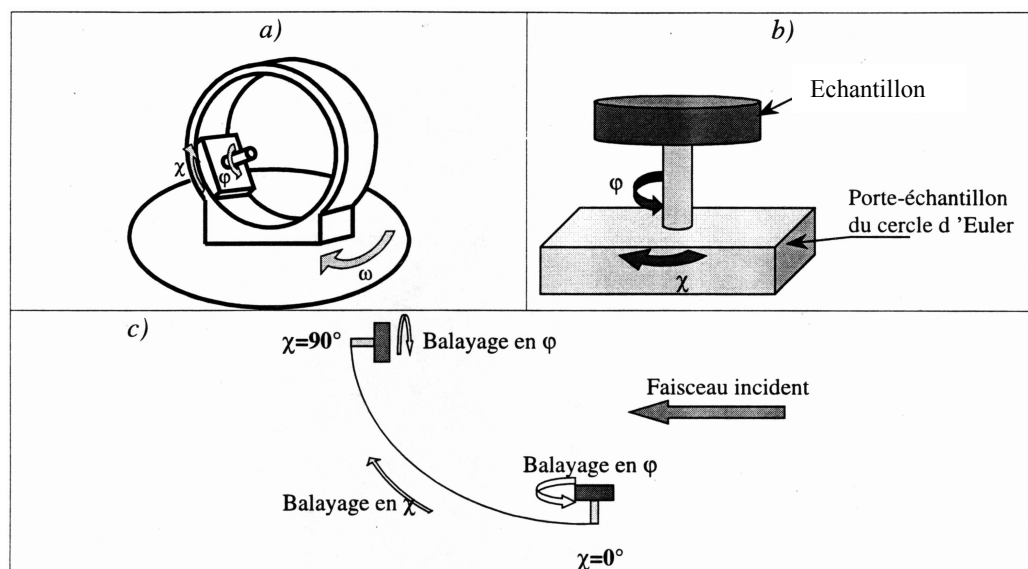


Figure 14 : a) Schéma du cercle d'Euler

b) Schéma précisant le positionnement de l'échantillon sur le cercle d'Euler

c) Schéma représentant les balayages angulaires effectués.

Pour étudier la texture, un balayage en χ de 0 à 90° est effectué pour une position fixe de ω (19.84°)(figure 14c). Nous nous sommes affranchis d'une rotation en ϕ car, après un balayage de cet angle de 0 à 360°, nous avons pu vérifier que la texture correspond à une texture de fibre ; c'est-à-dire que l'intensité d'un pic donné ne varie pas quelle que soit la position en ϕ .

B. II. Analyse qualitative des diagrammes enregistrés

Les figures 15 et 16a montrent, suivant deux représentations (respectivement 2D et 3D), les spectres classiques obtenus sur nos échantillons pour un balayage en χ . Pour plus de lisibilité, l'indexation des pics est faite sur la figure 16a. On peut toutefois par comparaison retrouver les pics indexés sur la figure 15. Ces deux graphes mettent en évidence l'évolution des pics de diffraction lorsqu'on s'éloigne de la direction de texture (axe c , $\chi=0^\circ$). En particulier, la disparition des raies (00 ℓ) lorsque χ s'éloigne de 0° et l'apparition de la raie (220), lorsque χ se rapproche de 90°, sont évidentes.

On note aussi la présence de pics secondaires attribués à la phase '14 :24'. Il est très remarquable d'observer la décroissance de ces pics lorsque χ s'éloigne de 0°. Ce comportement, jamais observé à notre connaissance, est significatif d'une texture de cette phase.

Sur la figure 16b est présenté le spectre d'un échantillon pour lequel les feuilles d'argent n'ont pas été retirées. On note clairement la présence des pics de diffraction liés à l'argent qui possèdent une intensité constante quelle que soit l'orientation en χ . Les variations d'intensité sont dues à la superposition de ces pics avec les pics (11 ℓ) de la phase Bi2223. Ceci prouve l'absence de texture ou tout du moins de forte texture dans les feuilles d'argent.

B. III. Analyse combinée / Programme MAUD

L'observation de ces spectres, bien qu'elle soit fort attrayante et démonstrative de la texture de nos matériaux, ne permet en aucun cas de la quantifier.

Pour remédier à ce problème, une première solution possible est la détermination de la largeur à mi-hauteur de l'évolution de l'intensité d'une raie (00 ℓ) avec χ . Cette méthode, déjà

utilisée dans le chapitre IV, nous permettrait ainsi d'obtenir une première analyse quantitative de la texture sur tout le volume de l'échantillon.

Une deuxième solution beaucoup plus complète, consiste en la combinaison d'un affinement de structure, de microstructure et de texture : c'est l'analyse combinée.

