



Année 2010

**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

## **DOCTORAT**

**Elaboration et caractérisation des oxydes et  
composés supraconducteurs par auto- combustion.**

**Option:**

Sciences des matériaux

Par

**Wisseme RAMDANE**

**DIRECTEUR DE THESE :** Badis BENDJEMIL

Maître de Conférence U. 8 Mai 1945 Guelma

Membre du laboratoire LEREC- Département de Physique- Université Annaba.

M<sup>f</sup> Mokhtar GHERS

M<sup>f</sup> Abderrahim BENABBAS

M<sup>f</sup> Abdecharif BOUMAZA

M<sup>f</sup> Abdelaziz AMARA

M<sup>me</sup> Hayet Moumeni

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Examinatrice

Professeur Université **ANNABA**

Professeur Université de **JIJEL**

M.C université de **KHENCHELA**

Professeur Université d'**ANNABA**

M.C Université de **GUELMA**

## Tables des matières

### CHAPITRE I : Généralités.

I. Supraconductivité :.....	3
I.1. Généralité :.....	3
I-2 Les grandeurs critiques : .....	4
I-2-1- La température critique :.....	4
I-2-2 Champs critiques :.....	4
I-2-3 La densité de courant critique :.....	6
I-2-4 Surface critique.....	8
II- Méthodes d'élaboration :.....	8
II-1- Processus SHS:.....	8
II-1-1-Aspect général de la méthode SHS:.....	8
II-2-1-Les réactions SHS faiblement exothermique :.....	10
II-2-2- Relation entre amorçage et mode de combustion:.....	11
II-1-3-Stades de combustion:.....	14
II-1-4 - Caractéristiques et Avantages:.....	15
II-2-Frittage :.....	17
II-2-1-Définition :.....	17
II-2-2-Mécanismes de frittage:.....	17
II-2-3-Le frittage en phase liquide :.....	19
III- Matériaux élaborés :.....	21
III-1- Le $MgB_2$ .....	21
III-1-1-Structure cristallographique :.....	21
III-1-2-Diagramme d'équilibre entre phases :.....	22
III-2- $Mg_xC_yNi_3$ .....	24
III-2-1-Structure cristallographique :.....	24
III-2-2-Diagramme d'équilibre de phase de la région riche en Ni du système Mg-C-Ni :..	24
III-3- Propriétés et caractéristiques des éléments purs:.....	26

### CHAPITRE II : Procédure expérimentale

I- Dispositif expérimental:.....	31
I-1- Montage SHS:.....	31
I-2-Dispositif expérimental de l'explosion thermique :.....	32
II- Elaboration des échantillons:.....	33
II-1-Caractéristiques des réactifs du départ: .....	33
II-2- Préparation des échantillons $MgB_2$ :.....	33
II-2-1-Préparation de la poudre Mg+2B:.....	33
II-2-2-Broyage:.....	34
II-2-3-Compaction:.....	34
II-2-4-Essais pour déterminer les paramètres de la SHS:.....	35
II-2-5-Elaboration par SHS : .....	36
II-2-6-Elaboration par voie classique (frittage) :.....	37
II-3- Préparation des échantillons $MgCNi_3$ : .....	38
II-3-1-Elaboration par SHS :.....	38
II-3-2-Elaboration par voie classique (frittage) :.....	39

III- Organigramme de préparation des échantillons:.....	40
IV- Caractérisation:.....	41
VI-1-Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC): .....	41
VI-2- Diffraction des RX:.....	42
VI-3- Microanalyse Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX):.....	44
VI-4-Microscope optique (MO):.....	44
VI-5-Microscope électronique à balayage (MEB):.....	44
VI-6- Ultra Scanning Transmission Electronic Microscopy (Ultra-STEM):.....	45
VI-7-La Spectroscopie des pertes d'énergie EELS:.....	45
VI-8- Mesures magnétique:.....	46

### **CHAPITRE III : Analyse microstructurale et structurale de $MgB_2$**

I-1- Activation mécanique :.....	47
I-2-Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :.....	50
I-3-Essais préliminaires de la SHS :.....	51
I-4-Caractérisation des produits $MgB_2$ par DRX :.....	53
I-4-1-Paramètres cristallins :.....	64
I-4-2-Taille des cristallites :.....	66
I-5-Caractérisation par Microscopie Optique :.....	70
I-6- Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB) :.....	70
I-7-Caractérisation par Ultra- STEM :.....	76

### **CHAPITRE IV : Analyse microstructurale et structurale de $MgCNi_3$**

I- Synthèse par combustion (SHS) :.....	79
II- Synthèse par voie classique (frittage) :.....	83
III- Paramètre de la maille élémentaire :.....	86
IV- Etude par Microscope Optique et Microscope Electronique à Balayage :.....	89

### **CHAPITRE V : Structure électronique et propriétés magnétiques des composés $MgB_2$ et $MgCNi_3$**

I- Composé $MgB_2$ :.....	93
I-1- Structure électronique :.....	93
I-2-Température critique :.....	97
I-3-Cycle d'hystérésis :.....	97
I-4- Courant critique :.....	98
II- Composé $MgCNi_3$ (température critique):.....	100

## CHAPITRE I : Généralités

### I. Supraconductivité :

#### I.1. Généralité :

La supraconductivité a été découverte en 1911 par le néerlandais Kammerlingh Onnes trois ans après avoir réussi la liquéfaction de l'hélium. En mesurant la résistance électrique d'un barreau de mercure, il a observé une chute brutale de cette résistance pour des températures en dessous de 4 K (-269.15°C), ce qui n'était pas le cas pour les autres métaux étudiés, dont la résistance paraissait décroître progressivement. Une année après cette découverte Onnes a observé le même phénomène pour l'étain et le plomb ; ce dernier qui est un très mauvais conducteur à température ambiante perd sa résistance en dessous d'une température de 6 K (-267.15°C). L'étain quant à lui devient supraconducteur à 3.7 K (-269.45°C) [1]. Ce seuil de température, au-dessus duquel le matériau perd sa supraconductivité, est appelé température critique  $T_c$  [1]. En 1933, H. Meissner et R. Ochsenfeld découvrirent une autre propriété des supraconducteurs: le diamagnétisme parfait. En effet, un supraconducteur devient imperméable au champ magnétique en fonctionnant au-dessous de sa surface critique. Cette propriété est appelée effet Meissner. Cela se traduit par une variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique semblable à celle représentée sur la figure I-I. L'expulsion des lignes du champ se traduit par une force répulsive entre le supraconducteur et la source de champ magnétique [1]. Récemment, en 2001, un nouveau matériau,  $MgB_2$ , est apparu avec une  $T_c$  de 39K (-234.15°C)/40 K et (-233.15°C) [2-3] et a donné lieu à des résultats très importants [3].

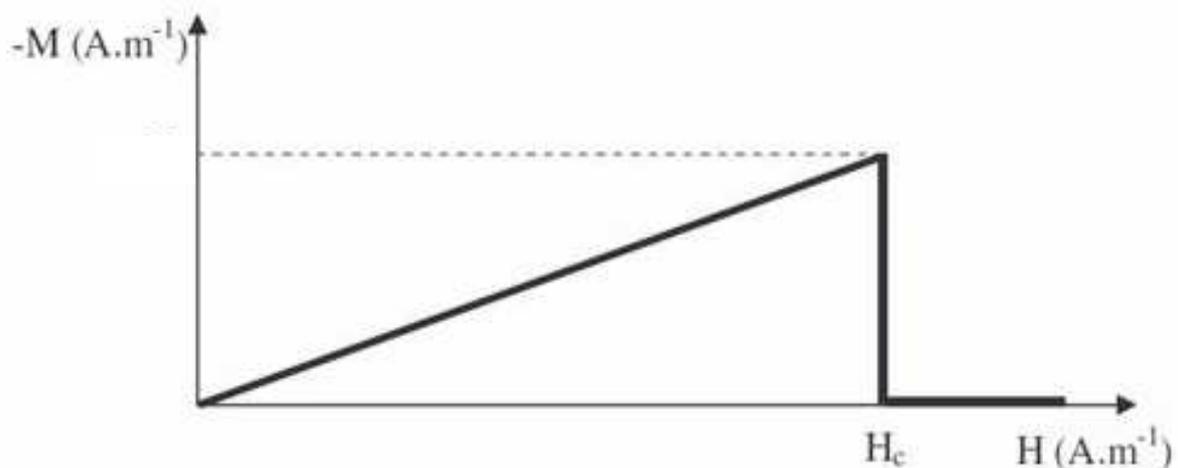


Figure I-1 : Illustration du diamagnétisme parfait d'un supraconducteur jusqu'au champ critique [1]

## **I-2 Les grandeurs critiques :**

### **I-2-1 La température critique :**

La température critique est la température en dessous de laquelle la supraconductivité apparaît. Cette température est différente pour chaque matériau. Les supraconducteurs à basse température critique ont des températures critiques inférieures à 23 K (-250.15°C) [4], par exemple pour le NbTi,  $T_c=11$  K (-262.15°C). Les supraconducteurs à haute température critique ont une température critique nettement supérieure, par exemple pour l'YBaCuO,  $T_c=92$  K (-181.15°C), le BiSrCaCuO,  $T_c=110$  K (-163.15°C) [5].

### **I-2-2 Champs critiques :**

Au-delà d'une valeur de champ magnétique critique, la supraconductivité disparaît. A ce sujet, deux comportements différents définissent deux types de supraconducteurs [4].

#### **\* Supraconducteurs de type I :**

Les supraconducteurs de type I sont caractérisés par un seul champ critique  $H_c$ . Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur  $H$  l'induction magnétique  $B$  est nulle à l'intérieur tant que  $H < H_c$  et l'aimantation  $\vec{M} = -\vec{H}$ . Par contre à la surface du matériau dans une épaisseur de l'ordre de  $\lambda_L$  appelée longueur de London [4-5-6], l'induction pénètre le matériau et des courants supraconducteurs d'écrantage se développent [4]. Les supraconducteurs de type I sont, en général, des corps simples tels que l'étain ou le plomb. Ce sont les premiers supraconducteurs à avoir été découverts. Ce type de matériau présente un diamagnétisme parfait tant que l'état supraconducteur subsiste [5].

#### **\* Supraconducteurs de type II :**

Ces supraconducteurs dits de type II sont, en général, des alliages ou des corps composés de plusieurs éléments comme, par exemple, le NbTi, le BiSrCaCuO [5], le  $MgB_2$  [7] et le  $MgCNi_3$  [8]. Ces supraconducteurs possèdent deux champs critiques, le deuxième nettement plus grand que le premier (il peut atteindre des dizaines de Teslas [1]). En outre, ceux-ci présentent des valeurs plus élevées de champs, de températures et de courants critiques par rapport aux supraconducteurs du type I, ce qui les rend très attractifs pour l'électrotechnique par exemple. Le comportement d'un supraconducteur du type II en présence d'un champ magnétique est décrit sur la figure I-2. On distingue trois zones différentes :

- Zone 1 : Etat supraconducteur, diamagnétisme parfait, pour des valeurs du champ inférieur à  $H_{c1}$  (en général petit).

- Zone 2 : Etat mixte, diamagnétisme partiel, pour des valeurs du champ entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  ; bien que supraconducteur, le matériau est pénétré par le champ extérieur.

- Zone 3 : Etat normal avec une forte résistance électrique, pour des valeurs de champ supérieures à  $H_{c2}$ .

Entre les deux champs  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  le champ extérieur pénètre le matériau supraconducteur, cette pénétration du champ s'effectue sous la forme de fins tubes microscopiques dénommés vortex [1].

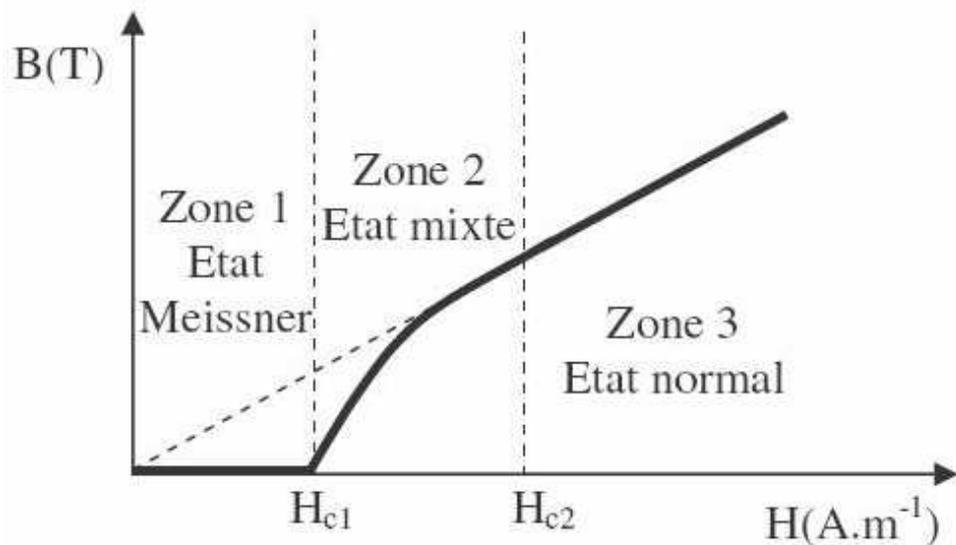


Figure I-2 : Caractéristique  $B(H)$  d'un supraconducteur de type II [1]

Dans l'état mixte, au niveau microscopique, il y a pénétration ponctuelle de l'induction dans le matériau sous forme de tubes ou vortex. Ces derniers sont organisés en réseau triangulaire ou réseau d'Abrikosov pour minimiser l'énergie de ce réseau. Chaque vortex (figure I-3) porte le même quantum de flux magnétique  $\phi_0$ , et son rayon est égal à la longueur de cohérence  $\xi$ . Autour de ces tubes se développent des courants supraconducteurs et l'induction diminue de façon exponentielle. Dans les supraconducteurs de type II la longueur de cohérence  $\xi$  est inférieure à la longueur de London  $\lambda_L$ .  $H_{c1}$  correspond à l'apparition du premier vortex. On arrive à  $H_{c2}$  quand tout le champ a pénétré le matériau qui est alors à l'état normal [4].

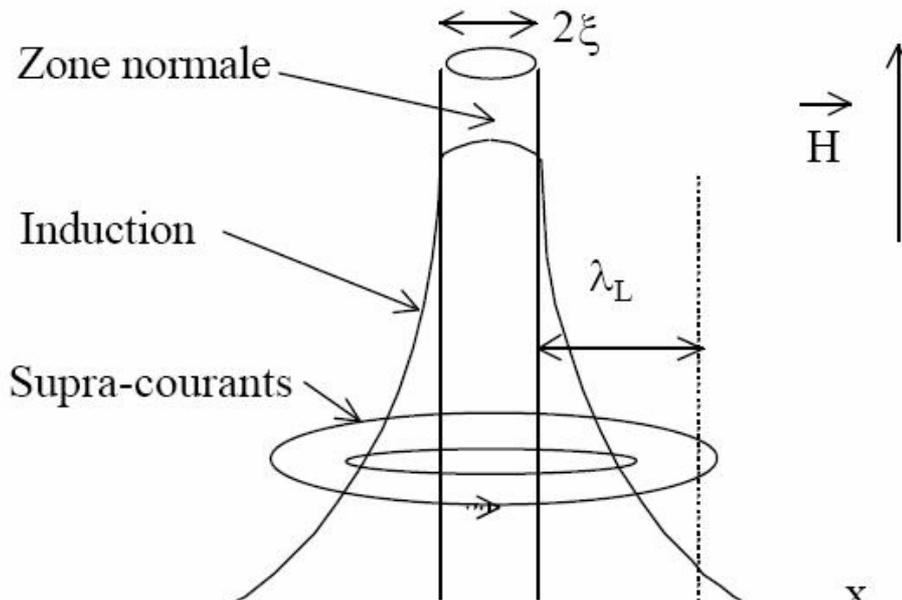


Figure I-3 : Structure d'un vortex [1]

Le coeur d'un vortex, étant à l'état normal, il contient des électrons normaux qui interagissent avec le milieu. En présence d'un champ magnétique extérieur, ceux-ci sont soumis à la force de Lorentz. Les électrons en mouvement entraînent les vortex. Cette force dissipe de l'énergie dans le matériau, et par conséquent participe au réchauffement du matériau [9]. Le courant critique est défini aussi comme le seuil au-delà duquel la force de Lorentz dépasse la force d'ancrage et les vortex commencent à se déplacer [1].

### I-2-3 La densité de courant critique :

#### \* Supraconducteur de type I :

Pour les supraconducteurs de type I, il existe une valeur pour la densité de courant au delà de laquelle le supraconducteur transite vers l'état normal. Cette valeur définit la densité de courant critique.

#### \*Supraconducteur de type II :

Au dessus de  $H_{c1}$ , des vortex se développent. Si un courant se met à circuler dans le matériau, des forces de Laplace vont s'appliquer aux vortex et donc provoquer la mise en mouvement de

tout le réseau. Ce déplacement des vortex génère une dissipation d'énergie pouvant provoquer la transition du matériau. Avec ce raisonnement, un supraconducteur de type II ne pourrait pas transporter de courant, et donc, la densité de courant serait nulle. Pour remédier à ce problème, des sites d'ancrage pour les vortex sont insérés volontairement dans le matériau sous la forme d'impuretés ou de dislocations. Il suffit d'ancrer quelques vortex pour tenir le réseau entier, celui-ci étant relativement rigide.

Nous pouvons alors définir la densité de courant  $J_c$  comme étant celle qui provoque le « désancrage » des vortex et donc le déplacement du réseau.

Nous pouvons donc définir deux modes de fonctionnement pour le supraconducteur:

- Si  $J < J_c$ , le réseau de vortex est ancré, néanmoins, des vortex passent d'un site d'ancrage à un autre. Ce phénomène est appelé régime de « flux creep ».
- Si  $J > J_c$ , le réseau de vortex se déplace et génère des pertes faisant apparaître une résistance électrique dans le matériau supraconducteur. Ce phénomène est appelé régime de « flux flow ».

Les deux régimes de fonctionnement peuvent être représentés sur la figure I-4.

La densité de courant critique peut alors être définie comme étant la limite entre le régime de flux creep et le régime de flux flow. La densité critique de courant est souvent déterminée par la valeur d'un champ électrique critique  $E_c$  [5].

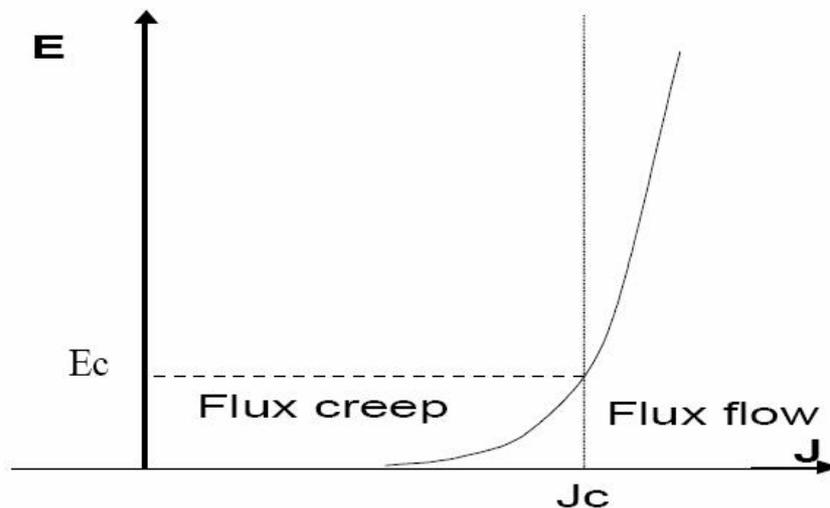


Figure I-4: Régime Flux creep et Flux flow [5].

### I-2-4- Surface critique :

Chaque valeur critique, de la température, du champ magnétique ou de la densité de courant, dépend des deux autres paramètres. On définit donc une surface critique (Figure I-5) en dessous de laquelle le matériau reste supraconducteur [4].

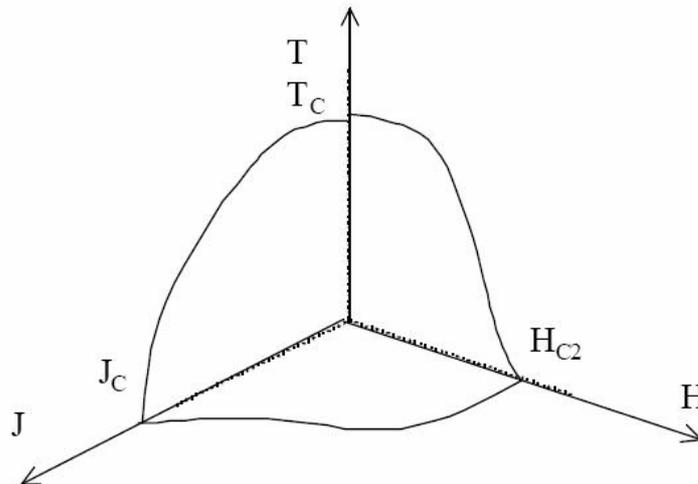


Figure I-5 : Surface critique [4]

## II- Méthodes d'élaboration :

### II-1- Processus SHS:

#### II-1-1-Aspect général de la méthode SHS:

La méthode SHS (*self-propagating high- temperature synthesis*) consiste à amorcer une réaction chimique exothermique par un apport local de chaleur dans un mélange de réactifs sous forme de poudre libre ou compactée. Cette méthode puissante présente plusieurs avantages pratiques et économiques, suffisants pour supplanter les procédés conventionnels: temps d'élaboration très court, grande pureté, basse consommation d'énergie et un équipement réduit. L'énergie dégagée est suffisante pour que la réaction s'auto entretient jusqu'à la transformation totale des réactifs [10] (figure I-6) [11].

Donc, si on amorce la réaction non pas dans l'ensemble d'un échantillon, mais sur l'une de ces extrémités, la réaction amorcée va dégager une chaleur importante, chauffer l'intérieur de l'échantillon, faire réagir une couche supplémentaire, qui elle même chauffera une autre

couche un peu plus à cœur de l'échantillon et nous avons donc une onde de chaleur, parallèle à une onde de réaction chimique, qui va se propager tout au long de l'échantillon jusqu'à transformation complète des réactifs [12].

La synthèse peut également se faire sous air [13], sous vide [11] et sous gaz inerte (argon) [14, 15] ou réactif [11, 16].

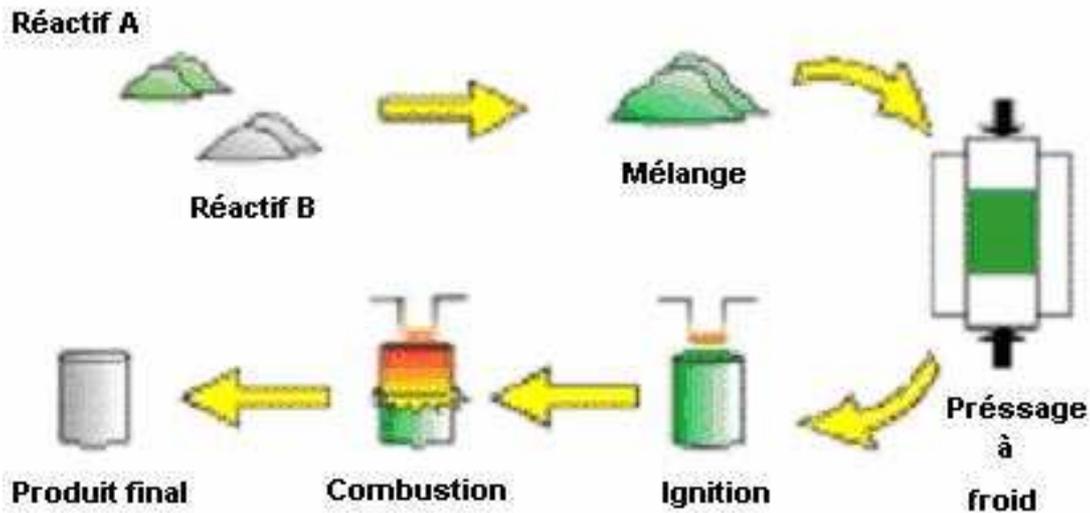
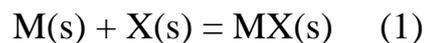


Figure I-6: Processus *self-propagating high-temperature synthesis* (SHS) [11].

Pour que la réaction soit auto soutenue, ce processus doit être associé forcément à des réactions à hautes températures. Un paramètre important dans cette étude est la température adiabatique de la combustion  $T_{ad}$ , ce paramètre thermodynamique qui est la température qu'aurait le produit final si la réaction se produisait sans perte de chaleur, comme conséquence de l'évolution de l'énergie de la réaction. Si M est un métal solide, X est un non métal solide, M réagit avec X pour former un produit solide MX selon la réaction:



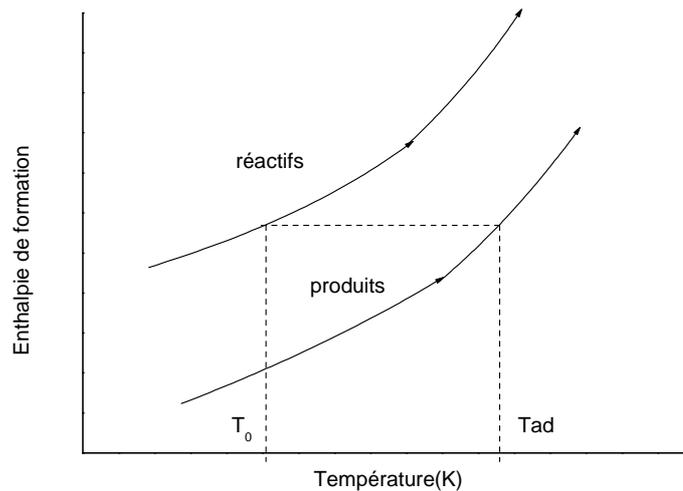


Figure I-7: Représentation schématique du calcul de la température adiabatique [17]

Tad est donnée par l'équation suivante:  $\Delta H_{289} = \int_{289}^{Tad} Cp(MX) dt = 0$

Cp (MX): Capacité molaire de chaleur du produit solide.

Les valeurs de la Tad dépendent de la température à laquelle l'énergie de formation est calculée  $T_0$ . Il est nécessaire que  $T_0$  soit indiquée en citant la température adiabatique. (Les enthalpies de formation sont généralement calculées à 298K (24.85°C) [17].

Dans la pratique, les pertes de chaleurs sont considérables et les conditions adiabatiques sont rarement réalisées, ainsi les températures de combustion mesurées peuvent être en générale inférieures aux températures adiabatiques calculées [18].

### II-2-1-Les réactions SHS faiblement exothermique :

D'autre part, on peut noter que si le composé final possède une faible énergie de liaison, (cas du  $B_4C$  et du  $SiC$ ), un apport d'énergie supplémentaire devient nécessaire pour l'amorçage de la réaction. Selon un critère empirique, la valeur de température adiabatique Tad doit être supérieure à 2000K (1726.85°C) pour s'affranchir d'un chauffage complémentaire [19]. La combustion peut être stimulée par un préchauffage, en fournissant une énergie supplémentaire à la zone de combustion ou en dopant le mélange du départ avec des additifs réactifs [20].

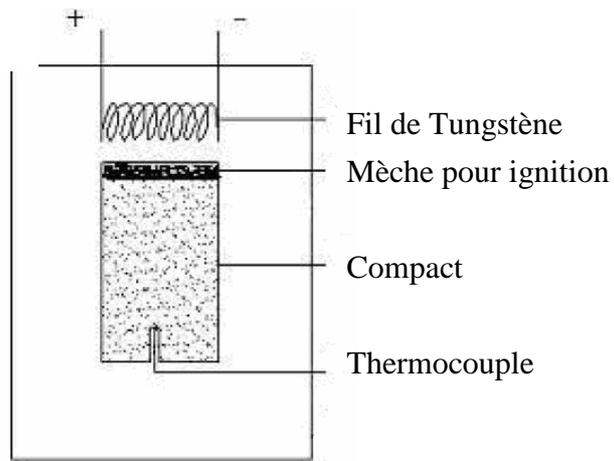
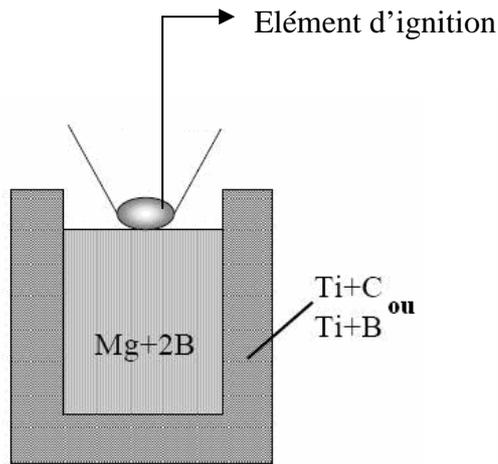
Figure I-8: Amorçage par TiC-TiB<sub>2</sub> [19]

Figure I-9: Amorçage par Al-Ti-C [22]

Comme la réaction de formation de Mg+2B est peu exothermique. Les mélanges (Ti+B) et (Ti+C) ont été employés pour assister la réaction de combustion du système Mg+2B. C'est deux mixtures ont été choisies pour leurs forte exothermicité. (L'énergie de formation du Ti+C est 184 KJoul/mol et celle de Ti+2B est 280 KJoul/mol). Les compacts Mg+2B ont été entourés par les poudres (Ti+B) ou (Ti+C) et ils sont ensuite placés dans un creuset (**figure** I-8). L'amorçage s'est effectué par un fil de tungstène sous vide. Une fois que la réaction est lancée, la chaleur dégagée est suffisante pour la propagation du front de combustion, laissant un produit noir : MgB<sub>2</sub> [21]. Dans une autre étude, les auteurs ont utilisé une mèche pour l'ignition: Al-Ti-C pour assister la synthèse par combustion du système Mg+2B (figure I-9). L'ignition s'est faite sous atmosphère d'argon (0.1 MPa) par un fil de tungstène. La distance entre le fil d'amorçage et la surface supérieure du compact est de 2 millimètres [22], la température de combustion enregistrée T<sub>c</sub> était 1250°C. Au sein de notre laboratoire (LEREC) [23], nous avons amorcé le carbure de titane par un mélange fortement exothermique (3NiO+2Al) dilué par 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jouant le rôle d'un ralentisseur pour éviter l'explosion de la mèche (3NiO+2Al). Un courant de 100 ampères assure l'amorçage de la réaction.

### II-2-2- Relation entre amorçage et mode de combustion:

La réaction est normalement lancée de la surface témoin avec un flux de chaleur ou énergie rayonnante (filament en métal réfractaire tel que W ou Ta, rayon laser [11], plaque de graphite

[10]). D'après la référence [24], un fil de tungstène a permis d'atteindre une température de l'ordre de  $2426.85^{\circ}\text{C}$  à partir d'une surface d'ignition de  $1.2\text{ cm}^2$  [24].

Contrairement à la température adiabatique  $T_{ad}$ , la température d'ignition  $T_{ig}$  n'est pas facile à calculer. Elle représente une valeur très complexe strictement liée aux détails du mécanisme de la réaction [11] figure I-10 [25]. On doit noter que la température d'ignition varie considérablement pour la même réaction selon le procédé d'ignition et les conditions d'ignition sont déterminées de manière empirique [11].

L'ignition du processus combustion solide (CS) est obtenue quand une petite mais significative couche de poudre de réactif est chauffée rapidement au-dessus d'une température où le taux de la réaction chimique est suffisamment élevé pour obtenir un dégagement de la chaleur plus important que la dissipation [11].

1) Si le temps de chauffage est considérablement court par rapport au temps de la réaction: des interactions considérables solides -solides peuvent se produire entre les réactifs pendant le chauffage, réduisant la possibilité d'ignition de processus de combustion dû à la présence de la couche isolante à l'interface entre les particules de poudre [11].

2) Si le taux de chauffage est excessivement élevé, seulement la couche située à la surface du compact qui peut être chauffée et aucun processus d'auto propagation n'est observé, en raison du dégagement global limité de la chaleur. Dans ce cas-ci la fusion de quelques domaines de l'échantillon et même la vaporisation des réactifs peuvent être observées sans ignition.

