

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude de la texturation par frittage-forgeage de disques de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ et à l'optimisation de leurs propriétés supraconductrices, grâce au contrôle des paramètres d'élaboration. Les applications potentielles de ce matériau sous forme massive étant pour l'instant limitées, nous nous sommes attachés à augmenter les performances des céramiques polycristallines et plus particulièrement les densités de courant critique de transport.

La première partie de cette étude s'est articulée autour de la synthèse par voie sol-gel de lots importants de poudre de phase Bi2223 nécessaire pour la fabrication d'échantillons massifs.

Après avoir calciné la poudre précurseur, nous avons optimisé les étapes de frittage. Les températures et temps de frittage, ainsi que les broyages intermédiaires ont été étudiés afin de parvenir à une formation de la phase Bi2223 dans un temps relativement court. Trois étapes de frittage ont été nécessaires pour obtenir une pureté supérieure à 90%. Le premier frittage à 845°C pendant 100 h permet de former 82% de phase Bi2223. Un deuxième frittage à 845°C pendant 20 h (précédé d'un broyage) aboutit à un pourcentage en phase Bi2223 de l'ordre de 90%. Enfin, un second broyage intermédiaire suivi d'une troisième étape de frittage à 838°C mène à une poudre composée à 94% de phase Bi2223.

Des expériences de texturation par frittage-forgeage à partir de la poudre obtenue ont ensuite été réalisées. L'influence de la température sur les propriétés finales du matériau a été clairement mise en évidence. Les disques forgés à 845°C et 850°C présentent des densités de courant critique en transport largement supérieures à ceux texturés à plus basses températures (835 et 838°C). Les faibles propriétés de transport de ces derniers sont liées à la présence de phases Bi2212 résiduelles à l'issue du recuit. Le rôle des phases '14 :24' et Bi3221 sur les propriétés n'a cependant pas été identifié. Il semblerait que la présence de ces phases après frittage-forgeage engendre une dégradation de la connectivité entre les grains.

Les meilleures densités de courant critique obtenues sont de l'ordre de 10000 A/cm² et rejoignent les valeurs maximales présentes à ce jour dans la littérature.

Nous avons ensuite entrepris une étude plus complète sur la texturation afin d'augmenter les performances du matériau. L'assemblage et la granulométrie de la poudre précurseur se sont avérés être des paramètres fondamentaux pour améliorer la texture et, par conséquent, les densités de courant critique.

Dans un premier temps, une nouvelle voie de synthèse, consistant à texturer des pastilles composées de la phase Bi2212 et de phases secondaires, a été entreprise. Le contrôle de la taille de particules ($\phi < 63 \mu\text{m}$) et des paramètres de frittage-forgeage ($845^\circ\text{C}/100 \text{ h}$) ont permis d'atteindre des J_c de l'ordre de $12\,500 \text{ A/cm}^2$ (0 T, 77 K).

Dans un deuxième temps, le broyage planétaire de la poudre sol-gel brûlée s'est avéré précieux pour augmenter sa réactivité et dans le même temps le taux de phase Bi2223 à l'issue du frittage-forgeage. La grande quantité de phase liquide produite pendant la texturation a permis d'améliorer la qualité de la texture via un meilleur alignement des grains. Les valeurs de désorientation angulaire (FWHD) obtenues sont inférieures à celles mesurées sur des rubans et sont à l'origine de l'amélioration des fortes densités de courant critiques : $13\,000 \text{ A/cm}^2$ pour seulement 20 h de forgeage et jusqu'à $20\,000 \text{ A/cm}^2$ pour 100 h.

Pour tenter d'accroître encore les valeurs de J_c , des essais de broyage de la poudre calcinée ont été réalisés. Cependant, la fine granulométrie des poudres broyées a engendré une chute des propriétés de transport en raison d'un trop grand nombre de joints de grains. Le dopage avec des nanoparticules de MgO n'a pas permis, comme on pouvait l'espérer, de franchir les $20\,000 \text{ A/cm}^2$. Ce type de dopage, apparemment bénéfique dans le cadre des rubans, n'est pas adapté pour les échantillons texturés par frittage-forgeage.

Nous avons de plus montré que la faible épaisseur finale des disques fortement texturés n'est pas un facteur limitant pour les applications puisque l'assemblage de plusieurs de ces disques s'est avéré possible et efficace. Il aboutit à une céramique massive avec des densités de courant critique quasiment identiques à celles obtenues 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 piégeage intrinsèque des vortex perpendiculaires aux plans (ab), qui contrôle la dépendance en champ 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 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. Il ne fait maintenant aucun doute que l'alignement des grains est la clef de voûte pour obtenir de fortes densités de courant critique.

Les fortes densités de courant critique obtenues sont très prometteuses pour espérer intégrer les céramiques d'oxyde $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ dans des applications d'électrotechnique (amenées et limiteurs de courant). Il reste cependant à augmenter la taille des échantillons tout en conservant les performances atteintes sur des échantillons de taille relativement faible. Ceci passe évidemment par une optimisation des paramètres d'élaboration et par des mesures en courant fort.

La réussite de l'analyse combinée conduite sur ces matériaux à texture de fibre ouvre aussi la porte à l'analyse d'autres matériaux possédant des microstructures proches pour lesquels le contrôle de la texture demeure essentiel pour comprendre l'évolution des propriétés physiques en fonction des paramètres d'élaboration. Je pense particulièrement aux céramiques thermoélectriques d'oxyde $\text{Ca}_3\text{O}_4\text{O}_{9+\delta}$ pour lesquelles la texturation est indispensable pour pouvoir utiliser les propriétés anisotropes des monocristaux dans des matériaux massifs.