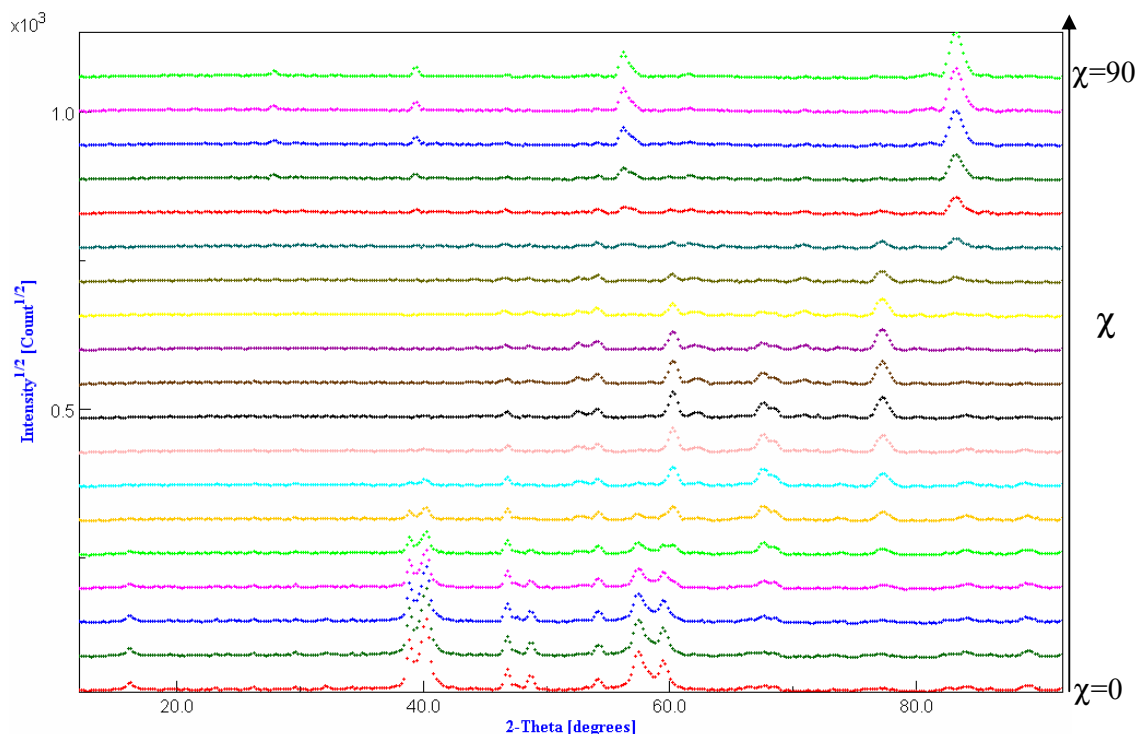


Figure 15 : Spectre classique obtenu sur nos échantillons pour un balayage en χ

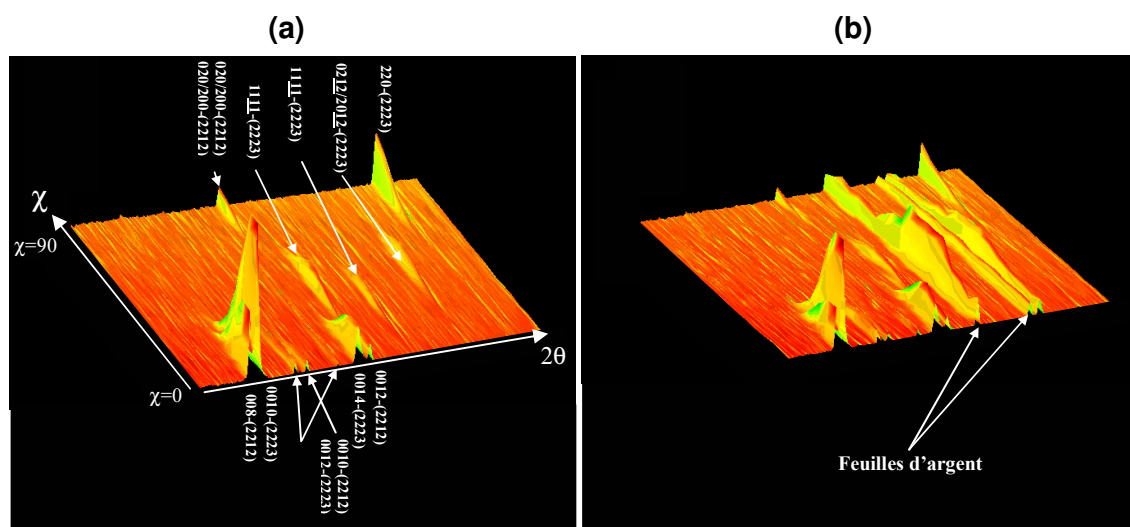


Figure 16 : (a) Indexation des pics pour les phases Bi2223, Bi2212 et '14:24'. (b) Spectre montrant l'évolution des pics de diffraction de l'argent.