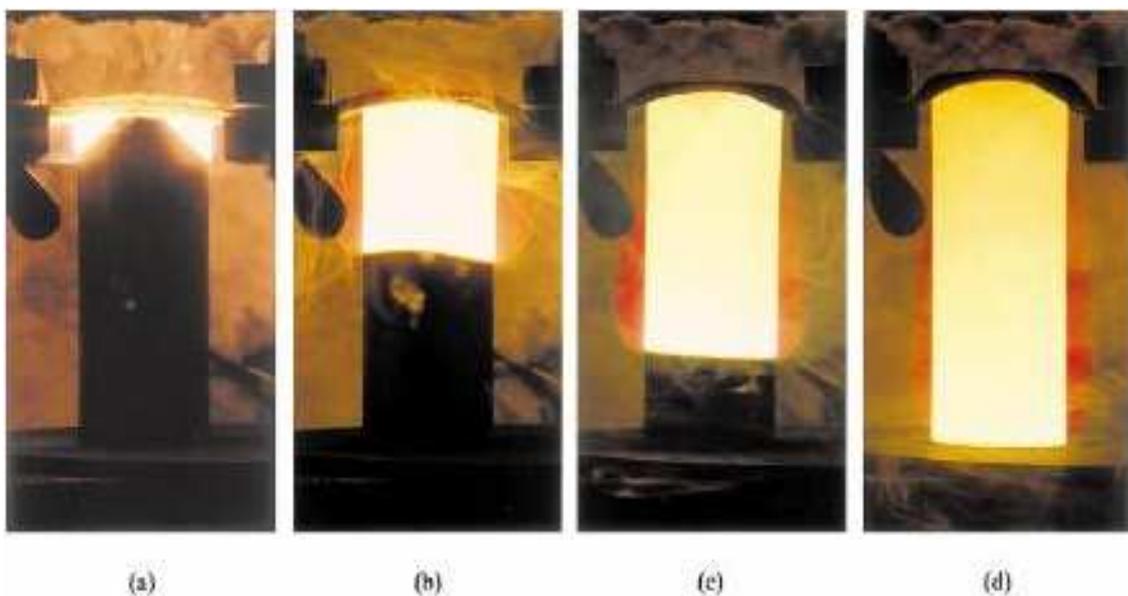


Figure I-10: Synthèse par combustion du système Ti-C:  
(a) Ignition de la réaction.  
(b)-(c)-(d) Propagation du front de combustion [25].

3) Si le taux de chauffage est élevé par rapport au taux de processus chimique, mais il est inférieur à la conductivité thermique de l'échantillon, ce dernier sera donc entièrement chauffé et en même temps. Dans cette situation, le processus chimique va débiter en même temps dans le volume du spécimen. Ce régime est généralement indiqué par combustion de volume [11] ou explosion thermique [26, 27]. La méthode d'élaboration dite explosion thermique est une variante de la SHS [26] et dans ce cas, l'amorçage de la réaction se fait par différentes méthodes suivant les figures I-11-12-13-14.

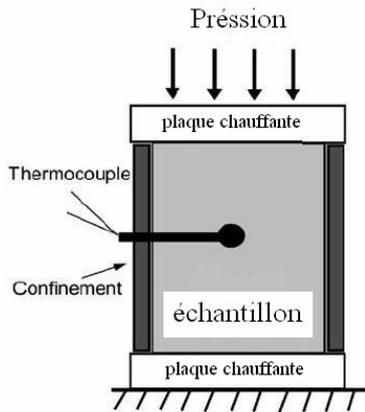


Figure I-11 : - Ignition par plaque chauffante [28].

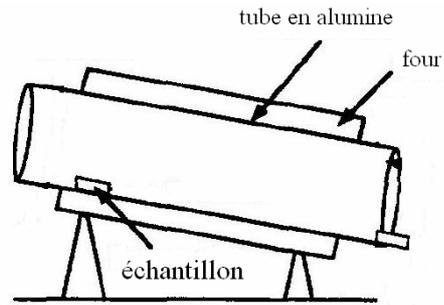


Figure I-12 : Ignition par four [26]

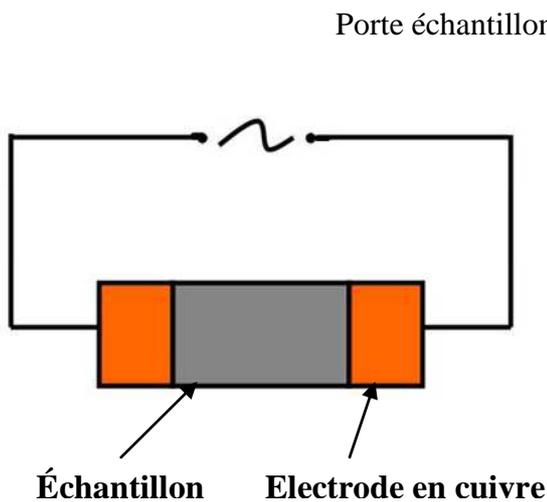


Figure I-13 : - Ignition par le passage d'un courant à travers l'échantillon [29].

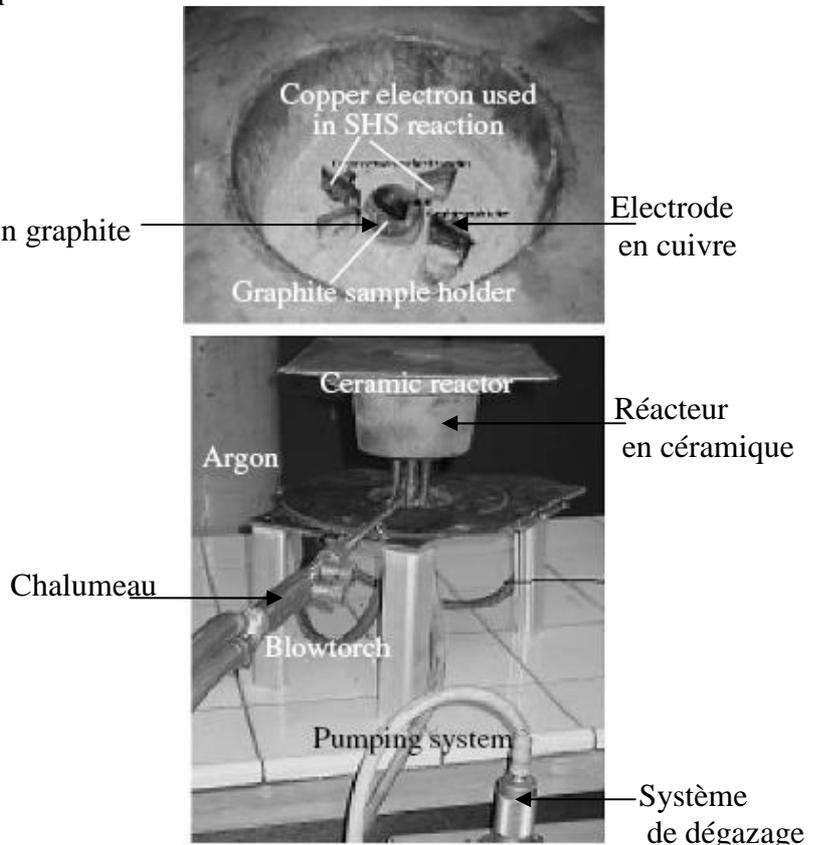


Figure I-14 : Ignition par chalumeau réalisée au laboratoire (LEREC) [30]

### II-1-3 Stades de combustion:

Dans la zone de pré flamme, un transfert thermique intense s'effectue, mais la conversion des réactifs ne se produit pas dans cette zone [20]. La zone de la postcombustion est aussi importante que la zone de la conversion chimique (le dégagement de la chaleur). L'ampleur de la conversion chimique à ce stade peut être appréciable. Notons que des transformations de phase et de structure dans les produits de combustion, peuvent se produire également après l'accomplissement des réactions chimiques. Ces processus déterminent la structure des produits et jouent un rôle important dans la formation des propriétés des matériaux synthétisés (figure I-15) [20].

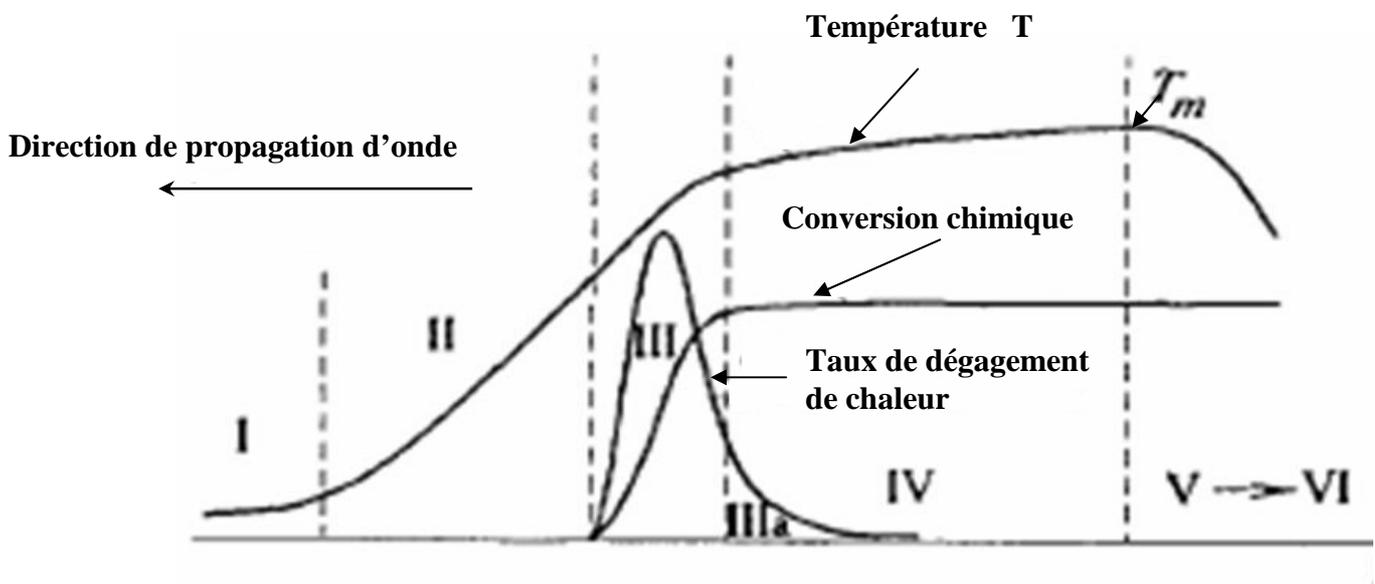


Figure I-15: Méthode SHS : Stades de combustion. I- Réactifs de départ; II- Zone de pré flamme; III- Zone de chaleur principale dégagée; III a- Zone d'après flamme; IV- Formation de phase et de structure; V- Refroidissement du produit; VI- Produit de la SHS [20].

Dans la dernière étape: Le refroidissement des produits de combustion, ne détermine pas seulement la durée du procédé de production mais peut également influencer la structure des échantillons synthétisés. Si le temps de refroidissement est très court (la flamme s'éteint), le produit restera non équilibré (le réseau cristallin n'aura pas le temps de se former). Dans certains cas, le produit peut être tout à fait amorphe [20].

#### II-1-4 - Caractéristiques et Avantages:

- ▶ Température jusqu'à :1500 °C-4000 °C.
- ▶ Taux de chauffage Plus que 999726.85 °C/s.
- ▶ Epaisseur de la zone réactionnelle : 0.1 - 5 mm
- ▶ Vitesse de propagation : 0,1-15 cm/s.
- ▶ Auto- purification des produits.
- ▶ La méthode présente une haute productivité (vitesses élevées de combustion) et économisation de l'énergie. L'exécution de la méthode pour fabriquer des poudres est performée dans des réacteurs spéciaux. Ces applications industrielles montrent une efficacité technique et économique remarquable.
- ▶ L'élaboration des alliages à mémoire de forme (Nickel- Titane). Il est trouvé que les matériaux préparés par la méthode SHS possèdent une plus grande force de rétablissement de forme que les alliages correspondants élaborés par les méthodes conventionnelles [31].
- ▶ Les vitesses de montée en température permettent de réaliser de produits stables thermodynamiquement et qui ne peuvent être réalisés par les techniques traditionnelles. Ainsi le  $Ti_3SiC_2$  peut être réalisé par SHS avec un rendement de l'ordre de 95% alors que par les méthodes classiques, la formation de TiC étant cinétiquement favorisée, on obtient de plus grandes proportions de TiC,  $\beta SiC$  et  $Ti_2Si$  [10]. D'autre part, nous avons obtenu avec succès au sein du laboratoire LEREC le cermet  $TiC-Ni-Al_2O_3$  à partir des poudres  $Ti+C+(3NiO+2Al)$  sans aucune trace de phases intermédiaires. La taille des grains des produits était inférieure à  $5\mu m$  [13].
- ▶ Une caractéristique associée à la synthèse par combustion est la porosité. Celle-ci est attribuée aux facteurs suivants:
  - (1)-Le changement de volume qui accompagne la formation des produits.
  - (2)-La porosité initiale des échantillons en cru.
  - (3)-Les gaz adsorbés qui se redistribuent pendant la réaction de synthèse.
- ▶ Ce résultat permet l'utilisation de la SHS afin de générer des vides au niveau des échantillons pour l'infiltration des métaux dans le but d'obtenir des alliages et des filtres durs [20].
- ▶ La géométrie des échantillons de combustion (le rapport entre superficie et volume) a une influence directe sur les conditions adiabatiques.

La figure I-16 montre l'influence de ce paramètre sur le degré de perte de chaleur. La température croît en augmentant le diamètre de l'échantillon jusqu'à une valeur limite, où elle devient relativement constante même si on augmente la taille de l'échantillon [32].

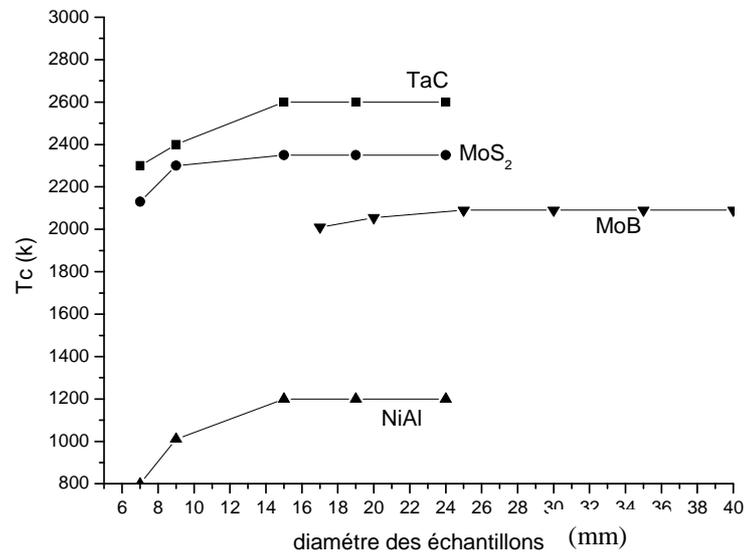


Figure I-16: Températures de combustion en fonction des diamètres des échantillons [19].

-► La taille des particules peut influencer le degré d'accomplissement de la réaction SHS, la séquence temporelle de la combustion, le profil de température axial et radial de la zone réactionnelle ainsi que la vitesse de propagation du front.

Dans la SHS de TiC, la température maximale et la vitesse de propagation de front de combustion diminuent fortement en augmentant la taille des particules de Ti, par exemple. En réduisant cette température, des changements notables concernant le processus de la SHS peuvent se produire [33].

## **II-2-Frittage :**

### **II-2-1-Définition :**

Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion totale de celui-ci [34, 35, 36]. Si au cours de cette consolidation une partie de la matière atteint son point de fusion on parle de frittage en phase liquide, dans le cas contraire de frittage en phase solide. Ces deux types de frittage font appel à des concepts différents: mouillabilité et viscosité pour le frittage en phase liquide, défauts ponctuels pour le frittage en phase solide [35].

### **II-2-2-Mécanismes de frittage:**

Supposant pour simplifier que deux sphères métalliques soient reliées par un pont (figure I-17). Il existe, entre les différentes parties de cet ensemble, des gradients de potentiel chimique correspondant à des gradients de contraintes dus aux effets des courbures. Ces gradients agissent comme autant de moteurs pour le frittage.

Sous l'action des gradients, la matière aura tendance à converger vers la surface du pont (pont de jonction entre les grains), soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. Mais pour une même source de matière, différents chemins de diffusion pourront être empruntés (tableau I-1-figure I-17-figure I-18) :

-A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse ; on parle alors de processus d'évaporation- condensation (mécanisme 1) ou de diffusion gazeuse. La matière peut également passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de diffusion superficielle (mécanisme 2). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains ; dans ce cas, on parle de diffusion en volume ;

-A partir du centre du joint de grain, la matière peut passer par le joint de grain, cela correspond à une diffusion aux joints de grains, la matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume (mécanisme 3-4).

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles), on parle alors de coalescence à densité constante. Les grains qui au départ étaient tangents le restent (figure I-17). Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion

de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et retrait.

Les mécanismes envisagés maintenant sont ceux qui transportent de la matière depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont (mécanismes 5 et 6). A mesure que le pont s'édifie, de la matière est progressivement retirée au joint de grain et la cohérence du matériau ne peut être conservée que si les centres des grains se rapprochent. Le modèle des sphères sécantes permet de rendre compte de ce phénomène [35].

Mécanisme	Transport de matière	modèle
1	Evaporation- condensation	Sphères tangentes
2	Diffusion superficielle	
3	Diffusion en volume	
4	Diffusion en volume	Sphères sécantes
5	Transport de la matière depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont	
6		

Tableau I-1 : Mécanismes de frittage [35].

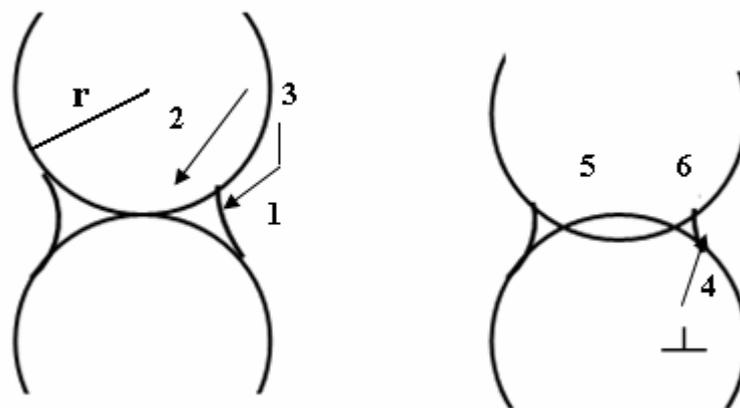


Figure I-17: Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères [35].

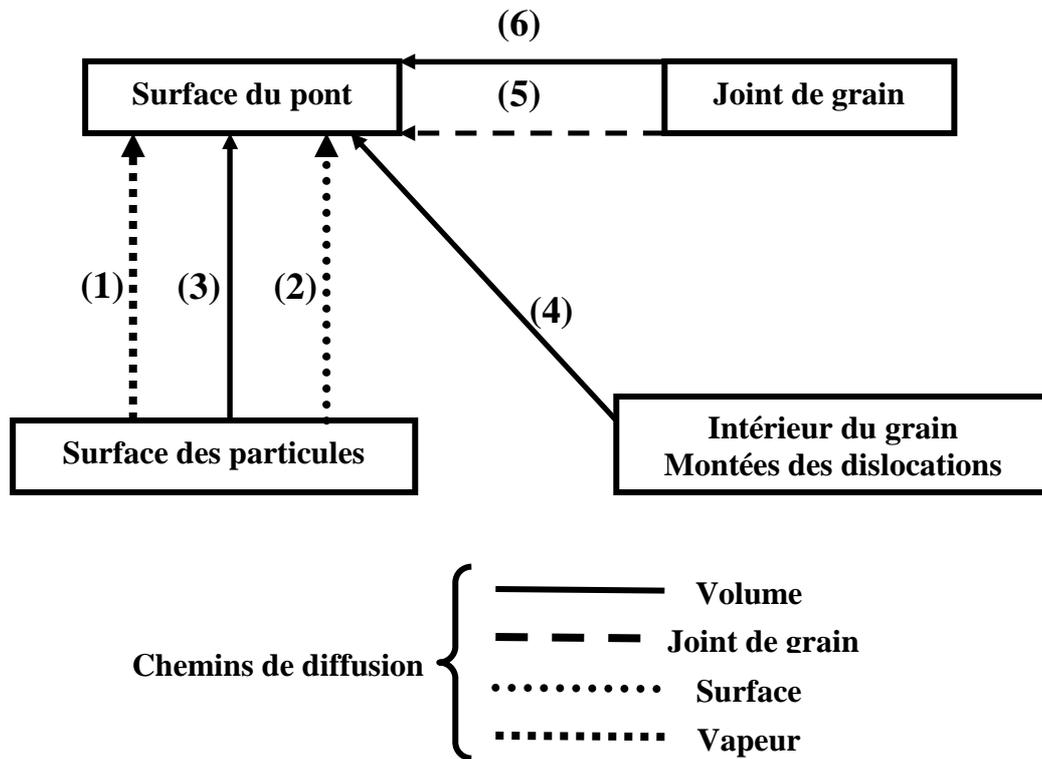


Figure I-18 : Les différentes sources de matières et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères [35].

### II-2-3-Le frittage en phase liquide :

En comparaison avec le frittage en phase solide, les mécanismes du frittage avec phase liquide paraissent relativement simple, l'écoulement du liquide par capillarité assurant l'élimination de la porosité [35]. On analyse généralement le frittage en phase liquide à partir d'une description en trois étapes se produisant dès que la température de frittage est atteinte [35].

#### Étape 1 : Réarrangement

Dès la fusion, un rapide retrait se produit, provoqué par le déplacement des particules de solide les unes sur les autres, et par l'effondrement des ponts entre particules sous l'action des forces capillaires. Cette étape, appelée retrait rapide ou réarrangement, conduit à un retrait important dans un temps court [35].

#### Étape 2 : Dissolution- précipitation

À la fin de la première étape, les particules solides forment un empilement de grains en contact qui ne pourraient plus évoluer par simple réarrangement. Si la phase solide est soluble dans le liquide, des phénomènes de dissolution et de précipitation permettent alors à la densification de se poursuivre si elle n'est pas encore totale. Aux points de contact entre les

particules, les forces capillaires mettent le solide en compression, de sorte que la solubilité du solide dans le liquide y est plus élevée que dans les parties éloignées des contacts. On observe donc une dissolution du solide aux contacts, une diffusion dans le liquide, et enfin une reprecipitation sur les surfaces libres. Ceci conduit à un rapprochement des centres des particules, et donc à une densification du matériau associée à l'accommodation de la forme des particules, qui permet un empilement plus compact. Cette étape, cinétiquement limitée par des phénomènes chimiques et diffusionnels. A la fin de cette seconde étape, la porosité résiduelle est très faible [35].

### **Etape 3 : Evolution microstructurale (coalescence)**

On regroupe généralement dans une troisième étape qu'on peut appeler « évolution microstructurale », les processus supposés plus lents que ceux décrits dans les deux premières étapes, et responsables d'une densification très faible :

- La formation de grains plus gros, voire d'un squelette rigide de grains par formation de joints de grains aux contacts (coalescence), la densification du squelette éventuel se poursuivant lentement, comme dans le cas du frittage en phase solide.
- L'élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface.
- La croissance des grains par dissolution –précipitation
- La croissance de la taille des pores par des mécanismes analogues.

Les deux derniers phénomènes ne conduisent intrinsèquement à aucune densification.

Cette description n'est qu'une représentation commode permettant d'analyser le frittage, dans la pratique les différents phénomènes se superposent ou même interagissent. Certains phénomènes classés comme différents ont les mêmes forces motrices (réarrangement par dissolution- précipitation, grossissement et élimination des pores).

La force motrice principale du frittage est la diminution de l'énergie interfaciale du système. Si des réactions chimiques sont mises en jeu (formation de solutions solides et de composés), la diminution de l'énergie libre correspondante, supérieure de deux ordres de grandeurs, constitue une force motrice additionnelle. La diminution de l'énergie libre comme celle de l'énergie mécanique et de forces motrices extérieures comme un gradient thermique, sont susceptibles d'avoir des effets sensibles sur l'initiation et l'accélération des processus de transport de matière [35].

### III- Matériaux élaborés :

#### III-1- Le $MgB_2$

Le  $MgB_2$  [37-38-5] est un matériau très récent, avec une température critique qui se situe autour des 39 K (-234.15°C), il est clair que ce matériau est banni des applications dites « chaudes », c'est à dire à l'azote liquide. Néanmoins, ces caractéristiques sont proches de celles de l' $YBaCuO$ , mais avec l'énorme avantage de pouvoir prendre n'importe quelle forme et d'être facilement usinable. C'est un matériau qui pourrait se révéler très intéressant pour les utilisations de supraconducteurs massifs à basse température [5].

Ce matériau présente de nombreux saut de flux magnétique pour le fonctionnement à des températures inférieures à 15 K (-258.15°C). Le  $MgB_2$ , dans son état actuel, est donc difficilement utilisable pour une application de blindage magnétique à très basse température. On peut néanmoins constater que le  $MgB_2$  à 15 K (-258.15°C) a des capacités de blindage magnétique proches de celles du monodomaine d' $YBaCuO$  [5].

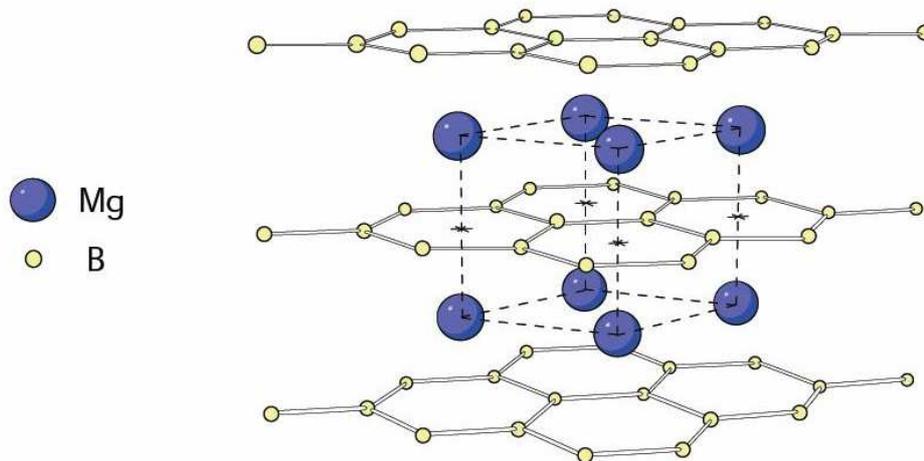
C'est un matériau qui pourrait être très intéressant pour les applications de blindage à 20 K (-258.15 °C). Cette température demande un système de réfrigération avec une régulation de température. Une fois le problème de la température réglé, le  $MgB_2$  offre une solution permettant de s'affranchir de la limite de taille de l' $YBaCuO$ .

En ce qui concerne le type de matériau à utiliser pour la réalisation des écrans magnétiques, l' $YBaCuO$  semble être le mieux adapté pour réaliser le blindage d'une induction de plusieurs Teslas à 4.2 K (-268.95°C). Pour une température proche de 20 K (-258.15°C), c'est certainement le  $MgB_2$  qui offre la meilleure solution [5].

#### III-1-1-Structure cristallographique :

Le diborure de magnésium est un matériau dont le cristal est composé de couches alternées de bore et de magnésium (Figure I-19). Les atomes de bore s'organisent en plans de type graphite (en réseau en nid d'abeille) superposés, formant des prismes à base hexagonale. Au centre desquels sont localisés les atomes de magnésium qui constituent un sous-réseau hexagonal. Les vecteurs de translation de la maille élémentaire sont

$(\sqrt{3}/2a, 1/2a, 0) / (0, b, 0) / (0, 0, c)$  avec  $a=b = 3.083\text{Å}$ ,  $c=3.521\text{Å}$  et  $c/a = 1.142$  [39].

Figure I-19 : Structure cristalline de  $\text{MgB}_2$  [39]

### III-1-2-Diagramme d'équilibre de phases :

La figure I-20 présente les diagrammes de phase du système Mg –B (température-composition) (a) 1 atmosphère, (b) 1 torr, (c) 1 mTorr. Les termes "solide", "liquide", "gaz" représentent la phase solide riche en magnésium, la phase liquide et les phases gazeuses, respectivement. En- dessous de  $1545^\circ\text{C}$ , les trois phases :  $\text{MgB}_2$ , la phase solide riche en magnésium liquide et les phases gazeuses coexistent pour un rapport atomique (Mg :B) supérieur à (1:2).  $T > 1545^\circ\text{C}$ , le  $\text{MgB}_2$  se décompose en mélange de  $\text{MgB}_4$  et magnésium (vapeur). En- dessous de  $1545^\circ\text{C}$ , les deux phases  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgB}_4$  coexistent, lorsque  $1/4 < x_{\text{Mg}}/x_{\text{B}} < 1/2$ . On peut observer que la diminution de la pression (1 torr) modifie l'aspect général du diagramme d'équilibre. Dans ce cas, on remarque la disparition complète du magnésium liquide et la température de décomposition de  $\text{MgB}_2$  diminue jusqu'à  $912^\circ\text{C}$ . Cette température baisse encore jusqu'à  $603^\circ\text{C}$  à une pression de l'ordre de 1 mTorr. Il apparaît clairement que la pression a une influence significative sur la température de décomposition de  $\text{MgB}_2$  [40].

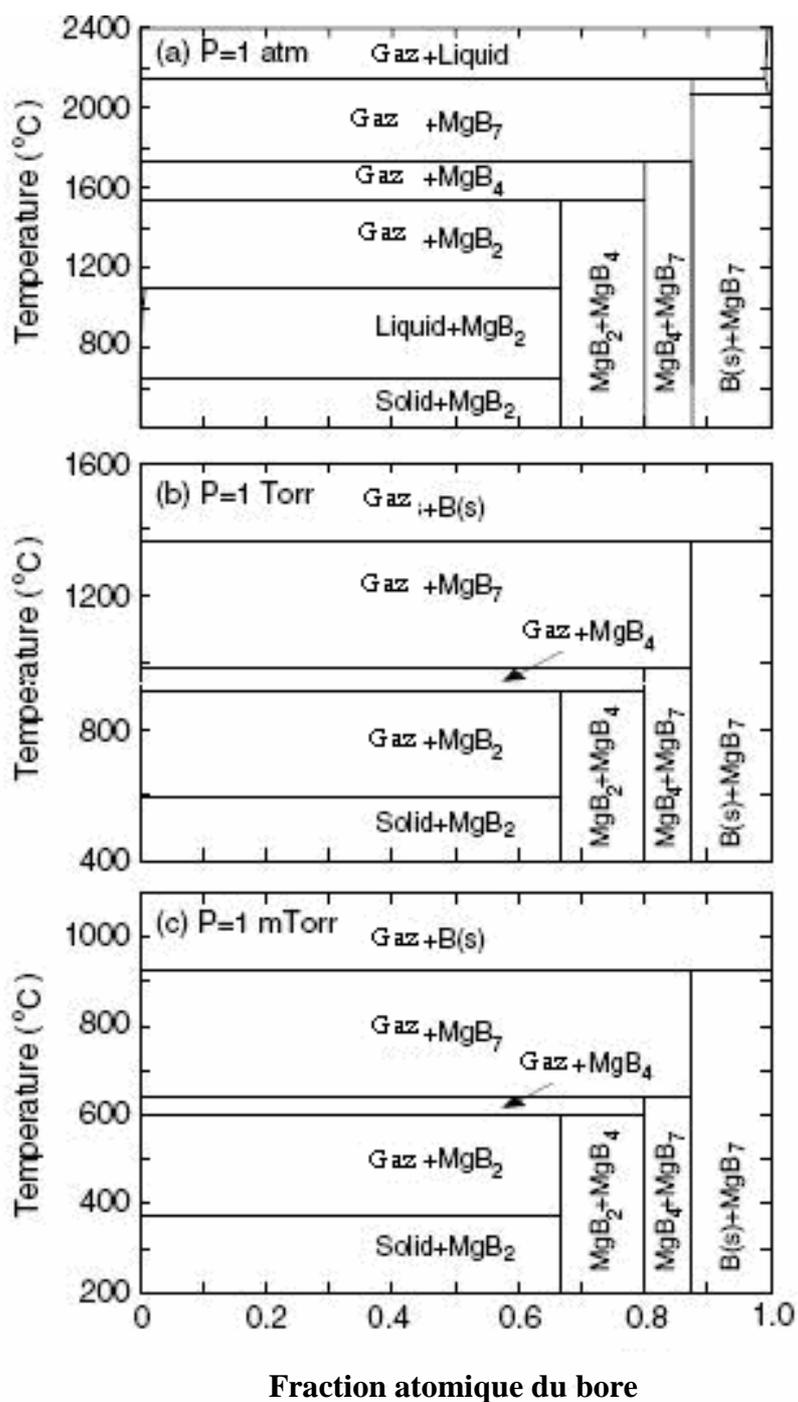


Figure I-20. Diagrammes d'équilibre de phases (température- composition) du système Mg- B sous pressions (a) 1 atmosphère, (b) 1 Torr; (c) 1 mTorr [40].