B. III. 1. Calibration de l'instrument

La première étape avant l'analyse proprement dite est la calibration du profil instrumental. Pour cela, un échantillon de calcite (avec une taille de cristallites suffisamment grande et l'absence de microcontraintes pour ne pas influencer le profil instrumental) a été utilisé. L'échantillon a été mesuré dans toutes les directions de l'espace et tous les diagrammes 2θ mesurés ont été sommés afin de reconstruire le diagramme « poudre ». Le résultat de l'affinement est présenté en figure 17.

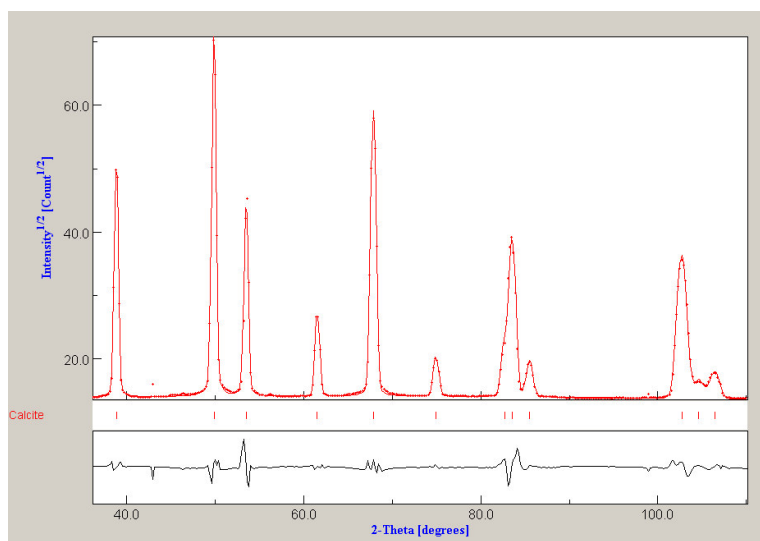


Figure 17 : Diagrammes de diffraction neutronique expérimental et calculé pour la calibration du profil instrumental.

B.III.2. Analyse combinée

B. III. 2. a. Résultat n°1 : Temps de de forgeage

Une première série d'analyse s'est focalisée sur les échantillons présentant les meilleures densités de courant critique. Il s'agit des disques texturés 20, 50, 100 et 150h à partir de la poudre calcinée composé de Bi2212 et de phases secondaires.

La figure 18 montre les quatre spectres obtenus pour des balayages en χ sur ces quatre échantillons. En comparant les intensités relatives des pics (00 ℓ) des phases Bi2212 et Bi2223, donc d'un point de vue qualitatif, on peut constater une augmentation significative du taux de phase Bi2223. En parallèle, un autre point intéressant est la diminution des pics liés à la phase '14:24' (voir flèches) qui prouve que cette phase est consommée lors de la

formation de la phase Bi2223. Ceci conforte nos résultats du chapitre IV et les conclusions de Giannini et al. [5]. On peut aussi observer la texture de la phase '14:24' pour les quatre échantillons.