### III-2- Le $Mg_xC_yNi_3$

#### III-2-1-Structure cristallographique :

Le  $MgCNi_3$  se cristallise dans la structure cubique pérovskite idéale avec un paramètre de maille  $a=3.816\text{\AA}$ . La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace  $Pm3m$  où les atomes de Mg occupent les sommets du cube, les atomes C le centre et les atomes de Ni les faces. Les positions atomiques sont : Mg (a, a, a), C (b/2,b/2,b/2), Ni (0, 3c/2, 3c/2 ) [41] figure I-21 [42].

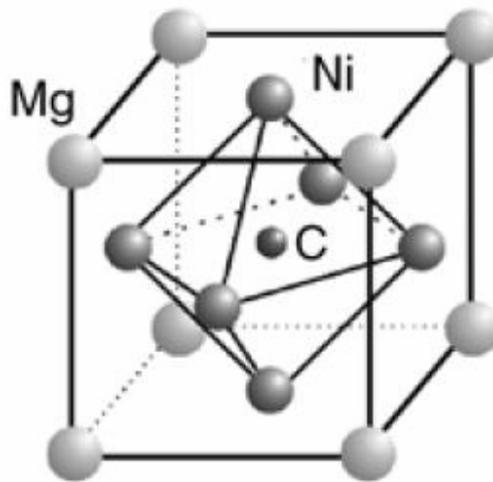


Figure I-21 : Structure cristallographique de  $MgCNi_3$  [42].

#### III-2-2-Diagramme d'équilibre de phases de la région riche en Ni du système Mg-C-Ni :

Le diagramme de phase est présenté sur la figure I-22. Il est clairement montré que l'existence des phases  $MgCNi_3$  et  $MgNi_2$  n'est assurée que dans une région limitée sous forme de triangle : C- $MgCNi_3$ - $MgNi_2$ . Les interactions entre les éléments dans les régions riches en magnésium et en C ne sont pas déterminées à cause de l'évaporation du magnésium et de l'élévation de la température de fusion de C. Des phases secondaires peuvent se former pendant la synthèse du matériau supraconducteur  $MgC_xNi_3$  telles que : le Ni et le C- le Ni et le  $MgNi_2$  - le  $MgNi_2$  et le C [43].

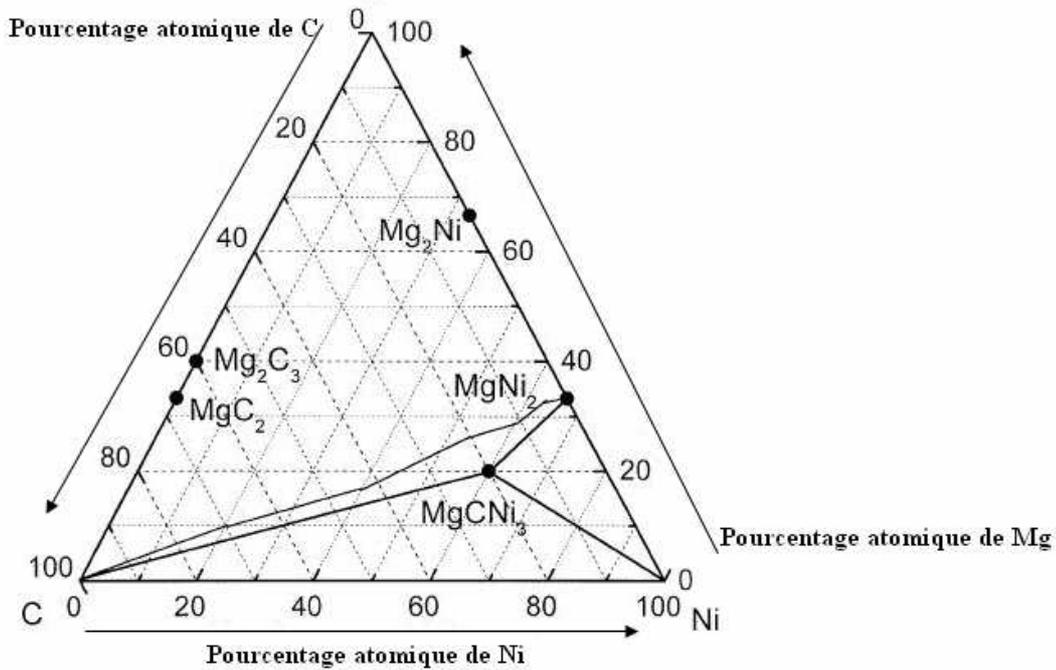


Figure I-22 : Diagramme d'équilibre de phases de la région riche en Ni du système Mg-C-Ni [43].

Le  $Mg_xC_yNi_3$  se caractérise par une température critique de 8 K ( $-265.15^\circ\text{C}$ ). L'augmentation du pourcentage de Ni conduit à une interaction magnétique importante [49-50]. La synthèse du composé  $Mg_xC_yNi_3$  est fortement influencée par la volatilisation de Mg et à la fin du traitement thermique le C résiduel peut être détecté. Afin de compenser le manque de Mg par évaporation, les auteurs ont synthétisé ce composé par frittage conventionnel en ajoutant au mélange initial un excès de Mg. Ils ont obtenu un produit stoechiométrique sans aucun résidu [44-45].

La température critique  $T_c$  dépend également du magnésium initial [46-45] et du carbone C. Celle-ci diminue en réduisant le pourcentage de C [47-48-45]. Les auteurs ont rapporté que le dopage sur les sites de Ni et de Mg affecte fortement les propriétés physiques de ce composé. De même, les propriétés supraconductrices peuvent être détruites en dopant le matériau (site du Ni) par Cu, Co, Mn [49-50-45]. Il ont additionné que le ferromagnétisme dans le  $Mg_xC_yNi_3$  peut être détruit lorsque le magnésium est partiellement remplacé par Li ou Na [45].

**III-3- Propriétés et caractéristiques des éléments purs:**

	Mg	B	Ni	C	Cu
Numéro atomique	12	5	28	6	29
Masse molaire (g)	24.312	10.811	58.71	12.011	63.546
Densité à 26.85 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1.74	2.34	8.90	2.62	8.96
Structure cristalline	hexagonale	Rhomboédrique	Cubique faces centrées	hexagonale	Cubique faces centrées
Structure électronique	[Ne]3s <sup>2</sup>	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
Structure magnétique	Paramagnétique		(ferromagnétique)	diamagnétique	
Rayon atomique (Å)	1.72	1.17	1.62	0.91	1.57
Conductivité électrique à 19.85 °C (10 <sup>6</sup> /Ωcm)	0.226	10 <sup>-12</sup>	0.143	0.00061	0.596
Conductivité thermique (W/m.k)	156	27,4	90,7	129	401
Point de fusion (°C)	648.85	2026.85	1452.85	3499.85	1084.45
Température de vaporisation (°C)	1089.85	3926.85	2912.85	4826.85	2566.85
couleur	blanc- gris métallique	noir	Blanc argenté, reflet gris	noir	Cuivré, métallique

Tableau I-2: Propriétés et caractéristiques des éléments purs.

## REFERENCES:

- [1] El hadj Ailam, Machine synchrone à plots supraconducteurs:Etude et réalisation, Thèse Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I en Génie Electrique, juin 2006.
- [2] J. Nagamatsu, N; NaKagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature, 63-64 (2001) 412.
- [3] Abdelaziz Ramzi, Etude de l'aimantation irréversible, de la densité de courant critique et de la susceptibilité dans les nouveaux supraconducteurs, Thèse Pour l'obtention du titre de Docteur, Faculté des Sciences d'Agadir, 2006.
- [4] Bruno Douine, Etude des pertes dans les supraconducteurs à haute température critique, Thèse Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I en Génie Electrique, novembre 2001.
- [5] Philippe Masson, Étude d'écrans supraconducteurs à haute température critique massifs. Application à la réalisation d'une machine électrique de conception originale, Thèse Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I en Génie Electrique, 17 décembre 2002.
- [6] Mailfert A., Contribution à l'étude de la pénétration macroscopique de l'induction magnétique dans les supraconducteurs de seconde espèce impurs. Faculté des sciences de Paris, thèse de doctorat d'état es sciences physiques, Paris, 1969.
- [7] J. Nagamatsu, N. Kakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature 410 (2001) 63.
- [8] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Hass, J.S. Sluky, K. Inumaru, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature, in press, cond-mat/0103296.
- [9] A. Devred « Supraconducteurs à basse température critique pour électroaimants », Rapport CEA-R-6011, CEA/Saclay, Septembre 2002.
- [10] Dominique vrel, synthèse de matériaux céramiques par combustion auto - entretenue de poudres. Modélisation et application au carbure de titane. Thèse, paris nord, 1995.
- [11] Umberto Anselmi -Tamburini, Filippo Maglia, Giorgio Spinolo, Z.A. Munir, and Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials, Chimica & Industria - December 2000, Science and Technology.
- [12] D. Vrel, M.-f. Beaufort, *self-propagating high-temperature synthesis (SHS)* : le point des recherches en france,
- [13] Wisseme RAMDANE, Elaboration et densification des matériaux cermets à granulométrie inférieure à 50 µm par la méthode SHS, thèse Magister, Université Annaba, 2004.

- [14] A.O. Kunrath , I.E. Reimanis , J.J. Moore, Combustion synthesis of TiC–Cr<sub>3</sub> C<sub>2</sub> composites, *Journal of Alloys and Compounds* 329 (2001) 131–135.
- [15] L. Chen, G. Groboth and E. Kny. Thermophysical Propagating of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sub>x</sub> (X =0- 1) Composites Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) 1999 Trans Tech Publications ,Switzerland.
- [16] Q. Dong , Q. Tang , W.C. Li , D.Y. Wu , The effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on TiO<sub>2</sub>–Al–C, combustion synthesis system, *Materials Letters* 55 (2002) 259– 264.
- [17] J.A. Holt and Z.A. Munir, *J. Mater. Sci.* 21(1986) 251.
- [18] A. G. Merzhanov, *Arch. Procesow Spalania* 5 (1975) 17.
- [19] D vrel, la synthèse de céramiques par auto combustion, *indu, céra*, n° 875, 10/92, 680-683.
- [20] A.G. Merzhanov, combustion processes that synthesize materials, *journal of materials processing technology* 56 (1996) 222-241.
- [21] YoshihikoTakano and all, Superconducting properties of combustion synthesized MgB<sub>2</sub>, *Physica C* 412–414 (2004) 125–129.
- [22] X. Chen et al. Microstructural transformation during combustion synthesis of MgB<sub>2</sub> superconductor. *Physica C* 454 (2007) 38-42.
- [23] Ouanassa Guellati, Synthèse des matériaux avancés par combustion auto- propagée : amorçage d'une réaction par une autre. Application TiC, 2004.
- [24] D. C. halvereson, improving the uniformity in combustion-synthesized titanium carbide, *Journal of materials science*, vol.30, (1995), 3697-3703.
- [25] Nikhil Karnatak, Sylvain Dubois, Effet de l'activation mécanique sur la synthèse de carbure de titane par combustion auto propagée, *matériaux* 2002.
- [26] Sy-Chyi Lin, James T. Richardson, Dan Luss, *Physica C* 260 (1996) 321-326.
- [27] V.A.Knayazik and all, High –Temperature Interaction in the Ta-C System Under Electrothermal Explosion Conditions, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol.1No.2, 1993, 85-92.
- [28] Zlotnikov et al. Processing of dense bulk MgB<sub>2</sub> superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 3517-3522.
- [29] O.Yamada and all, Self –propagating high-temperature synthesis of the SiC, *J. Mater.Res.*1 (2), Mar/Apr 1986, 275-280.
- [30] B. Bendjemil, J. Bougdira, N. Segheri, W. Ramdane, A. Hafs, S. Habes, and D. Vrel ; Quasi-Crystalline Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> by Thermal Explosion: Effect of AlCu Doping on Magnetic

Properties; International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007, Vol. 16, No. 4, pp. 225–230.

[31] Z. a. munir, self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion .materials science reports 3 (1989) 277-365.

[32] V.M. Malsov, I. P. Borovinskaya and A.G.Merzhanov, Combust. Explos. Shock Waves USSR 14 (1978) 618.

[33] T. S. Azatyan, V. M. Mal'tsev, A. G. Merzhanov and V. A. Seleznev, Combust. Explos. Shock Waves USSR 13 (1977) 156.

[34] German, R.M.Sintering theory and practice. Wiley-interscience publication,ed.John Wiley et sons.1996, New York.

[35] Bernache-Assolant, Les mécanismes de densification en phase solide, in chimie-physique du frittage.1993, Hermés :Paris, p. 165-222.

[36] Damien Gendron, Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain, thèse doctorat, université Bordeaux1, septembre 2001, p.9

[37] S. X; Dou, X. L. Wang, J. Horvat, D. Milliken, A. H. Li, K. Konstantinov, E. W. Colling, M. D.Sumption, H. K. Liu, "Flux jumping and bulk-to-granular transition in the magnetization of a compacted and sintered  $MgB_2$  superconductor", Physica C, Vol 361, 2001, pp79-83.

[38] M. Zehetmayer, M. Eisterer, H. W. Weber, J. Jun, S. M. Kasakov, J. Karpinski, A. Wisniewski, "Mixed state property of superconducting  $MgB_2$  crystals", Cond-mat, Vol 1, Apr 2002.

[39] Dao Vu Hung, Etude théorique de l'état de vortex dans de nouveaux supraconducteurs: $MgB_2$  Et  $PrOs_4Sb_{12}$ , Thèse, Docteur de l'université Joseph Fourier-GrenobleI (physique), 17Janvier 2006.

[40] T. Massalski, ed., Binary Alloy Phase Diagrams (A.S.M International, Materials Park, OH), 2nd ed. (1990).

[41] Q.Huang and all, Temperature dependence of the structural parameters of the non-oxyde perovskite superconductors  $MgCNi_3$ , Physica C 363 (2001) 215-218.

[42] T.Klimczuk and all, The effect of Fe and Ru substitution on the superconductivity In  $MgCNi_3$ , Solid State Communications 132 (2004) 379–382.

[43] Z.A.Ren , G.C. Che, S.L. Jia, H. Chen, Y.M. Ni, G.D. Liu, Z.X. Zhao, The structural change and superconductivity in  $MgC_x Ni_3$  ( $x = 0.5-1.55$ ) and  $Mg_x Cy Ni_3$  ( $x=0.75-1.55$ ,  $y=0.85,1.0$  and  $1.45$ ) and the phase diagram of Ni-rich region in Mg–C–Ni ternary system, Physica C 371(2002)1–6.

- [44] T. He, A. P. Ramirez et al Nature 411 (2001) 54.
- [45] M. Ferretti, C. Ciccarelli et al, Application of SHS technique in synthesis of the perovskite-type  $\text{MgxCyNi}_3$  compound, Materials Research Bulletin 39 (2004) 647-654.
- [46] A. Ren, G.C. Che et al, Physica C 371 (2002) 1.
- [47] T.G. Amos, Q. Huang et al, Solid State Commun. 121 (2002) 73.
- [48] L. Shan, K. Xia et al, Phys. Rev. B 68 (2003) 024523.
- [49] M.A. Hayward, M.K. Haas et al, Solid State Commun. 119 (2001) 491.
- [50] T. Geetha Kumary, J. Janaki et al, Phys. Rev. B 66 (2002) 064510.

## CHAPITRE II : Procédure expérimentale

### I- Dispositif expérimental:

#### I-1- Montage SHS:

Le montage SHS est montré sur la figure ci dessous.

L'amorçage de la réaction se fait par une plaque de graphite (figure II-1). Une face de l'échantillon doit être bien parallèle à cette plaque. Ce système a l'avantage d'être contrôlé et reproductible, puisque la température de la plaque de graphite est directement liée à la puissance électrique injectée. Un courant de forte intensité, de l'ordre de 100 ampères, assure l'échauffement de la plaque de graphite. Celle-ci est fixée à deux électrodes en cuivre. Ce système permet une fixation horizontale de l'échantillon et une direction de propagation du front réactionnel parallèle au sens de compaction à froid.

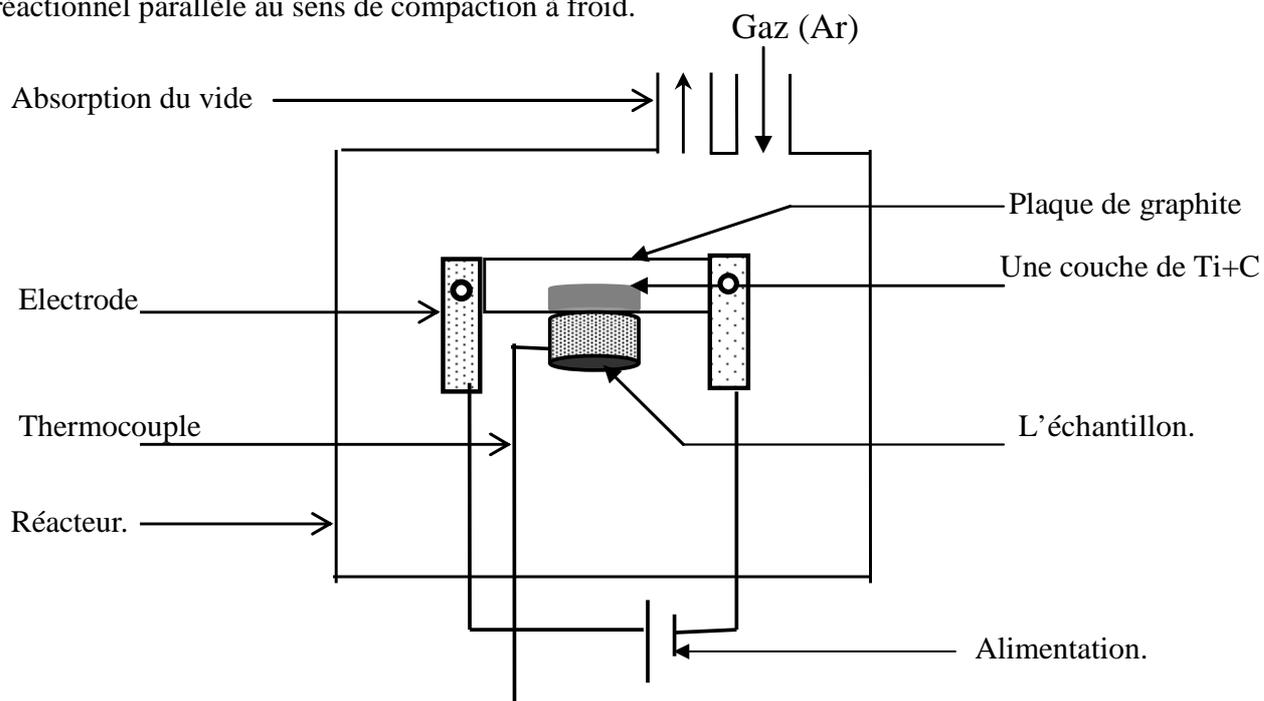


Figure II-1: Représentation schématique du montage SHS.

## I-2-Dispositif expérimental de l'explosion thermique :

Au lieu d'amorcer la réaction à une extrémité pour qu'elle se propage. On l'amorce dans l'ensemble du volume. La méthode préconisée est l'effet joule. On fait passer un courant au travers de l'échantillon. Sous l'effet de ce courant, l'échantillon s'échauffe jusqu'à la température où la réaction peut démarrer (figureII-2). A ce moment, la réaction démarre dans l'ensemble du compact, puisque la température est à peu près homogène, et est très rapide, puisque le spécimen est déjà très chaud. L'échantillon est introduit entre deux électrodes en cuivre. Ces électrodes sont reliées à une source de courant permettant de générer une forte intensité de (500 ampères) assurant ainsi un amorçage de la réaction en un temps très court.

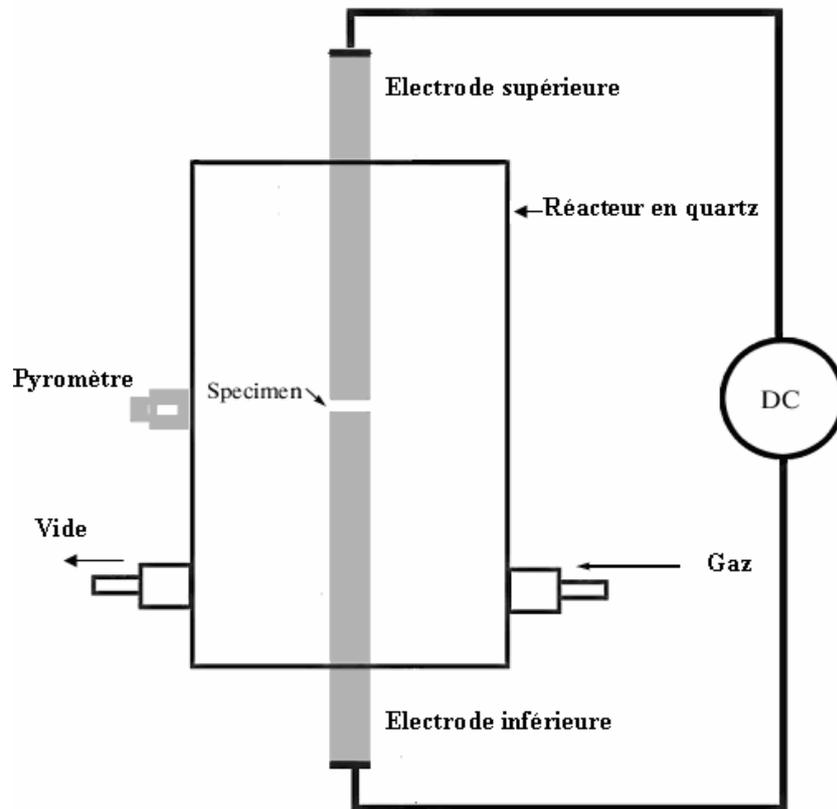


Figure II-2 : Représentation du montage de l'explosion thermique

## **II- Elaboration des échantillons:**

### **II-1-Caractéristiques des réactifs de départ:**

Les poudres : bore, magnésium, graphite, nickel et cuivre ont été choisies pour leurs faibles granulométries et leurs grandes puretés. Ce choix a été fait afin d'assurer une bonne réactivité des poudres. Les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II-1.

<b>Poudre</b>	<b>Taille de grain (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Pureté (%)</b>	<b>Référence et caractéristiques</b>
Mg	(<50 $\mu\text{m}$ )	99,98	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.
C	Poudre fine		M=12,01g/mol. KGaA. Darmstadt, Germany.
B	Poudre fine (amorphe)		ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.
Ni	<100 $\mu\text{m}$		ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.
Cu	<100 $\mu\text{m}$		ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.

Tableau II-1: Caractéristiques des poudres de départ.

### **II-2- Préparation des échantillons $\text{MgB}_2$ :**

Les réactifs de départ ont été séchés à 100 °C afin d'éliminer l'humidité au niveau de la poudre. Un four à mouffles (BARNSTEAD/THERMOLYNE, v : 220-240, AMPS.18, 3, watts :4400, Hz :50/60.max de température 1200 °C) a été utilisé pour cette opération .

#### **II-2-1-Préparation de la poudre $\text{Mg}+2\text{B}$ :**

## ***II : Procédure expérimentale***

---

Le travail consiste à obtenir un composé de stœchiométrie  $MgB_2$ , on ajoute 5% et 15% de Mg au mélange ( $Mg+2B$ ) afin de compenser la volatilisation de cet élément pendant la synthèse. On a fait peser la poudre en se servant d'une balance électrique (OHAUS, Allemagne) de précision 0,0001 g.

### **II-2-2-Broyage:**

Les poudres ont été broyées et homogénéisées en utilisant une vitesse de rotation (300 trs/min) dans une jarre en agate sous argon. Le broyage est réalisé on se servant d'une Pulverizette 6 Fritsch (figure II-3). Cette opération est effectuée en alternance 30 minutes de broyage et 15 minutes de pause afin d'éviter l'échauffement.

### **II-2-3-Compaction:**

Les poudres sont compactées uni axialement, à froid dans une presse (NOSHOK, Germany) (12 tonnes). La matrice utilisée est cylindrique avec un contre poinçon et un poinçon en acier inoxydable (figure II-4). L'ensemble est placé dans la presse uni axiale où se fait la compaction en exerçant un effort sur le poinçon supérieur. La densité en cru a été déterminée selon la relation  $d=m/v$  où  $m$  est la masse de l'échantillon et  $v$  est son volume. Les dimensions des compacts sont mesurées avec précision de 0,01 mm (pied à coulisse). Les calculs de densités en cru sont montrés dans le tableau II- 2a-2b.



Figure II-3 : Pulverizette 6 Fritsch.



Figure II-4 : Presse uni axial.

## ***II : Procédure expérimentale***

---

### **II-2-4-Essais pour déterminer les paramètres de la SHS:**

Pour fixer et déterminer les paramètres expérimentaux de la méthode SHS on a fait quelques essais suivant les tableaux II-2a-2b. On note que pour tous les compacts la distance (d) entre la plaque de graphite et l'échantillon:  $d(\text{mm}) = 0$ .

#### **a) Echantillons sans additifs :**

Composition	Densité en cru (%)	Intensité de courant (ampères)	Commentaries
Mg+2B	72	60-70-80	-Ignition de la réaction. -Extinction du front de combustion.
Mg+2B	79	70	Pas d' ignition
		100	Extinction du front de combustion.
Mg+2B+activation mécanique (10h)	79	100	-Ignition de la réaction, propagation du front de combustion et conversion en produit noir.

Tableau II-2a : Essais préliminaires de la SHS (échantillons sans additifs).

## II : Procédure expérimentale

### b) Echantillons avec additifs :

Echantillons	Broyage (h)	Densité en cru (%)	Intensité de courant (ampères)	Commentaires		
Mg+2B+2%Zn	10h	80%	100	Explosion de l'échantillon		
Mg+2B+8%Zn						
Mg+2B+2%Cu	10h	80%		100	Amorçage de la réaction et propagation du front de combustion. Conversion en produit noir.	
Mg+2B+8%Cu						
Mg+2B+2%C	10h	80%			100	Amorçage de la réaction et extinction du front de combustion.
Mg+2B+8%C						

Tableau 2b : Essais préliminaires de la SHS (échantillons avec additifs).

### II-2-5-Elaboration par SHS :

	Echantillons	Broyage (h)	Densité (%)	Remarques
SHS	1) Mg+2B	4h	<b>70-80</b>	- Amorçage de la réaction sans utiliser la mèche (Ti+C). - Conversion en produit noir.
	2) Mg+2B	4h	<b>70-80</b>	-On compacte les poudres (Mg+2B) et (Ti+C). -On place les deux compacts selon la figure II-1. - On amorce la réaction à 100 ampères. -Propagation du front de combustion.
	Ti+C	1h	77	
Explosion thermique	3) Mg+2B 50 ampères	5h	79	On place les échantillons selon la figure II-2. -On fait passer le courant au travers cet échantillon. -Ignition dans tout le volume de l'échantillon. -Dégagement des gaz (probablement dû à l'évaporation de Mg). - Conversion en produit noir.
	4) Mg+2B 100 ampères	5h	79	
	5) Mg+2B 400 ampères	5h	79	

Tableau II-3 : Echantillons MgB<sub>2</sub> élaborés par SHS.

## II : Procédure expérimentale

### II-2-6-Elaboration par voie classique (frittage) :

Les compacts sont soumis à un cycle thermique, sous argon, dans un four tubulaire (CARBOLITE ; 380/220V ;MAX T 1600 °C- England), au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion, réagir et former la phase recherchée (tableau II-4).

échantillons	Température et temps du palier	Densité en cru (%)	Vitesse de chauffage (°C/minute)
1	600 °C (1 h)	77	3.0
2	700 °C (1 h)	77	3.0
3	800 °C (1 h)	74	6.6
4	900 °C (30 minutes)	74	5.0
5	900 °C (1 h)	74	5.0
6	1000 °C (1 h)	80	3.0
7	1000 °C (80 minutes)	74	3.0

Tableau II-4 : Echantillons  $MgB_2$  élaborés par frittage conventionnel.

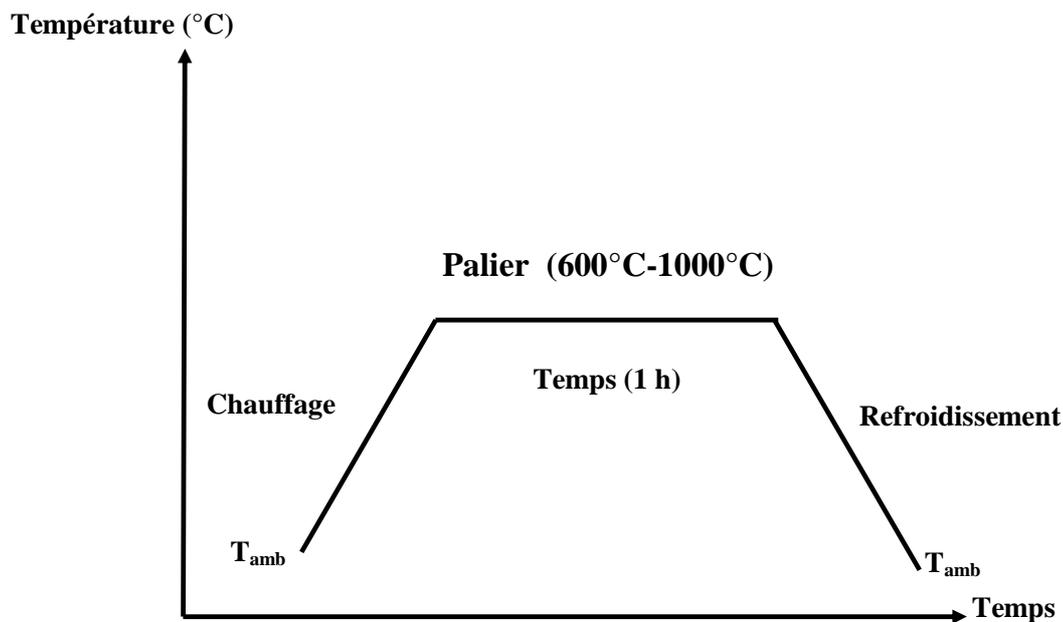


Figure II-5 : Cycles thermiques de la réaction chimique du frittage de  $MgB_2$ .

## II : Procédure expérimentale

### II-3- Préparation des échantillons $MgCNi_3$ :

Le broyage est effectué en alternance 60 minutes de broyage et 15 minutes de pause pour éviter l'échauffement des jarres. La vitesse de rotation utilisée est 240 trs/min.

#### II-3-1-Elaboration par SHS :

	Echantillons	Broyage (h)	Densité (%)	Remarque
SHS	1) $MgCNi_3+5\%Mg$	5h	51	-Amorçage de la réaction à 100 ampères. -Extinction du front de combustion.
	2) $MgCNi_3+5\%Mg$	5h	51	-Amorçage de la réaction à 100 ampères. -Extinction du front de combustion. -On refait l'amorçage de cet échantillon à 100 ampères. -Conversion du compact en produit gris métallique.
	3) $MgCNi_3+5\%Mg$	5h	54	-Amorçage de la réaction peu exothermique : $Mg+C+3Ni=MgCNi_3$ par une autre fortement exothermique : $Ti+C=TiC$ à 100 ampères. - Propagation du front de combustion.
	La méche: $Ti+C$	1h	77	
Explosion thermique	4) $Mg_{1.20}C_{1.45}Ni_3$	4h	54	-Elaboration par explosion thermique à 50 ampères.
	5) $MgCNi_3+5\%Mg$	5h	59	L'élaboration comporte deux étapes : - Frittage à 920°C pendant 5h. -Explosion thermique à 80 ampères.

Tableau II-5 : Elaboration des échantillons  $MgCNi_3$  par SHS.

## II : Procédure expérimentale

### II-3-2-Elaboration par voie classique (frittage) :

Le mélange homogène ( $\text{Mg}+\text{C}+3\text{Ni}+5\%\text{Mg}$ ) est soumis à un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes puis à  $920^\circ\text{C}$  sous argon dans un four tubulaire (CARBOLITE ; 380/220V ; MAX T  $1600^\circ\text{C}$ - England). Le tableau II- 6 regroupe les paramètres de frittage des échantillons  $\text{MgCNi}_3$ .

Echantillons	Température et temps du palier	Densité en cru (%)
1	$920^\circ\text{C}$ (1h)	56
2	$920^\circ\text{C}$ (2h)	58
3	$920^\circ\text{C}$ (3h)	56
4	$920^\circ\text{C}$ (5h)	59

Tableau II-6 : Elaboration des échantillons  $\text{MgCNi}_3$  par frittage conventionnel.

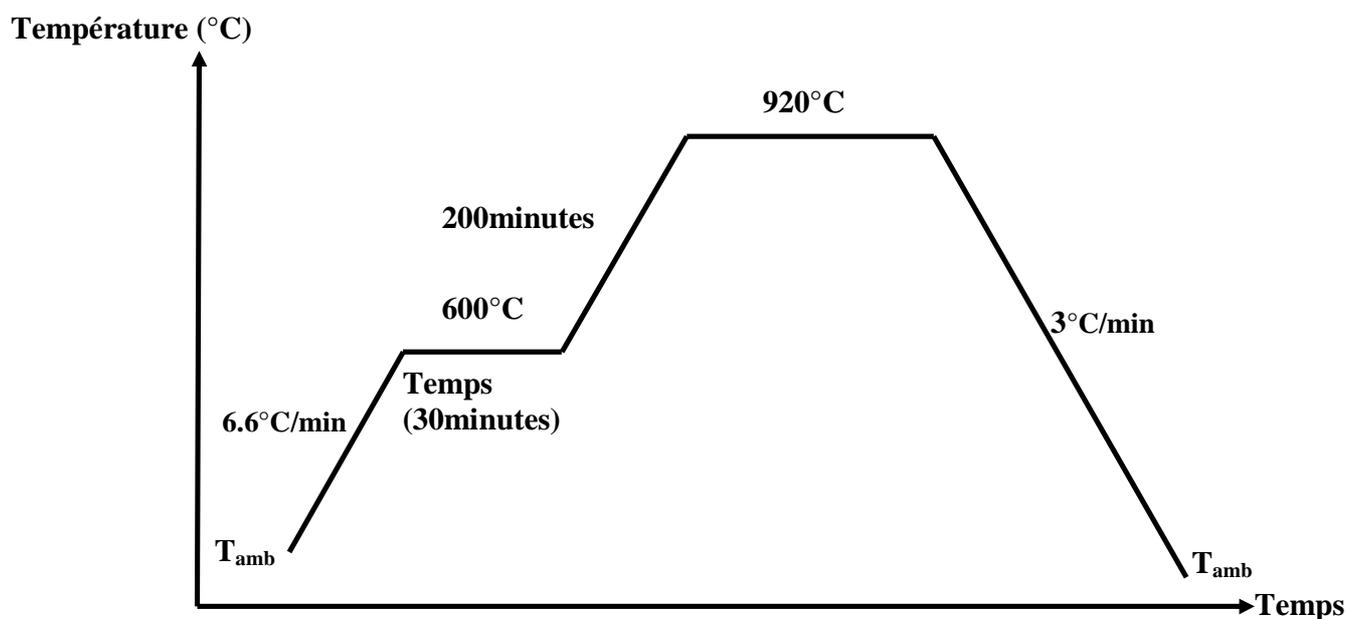


Figure II-6 : Cycles thermiques de la réaction chimique du frittage de  $\text{MgCNi}_3$ .

### III- Organigramme de préparation des échantillons:

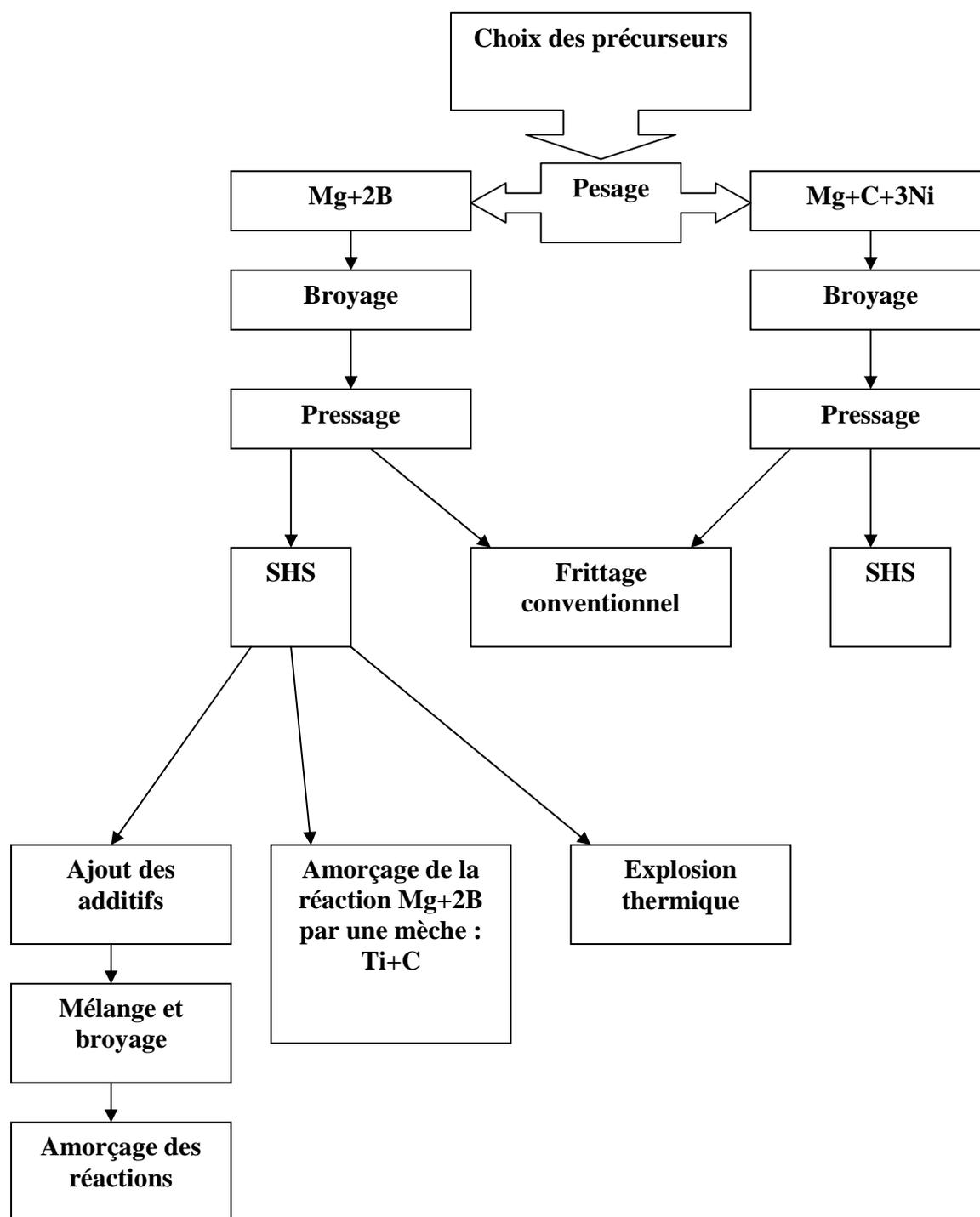


Figure II-7 : Organigramme de préparation des échantillons.

### **IV- Caractérisation:**

La composition chimique, la microstructure, les propriétés électroniques et magnétiques des échantillons synthétisés ont été déterminées par DSC, DRX, EDX, MO, MEB, Ultra- STEM, EELS et mesures magnétiques.

### **VI-1-Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC):**

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une méthode de caractérisation des matériaux. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air). Les échantillons doivent avoir une masse de 10-20mg environ et peuvent être massifs, sous forme de films, poudres, fibres ou composites. Cette technique, se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenue à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence.

La fusion est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

Dans notre travail, les mesures de la DSC ont été réalisées à l'aide d'un dispositif du type DSC92 SETARAM (unité de recherche, Chaabat Errassas, Université MENTOURI Constantine). Une quantité de poudre de (97.1mg-49.0mg) a été mise dans un creuset en Aluminium à l'intérieur du four. Les mesures ont été faites sous air dans une gamme de température entre la température ambiante et 600°C.

## ***II : Procédure expérimentale***

---

Poudres	Composition	Temps de broyage (h)	Vitesse de chauffage (°C/min)
1	Mg+2B+5%Mg	4	5°C/min
2	Mg+2B+15%Mg	5	3°C/min

Tableau II-7 : Préparation des poudres pour la DSC.

### **VI-2- Diffraction des RX:**

Les appareils utilisés sont: (SIEMENS D8 ADVANCE au Département de Géologie, Université d'Annaba) et (G3000 GONIOMETER au Laboratoire LIMHP Paris, France) qui est un goniomètre vertical véritablement modulaire, couplé à un détecteur incurvé. Les variations du paramètre du réseau cristallin (a-c) ainsi que la taille des cristallites ont été suivies par diffraction des rayons X. Nous avons utilisé une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,54056000 \text{ \AA}$ ,  $I = 20 \text{ mA}$  et  $v = 40 \text{ kv}$ ), le balayage a été fait pas par pas entre  $20^\circ$  et  $120^\circ$  (le pas est de  $0.02^\circ$ ). Pour les analyses DRX, on prépare l'échantillon sous forme d'une poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelque angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

## II : Procédure expérimentale

---

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Avec

- $d$  = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

### -Calcul des paramètres de la maille élémentaire :

Dans le cas simple d'une **structure cubique**, nous définissons la grandeur  $Q$  selon la relation (2) :

$$Q=1/d^2 = h^2+k^2+l^2/a^2$$

Cette relation s'écrit de la façon suivante en tenant compte de la loi de Bragg (1):

$$a = \lambda / 2 \sin \theta (h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (3)$$

Cette dernière est utilisée dans la présente note pour calculer le paramètre cristallin des échantillons synthétisés (structure cubique).

Pour un cristal **hexagonal**, les paramètres de maille sont définis par :

$$a=b \neq c \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

### -Calcul des tailles des cristallites :

La taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale. L'élargissement est inversement proportionnel à la tailles des cristallite et est donné par la formule de Scherrer [1]:  $\beta=0.9 \lambda/L \cos\Theta$

Où  $\beta$  (rad) est l'élargissement du pic de diffraction, du uniquement à la taille des cristallites mesurée par la largeur à mi-hauteur,

$\lambda$  , La longueur d'onde du rayonnement utilisé.

## ***II : Procédure expérimentale***

---

L, la taille des cristallites.

L'équation de Scherrer est largement acceptée pour l'évaluation des tailles des cristallites à l'échelle nanométrique bien qu'elle ne tient pas compte de l'élargissement dû aux microdéformations.

### **VI-3- Microanalyse Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX):**

Lors de l'interaction des électrons avec la matière, les interactions inélastiques donnent lieu, entre autre, à l'émission de photons. Le photon émis est caractéristique d'un seuil électronique plus ou moins profond de l'atome donnant lieu à un spectre caractéristique permettant l'identification des éléments. De plus, le nombre de photons émis par une espèce chimique dans le volume de matière analysée est proportionnel à la concentration massique de cette espèce. Le volume analysé, contrairement au cas de l'analyse d'échantillons massifs, reste d'une dimension latérale proche de celle de la zone illuminée par le faisceau (faible élargissement à travers l'échantillon mince). Ces analyses (EDX) ont été réalisées au Laboratoire IFW Dresden, Allemagne.

### **VI-4-Microscope optique (MO):**

Les observations de surface des échantillons synthétisés ont été faites par un microscope de type Olympus BX51M (Laboratoire LEREC, Département de Physique, Université d'Annaba). Un polissage des échantillons a été fait pour cette opération. Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles.

### **I-5-Microscope électronique à balayage (MEB):**

Les caractéristiques morphologiques des échantillons ont été déterminées par un microscope électronique à balayage MEB (Laboratoire IFW Dresden, Allemagne). La microscopie

## ***II : Procédure expérimentale***

---

électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. La microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètres et 20 nanomètres.

### **VI-6- Ultra Scanning Transmission Electronic Microscopy (Ultra-STEM):**

Dans un microscope électronique, les photons lumineux sont remplacés par un pinceau extrêmement fin d'électrons, projetés à très forte vitesse sur l'objet étudié. Seul un vide très poussé permet au pinceau d'électrons de traverser le mince échantillon avec une finesse telle que les infimes déviations qu'il subit alors donnent malgré tout une image précise de la structure observée. Ces caractéristiques, poussées à l'extrême dans le microscope Ultra-STEM, permettent d'obtenir un pinceau lumineux d'un diamètre inférieur à 0,1 nanomètre, soit un dix milliardième de mètre. Il est possible de réaliser des cartes en couleurs représentant, à l'échelle atomique, les différents constituants chimiques de l'échantillon. En effet, selon leur nature, les atomes réagissent différemment avec le faisceau d'électrons, ce qui permet de les repérer et de les cartographier. Le microscope électronique est donc une porte ouverte vers une meilleure compréhension de la structure de la matière. Il servira avant tout en nanoscience.

### **VI-7-La Spectroscopie des pertes d'énergie EELS:**

La Spectroscopie des pertes d'énergie est une technique d'analyse dans laquelle le matériau à analyser est exposé à un faisceau d'électrons dont l'énergie cinétique est située dans une plage relativement étroite. Certains de ces électrons seront soumis à des interactions inélastiques avec l'échantillon, ce qui signifie qu'ils perdront de l'énergie et que leurs trajectoires subiront une déflexion faible et aléatoire. Cette perte d'énergie peut être mesurée par un Analyseur en énergie et interprétée par certains phénomènes physiques ce qui permettra finalement de donner des

## ***II : Procédure expérimentale***

---

informations sur l'échantillon. Les interactions inélastiques mettent en jeu l'excitation de phonons, les transitions entre couches électroniques, l'excitation de plasmons, l'ionisation par perte d'électron interne. Les ionisations par perte d'électrons de la couche interne sont particulièrement intéressantes pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon. Par exemple, on pourrait trouver un grand nombre d'électrons subissant une perte d'énergie de 285 électron- volts car c'est précisément l'énergie nécessaire pour extraire un électron interne d'un atome de carbone. Ceci renseignera sur la composition en carbone de l'échantillon. En observant quel est le spectre des pertes en énergie, on peut estimer la composition élémentaire de l'échantillon et la proportion des divers éléments. Les angles de dispersion peuvent également être mesurés et donner des informations.

### **VI-8- Mesures magnétique:**

Les mesures d'aimantation ont été effectuées entre 5 K (-268.15°C) et 55 K (-218.15°C) sous un champ magnétique continu et faible de 150 Oersted (Oe) pour l'échantillon MgB<sub>2</sub>, et entre 4 K (-269.15°C) et 14 K (-259.15°C) sous un champ magnétique de 15 Oe pour l'échantillon MgCNi<sub>3</sub>. Pour effectuer la mesure de « Zero –Field-Cooled », l'échantillon est refroidi sans application d'un champ jusqu'à la plus basse température T<sub>min</sub>. Ensuite un champ faible (de quelques dizaines à quelques centaines d'Oersted) est appliqué et la mesure d'aimantation est effectuée en augmentant la température. Le processus de mesure de l'aimantation « Field-Cooled » est très proche de celle de l'aimantation « Zero- Field- Cooled » sauf que le refroidissement s'effectue sous champ, comme mentionné précédemment. Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été faite entre -80 KOe et 80 KOe. Le cycle résultant n'est pas réversible et présente donc une hystérésis. Les mesures d'aimantation ont été effectuées au Laboratoire des Matériaux Physiques, Université de Nancy, France. L'évaluation des densités de courant critiques intra granulaires J<sub>c</sub> a été entreprise sur la base du modèle de Bean [2]. Il permet de relier la largeur ΔM de l'hystérésis du cycle aimantation-champ magnétique à la densité de courant critique J<sub>c</sub> par la relation :

$J_c = 30 \Delta M / R$  où R est la demi- taille des grains de l'échantillon.

### **References:**

- [1] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 26 (1918) pp 98-100.
- [2] C. P. Bean, Magnetization of High-Field Superconductors, Rev. Mod. Phys, (1964) 31–39.

## CHAPITRE III : Analyse microstructurale et structurale de $MgB_2$

### I-1- Activation mécanique :

La figure III-1 présente le spectre de la DRX du mélange ( $Mg+2B$ ) avant et après le broyage mécanique (10 heures). On peut observer la présence des pics caractéristiques du magnésium Mg de structure hexagonale compacte de paramètre cristallin  $a=3.206\text{\AA}$ ,  $c=5.222\text{\AA}$  avant broyage et de paramètre  $a=3.212\text{\AA}$ ,  $c=5.217\text{\AA}$  après broyage. Le bore utilisé est amorphe ce qui explique la disparition de ces raies caractéristiques.

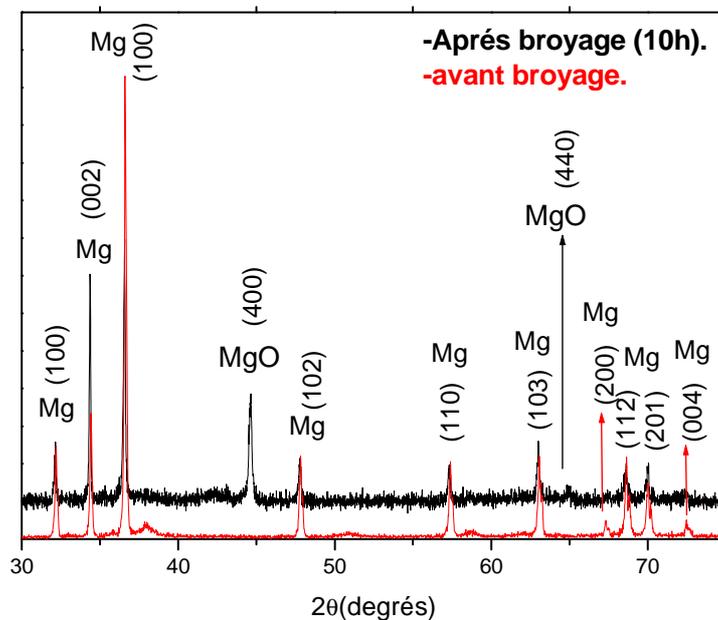


Figure III-1 : DRX du mélange  $Mg+2B$  avant et après 10 heures de broyage.

Les événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules au cours de ce traitement mécanique. On peut noter un léger élargissement des pics de Mg après broyage, la disparition de quelques raies caractéristiques telles que (200), (004) et (202) et l'apparition de nouveaux pics liés à la formation d'une nouvelle

phase:  $MgO$ . Le faible élargissement des pics de diffraction est dû à la réduction de la taille des cristallites de  $Mg$  qui passe de 48nm à 37nm ainsi que l'introduction des microdéformations introduites par le broyage mécanique.

L'oxydation de  $Mg$  durant les 10 premières heures de broyage est due aux conditions opératoires telles que : pureté d'argon, oxydation des poudres  $Mg$  et  $B$  et prolongement du temps de broyage. C'est pourquoi, il nous a semblé préférable de réduire le temps de broyage à 4 et 5 heures (figure III-2) afin d'assurer un mélange intime ( $Mg+2B$ ) en évitant la formation des phases oxydes.

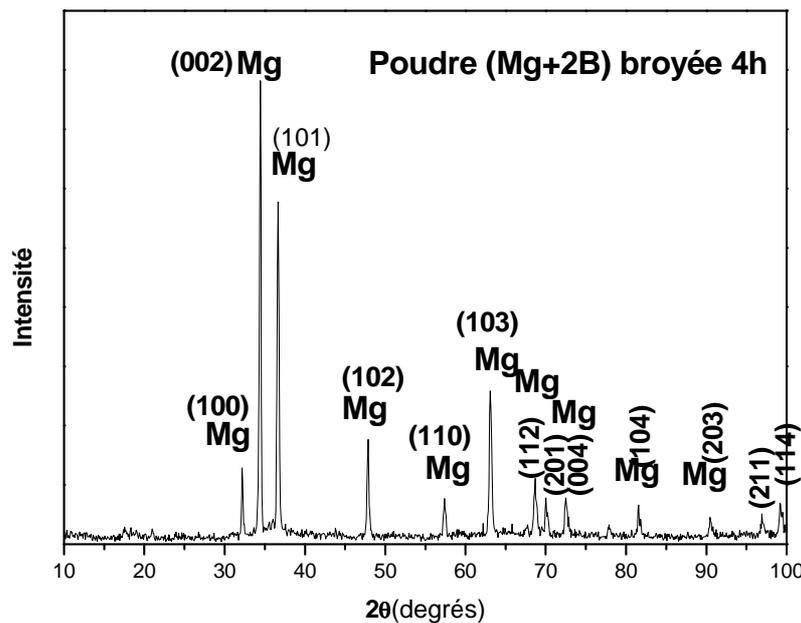


Figure III-2 : DRX du mélange  $Mg+2B$  broyé 4h.

Gumbel et al [1, 2] ont détecté après 20h de broyage mécanique les pics caractéristiques de la phase  $MgB_2$  en plus de  $Mg$  nanocristallin et le  $B$  non réagis [2]. Ils ont trouvé que le bore amorphe est plus réactif que le bore cristallin [2].

Les paramètres de maille de  $Mg$  avant et après le broyage sont regroupés dans le tableau III-1 : Les paramètres cristallins (a) et (c) de  $Mg$  (figure III-3a) évoluent de manières différentes en fonction du temps de broyage. Le paramètre (c) présente un faible décroissement en augmentant le temps de broyage. De même, le rapport (c/a) présente une diminution avec l'augmentation du temps de ce dernier (figure III-3b).

La différence qui existe entre ces paramètres tributaire des distorsions du réseau cristallin dues aux déformations plastiques et à l'introduction de différents types de défauts tels que les

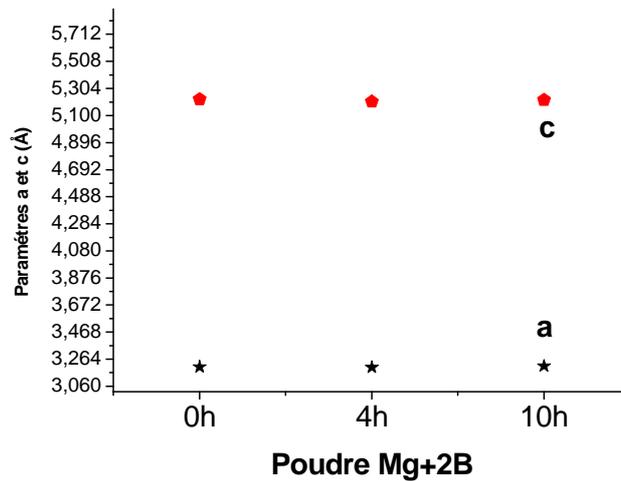
### III- Analyse microstructurale et structurale de MgB<sub>2</sub>

dislocations, lacunes,... suites aux chocs répétés bille- poudre- bille- paroi de la jarre pendant l'activation mécanique. Notons que les lacunes jouent un rôle majeur dans la diffusion à l'état solide, c'est-à-dire dans le déplacement des atomes sur de longues distances.

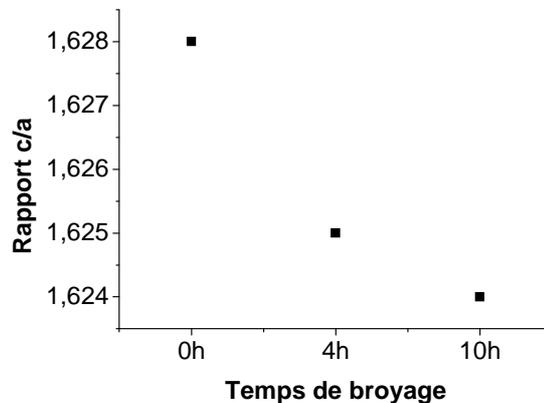
	Temps de broyage (Mg+2B)	Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)	$\Delta a$ (%) $\Delta a = a - a_0 / a_0$	$\Delta c$ (%) $\Delta c = c - c_0 / c_0$ (%)	c/a
1	0h	3.206	5.222	-0.093	0.21	1.628
2	4h	3.203	5.205	-0.19	-0.12	1.625
3	10h	3.212	5.217	0.093	0.17	1.624

TableauIII-1: Paramètres structuraux (a,c) de Mg dans le mélange (Mg+2B).

$a_0 = 3.209 \text{ \AA} / c_0 = 5.211 \text{ \AA}$  (ASTM –PDF n° 35-0821).  $a_0$  et  $c_0$  sont les valeurs des paramètres cristallins de Mg (réseau parfait).



FigureIII-3a : Variation des paramètres cristallins (a, c) de Mg en fonction du temps de broyage.



FigureIII-3b : Evolution du rapport c/a de Mg dans le mélange (Mg+2B) en fonction du temps de broyage.

## I-2-Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

La figure III-4 présente l'évolution des thermogrammes DSC des poudres ( $Mg+2B+5\%Mg$ ) et ( $Mg+2B+15\%Mg$ ) respectivement. On peut observer un effet exothermique étalé dans le domaine de température ( $100^{\circ}C-400^{\circ}C$ ) pour les deux échantillons. Cet effet traduit la relaxation structurale. Deux pics exothermiques sont représentés sur la figure III-4 : le premier est situé à  $444.6^{\circ}C$  pour l'échantillon 2 et entre ( $435.6^{\circ}C-450.0^{\circ}C$ ) pour l'échantillon 1, probablement dues à l'interaction entre le Mg et l'oxygène pour former le MgO [3]. Le deuxième pic est situé à  $565.2^{\circ}C$  et à  $532.1^{\circ}C$  pour les deux échantillons 2 et 1 respectivement. Ce pic correspond à l'interaction solide -solide entre le magnésium (Mg) et le bore (B). Cette différence entre les deux dernières température est étroitement liées aux conditions opératoires telles que : stoechiométrie, temps de broyage et vitesse de montée en température.

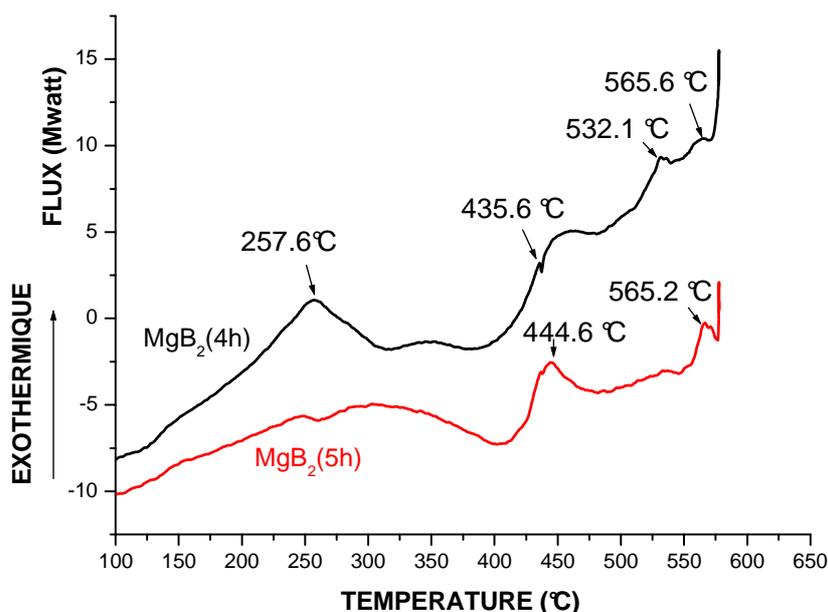


Figure III-4 : Thermogrammes DSC de la poudre ( $Mg+2B$ ) broyée 4 - 5 heures.

Le système stoechiométrique ( $Mg : B$ )=1 :2 comporte trois réactions sous atmosphère d'argon : solide-solide à  $527,1^{\circ}C$ , fusion de Mg à  $650.7^{\circ}C$  et réaction liquide-solide à  $660.8^{\circ}C$  en utilisant une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}C/min$  [4]. Le changement de la vitesse de chauffe

influence très fortement la réaction entre les éléments (Mg-B). L'augmentation de cette dernière de  $5^\circ C/min - 10^\circ C/min - 15^\circ C/min$  jusqu'à  $20^\circ C/min$  conduit à l'augmentation de la température du pics exothermique correspondant la réaction solide -solide [5,4].

L'énergie d'activation de la réaction solide- solide du système (Mg-B) est calculée par les auteurs de la référence [4]. Les valeurs obtenues [ $58.18KJ/mole-72.75KJ/mole$ ] sont considérablement basses, ce qui indique que cette réaction peut se réaliser facilement [4].

Notons que la formation du composé Mg-B est influencée par le changement de la composition stoechiométrique  $Mg_xB_2$  ( $x=0.1-0.5-1.0-1.5-3.0$ ) [5]. Les températures des réactions solide-solide diminuent exponentiellement en augmentant le rapport molaire de Mg et de B. La valeur  $495.6^\circ C$  représente la plus basse température obtenue pour les réactions solide- solide de la composition  $Mg :B=3 :2$ , par exemple. Pour toutes les compositions stoechiométriques, les températures de fusion de Mg et les températures de réaction liquide-solide étaient comprises entre  $650^\circ C$  et  $660^\circ C$ . Les auteurs ont observé que la surface du pic endothermique de Mg correspondant la fusion de ce dernier diminue en diminuant le rapport molaire Mg : B, ce pic endothermique disparaît totalement pour la composition  $Mg :B=0.1 :2$  [5].

#### **I-3-Essais préliminaires de la SHS :**

Suite à plusieurs manipulations (tableau II-2a-2b) nous avons pu déterminer l'intensité optimale pour l'amorçage des échantillons ( $Mg+2B$ ) :100 ampères.

D'après le tableau III-2. On note l'apparition de plusieurs raies caractéristiques de la phase  $MgB_2$  (apparition de phase) malgré la forte densité du départ (figure III-5). Ce résultat est dû à l'influence du processus de broyage mécanique (10h). L'un des paramètres influençant la vitesse de combustion est la densité des échantillons en cru. Une forte densité assure un bon contact entre les particules de poudre, mais aussi réduit la possibilité de propagation du front de combustion. Il est largement admis et prouvé, que la densité après frittage est directement reliée aux taux de densification après mise en forme à froid : plus celui ci est élevé, meilleure est la densification [7].

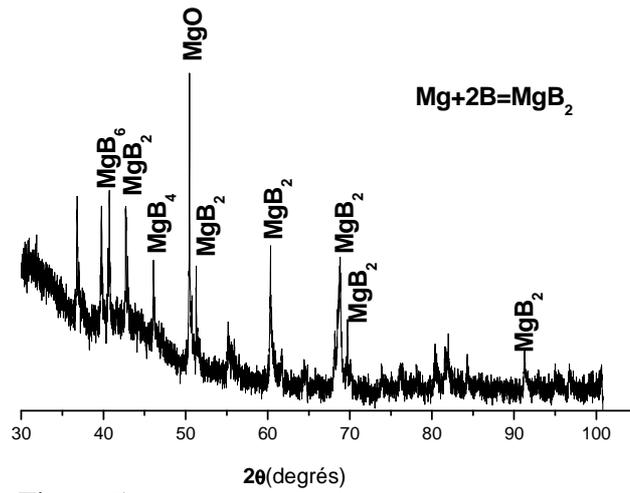


Figure 5a

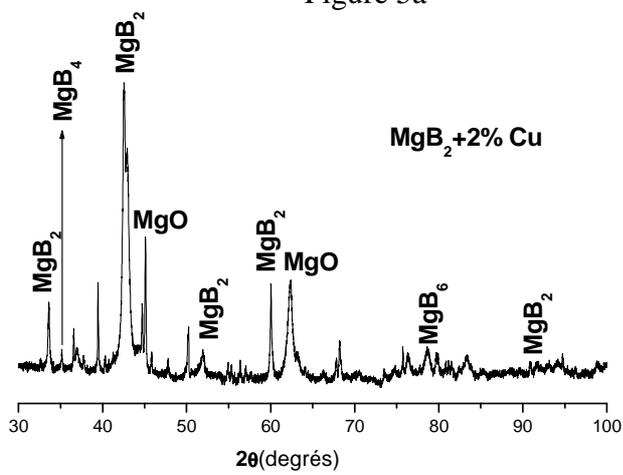


Figure 5b

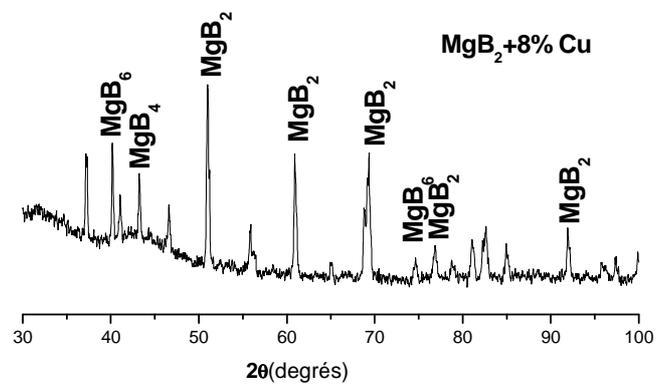


Figure 5c

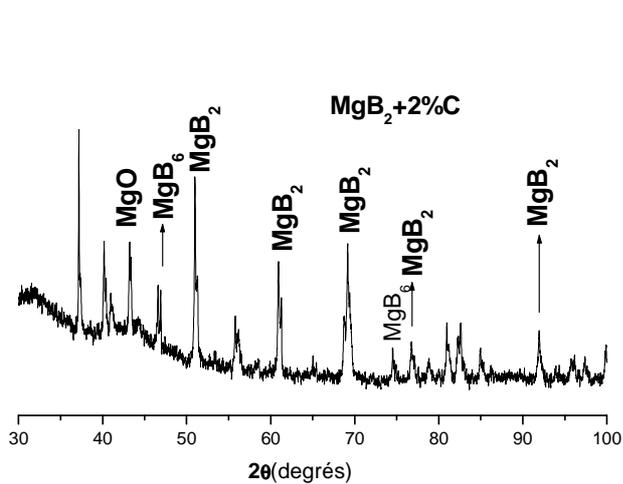


Figure 5d

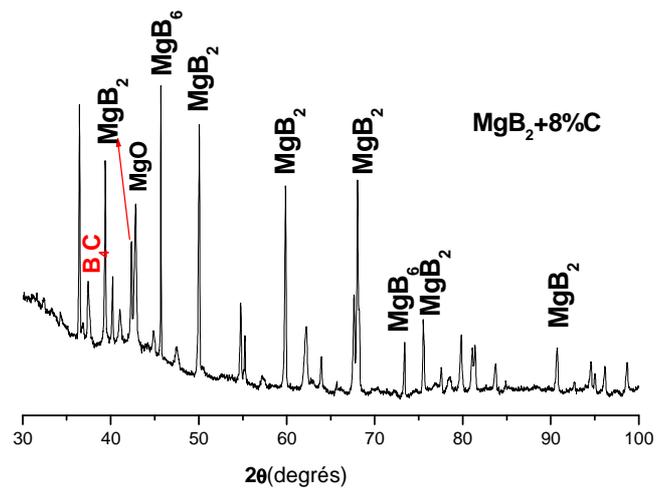


Figure 5e

Figure III-5 : DRX des produits  $MgB_2$  élaborés par SHS (essais préliminaires).  
-Apparition de la phase  $MgB_2$

Les réactifs après broyage sont en fait dans un état excité qui serait la résultante : (i) des défauts stockés dans la structure (dislocation, plans de macles, défauts ponctuels,...), (ii) de la multiplication des interfaces et de l'augmentation de l'énergie de surface par rapport à celle du volume et (iii) de la présence d'un volume de joints de grains plus important. Par conséquent, la barrière énergétique à franchir diminue lorsque le point de départ diffère du processus de la SHS classique. Le broyage mécanique favorise la réaction SHS en créant de plus grande surface spécifique entre grains. Ce traitement augmente la vitesse de propagation du front de combustion. Également il assure l'uniformité du mélange.