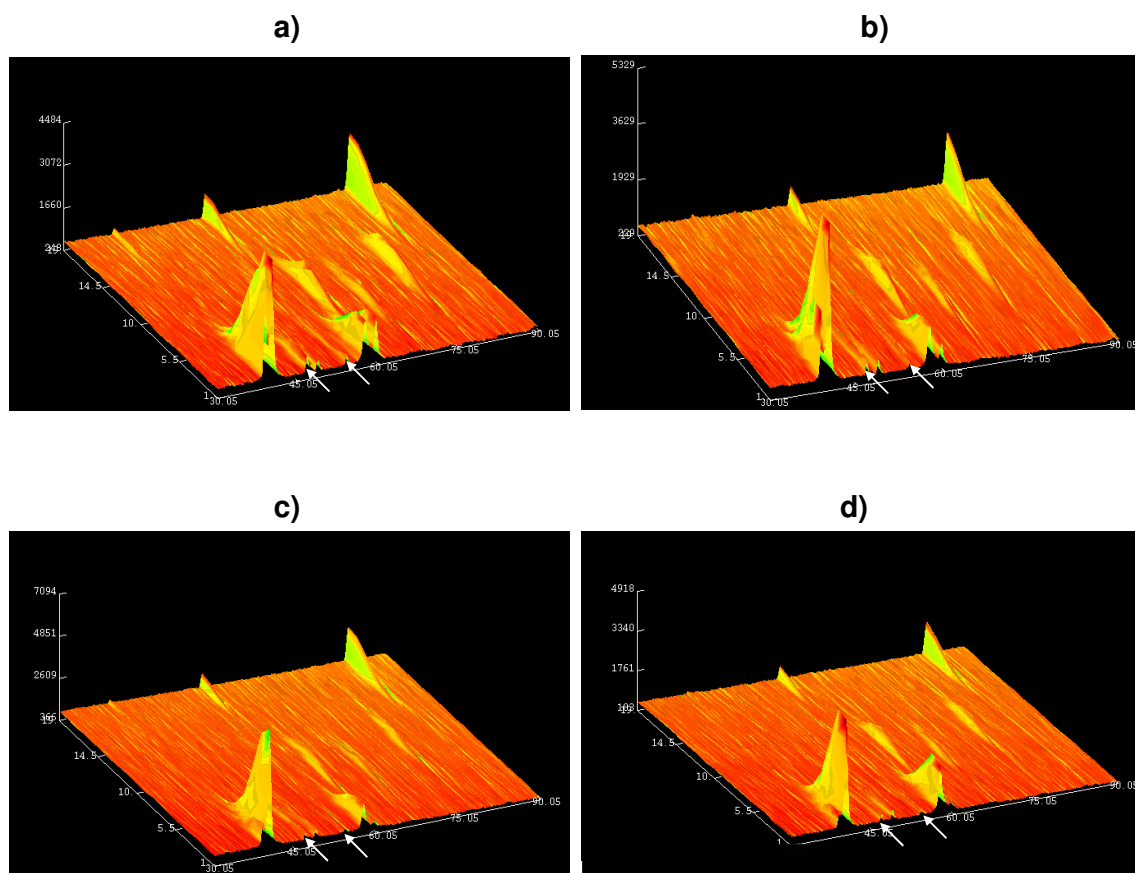


Figure 18 : Spectres obtenus pour des balayages en χ sur les disques texturés pendant (a) 20 h, (b) 50 h, (c) 100 h et (d) 150h.

L'observation de ces spectres fournit une évolution qualitative des taux de phase. En revanche, il est totalement impossible de statuer sur la qualité de la texture, sur la structure et la taille des cristallites.

Pour ce faire, les données relatives à chacun de ces spectres sont insérées dans le programme MAUD. Le résultat de la combinaison de l'affinement Rietveld et WIMV est présenté en figure 19 pour l'échantillon texturé pendant 150h. Les facteurs de reliabilité ont des valeurs correctes : $R_w=10.68$, $R_b=7.25$, $R_{exp}=4.55$.

Le tableau 1 donne l'ensemble des paramètres liés aux quatre échantillons. On y retrouve le taux de phase Bi2223, les paramètres de maille, la taille des cristallites et la densité de distribution d'orientation maximale de la phase Bi2223.