Les réactions combinées : activation mécanique (MA) et synthèse par combustion (SHS) sont évaluées dans plusieurs systèmes où la chaleur dégagée pendant la combustion n'est pas suffisante pour la propagation du front de combustion: Fe-Al [8-9], Mo-Si [10-9], Nb-Al [11-9]. Comme l'énergie de formation du système  $Ni_3Si$  est relativement basse, sa préparation par SHS exige un préchauffage. L'activation mécanique (MA) augmente la réactivité entre les poudres de la mixture initiale, ce qui facilite l'ignition de la réaction Ni-Si à la température ambiante [11-9]. De cette étude, il ressort que l'activation mécanique favorise la réaction de combustion du système  $MgB_2$  faiblement exothermique à 100 ampères malgré sa forte densité du départ.

Compositions	Mg+2B	Mg+2B +2%Cu	Mg+2B +8%Cu	Mg+2B +2% C	Mg+2B +8%C
Lignes de réflexions	(110), (002), (200), (103)	(100), (101), (002) ,(110), (103)	(002), (110), (200), (112), (103)	(002), (110), (200), (201), (103)	(101), (002), (110),(201), (103)

Tableau III-2 : Lignes de réflexions obtenues par DRX (essais préliminaires).

#### I-4- Caractérisation des produits $MgB_2$ par DRX :

Après l'amorçage de la réaction SHS, le front de combustion s'est propagé à travers l'échantillon1 de composition Mg+2B (tableau II-3). La conversion en produit s'est effectuée en quelques secondes. Le front s'est propagé laissant un produit noir non déformé. Le

diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu à partir des éléments Mg et B est exactement celui de  $MgB_2$  (figure III-6). On note également l'apparition de quelques raies caractéristiques de la phase Mg résiduel. La conversion en produit  $MgB_2$  n'était pas complète. Ceci peut être expliqué par le fait que la réaction  $Mg+2B=MgB_2$  est peut exothermique et elle nécessite une énergie supplémentaire pour aider la propagation du front. De ce fait, nous nous sommes intéressés à utiliser une autre réaction plus exothermique ( $Ti+C=TiC$ ) comme source supplémentaire de chaleur pour assister la réaction initiale ( $Mg+2B$ ).

Dans ce cas, nous avons placé les compacts (mèche -échantillon) (tableau II-3) comme c'est illustré sur la figure II-23 où la distance (d) entre ces deux derniers:  $d=0$ . Le passage du front de combustion à travers les deux compacts ( $Ti+C$ ) et ( $Mg+2B$ ) s'effectue en quelques secondes. Le carbure de titane est le matériau le plus cité dans toute la littérature du procédé SHS. La forte exothermicité de la réaction permet une grande souplesse dans les conditions opératoires. Le régime auto-entretenu est obtenu quels que soient le degré de compaction, le diamètre des poudres, et même avec des proportions de ralentisseurs importantes [6].

Il est observé sur la figure III-7, la disparition des pics caractéristiques de Mg à l'exception de la raie (101). Le diffractogramme X de l'échantillon 2 (tableau II-3) montre que la réduction importante de l'intensité des pics de diffraction de Mg est accompagnée de l'augmentation conséquente de ceux de  $MgB_2$ . Ceci traduit la progression de la conversion des réactifs de départ en produit  $MgB_2$  en utilisant l'amorçage par la mèche ( $Ti+C$ ) (figure III-7). On constate également, que cette réaction faiblement exothermique ( $Mg+2B=MgB_2$ ) est assistée par une autre qui est suffisamment exothermique ( $Ti+C=TiC$ ).

Plusieurs études, concernant la SHS du composé  $MgB_2$  ont été réalisées, soit pour effectuer la réaction après préchauffage, soit en utilisant une deuxième réaction chimique exothermique simultanée comparable à la réaction de formation de TiC, Ti-C-Al ou même le  $TiB_2$ . On note également que certains auteurs ont préféré l'activation mécanique avant la synthèse par combustion afin d'obtenir le produit désiré.

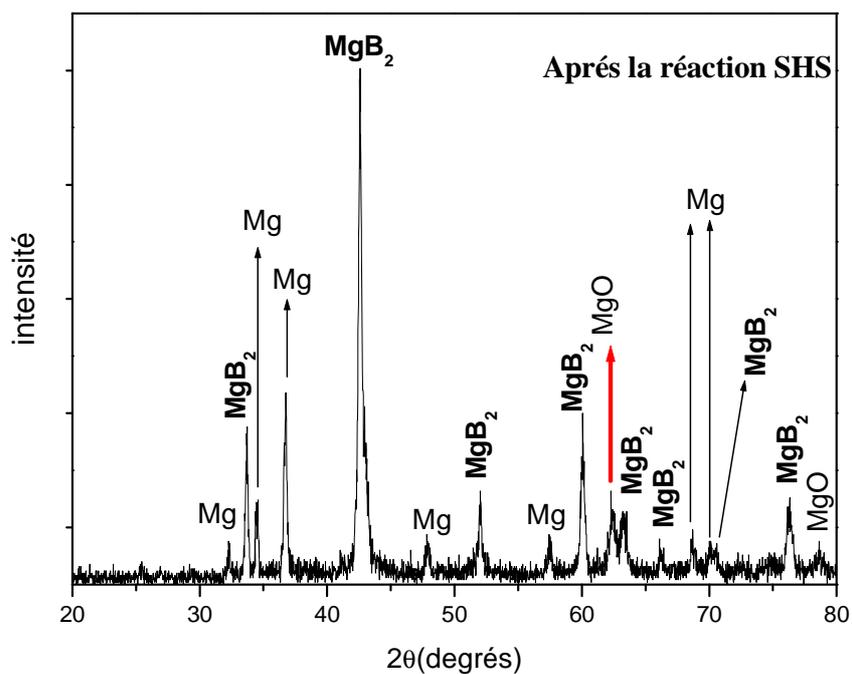


Figure III-6 : DRX de  $MgB_2$  élaboré par SHS (amorçage sans TiC).

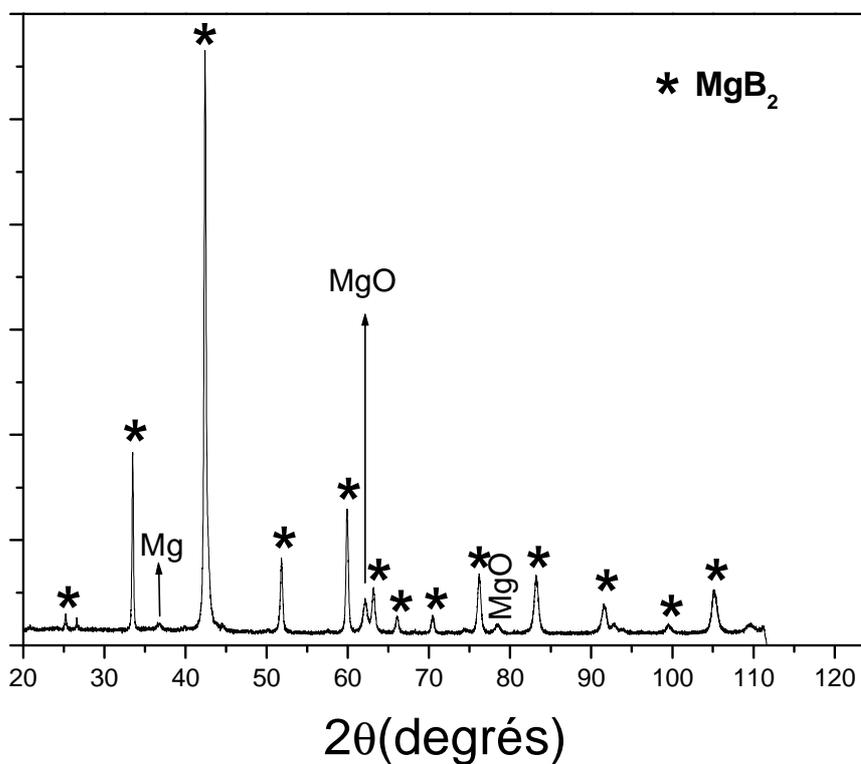


Figure III-7 : DRX de  $MgB_2$  élaboré par SHS amorcé par TiC.

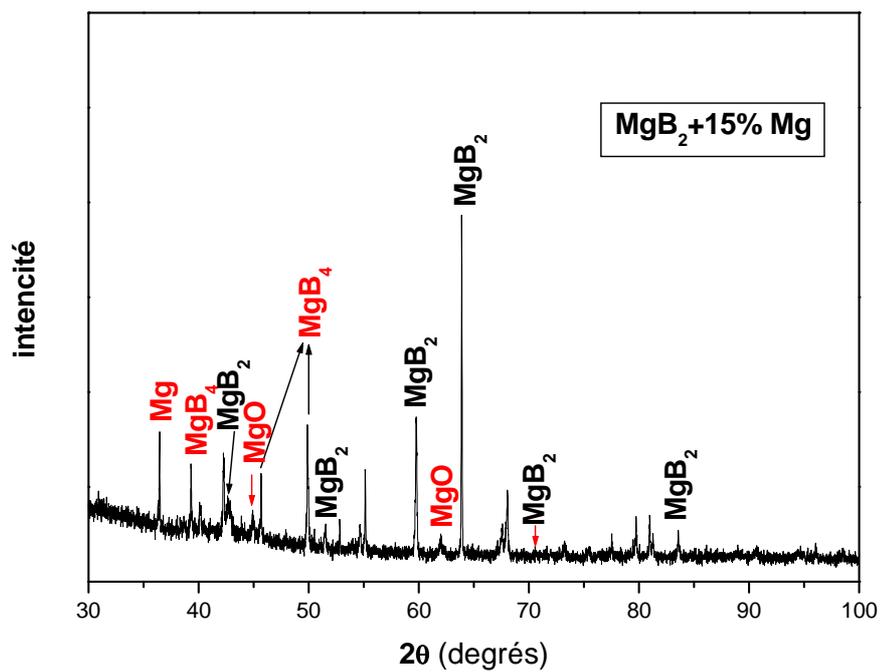


Figure III-8a : DRX de  $MgB_2$  élaboré par explosion thermique à 50 ampères.

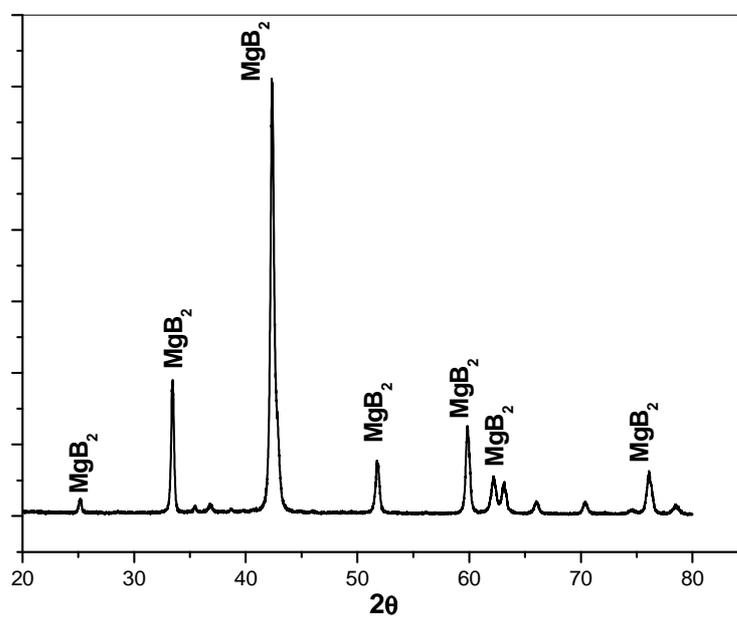


Figure III-8b : DRX de  $MgB_2$  élaboré par explosion thermique.

Dans une autre étude, le carbure de titane (TiC) est utilisé par Yoshihiko Takano et al pour assister la SHS de  $MgB_2$  (figure I-8). Après un préchauffage à 200°C, les auteurs ont obtenu une basse fraction volumique supraconductrice. L'utilisation d'une température de l'ordre de 200°C fait augmenter la température du réacteur ce qui mène à la diminution du taux de refroidissement du matériau et donc détruit le produit. Par conséquent, un préchauffage rapide est exigé afin d'éviter la volatilisation de Mg [12] et une température plus élevée n'est pas pratique pour ce traitement.

De même, un préchauffage entre 250°C et 450°C est étudié par W. J. Feng et al pour synthétiser le  $Mg_{(1-x)}Cu_xB_2$  ( $x=0-0.1-0.2-0.4$ ) par SHS. Leurs produits se composent de la phase majoritaire  $MgB_2$  en plus de  $MgCu_2$ , si la température de préchauffage est comprise entre 250°C et 350°C. Par contre le  $MgB_2$  se décompose lorsque la température de préchauffage dépasse 450°C [13].

Dans les travaux de K. Kalaydjiev et al qui ont synthétisé le  $MgB_2$  stoechiométrique. La première étape était l'activation mécanique des réactifs de départ ( $Mg+2B$ ) pendant 2h. Cette étape permet d'assurer l'homogénéisation des réactifs, l'apparition des fractures, formation et accumulation des microdéformations et des défauts dans leurs mailles cristallines. La deuxième étape était la SHS sous gaz d'argons qui s'est réalisée en 2 seconds, accompagnée par un faible bruit. Leurs produits finaux comportent des microstructures ultrafines. La taille des grains était comprise entre 70-80nm et une certaine quantité de  $MgB_4$  aussi était détectée [14].

K. Przybylski et al ont homogénéisé leurs poudres ( $Mg+2B$ ) pendant 24h. L'ignition s'est faite à 650°C et l'accomplissement de la réaction était après 2 secondes. Les auteurs ont réalisé un autre traitement à 1200°C pendant 30 minutes afin d'obtenir une grande densification du matériau  $MgB_2$  de tailles des grains inférieures à 4 $\mu$ m. Les auteurs ont trouvé que la distribution des particules MgO (200-400nm) agit comme des forts centres de piégeage des vortex préparés par SHS [15].

Les figures III-8a et III-8b montrent les spectres de diffraction des rayons x des composés  $MgB_2$  amorcés par 50-100 ampères, respectivement dans le mode explosion thermique (tableau II-3). Le deuxième spectre est caractéristique de la phase  $MgB_2$  unique.

On peut remarquer sur le spectre DRX du premier échantillon des pics caractéristiques des phases :  $MgB_2$ ,  $MgB_4$ , MgO, Mg. La formation de  $MgB_4$  est attribuée à l'évaporation de Mg due au prolongement du temps d'amorçage. La présence de Mg sur le spectre DRX de cet échantillon laisse croire que le gradient thermique pendant la synthèse est le responsable de

cette inhomogénéité du produit. L'oxydation de nos produits est difficile à éviter mais peut être diminuée en améliorant notamment les conditions de synthèse.

L'ignition de la réaction  $Mg+2B=MgB_2$  dans le mode explosion thermique se déclenche par la fusion de Mg ( $650^\circ C$ ) où la température maximale de combustion peut atteindre  $1200^\circ C$  [16]. Les auteurs de la référence [16] ont employé deux plaques chauffantes afin d'amorcer la réaction dans le mode : combustion de volume à  $800^\circ C$  et  $1000^\circ C$  (figure I-11). Une pression uniaxiale a été appliquée immédiatement juste après la combustion. À  $1000^\circ C$ , une densification du matériau est obtenue éventuellement due à la déformation plastique de la phase MgO. Lorsque la température de combustion,  $1200^\circ C$  est atteinte. Le Mg s'évapore partiellement et le  $MgB_2$  se décompose en  $MgB_4+Mg$  (gaz). L'ajout de 20%Mg au mélange stœchiométrique a prouvé la consolidation du produit  $MgB_2$ . Les auteurs ont rapporté que la formation de MgO après la réaction à  $800^\circ C$  est due à l'interaction entre le Mg et le  $B_2O_3$  qui entoure les particules B. Dans ce cas, la fusion du magnésium avant l'explosion thermique contribue à combler effectivement les trous dans le spécimen Mg- B empêchant l'introduction de l'oxygène. Ce qui va aussi entraîner une baisse des taux de formation de MgO [16].

Quant aux échantillons élaborés par voie classique. Nous avons synthétisé le  $MgB_2$  à  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$ ,  $900^\circ C$ ,  $1000^\circ C$  pendant une heure de temps, à  $900^\circ C$  pendant 30 minutes et à  $1000^\circ C$  pendant 80 minutes (tableau II-4). A ( $600^\circ C-1h$ ) nous pouvons remarquer la coexistence des petits pics correspondant les raies (101), (002), (102), (200) de la phase  $MgB_2$  et les pics caractéristiques de Mg non réagi (figure III-9). Nous avons donc chauffé le matériau au dessous de la température de fusion de ces constituants, afin de faire croître des liaisons entre grains. Le frittage effectué est un frittage en phase solide. A cette température considérablement basse, la conversion en  $MgB_2$  n'est plus complète. Par conséquent, il n'est pas surprenant qu'aucun pic caractéristique de la phase  $MgB_2$  n'existe sur les DRX des compacts ( $Mg+2B$ ) synthétisés à  $510^\circ C$  et  $530^\circ C$  pendant 1h par les auteurs de la référence [17]. Les résultats obtenus par le spectre EDX de l'échantillon ( $600^\circ C-1h$ ) indiquent une légère contamination par oxygène, de même que l'absence d'autres impuretés provenant des poudres de départ (figure III-10). A ( $700^\circ C-1h$ ), l'accroissement progressif de la température du palier, conduit à l'augmentation des intensités des pics caractéristiques de la phase  $MgB_2$ , la disparition de ceux de Mg et l'apparition de MgO (figure III-9).

A, Yamamoto et all [18] ont synthétisé le  $MgB_2$  par la méthode PICT (powder-in-closed-tube) à ( $600^\circ C$  pendant 24h et à  $650^\circ C$  pendant 3h dopé par 20% SiC). Ils ont trouvé que la taille

des grains de leurs produits dépend fortement de la température de frittage. La taille des grains des échantillons synthétisés à (600°C-650°C) est comprise entre 150-300 nm. Par contre le compact synthétisé à 800°C pendant 24h et à 900°C pendant 60h se compose de gros grains de quelques micromètres. Notons que la croissance cristalline des grains  $MgB_2$  évolue d'une façon considérable à 900°C [18].

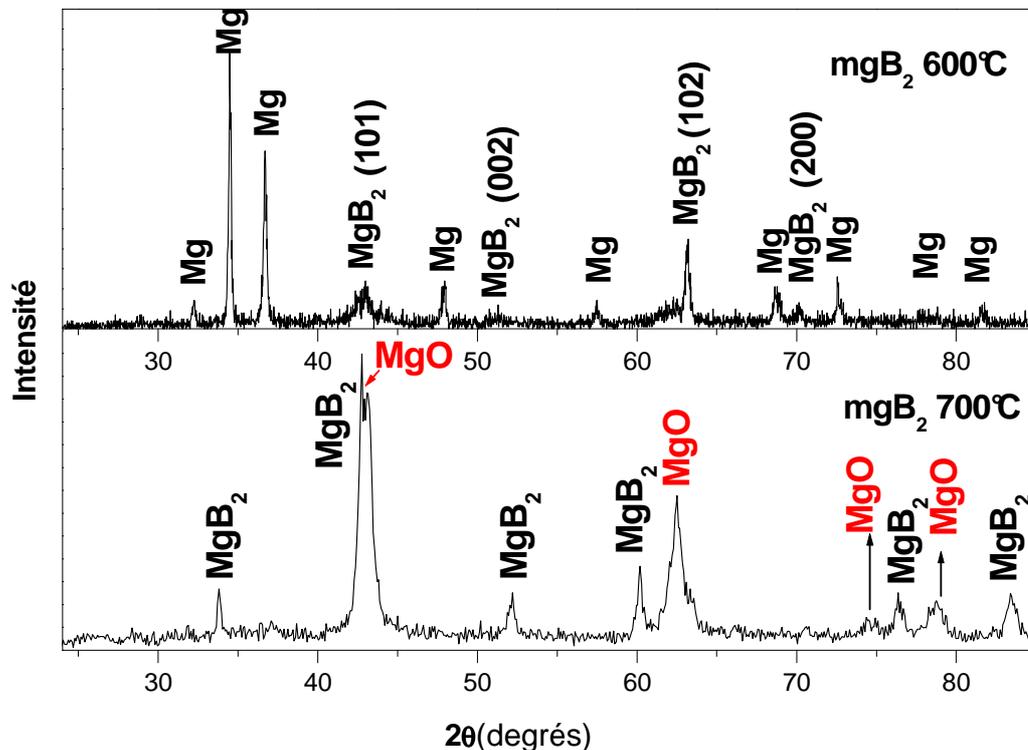


Figure III-9 : DRX de  $MgB_2$  élaboré à 600°C et 700°C pendant 1h.

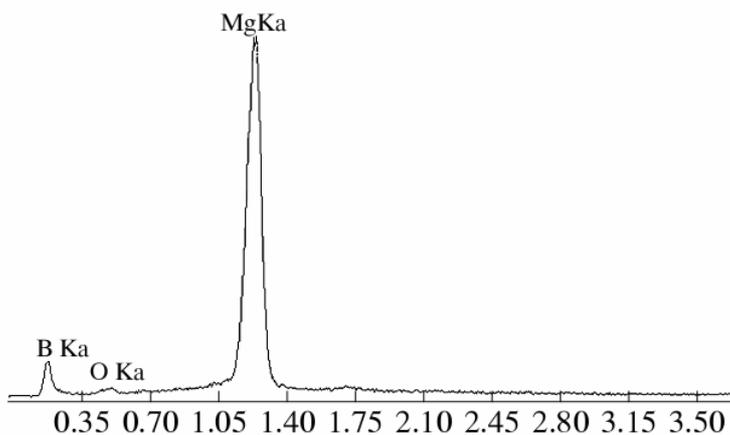


Figure III-10 : EDX de  $MgB_2$  élaboré à 600°C pendant 1h.

La littérature rapporte que la formation des cous particule –particule au stade initial du frittage se réalise à  $530^\circ C$  [17]. Ceci est en bon accord avec nos résultats de la DSC. Généralement, la diffusion superficielle est favorisée aux faibles granulométries, aux basses températures et aux débuts du frittage [7]. Notons que l'activité de l'atome ayant une basse température de fusion est mieux qu'une autre ayant un point de fusion élevé [6].

D'autre part, l'énergie d'activation pour la diffusion superficielle est bien inférieure à celle de la diffusion en volume. Le rapport des flux superficiels et volumiques est d'autant plus important que la température est basse [7]. En premier lieu, les atomes sont transportés du centre de la particule vers le cou par le processus de diffusion. Cette action mène à un grossissement de cou ce qui facilite l'interdiffusion  $MgB_2$ -B (figure III-11). Aux points de contact Mg- B se précipitent des petits grains de la phase minoritaire  $MgB_2$  [17]. Il faut mentionner que le taux de la réaction chimique entre le Mg et le B et le taux de diffusion de l'atome de Mg à travers la couche  $MgB_2$  sont des facteurs importants pour la formation de  $MgB_2$ . Ajoutant que le temps de la réaction peut être réduit en utilisant un broyage intermédiaire qui peut casser la couche  $MgB_2$  entourant la particule Mg afin de favoriser la réaction interfaciale [6].

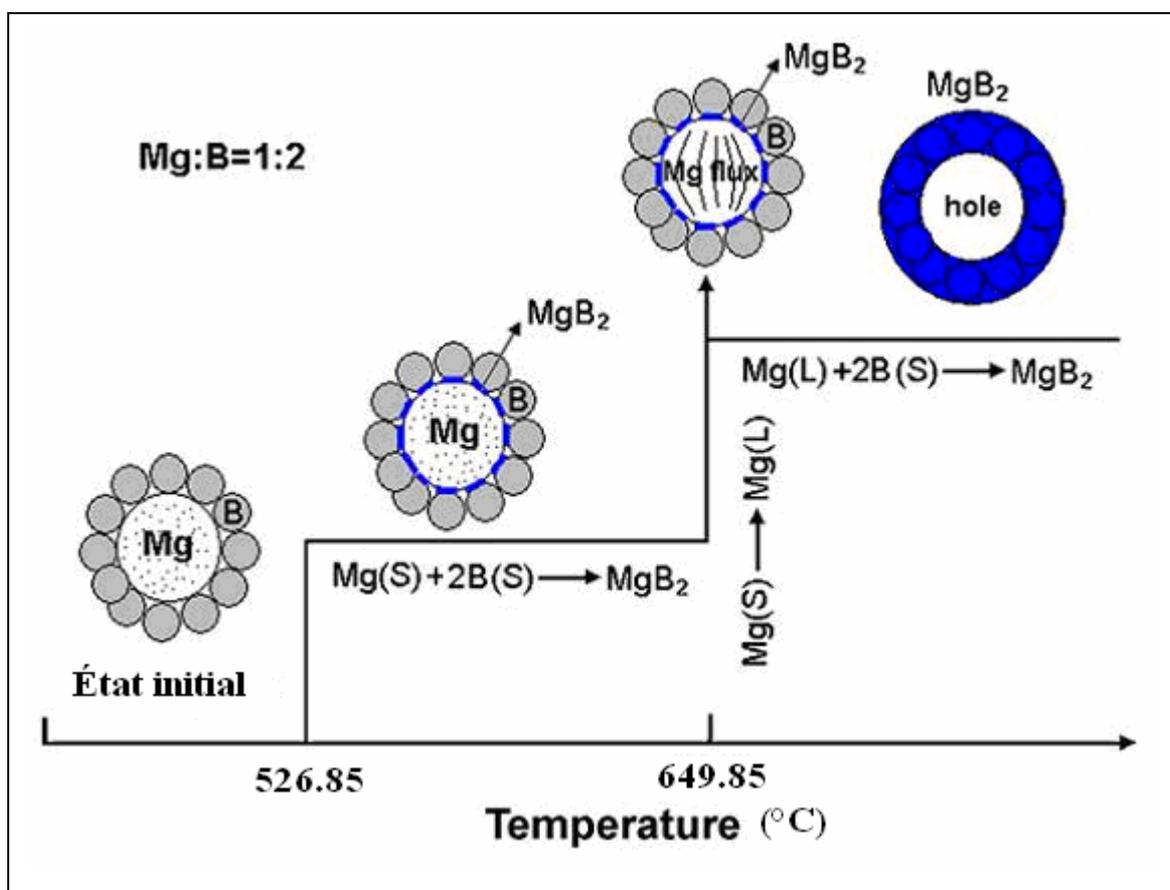


Figure III-11: Formation de la phase  $MgB_2$  par diffusion des atomes Mg- B [17]

À 600°C, les auteurs n'ont pas observé l'évolution des tailles des grains de  $MgB_2$  en fonction de la température car le grossissement de ces derniers est limité par le piégeage des pores. Dans ce cas, l'évolution de la taille des grains est contrôlée par le taux d'avancement des pores qui est négligeable devant celui du joint de grain. La porosité peut être considérée comme une phase secondaire qui bloque le mouvement du joint de grain et limite le grossissement des particules [17].

A 650°C, la phase liquide qui résulte de la fusion de Mg facilite la diffusion des atomes, ce qui répercute sur l'élargissement de la surface de contact entre les réactifs et le degré d'accomplissement de la réaction entre le B et le Mg résiduels. Le processus (solide -liquide) comporte trois aspects importants: 1-Réarrangement des particules. 2-Réaction solide- liquide. 3-Solution- reprécipitation et grossissement des grains. Comme les petits grains ont une bonne solubilité que les grosses, ils dissoudront le Mg puis se précipiteront à travers quelques particules. La reproduction de cette opération conduit à l'obtention des gros grains [17].

Il est également montré sur les figures III-12-13-14 que nous avons obtenu la phase  $MgB_2$  dans tous les échantillons élaborés par voie classique à 800°C, 900°C, 1000°C. La phase MgO détectée dans la plus part de nos produits résulte de la réaction entre le Mg et l'oxygène résiduel dans le tube du four pendant les différents stades du frittage. Par ailleurs, nous avons aperçu la formation des phases  $MgB_6$  et  $MgB_4$  à 1000°C qui sont les résultats des réactions de décomposition de  $MgB_2$  à hautes températures.

D. G. Hinks et al ont synthétisé le  $Mg_xB_2$  ( $0.6 < x < 1.3$ ) à 850°C pendant 0h-1h-2h et 8h. L'impureté dominante pour les échantillons riches en Mg ( $x > 1$ ) était le Mg même. Par contre le  $MgB_4$  était l'impureté pour les échantillons ( $x < 1$ ). Leurs remarques sur la variation des paramètres de maille résultent de la présence de multi phases dans le produit ainsi que les effets de microdéformations introduites par les interactions entre grains. Cette variation n'as aucune relation avec la variation de la stœchiométrie de la phase  $Mg_xB_2$ . Ils ont aperçu que la réaction entre les éléments Mg et B n'est plus complète, même si on augmente le temps du palier. Cette remarque est attribuée au gradient thermique du four utilisé. D'après leurs résultats, la phase  $MgB_4$  est obtenue quelle que soit la composition du mélange et sa température de frittage, due à l'évaporation de Mg et à son interaction avec l'oxygène [19].

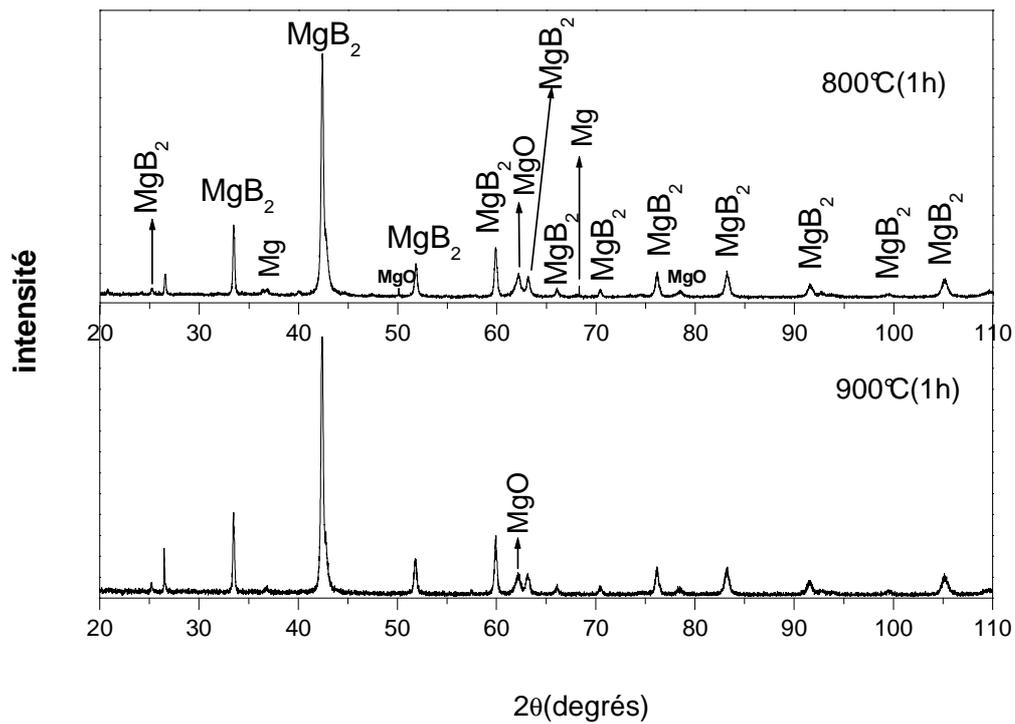


Figure III-12 : DRX de  $MgB_2$  élaboré à 800°C et 900°C pendant 1h.