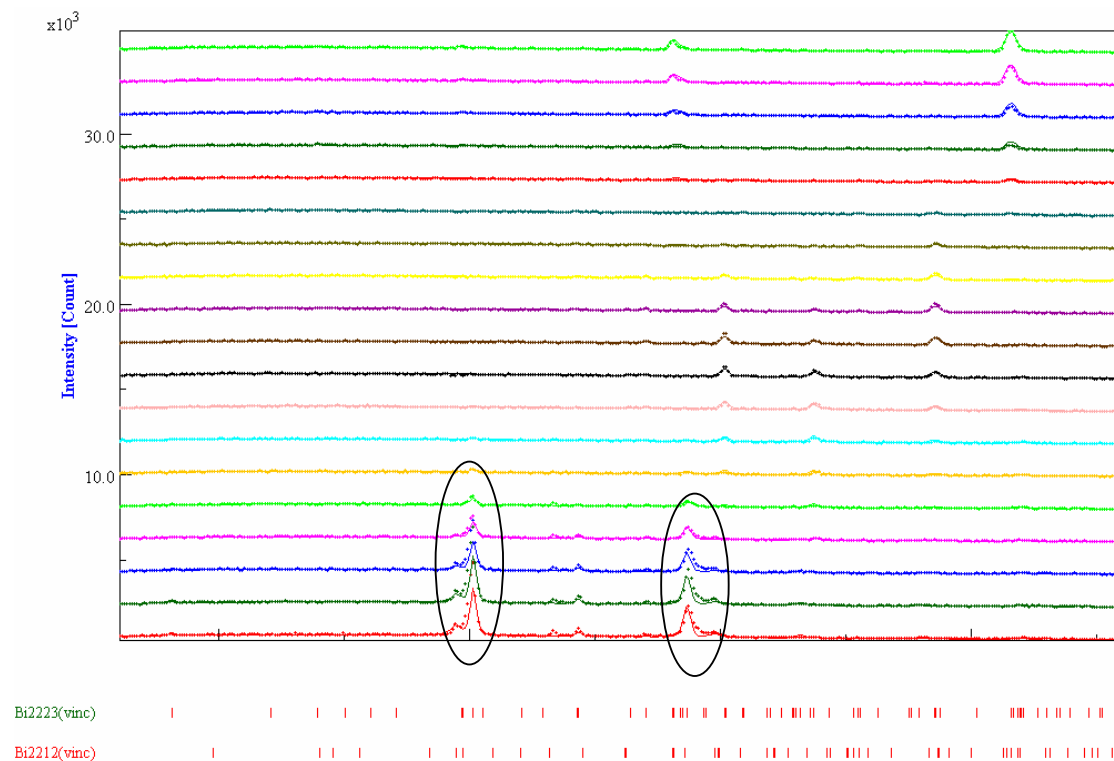


Figure 19 : Diagrammes de diffraction neutronique expérimental et calculé pour différentes positions en χ (0 à 90°).

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres calculés dans le programme MAUD, corrélés aux J_c .

Temps de palier (h)	Densité de distribution maximale (m.r.d.)	% Bi2223	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	J_c (A/cm ²)
20	20.7	59.9±1.3	a=5.419±0.003 b=5.391±0.003 c=37.168±0.003	205±7	12500±500
50	24.4	72.9±2.9	a=5.419±0.003 b=5.408±0.003 c=37.192±0.003	273±10	15000±500
100	25.2	84.4±4.6	a=5.410±0.003 b=5.405±0.003 c=37.144±0.003	303±10	19000±500
150	27.2	87.0±4.1	a=5.417±0.003 b=5.403±0.003 c=37.199±0.003	383±13	20000±500

Les résultats présentés dans ce tableau sont remarquables par la forte corrélation qui existe entre l'évolution de chacun de ces paramètres et le temps de forgeage. En effet, l'amélioration des densités de courant critique est étroitement liée à une augmentation de la densité de distribution d'orientation, du pourcentage de phase Bi2223 et de la taille des cristallites. Le transport du courant est non seulement facilité par un meilleur alignement des grains et un taux de phase Bi2223 plus important mais aussi par une taille de cristallite plus grande qui limite par conséquent le nombre de joints de grains dans le matériau.

Les conclusions du chapitre IV établis grâce aux analyses par diffraction de rayon X sont donc valables aussi en volume.

Par ailleurs, aucune variation significative des paramètres de maille n'est observée, la phase Bi2223 formée est la phase habituelle.

On peut cependant noter des problèmes de déconvolution entre les pics (008)-Bi2212 et (0010)-Bi2223 mais aussi entre (0012)-Bi2212 et (0014)-Bi2223 (entourés d'une ellipse). Cette différence entre les profils expérimental et calculé est difficile à expliquer. On peut éventuellement mettre en cause des fautes d'empilement suivant l'axe *c* qui modifieraient les distances réticulaires. Hélas, aucune simulation de ce type de défaut n'a pu être conduite jusqu'à ce jour, la complexité des diagrammes à analyser rendant la tâche délicate.

B. III. 2. b. Résultat n°2 : Echantillon empilé

Les échantillons analysés ci-dessus restent de faible épaisseur (~0.2 mm). Pour confirmer l'homogénéité de nos matériaux sur des volumes plus importants, des analyses ont été réalisées sur les échantillons empilés (*e*=0.5 à 1.2 mm). La figure 20 montre les spectres relatifs à l'échantillon composé de dix disques empilés (texturés précédemment à 845°C pendant 20h). Les résultats obtenus après affinement (tableau 2) montre que l'empilement des disques n'a détérioré ni la texture ni la formation de la phase Bi2223 et ceci sur le volume total de l'échantillon. On note même une amélioration de la texture, une augmentation du taux de phase Bi2223 et de la taille moyenne des cristallites. L'influence du champ induit sur les propriétés, évoquée précédemment, est donc la principale cause de la décroissance de *J_c* avec l'épaisseur de la barrette.

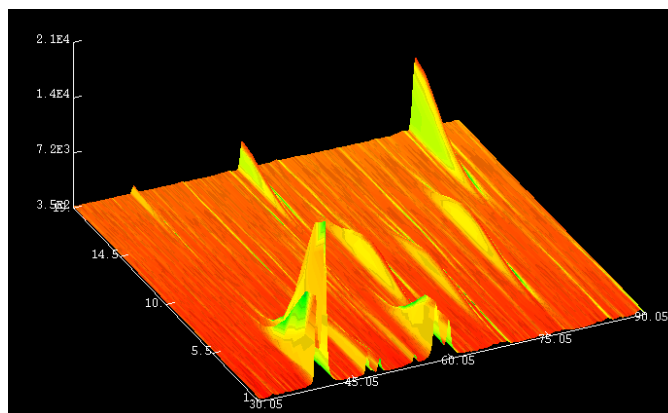


Figure 20 : Spectres obtenus pour des balayages en χ sur un échantillon composé de dix disques empilés.