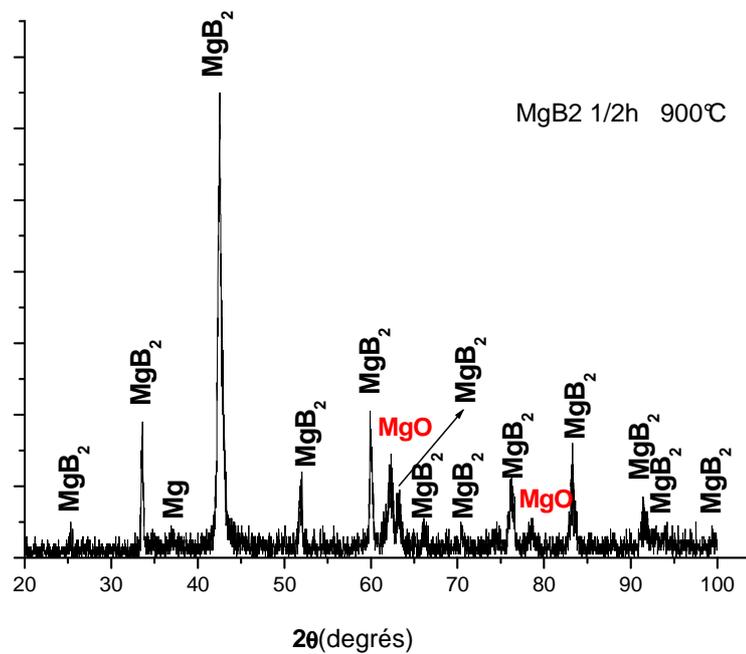


Figure III-13 : DRX de  $MgB_2$  élaboré à 900°C pendant 30 minutes.

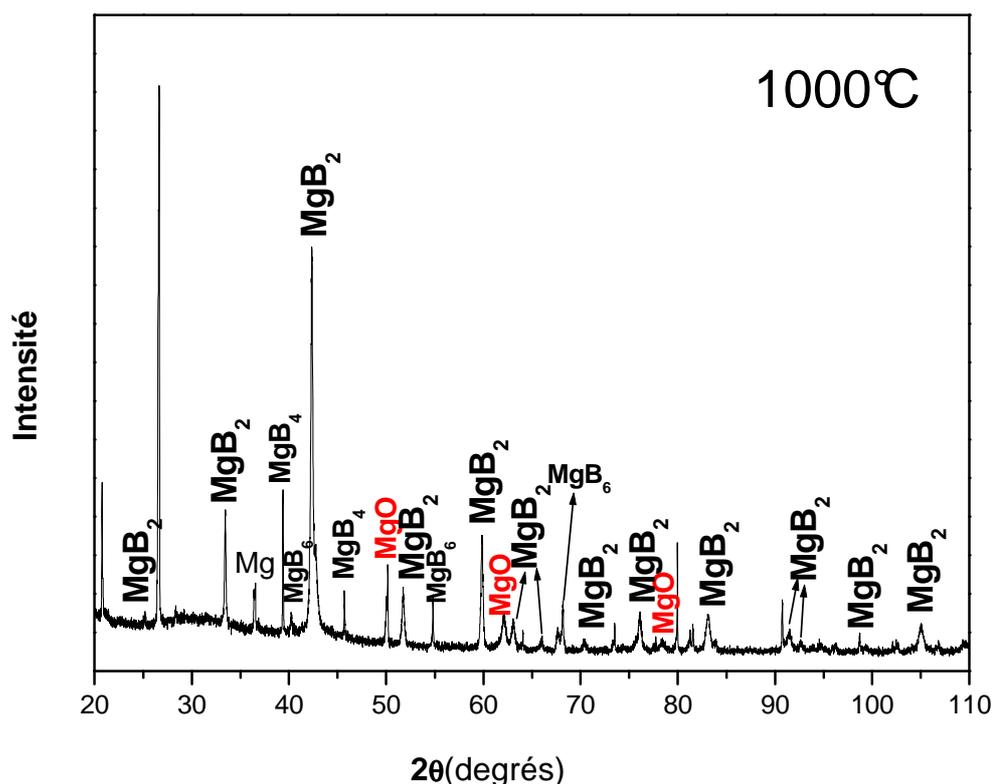


Figure III-14 : DRX du produit  $MgB_2$  élaboré à  $1000^\circ C$  pendant 1h

Dans un autre travail, G. J. Xu et al ont montré que la phase  $MgB_4$  apparaît lors de la synthèse de  $Mg_{0.8}B_2$  à des températures supérieures à  $800^\circ C$  [20]. Le  $MgB_2$  présente une faible dépendance température- coefficient de vaporisation:  $\alpha_{v,726.85^\circ C}=(5.9\pm 1.0)\times 10^{-2}$  et l'enthalpie d'activation de la décomposition de  $MgB_2$  à haute température est  $\Delta_{act}H^*(736.85^\circ C)=266.3\pm 5.6\text{KJmol}^{-1}$ . Cette réaction n'est pas une simple sublimation car c'est une réaction complexe entre gaz et solide qui comprend plusieurs étapes: -nucléation de  $MgB_4$ , ensuite diffusion de Mg à travers cette couche [21].

Un produit  $MgB_2$  plus homogène est obtenu à partir des poudres  $MgB_4$  et Mg à  $750^\circ C$  pendant 5 jours. Les auteurs ont ainsi montré que la phase  $MgB_2$  peut être transformée en  $MgB_4$  en élevant la température jusqu'à  $862^\circ C$  [22].

Généralement, tout changement de la température modifie simultanément les valeurs de la diffusion. En générale, les énergies d'activation sont telles que : énergie d'activation de diffusion en volume ( $E_v$ ) > ( $E_s$ ) énergie d'activation de diffusion superficielle, donc toute augmentation de température favorisera la diffusion en volume par rapport à la diffusion superficielle. On aura donc avantage à choisir un cycle thermique de température rapide, qui évite le domaine basse température [7].

L'analyse des différents résultats étudiés nous pousse à constater que l'accroissement de la température de frittage entraîne nécessairement l'augmentation du taux de conversion des réactifs de départ. Dans cette étude, nous avons cherché à déterminer les températures de frittage permettant d'obtenir de manière reproductible un matériau présentant la phase la plus favorable. Notre choix s'est donc porté sur le frittage à 800°C et 900°C. En dessous de celles-ci la cinétique du frittage est lente et à plus hautes températures la phase supraconductrice tend à se décomposer.

#### I-4-1-Paramètres cristallins :

Les paramètres cristallins de nos échantillons MgB<sub>2</sub> élaborés par différentes méthodes sont regroupés dans le tableau III-3.

	Conditions d'élaboration de MgB <sub>2</sub>	Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)	$\Delta a$ (%) $\Delta a = a - a_0 / a_0$	$\Delta c$ (%) $\Delta c = c - c_0 / c_0$	c/a
I	SHS : sans mèche	3.085	3.512	0.065	-0.25	1.138
II	SHS : avec la mèche	3.085	3.526	0.065	0.14	1.143
III	Explosion à 100 Ampères	3.084	3.525	0.032	0.11	1.143
IV	Frittage à 700 °C (1h)	3.072	3.505	-0.36	-0.45	1.141
V	Frittage à 800 °C (1h)	3.085	3.525	0.065	0.11	1.143
VI	Frittage à 900°C (1/2h)	3.081	3.508	-0.065	-0.37	1.139
VII	Frittage à 900 °C (1h)	3.086	3.520	0.097	-0.028	1.141
VIII	Frittage à 1000°C (1h)	3.088	3.531	0.16	0.28	1.144

Tableau III-3 : Paramètres de maille élémentaire des produits MgB<sub>2</sub>

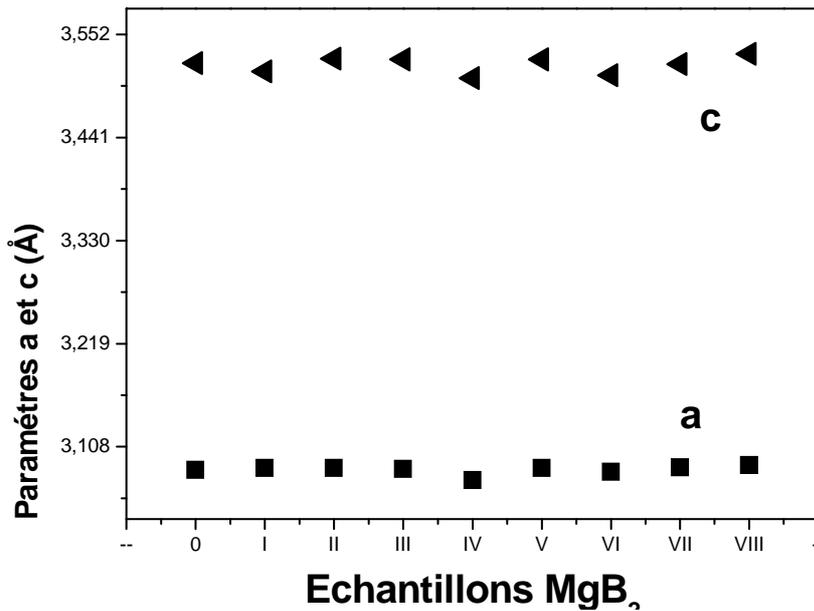


Figure III-15: Variation des paramètres cristallins de  $MgB_2$  synthétisés.

Nous avons cité : l'échantillon 0 = le  $MgB_2$  (ASTM- PDF n° 06-0640).

La figure III-15 illustre les paramètres cristallins de nos échantillons  $MgB_2$  élaborés par différentes méthodes. Les valeurs des paramètres (a) et (c) sont comparables à ceux de la littérature. Une diminution du paramètre (a) est obtenue à 700°C et une contraction de l'axe (c) est observée pour l'échantillon synthétisé à 700°C et 900°C (30 minutes). Les légères variations de ces paramètres par rapport à celles de la littérature sont assignables aux dilatation ou compression du réseau cristallin. Généralement, les impuretés interstitielles dilatent le réseau cristallin alors que les impuretés substitutionnelles peuvent dilater ou comprimer le réseau selon le diamètre des éléments solutés.

On note également une diminution du rapport (c/a) pour les échantillons suivant : ( $MgB_2$  amorcé sans TiC) - ( $MgB_2$  synthétisé à 900°C pendant 30 minutes). La diminution de ce rapport est due à la présence des lacunes Mg dans le matériau  $MgB_2$  [19]. Ce défaut cristallin est le résultat des microdéformations introduites dans le réseau de  $MgB_2$  [19].

Il faut souligner que l'utilisation des additifs du frittage affecte les paramètres de maille élémentaires. Les petites variations des paramètres de maille résultent des efforts d'interaction entre grains, qui peuvent être changées avec la composition de phase de chaque échantillon.

Ceci mène à un comportement plutôt complexe des paramètres de maille avec le changement de la composition initiale [19].

G. J. Xu et all ont remarqué en synthétisant le  $Mg_xB_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ) que le paramètre (a) augmente sensiblement avec l'ajout de Mg. Par contre l'augmentation ou la diminution de x mène à une diminution du paramètre (c) [20]. Une synthèse à  $950^\circ C$  pendant 12h a été réalisée en utilisant les additifs : 10%  $B_4C$ , 3%  $Al_4C_3$ , 10%  $SiC$ , 10%  $TiC$ , 10%  $ZrC$ , 10%  $NbC$ , 10%  $Mo_2C$ , 10%  $HfC$  et 10%  $WC$ . Il est observé une réduction du paramètre (a) dans tous les échantillons dopés due à la substitution du bore par le carbone C dans la matrice  $MgB_2$ . Egalement, le paramètre (a) diminue notablement en augmentant la température du frittage [23].

Les échantillons dopés par le carbure  $Al_4C_3$  à  $600^\circ C$ - $850^\circ C$ - $950^\circ C$  présentent un changement du paramètre (c) dû à la substitution de Al sur le site de Mg. Leurs résultats confirment que les atomes des éléments Ti ; Zr, Nb, Mo, Hf, W ne substituent pas le Mg dans la matrice de  $MgB_2$  [23].

Le paramètre cristallin (a) du système  $Mg_{(1-x)}Cu_xB_2$  ( $x=0-0.1-0.2-0.4$ ) élaboré par SHS augmente en augmentant le pourcentage du dopage par contre le paramètre (c) ne présente en générale aucun changement. Ce résultat implique que les atomes Mg sont partiellement substitués par ceux du Cu dans la maille de  $MgB_2$ . Les paramètres cristallins de  $Mg_{0.9}Cu_{0.1}B_2$  ( $x=0.1$ ) et de  $Mg_{0.8}Cu_{0.2}B_2$  ( $x=0.2$ ) sont en générale identiques ce qui prouve que la limite de solubilité obtenue est  $x=0.1$  [13].

Une élévation considérable des effets de microdéformations est notée dans les échantillons élaborés à haute pression, car celles-ci, produites pendant la synthèse provoquent une forte agglomération entre les grains. De ce fait, la relaxation de ces microdéformations sera difficile à se produire [19].

S. Li et all ont fait l'ajout de 10%  $SiC$  au mélange initial  $MgB_2$ . La température du frittage était entre ( $700^\circ C$  et  $900^\circ C$ ). Leurs produits finaux se composent de 80% de la phase désirée  $MgB_2$ , 20%  $MgO$  et  $Mg_2Si$ . La substitution de B par C a causé la contraction de l'axe (a) de  $3,087\text{\AA}$  jusqu'à  $3,055\text{\AA}$ . Leurs résultats indiquent que la substitution complète n'est pas réalisée [24].

#### **I-4-2-Taille des cristallites :**

Les tailles des cristallites des échantillons synthétisés par voie classique sont présentées sur la figure III-16a. Nous pouvons voir que la taille des cristallites accroît sensiblement avec la température du frittage. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la littérature. En ce

qui concerne les échantillons de la SHS, on peut noter que les tailles moyennes des cristallites sont presque constantes (figure III- 16b).

D'après la littérature, dans le mélange des poudres, la courbure qui résulte met la matière en compression du côté des petits grains, en tension du côté des gros. Le gradient de contrainte induit un flux de matière, ce qui provoque un déplacement des joints de grains vers leurs centres de courbure et donc un grossissement moyen des grains [7].

On peut observer sur la figure III-1c la taille moyenne des cristallites des phases  $MgB_2$  avec additifs qui diminue rapidement jusqu'à une valeur de l'ordre de 14nm en ajoutant 2%Cu au mélange ( $Mg+2B$ ). L'affinement de la taille moyenne des cristallites est assignable aux additifs C et Cu. En fait, on observe souvent des lois de croissance moins rapides, en raison d'impuretés qui peuvent freiner le déplacement des joints de grains. Deux cas sont envisageable : impureté dissoute (existence d'une solution solide, système monophasé) ou non dissoute dans la céramique (système biphasé). Dans le deuxième cas des microprécipités peuvent être présents aux joints de grains. Ils exercent chacun une force de freinage constante, par contre la force motrice qui tend à déplacer les joints de grains diminue. Il existe donc un rayon critique pour lequel les deux forces seront opposées, le grossissement provisoirement stoppé. Le second cas où les impuretés entrent totalement en solution solide dans la matrice. Cette dissolution est rarement homogène, elle conduit à une dissolution préférentielle aux joints de grains qui correspondent à des zones de basse énergie. Au cours de leurs déplacements, les joints de grains seront freinés par les impuretés qu'ils doivent entraîner. Lors du dernier stade du frittage des céramiques, le grossissement des grains se produit dans un matériau qui contient des pores localisés aux joints de grains. Ces pores se comportent comme des inclusions mobiles exerçant une force de freinage [7].

L'ajout de SiC au mélange  $MgB_2$  facilite la formation d'un produit nano structuré. Il est trouvé que la direction (211) est favorisée pour la croissance des nanodomains, en plus, l'énergie du plan (211) représente la valeur minimale du système [24].

Les auteurs ont rapporté que la quantité d'énergie de formation des défauts d'empilement dans le plan (001) est potentiellement importante (presque  $945\text{erg}/\text{nm}^2$ ) puisque les hautes énergies de surface sont associées à des plans cristallographiques de bas indices [24].

La formation de la phase  $MgB_2$  passe par la diffusion de la vapeur de Mg dans la matrice amorphe de B. L'arrangement aléatoire des atomes de B dans la phase amorphe mène à de nombreux défauts atomiques, citant les dislocations qui se forment dans le produit à partir de la réaction Mg- B. Pendant la cristallisation, des parois de dislocations se forment à partir des

rangs aléatoires de ces derniers (figure III-17a) et comme conséquence, des joints de grains se forment et servent à connecter les nanodomains ordonnés (figure III-17c). Pour minimiser l'énergie du système, les nanodomains seront entourés par les dislocations qui ont normalement migré vers les joints de grains et les interdomaines. Il en résulte une rotation des cristallites A et B pour former un cristal plus gros (figure III-17d). Finalement un cristal (211) de taille importante peut être obtenu en renouvelant cette opération sur les nanodomains voisins (figure III-17e)[24].

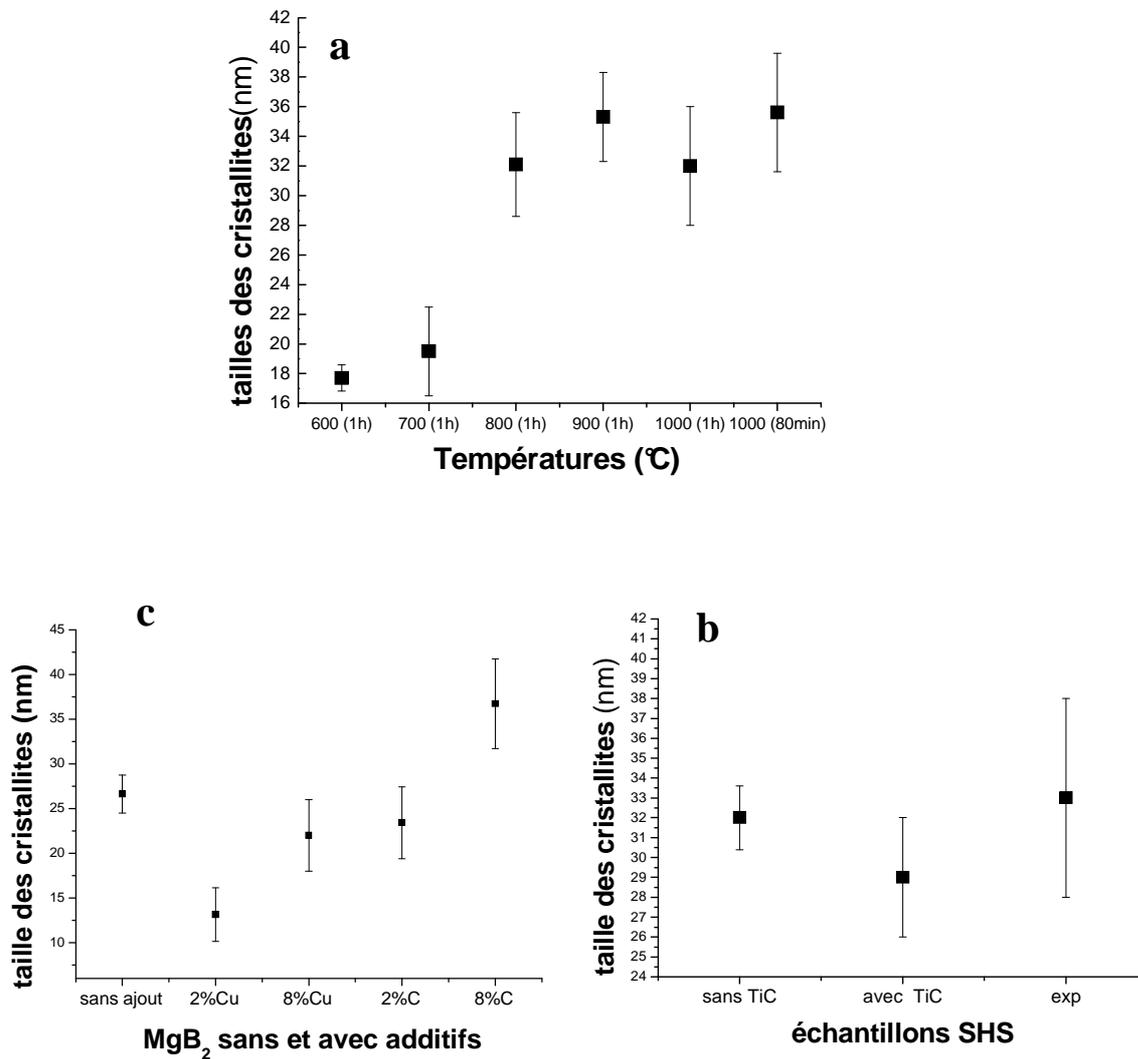


Figure III-16 : a- Echantillons élaborés par voie classique.  
 b- Produits SHS.  
 c- Produits avec et sans additifs.

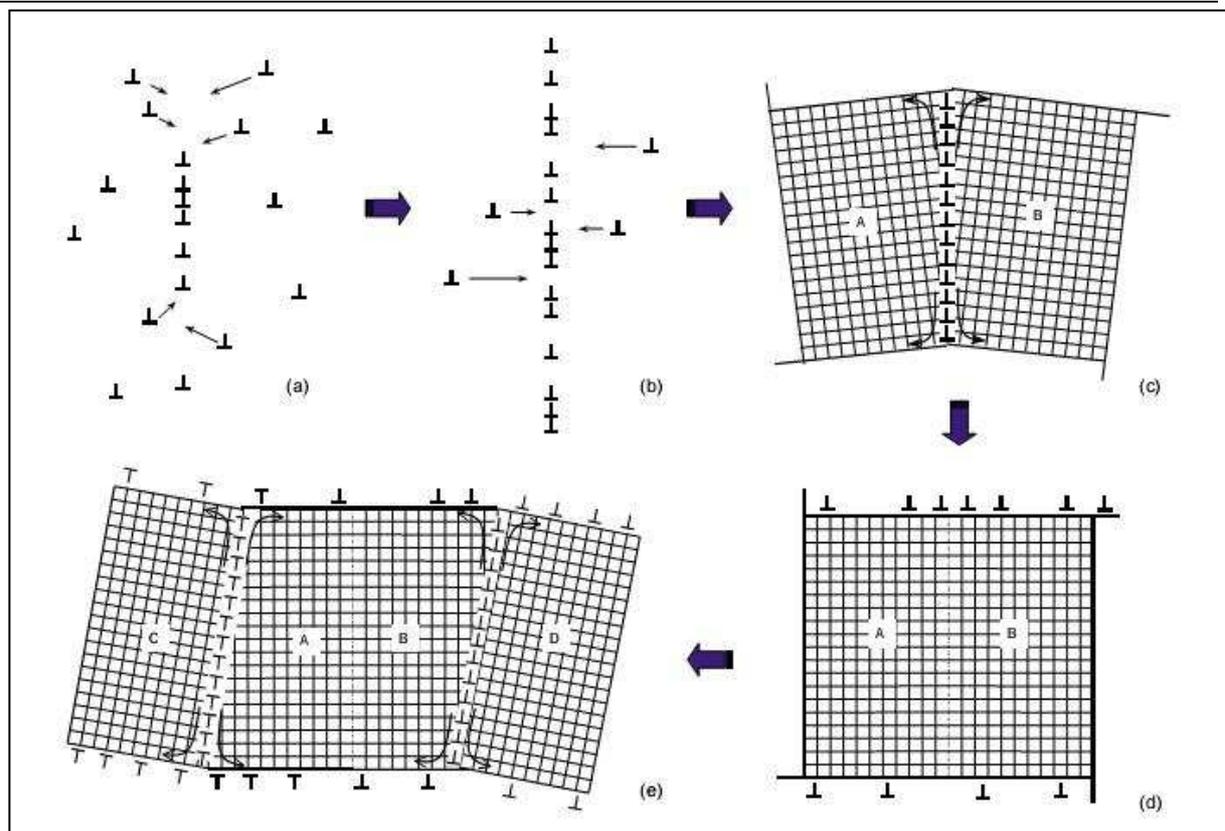


Figure III-17 : Formation du nano cristal  $MgB_2$  [24]

A, Yamamoto et al [18] ont dopé le  $MgB_2$  par 20% SiC. L'élargissement des pics de DRX est lié à deux facteurs: taille des cristallites, défauts et microdéformations. Ils ont trouvé que les échantillons dopés par SiC présentent une destruction de la cristallinité (élargissement de la raie (110)), mais leurs tailles des grains sont presque identiques. Ceci conduit à constater que les dislocations et les différents types de défauts cristallins produits à basse température de même que la substitution de B par C jouent un rôle important dans la détermination de la cristallinité.

Pour améliorer le piégeage de flux par la dégradation de la cristallinité deux hypothèses sont envisagées. La première tend à proposer l'augmentation du taux de centres de piégeage sur les sites intrinsèques de  $MgB_2$ . Dans ce cas : les joints de grains réagissent comme des pièges efficaces. La seconde hypothèse consiste à considérer la génération de nouveaux centres, comme, les défauts ponctuels ou bien les petits précipités non supraconducteurs qui se situent à l'intragrain ou dans les joints de grains à condition que leurs tailles soient comparables à celles des vortex : la longueur de cohérence de  $MgB_2$   $\xi_{ab}$  (0K= -273.15°C) est de l'ordre de 6nm par contre la valeur de  $2\xi$  est presque 20nm à (20K= -253.15°C) [18].

### **I-5-Caractérisation par Microscopie Optique :**

Les micrographes optiques à faibles grossissements montrent des surfaces denses pour tous les échantillons présentés sur les figures III-18-19-20-21-22-23. On remarque une fissure bien claire à la surface de l'échantillon élaboré à 800°C.

### **I-6- Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB) :**

Au cours des synthèses, il est apparu que les dimensions des échantillons (pastilles) augmentent, signe de l'établissement d'une porosité importante. Les micrographes électroniques à balayage prouvent que les échantillons synthétisés par SHS ainsi que par voie classique possèdent des morphologies tout à fait différentes. La morphologie des particules dépend très étroitement des conditions expérimentales de synthèse. Cette dissemblance peut être expliquée par la différence dans les taux du chauffage.

On peut voir que le micrographe électronique à balayage de  $MgB_2+2\%C$  élaboré par SHS (figure III-24) présente une microstructure dense.

Par contre, de gros pores supérieurs à 50 $\mu m$  sont observés pour la microstructure de  $MgB_2$  amorcé par TiC (figure III-25).

Le micrographe III-26 présente un aspect granulaire du produit ( $MgB_2$  amorcé sans mèche TiC) ainsi qu'une microstructure fine et homogène de grains arrondis de l'ordre de 2.5  $\mu m$ . Des espèces vides de l'ordre de 5 $\mu m$  sont aussi observables sur cette image.

Le micrographe électronique à balayage de  $MgB_2$  élaboré par explosion thermique (figure III-27) présente une microstructure de larges granules de taille supérieure à 50 $\mu m$ , de larges pores sont aussi observables entre ces derniers. Notons que les larges espèces vides ont une influence directe sur les mesures magnétiques.

Pour la courte durée de frittage : les figures III-28-29 présentes des différences en microstructure des échantillons élaborés. La microstructure de l'échantillon (600°C) présente de larges granules de l'ordre de 50 $\mu m$  entourés par de petits grains sphériques (figure III-28). En revanche, celle de l'échantillon (700°C) comporte de gros pores inférieurs à 50 $\mu m$  (figure III-29).

La microstructure dense de l'échantillons (900°C-1h) présente de petits grains sous forme sphériques et un gros pore de l'ordre de 50 $\mu m$  (figure III-30).

La figure III-31 présente la microstructure de  $\text{MgB}_2$  (900°C-30minutes) qui cristallise sous forme de petites plaquettes de tailles inférieures à 10 $\mu\text{m}$ . Ces plaquettes laissent entre elles, lors de leurs croissances de petits espaces vides.

D'après la figure III-32, aucune porosité n'est observée pour la microstructure de l'échantillon (1000°C-1h). Ce résultat est probablement dû à l'augmentation de la température. La densification augmente avec la température qu'il y ait ou non solubilité. Ceci résulte, selon le système mis en jeu, d'une augmentation du mouillage, d'un accroissement de la solubilité, d'un changement de viscosité, etc [7].