Tableau 2 : Récapitulatif des paramètres calculés dans le programme MAUD pour un seul disque texturé (1^{ère} ligne) et un échantillon empilé (2^{ème} ligne).

Temps de palier (h)	Densité de distribution maximale (m.r.d.)	% Bi2223	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	J_c (A/cm ²)
20h	20.7	59.9±1.3	a=5.419±0.003 b=5.391±0.003 c=37.168±0.003	205±7	12500±500
20h + 6h (empilement)	25.1	65.4±2.6	a=5.411±0.004 b=5.408±0.003 c=37.17±0.004	289±8	10500±500

B. III. 2. c. Résultat n°3 : Phase '14 :24'

Nous avons pu mettre en évidence à travers les différentes études de diffraction (que ce soit par rayons X ou neutrons) la présence de la phase '14 :24' dans nos échantillons. Une analyse quantitative du pourcentage de cette phase est évidemment impossible à partir d'un diffractomètre à détecteur ponctuel (à moins de monopoliser l'appareillage plusieurs mois). L'acquisition des spectres par diffraction de neutrons sur détecteur courbe est une chance pour pouvoir caractériser les pourcentages des différentes phases présentes dans le matériau. Non seulement l'analyse est volumique mais, en plus, elle rend compte de la texture de chacune des phases. On voit ici que l'acquisition d'un « simple » diagramme θ - 2θ est insuffisante.

Nous avons ainsi tenté de quantifier le taux de phase '14 :24' par rapport à ceux des phases Bi2212 et Bi2223. Pour cela, la phase '14 :24' a été considérée dans l'affinement des

diagrammes déjà traités dans le paragraphe B. III. 2. b. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau 3. Pour des temps de forgeage croissants, on relève comme précédemment une augmentation du taux de phase Bi2223 et de sa densité de distribution. Mais, dans le même temps, on vérifie bien que le taux de phase '14 :24' décroît. Cette conclusion montre le potentiel du programme MAUD pour traiter plusieurs textures propres à plusieurs phases cristallines.

Des observations au MEB de sections polies en images d'électrons rétrodiffusés combinées à des analyses EDS permettent de montrer la répartition des phases secondaires dans la matrice texturée de Bi2223 et Bi2212 (figure 21). A partir des analyses, deux phases ont été identifiées clairement : la phase '14 :24' et la phase $(\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1})\text{CuO}_3$ présente toutefois en très faible quantité. On peut constater que la phase '14 :24' est présente en grande quantité avec des tailles de particules pouvant atteindre 30 à 40 μm .

Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres calculés dans le programme MAUD en considérant la phase '14 :24'.

Temps de palier (h)	Densité de distribution maximale (m.r.d.)	% Bi2223	% Bi2212	% '14 :24'
20	19.85	52.9	33	14.1
50	22.71	65.9	25.5	8.6
100	22.75	82.3	11.8	5.9
150	25.31	84.6	11.5	3.9

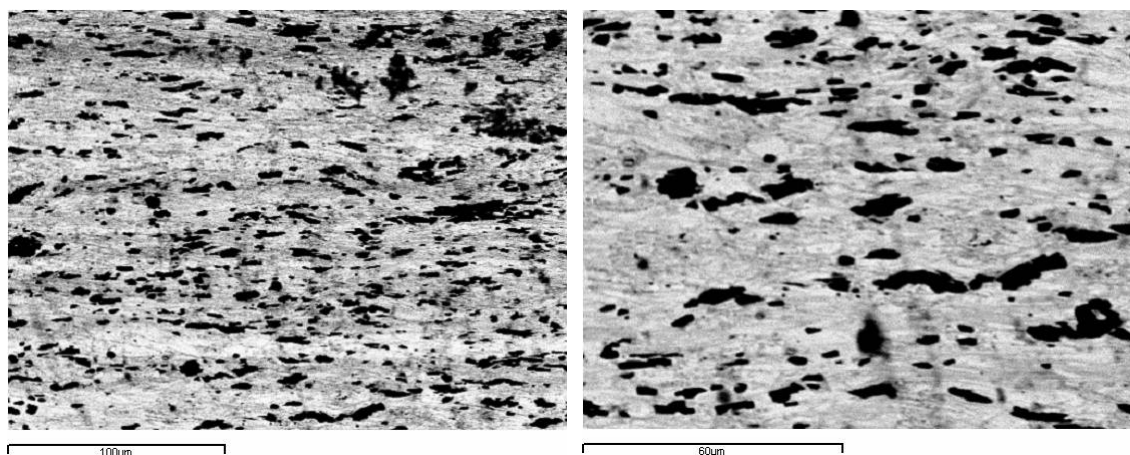


Figure 21 : Micrographies MEB d'une section polie d'un disque texturé à 845°C(20h).

B. III. 2. d. Résultat n°4 : Texture à partir de poudre « pure » en phase Bi2223

Une autre analyse a été réalisée sur les échantillons synthétisés à partir de poudre « pure » en phase Bi2223 (chapitre III). Les textures observées sur ces disques étaient inférieures à celles des disques composés initialement de phase Bi2212 et de phases secondaires ; ceci en raison d'un mauvais alignement des grains pendant la texturation (chapitre IV). Nous avons voulu vérifier ce résultat à partir des analyses de diffraction neutronique. D'un point de vue qualitatif (figure 22), en comparant les spectres relatifs à deux disques texturés composés initialement de phase Bi2223 ou de phase Bi2212 et de phases secondaires, on peut tout d'abord constater que les largeurs à mi-hauteur, de l'évolution de l'intensité des raies (00 ℓ), (11 ℓ) ou encore (220) avec χ , sont plus larges dans le cas des disques composés de poudre Bi2223 avant texturation. Les résultats de l'affinement sont quant à eux formels : la densité de distribution est beaucoup plus faible dans ces disques. On atteint au maximum 16.57 m.r.d. pour 96% de phase Bi2223 dans le matériau.

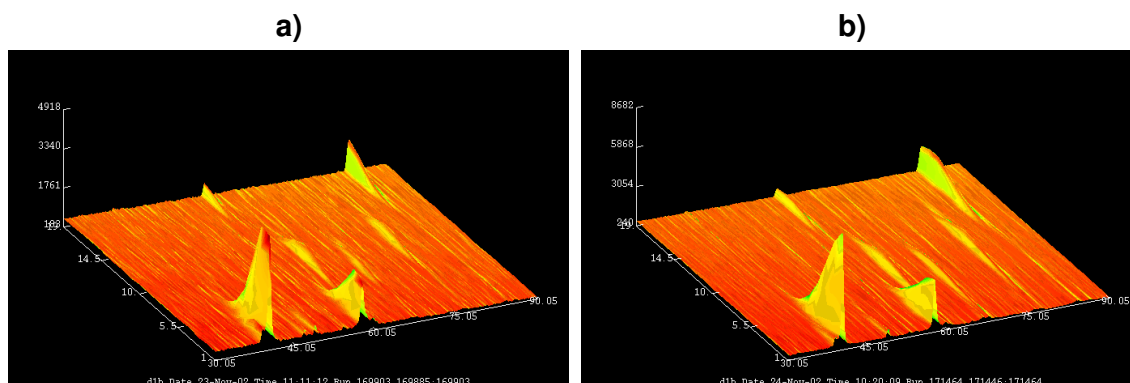


Figure 22 : Spectres obtenus sur deux disques texturés composés initialement (a) de phase Bi2212 et de phases secondaires ou (b) de phase Bi2223.

B. III. 2. e. Résultat n°5 : Figures de pôles recalculées

L'affinement de la FDOC permet de reconstruire les figures de pôles pour n'importe quels pics.

La figure 23 montre les figures de pôles {00 ℓ }, {022}, {11 ℓ }, et {115} recalculées par le programme MAUD. La figure de pôles {00 ℓ } est caractérisée par un pôle centré sur la position $\chi=0^\circ$ tandis les trois figures de pôles présentent des densités de distribution

maximales pour des positions en χ caractéristiques de l'angle existant entre les plans (00ℓ) et les plans relatifs à ces trois figures de pôles.

La figure 24 met en évidence les figures de pôles inverses pour deux directions d'échantillon : (001) et (010) ou plus simplement suivant l'axe de forgeage $(//\sigma)$ et sa perpendiculaire $(\perp\sigma)$. Le tracé des figures de pôles inverses est une représentation complète de la FDOC pour une texture de fibre. On retrouve une composante d'orientation prépondérante avec les axes c parallèles à σ , mais on observe également une deuxième composante avec des plans (10ℓ) (ℓ élevé). Le long d'un axe de l'échantillon perpendiculaire à σ , on retrouve de façon majoritaire toutes les directions cristallines du plan (ab) .