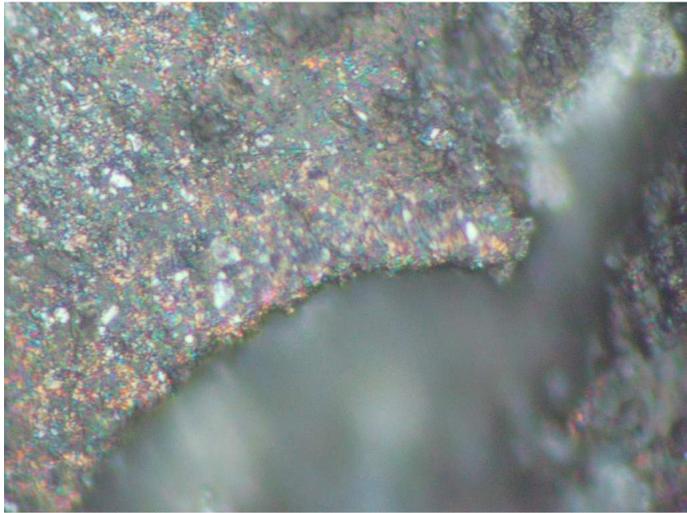


Figure III-18 : Image optique de  $MgB_2$  élaboré par frittage à 800°C pendant 1 heure.  
Agrandissement x50

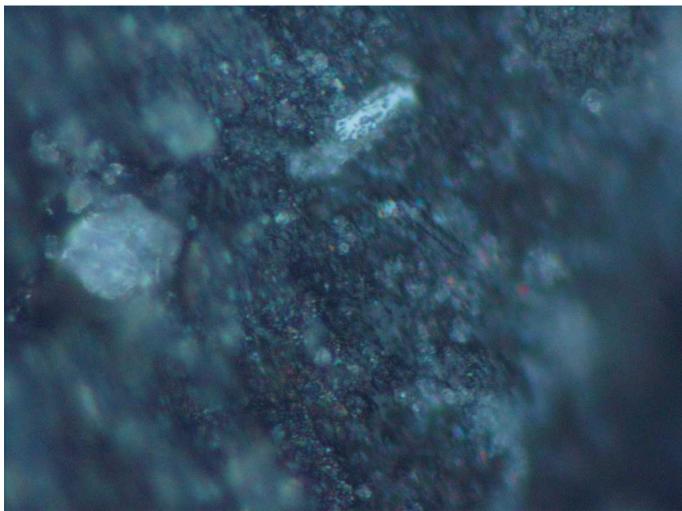


Figure III-19 : Image optique de  $MgB_2$  élaboré par SHS amorcé par TiC.  
Agrandissement x50

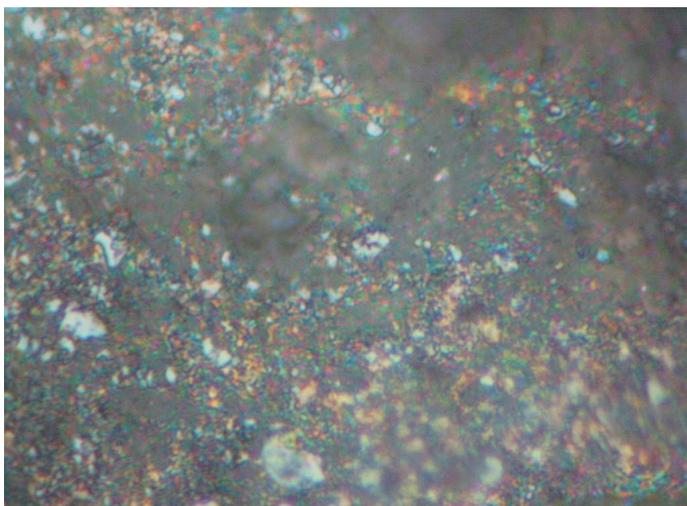


Figure III-20 : Image optique de  $MgB_2$  élaboré par frittage à 800°C pendant 1 heure.  
Agrandissement x1000

Figure III-21: Image optique de  $MgB_2$  élaboré par frittage à  $900^\circ C$  pendant 1 heure.  
Agrandissement x1000

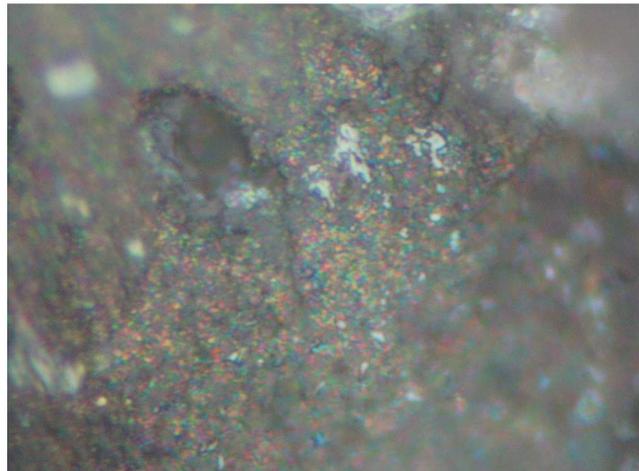


Figure III-22 : Image optique de  $MgB_2$  élaboré par frittage à  $1000^\circ C$  pendant 1 heure.  
Agrandissement x1000

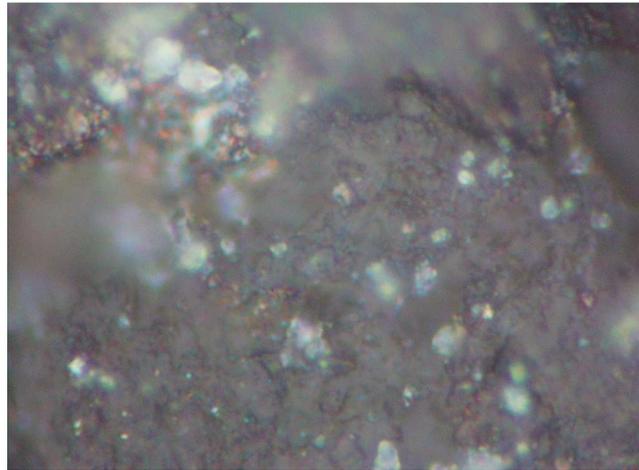
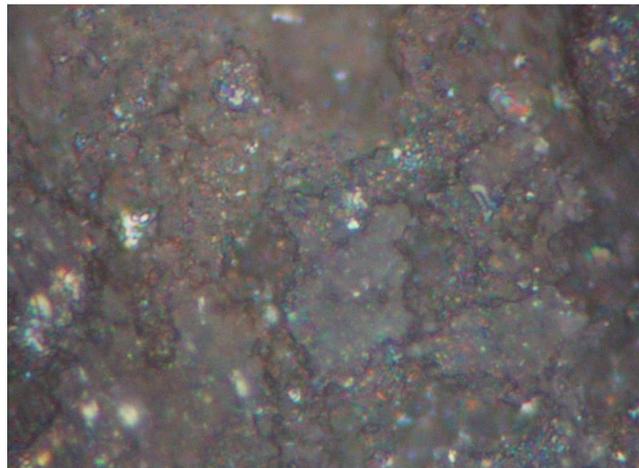


Figure III-23: Image optique de  $MgB_2 + 8\% Cu$  élaboré par SHS.  
Agrandissement x1000



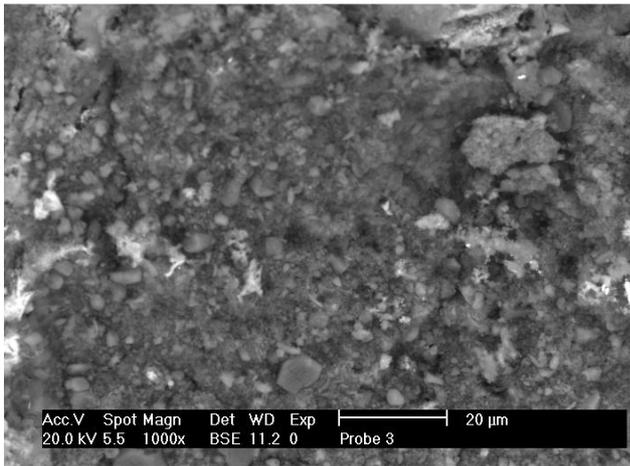


Figure III-24 : Photo MEB de  $MgB_2+2\%C$  (SHS).

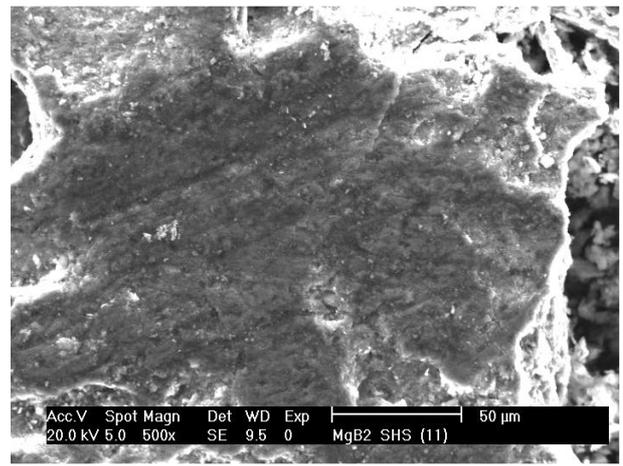
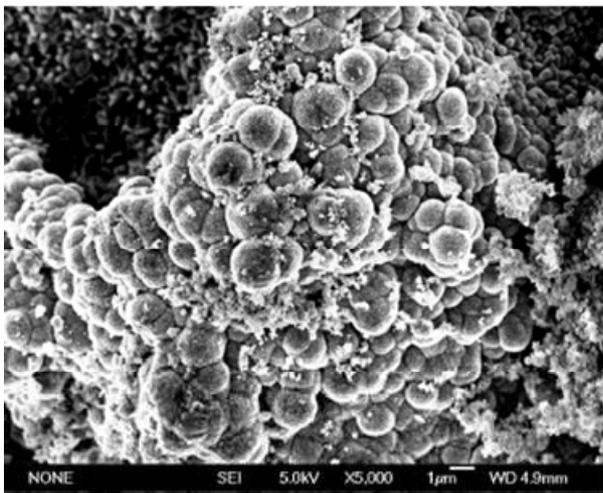


Figure III-25 : Photo MEB de  $MgB_2$  amorcé par TiC (SHS).



X5000



X15000

Figure III-26 : Photo FEMEB de  $MgB_2$  élaboré par SHS amorcé sans TiC.

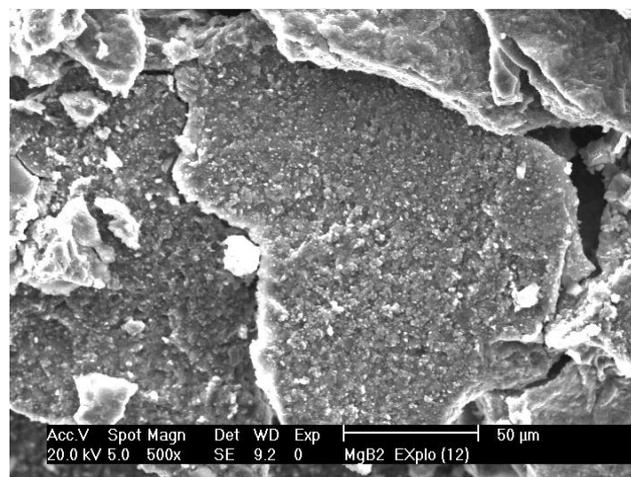


Figure III-27 : Photo MEB de  $MgB_2$  élaboré par explosion thermique

### III- Analyse microstructurale et structurale de $MgB_2$

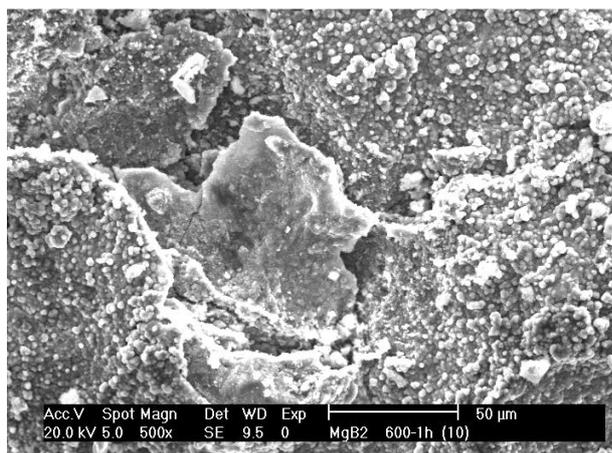


Figure III-28 : Photo MEB de  $MgB_2$  élaboré à 600°C pendant 1h.

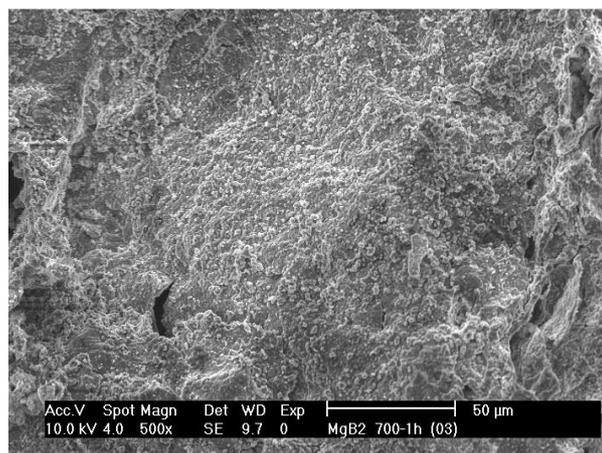


Figure III-29 : Photo MEB de  $MgB_2$  élaboré à 700°C pendant 1h.

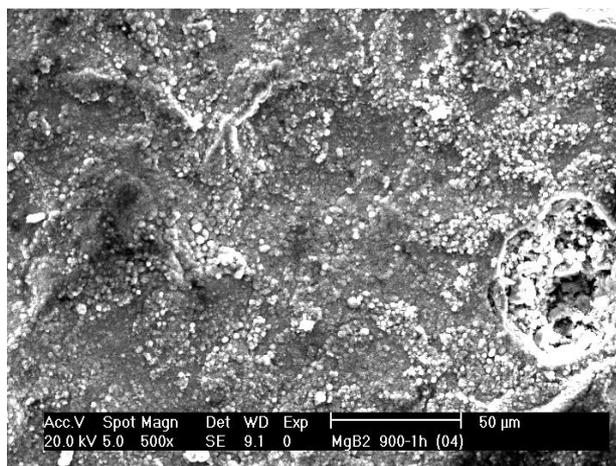


Figure III-30 : Photo MEB de  $MgB_2$  élaboré à 900°C pendant 1h.

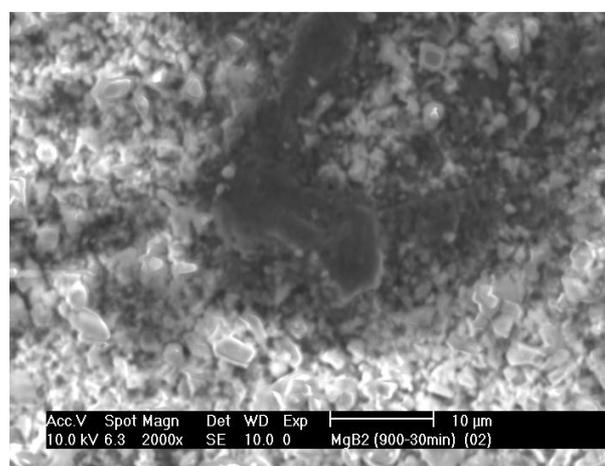


Figure III-31: Photo MEB de  $MgB_2$  élaboré à 900°C pendant 30min.

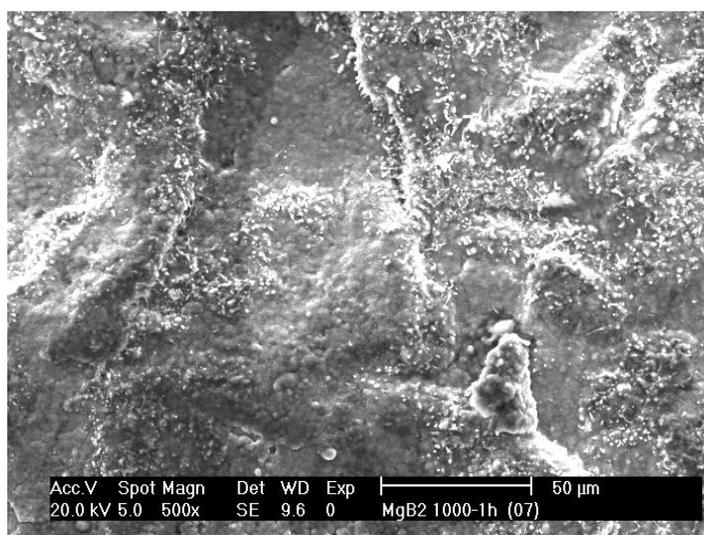
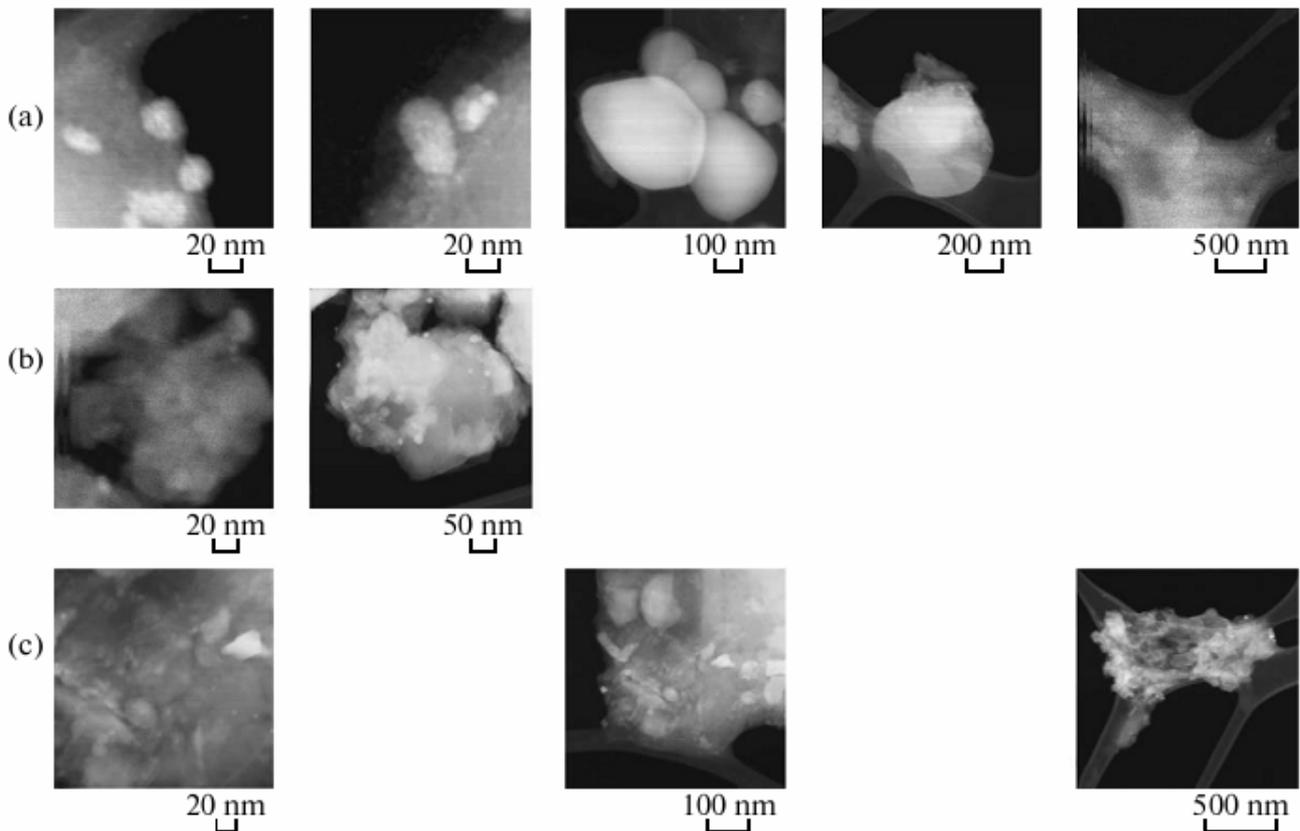


Figure III-32 : Photo MEB de  $MgB_2$  élaboré à 1000°C pendant 1h.

### I-7-Caractérisation par Ultra- STEM :



Le cliché obtenu en microscope Ultra- STEM est reporté sur la figure III-33. On note, une nanométrie des produits avec des tailles de cristallites comprises entre 10nm-20nm-40nm-100nm et 400nm (figure III-33a). Ce résultat peut être en accord raisonnable avec les valeurs moyennes 29nm pour le  $MgB_2$  et 38nm pour le  $MgO$  déduites de l'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillons  $MgB_2$  élaboré par SHS avec TiC.

On note également que le cliché de  $MgB_2$  préparé par explosion thermique présente des tailles d'agrégats de l'ordre de 100 et 200nm (figure III-33b).

Les tailles de cristallites de l'échantillons  $MgB_2$  préparé par frittage à  $900^\circ C$  pendant 30 minutes sont comprises entre 20nm-50nm et inférieures à 100nm. Ce résultat peut être en accord raisonnable avec la valeur moyenne 32nm déduite de l'analyse par diffraction des rayons X. On note également l'apparition d'agrégats de tailles supérieures à 100nm (figure III-33c).

### Références:

- [1] A.Gumbel, J.Eckert, G.Fuchs, K.Nenkov, K.H.Muller, L.Schultz, *Appl.Phys.Lett.* 80 (2002) 2725-2727.
- [2] R.A.Varin, Ch.Chiu, S.Li, *Journal of Alloys and Compounds* 370 (2004) 230-243.
- [3] A Talapatra, S K Bandyopadhyay, Pintu Sen, A Sarkar and P Barat, Phase formation of superconducting  $MgB_2$  at ambient pressure, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 5, October 2004, pp. 429–432.
- [4] Shicheng Yan, Yafeng Lu, Guoqing Liu, The kinetic analysis of formation behaviour for the  $MgB_2$  phase, *Journal of Alloys and Compound*, Volume 443, Issues 1-2, 27 September 2007, Pages 161-165.
- [5] S.C.Yan, G.Yan, C.F.Liu, Experimental study on the phase formation for the Mg-B system in Ar atmosphere, *Journal of Alloys an Compounds* 437 (2007) 298-301.
- [6] Dominique vrel, synthèse de matériaux céramiques par combustion auto - entretenue de poudres .modélisation et application au carbure de titane. Thèse, paris nord, 1995.
- [7] Bernache Assolant, chimie –physique du frittage, 1993, chapitre9, les mécanismes de la densification en phase solide, 165-229.
- [8] Schaffer GB, McCormick PG. *Metall Trans A* 1992;23A:1285.
- [9] Laszlo Takacs, Self-sustaining reactions induced by ball milling, *Progress in Material Science* 47 (2002) 355-414.
- [10] Caley ER, Richards JFC. *The ophrastus on stones*. Columbus: The Ohio State University, 1956.
- [11] Carey-Lea;M. *Phil Mag* 1892;34:46 and 1894; 37:470.
- [12] YoshihikoTakano and all, Superconducting properties of combustion synthesized  $MgB_2$ , *Physica C* 412–414 (2004) 125–129.
- [13] W.J.Feng, T.D. Xia, T.Z. Liu, W.J. Zhao , Z.Q. Wei, Synthesis and properties of  $Mg_{(1-x)}Cu_x B_2$  bulk obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)method at low temperature, *Physica C* 425(2005)144–148.

- [14] K.Kalaydjiev, V. Lovchinov, D.Dimitrov, Superconducting nanostructured Magnesium Diboride, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 7, No. 1, February 2005, p.243-426.
- [15] K. Przybylski et al. Synthesis and properties of  $MgB_2$  obtained by SHS method. *Physica C* 387 (2003) 148-152.
- [16] I. Zlotnikov et al. Processing of dense bulk  $MgB_2$  superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 3517-3522.
- [17] Q.Z.Shi, Y.C.Liu, Phase formation process of bulk  $MgB_2$  analyzed by Differential Thermal Analysis during sintering, *Journal of Alloys and Compound*, Volume 458, Issues 1-2, 30 June 2008, Pages 553-557.
- [18] A. Yamamoto et al. Crystallinity and flux pinning properties of  $MgB_2$  bulks, *Physica C* 445-448 (2006) 806-810.
- [19] D.G.Hinks, *Physica C* 382 (2002) 166-176.
- [20] G.J.Xu, R.Pinholt, J.Bild-Sorensen, Effect of starting composition and annealing temperature on irreversibility field and critical current density in  $Mg_xB_2$ , *Physica C* 434 (2006) 67-70.
- [21] S.Brutti, G.Balducci, G. Gigli, Thermodynamic and kinetic aspect of decomposition of  $MgB_2$  in vacuum: Implication for optimization of synthesis conditions, *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 578-586.
- [22] Ruth Schmitt, Jochen Glaser, Thomas Wenzel, A reactivity study in the Mg-B system reaching for an improved synthesis of pure  $MgB_2$ , *Physica C* 436 (2006) 38-42.
- [23] A.kiyasu Yamamoto, Jun-ichi Shimoyama, Shinya Ueda, Reactivity of carbides in synthesis of  $MgB_2$  bulks, *Physica C* 445-448 (2006) 801-805.
- [24] S.Li, T.H.Yip, C.Q.Sun, Origin of self –aligned nono-domains in  $MgB_2$ , *Ceramics International* 30 (2004) 1575-1579.

## CHAPITRE IV : Analyse microstructurale et structurale de $\text{MgCNi}_3$

### I- Synthèse par combustion (SHS) :

Lors du broyage, des transformations de phase peuvent se produire. Cette transformation provient en générale des chocs mécaniques intervenant lors de ce traitement. Il est intéressant de rappeler que selon le choix des conditions expérimentales (granulométrie–stoechiometrie -nature de poudre- vitesse et temps de broyage- rapport masse/bille) une phase amorphe, solution solide ou cristalline peut se produire directement par broyage mécanique. De plus, l'activation mécanique rend également l'auto- propagation possible dans des cas thermodynamiquement moins favorables. La figure IV-1 présente le spectre DRX de la poudre de départ ( $\text{Mg}+\text{C}+3\text{Ni}$ ) broyée 5h. Ce diagramme révèle la coexistence des pics de diffractions de Ni de structure Cubique à Faces Centrées (CFC), de Mg de structure hexagonale compacte (HC) et du graphite C de structure hexagonale (HP). Aucune réaction n'a eu lieu entre les poudres élémentaires. On remarque encore la disparition de toutes phase oxydes, mais un prolongement de temps de broyage et/ou une intensité trop élevée augmentent le risque de contamination par l'oxygène.

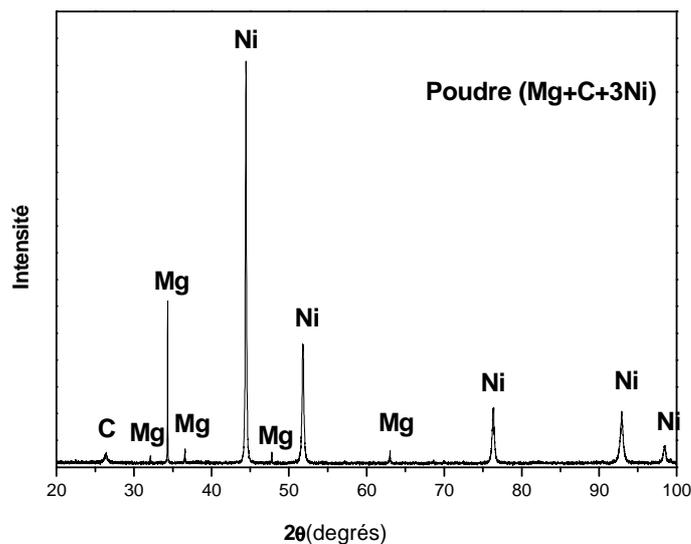


Figure IV-1 : Eléments de départ ( $\text{Mg}+\text{C}+3\text{Ni}$ ) broyés 5h

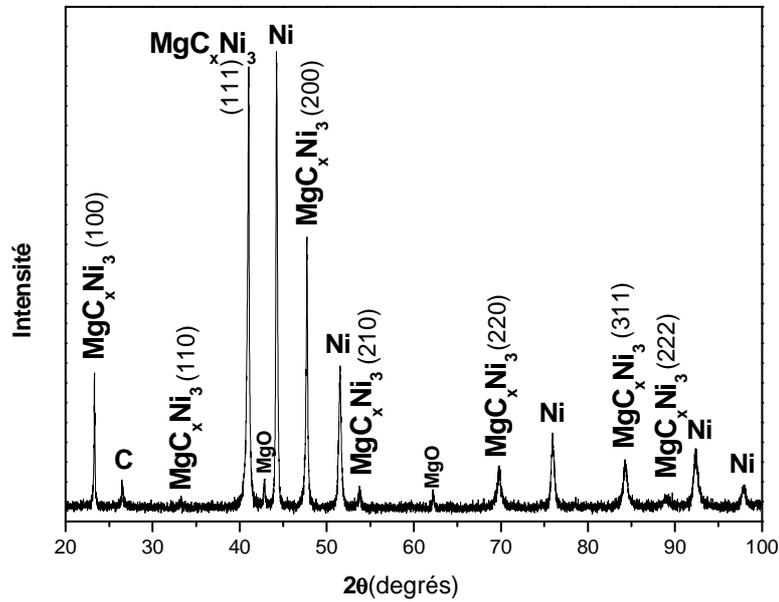


Figure IV-2 : DRX de l'échantillon 1 synthétisé par SHS (amorçage à 100ampères).

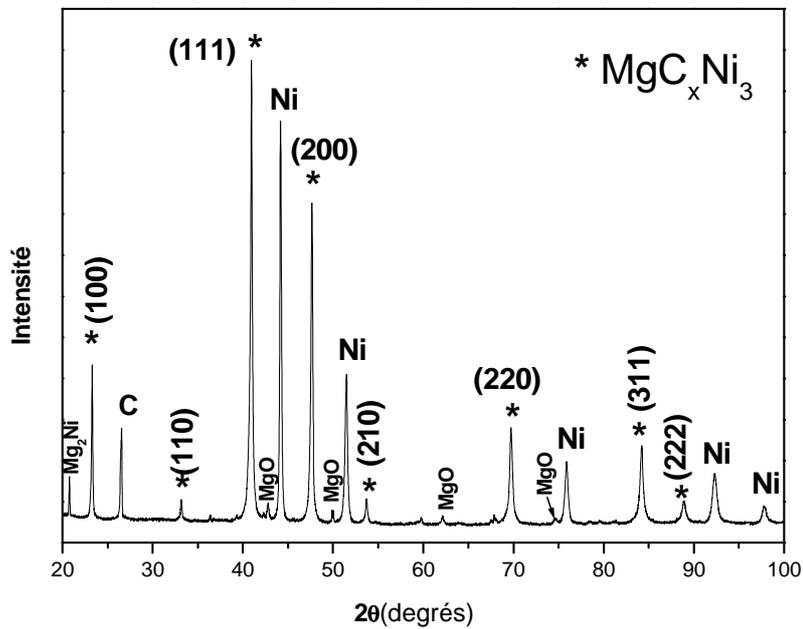


Figure IV-3 : DRX de l'échantillon 2 synthétisé par SHS (amorçage 2 fois).

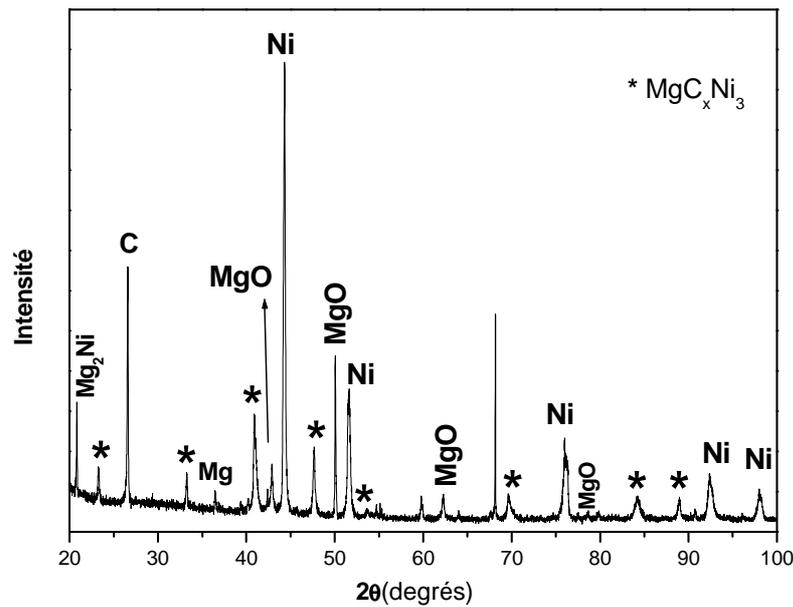


Figure IV-4 : DRX de  $\text{MgCNi}_3$  synthétisé par explosion thermique (échantillon 4 amorcé par 50ampères).

Les spectres DRX des échantillons synthétisés par SHS sont présentés sur les figures IV-2-3. On peut remarquer l'apparition de la phase  $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$  pour les deux échantillons élaborés par SHS. Nous avons amorcé par une plaque de graphite l'échantillon 1 en utilisant une intensité de courant de 100 ampères. Par contre l'échantillon 2 (figure IV-2) a été amorcé à 100 ampères deux fois (figure IV-3). Dans les deux cas, la réaction de combustion s'est effectuée en quelques secondes. En ajoutant une énergie supplémentaire (amorçage 2 fois), les pics de la phase  $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$  commencent à devenir plus dominants et les intensités des pics de Ni diminuent légèrement ce qui explique une augmentation du taux de conversion en produit  $\text{MgCNi}_3$  après la combustion de l'échantillon 2. Cette énergie supplémentaire provenant d'un double amorçage favorise la réaction entre les éléments Mg-C-Ni. La figure IV-4 présente le spectre DRX de  $\text{MgCNi}_3$  élaboré par explosion thermique en utilisant une intensité de courant de 50 ampères. Le spectre montre l'apparition des pics caractéristiques des phases:  $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$ -MgO- $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , le Ni comme phase principale en plus du C et Mg résiduels.

#### IV : Analyse microstructurale et structurale de $\text{MgCNi}_3$

La figure IV-5 présente le spectre DRX de l'échantillon 4 (tableau II-5). L'élaboration de cet échantillon comporte deux étapes :

1-Traitement par voie classique à  $920^\circ\text{C}$  pendant 5h.

2-Explosion thermique.

Le premier traitement que nous avons fait n'a pas conduit à la formation de la phase voulue  $\text{MgCNi}_3$ . De ce fait, nous avons choisi de passer une intensité de courant de 80 ampères à travers cet échantillon de composition  $\text{Mg}_2\text{Ni-Ni-C-MgC}_x\text{Ni}_3\text{-MgO-Mg}$  après frittage. Le diagramme DRX du produit après le passage du courant à travers l'échantillon présente des raies très fines et bien définies correspondant à une phase bien cristallisée. Nous pouvons identifier clairement les raies principales correspondant le  $\text{MgCNi}_3$ .

Ce résultat nous pousse à constater que l'énergie fournie par ce deuxième traitement favorise la cinétique de diffusion entre les atomes du matériau pour obtenir le composé recherché  $\text{MgCNi}_3$ .

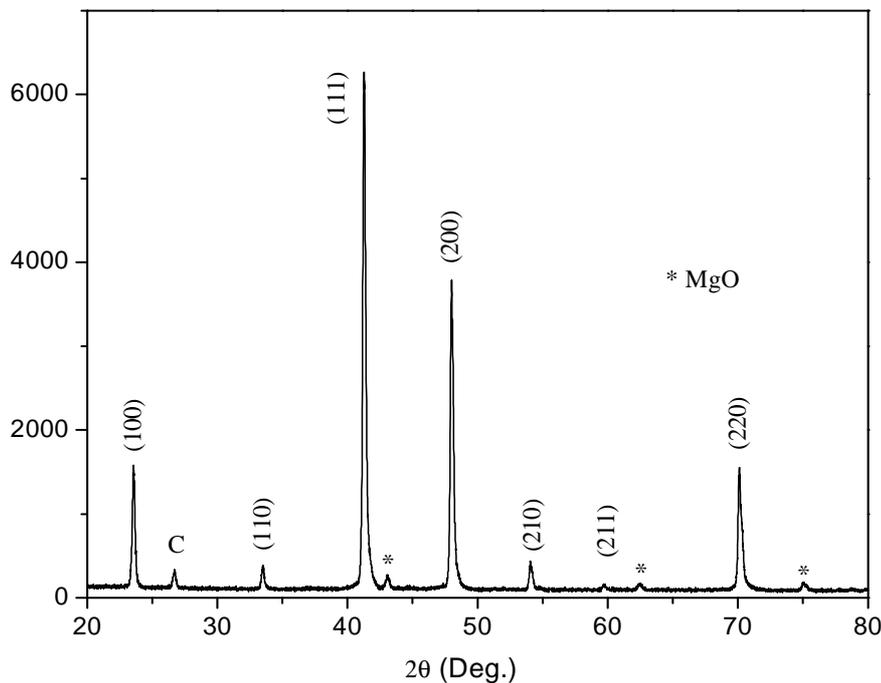


Figure IV-5 : DRX de  $\text{MgCNi}_3$  élaboré par explosion thermique à 80 ampères.