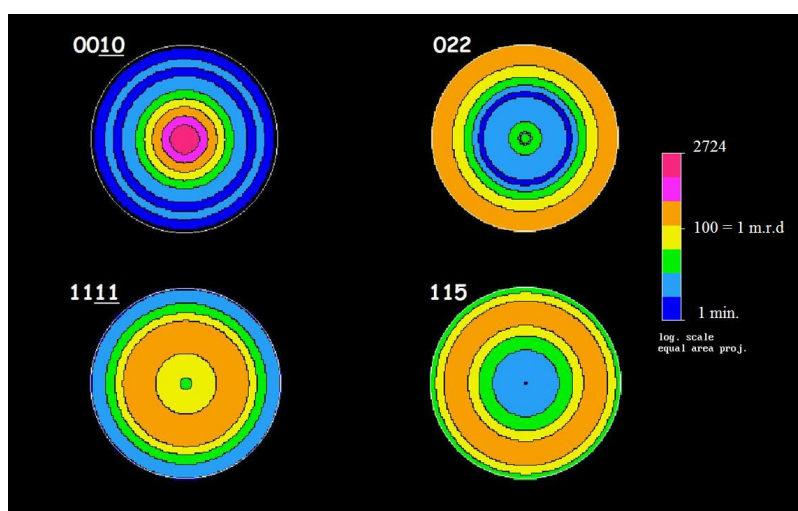


Figure 23 : Figures de pôles $\{0010\}$, $\{022\}$, $\{111\}$, et $\{115\}$ recalculées par le programme MAUD

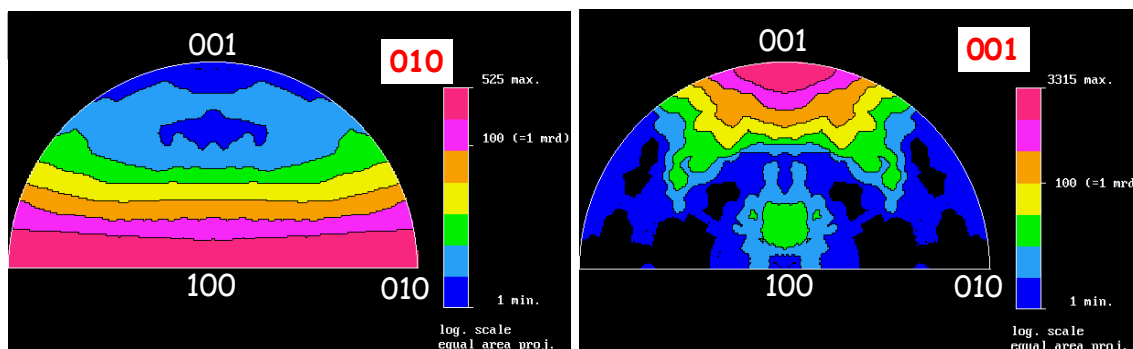


Figure 24 : Figures de pôles inverses pour deux directions d'échantillon : (a) $(\perp\sigma)$ et (b) $(//\sigma)$.

Conclusion

La faible épaisseur finale des disques très texturés n'est pas un facteur limitant pour les applications puisque l'assemblage de plusieurs de ces disques est possible et rapide, et aboutit à une céramique massive avec des densités de courant critique quasiment identique à celle obtenue sur un seul disque, même si une optimisation reste nécessaire quant au courant critique.

Des mesures d'anisotropie en courant sous champ magnétique ont confirmé le faible piégeage intrinsèque des vortex perpendiculaires aux plans (ab), qui 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 parallèle à l'axe de la texture de fibre.

L'analyse combinée texture/structure/microstructure traitée via le programme MAUD s'est révélée être d'une grande efficacité pour caractériser nos échantillons. Nous avons pu établir, grâce à la diffraction neutronique, une relation directe entre le taux de phase Bi2223, les paramètres de maille, la taille des cristallites, la densité de distribution maximale et la densité de courant critique. L'analyse volumique a non seulement démontré la forte homogénéité de nos échantillons mais a aussi conforté les analyses par diffraction de rayons X du chapitre IV. Il ne fait maintenant aucun doute que l'alignement des grains est la clef de voûte pour obtenir de fortes densités de courant critique.

Références bibliographiques

- [1] W. Paul, M. Lakner, J. Rhyner, P. Unternahner, Th. Baumann, M. Chen, L. Widenhorn, A. Guerig, *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 914
- [2] J. R. Cave, D. W. Willen, R. Nadi, W. Zhu, A. Paquette, R. Boivin, Y. Brissette, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 832
- [3] V. Rouessac, G. Poullain, G. Desgardin, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 1160
- [4] J. G. Noudem, *Thèse de doctorat de l'Université J. Fourier*, 27 Oct. 1995, Grenoble
- [5] E. Giannini, E. Bellingeri, R. Passerini, R. Flükiger, *Physica C* **315** (1999) 185