D'après la littérature, le  $\text{MgCNi}_3$  est généralement synthétisé par différentes techniques expérimentales (SHS- voie classique- broyage...). Référence [1] a confirmé la bonne qualité des échantillons  $\text{MgCNi}_3$  synthétisés par SHS [1].

Les auteurs de la référence [2] ont réalisé la synthèse du composé  $\text{Mg}_x\text{C}_y\text{Ni}_3$  comme suit :

1-Ignition de la réaction SHS du compact (Mg-Ni-C).

2-Traitement isotherme à 700°C et 850°C pendant 67h.

Après la combustion les phases obtenues étaient  $\text{Mg}_{2+x}\text{NiC}_y$ ,  $\text{Mg}_{1+x}\text{Ni}_2\text{C}_y$  et le Ni.

Le passage du front de combustion, sert à lever la température du compact à la température de fusion de Ni (1455°C). Comme conséquence, quelques atomes de Ni dissous le Mg et le reste de Ni entoure le C. Ils ont rapporté que les phases  $\text{MgC}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  et  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  sont stable au dessous de 600°C, 660°C et 760°C, respectivement. Par contre la fusion de  $\text{MgNi}_2$  ne se réalise qu'à haute température 1147°C. Pendant le refroidissement, la température baisse en dessous de la température de fusion de  $\text{Mg}_{1+x}\text{Ni}_2\text{C}_y$ . Ce composé peut être formé à partir de la réaction entre le Ni et la phase fondue. Pendant le dernier stade du processus de refroidissement la phase  $\text{Mg}_{2+x}\text{NiC}_y$  peut être obtenue. Cette dernière est stable à 450°C [2].

Après le traitement thermique à 700°C un mélange de  $\text{Mg}_x\text{C}_y\text{Ni}_3$ , Ni et  $\text{Mg}_{1+x}\text{Ni}_2\text{C}_y$  a été obtenu. Ces trois phases observées sont probablement formées soit à la température de réaction soit pendant le refroidissement. Ils ont remarqué même la disparition du composé instable  $\text{Mg}_{2+x}\text{NiC}_y$ . La phase dominante  $\text{Mg}_x\text{C}_y\text{Ni}_3$  était bien la  $\text{Mg}_{1.19}\text{C}_y\text{Ni}_3$ .

Le  $\text{Mg}_x\text{C}_y\text{Ni}_3$  est obtenu, après le traitement thermique à 850°C. Quelques pics de  $\text{MgCO}_3$  ont été présents sur le DRX du matériau élaboré. Cet oxyde est probablement formé après le traitement thermique à haute température, c'est-à-dire pendant le refroidissement [2].

## II- Synthèse par voie classique (frittage) :

Les figures IV-6-7 présentent les spectres DRX des échantillons (Mg+C+3Ni) préparés par voie classique suivant les cycles thermiques présentés dans le tableau II-6. L'étude par DRX a mis en évidence la présence des phases  $\text{MgNi}_2$  pendant la synthèse à 1h et 5h, l'apparition des pics caractéristiques de la phase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  (échantillon 5h) en plus de MgO et les pics de Ni et C non réagis. La disparition des pics de Mg pendant les traitements thermiques est interprétée par la dissolution progressive de cet élément dans les matrices des autres constituants de l'échantillon.

Ce phénomène est accompagné par l'apparition des pics caractéristiques de  $MgO$ ,  $MgNi_2$  et  $Mg_2Ni$  dans les produits.

On peut observer l'apparition d'un petit pic caractéristique de la phase  $MgC_xNi_3$  qui correspond la raie (111) pour l'échantillon synthétisé à  $920^\circ C$  pendant 5h. On note également la présence des pics caractéristiques de la phase Ni comme phase prédominante sur les DRX. Les résultats obtenus par cette étude indiquent l'absence de la phase  $MgCNi_3$ . Ce qui démontre que la réaction entre les éléments Mg, C et Ni n'était pas complète. Par conséquent, un apport supplémentaire d'énergie est nécessaire pour obtenir la conversion totale des réactifs de départ.

Plusieurs études ont été réalisées par les auteurs de la référence [3] concernant le frittage de  $MgC_xNi_3$  ( $x=0.5-1.55$ ) et  $Mg_xC_yNi_3$  ( $x=1.75-1.55/y=0.85-1.0$  et  $1.45$ ). Le traitement thermique effectué à  $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$  pendant 30 heures au maximum conduit à la détermination des phases secondaires telles que le Ni, C et  $MgNi_2$  en plus de la phase supraconductrice. Cette dernière est obtenue lorsque  $x \geq 1$  à  $900^\circ C - 950^\circ C$  pendant 4heures. Le paramètre de maille calculé est  $a=3.816\text{\AA}$ . En augmentant la température à  $900^\circ C - 980^\circ C$  le paramètre (a) augmente linéairement en augmentant la température de frittage pour la composition  $x=0.75$  et reste constant pour  $x=1-1.25$ . La phase supraconductrice a été aussi obtenue à ( $950^\circ C- 4h$ ) pour la composition  $Mg_xC_{1.45}Ni_3$ . Une phase supraconductrice de bonne qualité est obtenue en faisant la synthèse de  $Mg_{1.2}C_xNi_3$  ( $x=1.35-1.45$  à  $965^\circ C$  pendant 24 heures puis à  $800^\circ C$ ). Ils ont ajouté que la stoechiométrie de mélange  $Mg_xC_{0.85}Ni_3$  synthétisé à ( $950^\circ C-4h$ ) n'as pas mené à l'obtention de la phase voulue [3].

Les auteurs ont étudié le système  $MgC_xNi_3$  pour  $x= 1.25-1.05-1.0-0.95-0.9-0.85-0.80$  avec un ajout de 20%Mg. Leur produit dépend de la teneur en C. Le manque de cet élément influe directement sur le paramètre de maille élémentaire ainsi que sur la  $T_c$ . Leur travail consiste à chauffer les échantillons à  $600^\circ C$  pendant 30 minutes puis à  $920^\circ C$  pendant 1 heures. Ce cycle a été effectué entre 5 et 10 fois d'un même échantillon. Le  $MgO$  était présent dans tous les produits ( $<4\%$   $MgO$ ) sauf lorsque  $x=0.9$ . Les phases intermédiaires  $MgNi_2$  et Ni ont été détectées lorsque un faible pourcentage de C ( $x=0.8$ ) est utilisé. En sachant que la température critique de  $MgCNi_3$  idéal est de l'ordre de  $8.2K(-264.95^\circ C)$  [15]. La  $T_c$  de leurs produits décroît linéairement de  $7.3K(-265.85^\circ C)$  jusqu'à  $3.4K(-269.75^\circ C)$  lorsque x décroît de 0.98 jusqu'à 0.91 [15].

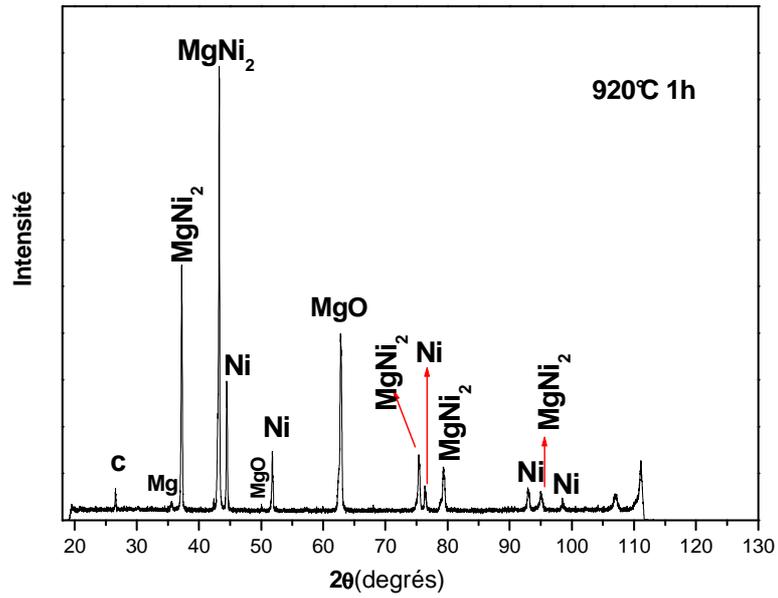


Figure IV-6 : DRX de  $\text{MgCNi}_3$  synthétisé par voie classique pendant 1h

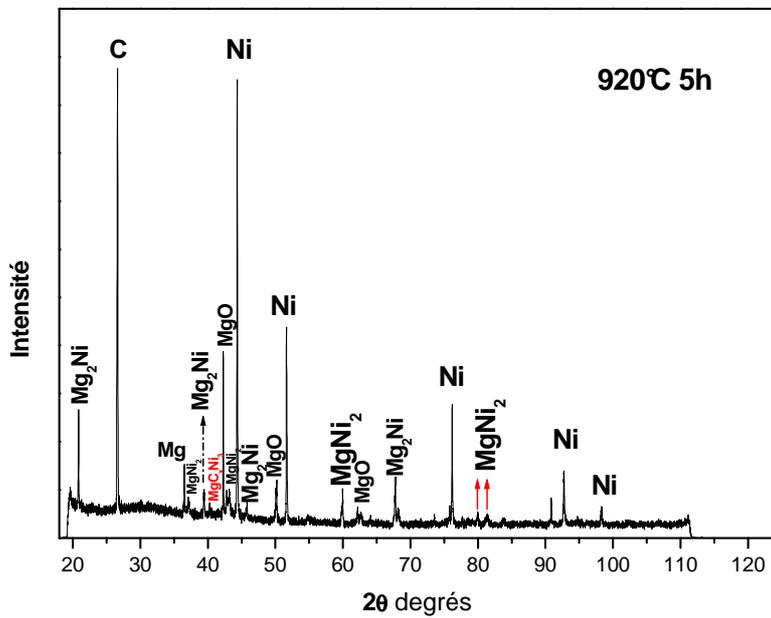


Figure IV-7 : DRX de  $\text{MgCNi}_3$  synthétisé par voie classique pendant 5h.

Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature sur les excès de Mg et de C dans le mélange de base qui ont une influence sur la microstructure. La stoechiométrie  $Mg_{1.1}C_{1.2}Ni_3$  présente des particules de taille comprise entre 5 et 20nm [4]. Par contre une microstructure homogène de 4nm est obtenue pour la composition  $Mg_{1.2}C_{1.4}Ni_3$ . L'excès de ces éléments dans la mixture entraîne l'apparition des impuretés. Ces derniers ont une influence sur la microstructure, la taille des grains du matériau ainsi que sur ces propriétés magnétiques. La transition supraconductrice du produit  $Mg_{1.2}C_{1.4}Ni_3$  est étroite par contre la structure  $Mg_{1.1}C_{1.2}Ni_3$  présente une large transition à basse température. Ils ont trouvé que les valeurs des paramètres de maille appartiennent à l'intervalle  $[3.700\text{\AA}-3.800\text{\AA}]$ . Pour les compositions  $Mg_xC_yNi_3$  ( $1.0 < x < 1.3 / 0.7 < y < 1.55$ ) le paramètre  $a=3.830\text{\AA}$  [5-4]. En générale, les excès de Mg et C dans la mixture initiale sont favorables pour la formation de la phase voulue [5-4]. On peut citer, par exemple, la stœchiométrie  $Mg_{1.2}C_{1.25}Ni_3$  qui mène à l'obtention de la phase supraconductrice recherchée [4].

### III- Paramètre de la maille élémentaire :

Les valeurs des paramètres cristallins (a) pour l'échantillon 1 et 2 élaborés par SHS, l'échantillon 3 et 4 synthétisé par explosion thermique sont présentés dans le tableau IV-1. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans la littérature pour le composé  $MgCNi_3$  élaborés par différentes méthodes.

Echantillons	1	2	3	4
Paramètre a (Å)	3.808	3.812	3.815	3.812
$\Delta a$ (%) $\Delta a = a - a_0 / a_0$	-0.47	-0.4	-0.1	-0.4

$a_0 = 3.816 \text{\AA}$  (ASTM-PDF n° 41-0903)

Tableau IV-1: Paramètres de mailles élémentaires de nos échantillons  $MgCNi_3$ .

De même, la valeur du paramètre cristallin de la maille élémentaire du produit  $\text{Mg}_{1.29}\text{C}_{1.00}\text{Ni}_3$  synthétisé par SHS suivi d'un traitement thermique à  $850^\circ\text{C}$  est  $a=3.814\text{\AA}$ . En bon accord avec la littérature ( $a=3.800\text{\AA}$  pour  $\text{Mg}_{1.25}\text{C}_{1.00}\text{Ni}_3$  [6-2]).

Une valeur considérablement basse de l'ordre de  $a=3.717\text{\AA}$  est obtenue pour le  $\text{Mg}_x\text{C}_y\text{Ni}_3$  traité à  $700^\circ\text{C}$ . Ce résultat est traduit par le manque de Mg [2].

Quant au système  $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$  pour  $x= 1.25-1.05-1.0-0.95-0.9-0.85-0.80$ , le paramètre ( $a$ ) décroît linéairement de  $3.81221\text{\AA}$  jusqu'à  $3.79515\text{\AA}$  en fonction de  $x$  qui décroît de  $0.978$  jusqu'à  $0.887$ . Les résultats ont prouvé que si  $x=0.88$  le produit n'est plus supraconducteur [15].

En changeant la stoechiométrie, les résultats montrent que le paramètre de maille du composé  $\text{MgC}_{0.96}\text{Ni}_3$  est  $a=3.812\text{\AA}$  à température ambiante avec la présence de 2% C comme élément impurité. Le paramètre de maille du composé  $\text{MgC}_{0.96}\text{Ni}_3$  présente une augmentation en fonction de la température lorsque celle ci est inférieure à  $300\text{K}$  ( $26.85^\circ\text{C}$ ). La transition supraconductrice du composé  $\text{MgC}_{1.25}\text{Ni}_3$  est à  $7.3\text{K}$  ( $-265.85^\circ\text{C}$ )[7-8].

Les références [9-10-4] ont fait un classement des compositions  $\text{MgCNi}_3$  selon leurs paramètres de maille comme suit: 1-  $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$  ( $x\approx 1$ ) avec un paramètre  $a=3.830\text{\AA}$ . C'est une phase qui joue un rôle important dans la formation de la supraconductivité. 2- $\text{MgC}_{0.75}\text{Ni}_3$  avec  $a=3.760\text{\AA}$ . Cette phase avec son paramètre réduit présente une contraction du volume de 4.3% [4]. Notons que lorsque  $x<1$  une phase  $\text{MgC}_{0.75}\text{Ni}_3$  non supraconductrice de paramètre réduit  $a=3.780\text{\AA}$  est détectée [3].

Le  $\text{MgCNi}_3$  est synthétisé également par broyage mécanique. La référence [11] rapporte les résultats du broyage de la composition  $\text{Mg}_{7.2}\text{CNi}_3$  (250trs/min). Ils ont obtenu après 30 heures le  $\text{Mg}+\text{Ni}$ . Après 50h le mélange  $\text{Ni}+\text{Mg}_2\text{Ni}$ . Après 70h :  $\text{MgO}+\text{Ni}+\text{Mg}_2\text{Ni}$ . La phase  $\text{MgCNi}_3$  n'est apparue qu'après 80h en plus de  $\text{MgO}$  et  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . La conversion totale en produit  $\text{MgCNi}_3$  de paramètre  $a=3.805\text{\AA}$  en plus de  $\text{MgO}$  était après 100h. Egalement, le broyage du mélange de stoechiométrie  $\text{MgCNi}_3$  conduit à la formation de la phase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  après 100h. L'amorphisation de  $\text{Mg-Ni-C}$  est le résultat de la dissolution de Mg et de C dans la matrice de Ni pendant le broyage. De même, la composition  $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$  (amorphe peut être obtenue en broyant le  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}$ ) [11]. Le broyage mécanique du mélange (Mg- Ni- graphite) de proportion de masse (20 :20 :0.7) à vitesse (200trs/min) et rapport massique billes/poudre de 10 /1 a été effectué. Après 30h les auteurs ont obtenu un mélange de  $\text{Mg}_2\text{Ni-MgCNi}_3\text{-MgO}$ . De plus, un traitement isotherme a été

#### IV : Analyse microstructurale et structurale de $MgCNi_3$

réalisé à 300°C. La phase résultante  $MgCNi_3$  présente un paramètre  $a=3.813\text{\AA}$ . Pareillement, le broyage d'un mélange de proportion de masse (10g Mg, 10g Ni, 0.7g C) mène après 30h à l'apparition de Ni+Mg et après 50h Ni+Mg<sub>2</sub>Ni. La phase  $MgCNi_3$  n'a été obtenue qu'après 100h de broyage en plus de MgO [12].

##### - Paramètre de maille de Ni:

Les paramètres de mailles élémentaires de Ni dans le mélange (Mg+C+3Ni) élaborés par différentes méthodes sont regroupés dans le tableau IV-2.

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Conditions d'élaborations	Poudre broyée (5h)	Echantillon SHS 1	Echantillon SHS 2	Echantillon Explosion thermique (50ampères)	Frittage 920°C (1h)	Frittage 920°C (5h)
Paramètre a (Å)	3.528	3.543	3.547	3.537	3.526	3.535
$\Delta a$ (%) $\Delta a = a - a_0 / a_0$	0.14	0.57	0.68	0.40	0.09	0.34

$a_0=3.523\text{\AA}$  (ASTM –PDF n° 04-0850)

Tableau IV-2: Paramètres de mailles élémentaires de Ni dans le mélange (Mg+C+3Ni) élaborés par différentes méthodes.

On peut observé sur les DRX des échantillons élaborés, un léger décalage des pics de la phase Ni ce qui traduit une légère variation de son paramètre de maille élémentaire. On peut même noter un déplacement de la position du pic de diffraction du graphite vers les angles de Bragg les plus élevés ce qui peut être expliqué par une contraction de son réseau cristallin. Ce résultat est probablement lié à la diffusion des atomes de C dans la matrice de Ni qui conduit à la formation de la solution solide Ni(C) [2].

Le déplacement de la position des pics de diffraction de Ni vers les faibles angles de Bragg est attribué à l'augmentation de son paramètre cristallin causée par la diffusion des atomes de Mg et de C dans son réseau cristallin, ce qui conduit à la formation des solutions solides dans le produit. L'évolution du paramètre cristallin de Ni, ( $a_{\text{Ni}}$ ) dans les échantillons  $\text{MgCNi}_3$  synthétisés par SHS, explosion thermique et frittage (5h) présente une augmentation par rapport à ceux de la poudre (Mg+C+Ni) broyée (5h) et de l'échantillon  $\text{MgCNi}_3$  (frittage  $920^\circ\text{C}$ -1h) (tableau IV-2). Ce résultat peut être traduit par les distorsions du réseau cristallin de Ni sous l'effet de l'introduction des atomes Mg et C dans la matrice de Ni qui est généralement activée par l'augmentation de la température de synthèse.

#### **IV- Etude par Microscope Optique et Microscope Electronique à Balayage :**

L'observation des micrographes optique (figure IV-8-9-10) montre l'existence de deux morphologies différentes. Dans le cas de l'échantillon1 élaboré par SHS de phase finale ( $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$ -MgO-C- Ni comme phase prédominante), il apparaît des particules rondes et homogènes (figure IV-8). Pour l'échantillon 2, (phase finale : MgO-C-Ni-  $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$  comme phase prédominante) on remarque un domaine dense (dans le gris clair) c'est l'échantillon et un autre (dans le noir) probablement c'est la résine (figure IV-9). Des fissures sont observables à la surface de cet échantillon (figure IV-10) dues à l'étape du polissage.

Les figures IV-11-12-13 illustrent les différentes microstructures observées par microscope électronique à balayage (MEB) pour les échantillons élaborés par voie classique à température  $920^\circ\text{C}$  pendant 2h-3h-5h.

Après le frittage pendant 5h, on peut observer clairement, les grains. La plus part de ces grains sont gros de l'ordre de 25 à  $50\mu\text{m}$ . L'échantillon élaboré par voie classique (2h) présente des microfissures. Par contre celui élaboré pendant (3h) présente de gros pores de diamètre inférieur à  $50\mu\text{m}$ .

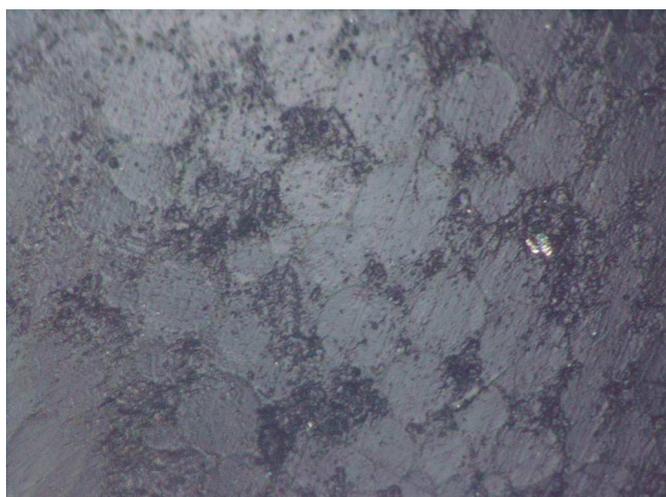


Figure IV-8 : Image Optique de l'échantillon1 élaboré par SHS. Agrandissementx20

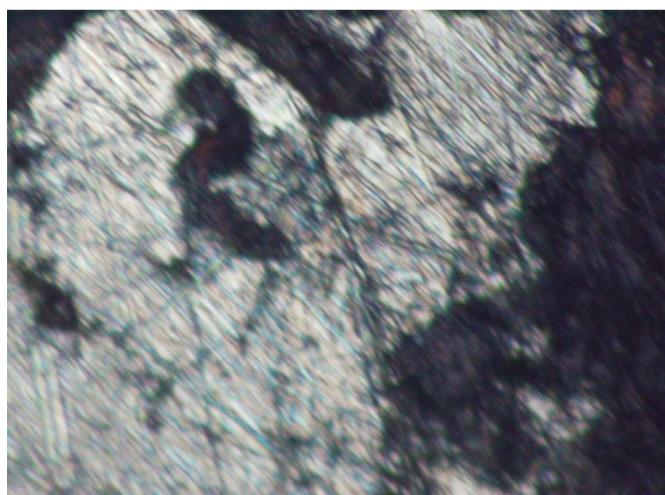


Figure IV-9: Image Optique de l'échantillon2 élaboré par SHS. Agrandissementx20

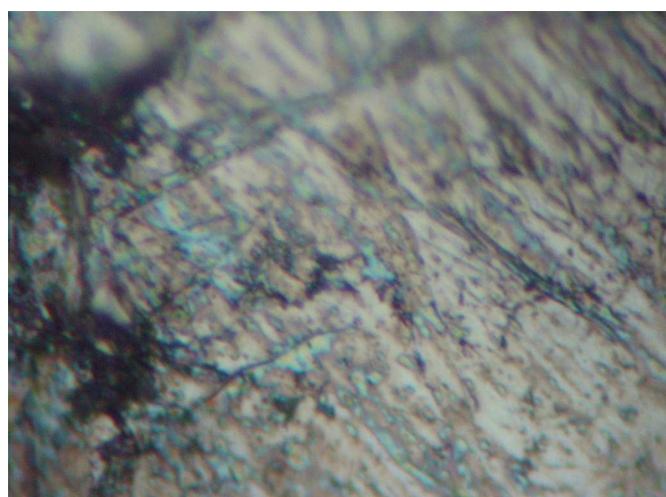


Figure IV-10 : Image Optique de l'échantillon2 élaboré par SHS. Agrandissement x 1000

#### IV : Analyse microstructurale et structurale de $\text{MgCNi}_3$

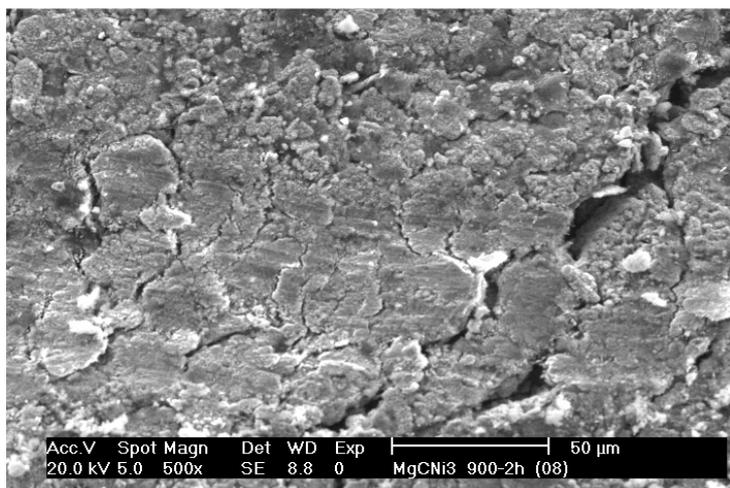


Figure IV-11 : Image (MEB) du produit  $\text{MgCNi}_3$  élaboré par voie classique à  $920^\circ\text{C}$  pendant 2h.

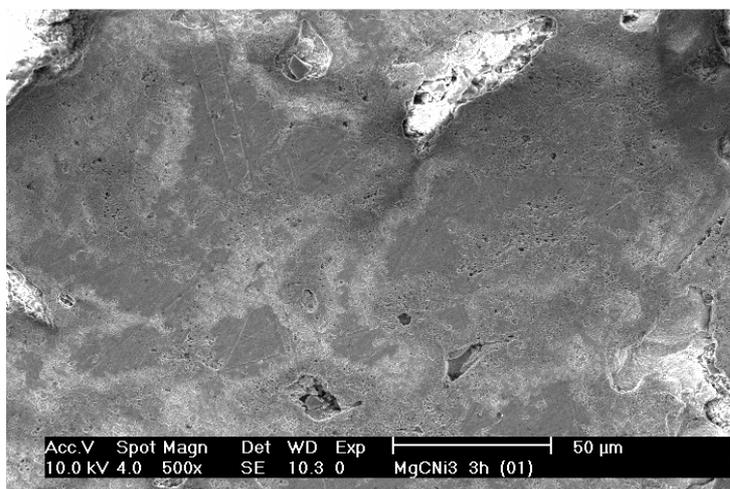


Figure IV-12 : Image (MEB) du produit  $\text{MgCNi}_3$  élaboré par voie classique à  $920^\circ\text{C}$  pendant 3h.

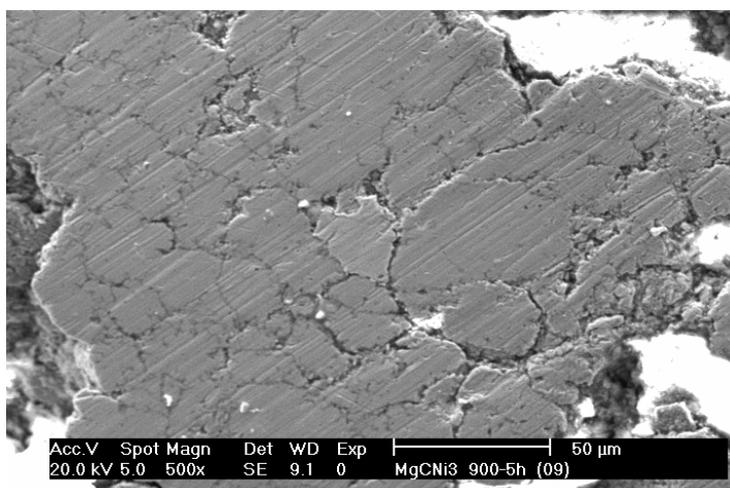


Figure IV-13 : Image (MEB) du produit  $\text{MgCNi}_3$  élaboré par voie classique à  $920^\circ\text{C}$  pendant 5h.

Reference:

- [1] A.Paolone , C. Castellano , O. Palumbo, Local structure characterization of superconducting  $\text{MgCNi}_3$  prepared by SHS technique, *PhysicaC*454(2007)77–81.
- [2] M.Ferretti, C. Ciccarelli et all, Application of SHS technique in synthesis of the perovskite-type  $\text{MgxCyNi}_3$  compound, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 647-654.
- [3] Z.A.Ren , G.C. Che, S.L. Jia, H. Chen, Y.M. Ni, G.D. Liu, Z.X. Zhao, The structural change and superconductivity  
In  $\text{MgC}_x\text{Ni}_3$  ( $x = 0,5-1,55$ ) and  $\text{Mg } x\text{C } y\text{Ni}_3$ , ( $x = 0,75-1,55$ ,  $y = 0,85-1.0$  and  $1,45$ ) and the phase diagram of Ni-rich region in Mg–C–Ni ternary system, *Physica C* 371(2002)1–6.
- [4] J.Q.Li, L.J.Wu,L.Li, *Physical Review B*, Volume 65, 052506.
- [5] T.He, Q.Huang,A.P.Ramirez,Y.Wang,K.A.Regan, *Nature (London)*411, 54 (2001).
- [6] A. Ren, G.C. Che et all, *Physica C* 371 (2002) 1.
- [7] T.He,Q.Huang,A.P.Ramirez, Y.Wang,*Nature* 411 (2001) 54.
- [8] Q.Huang, T.He, K.A.Regan, N.Rogado, *Physica C* 363 (2001) 215- 218.
- [9] L.J.Huetter and H.H.Stadelmaier, *Acta Metall.*6,367 (1958).
- [10] B.Bogdanovic,K.H.Claus,and U.Wilczok, *J.Less-Common Met*, 131,167 (1987).
- [11] H.Wang , L.Z. Ouyang, M.Q. Zeng, Direct synthesis of  $\text{MgCNi}_3$  by mechanical alloying, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1471–1474.
- [12] L.Z.Ouyang , C.H. Peng , H. Wang, Formation of  $\text{MgCNi}_3$  and Mg–Ni amorphous mixture By mechanical alloying of Mg–Ni–C system, *Materials Letters* 58 (2004) 2203– 2206.
- [13] Masatomo Uehara , Tsuyoshi Amano, Sachiko Takano, Chemical pressure effect on the superconductor  $\text{MgCNi}_3$ , *Physica C* 440 (2006) 6–9.
- [14] T. Klimczuk, R.J. Cava, The effect of Fe and Ru substitution on the superconductivity In  $\text{MgCNi}_3$ , *Solid State Communications* 132 (2004) 379–382.
- [15] T.G. Amos, Q. Huang, J.W.Lynn, *solid State Communications* 121 (2002) 73-77.

## **CHAPITRE V : Structure électronique et propriétés magnétiques** **des composés $MgB_2$ et $MgCNi_3$**

### **I- Composé $MgB_2$ :**

#### **I-1- Structure électronique :**

Afin d'identifier les différences entre les structures électroniques de la phase  $MgB_2$  élaborée par différentes méthodes, nous avons réalisé des mesures de la Spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) aux seuils K du bore.

Nous nous sommes d'abord concentrés sur des composés modèles ( $MgB_2$  pure, B pure et le BO)(figure V-1-2-3).

Les résultats pour les seuils K du Bore correspondant la transition (1s - les états inoccupés 2p) dans le  $MgB_2$  élaborés par SHS, explosion thermique et par frittage sont présentés sur les figures V-4-5-6, respectivement.

Les seuils B-K obtenus a partir des spectres des phases : B pure, BO,  $MgB_2$  pure,  $MgB_2$  (explosion thermique),  $MgB_2$  (SHS) et  $MgB_2$  (frittage) présentent des pics situés à environ 188eV, 186.15eV, 188.62eV, 188.37eV, 189.45eV et 188eV (tableau V-1).

Echantillons	B pure	BO	$MgB_2$ standard	$MgB_2$ explosion	$MgB_2$ SHS amorçage par TiC	$MgB_2$ frittage (900°C-30 minutes)
Energie de pic (eV)	188	186.15	188.62	188.37	189.45	188
Phases obtenues après l'élaboration	/	/	/	$MgB_2$ +MgO	$MgB_2$ +MgO+Mg	$MgB_2$ +MgO

Tableau V-1 : Variation des énergies des pics obtenus a partir des spectres (EELS) de  $MgB_2$ .

On remarque un décalage et une diminution de l'intensité du pic 188eV qui correspond l'orbital atomique principal de l'atome B dans tous les échantillons. Le décalage et la décroissance des

intensités des pics sont dus au décalage du niveau de Fermi. Le remplissage des états de trous (bande liante  $\sigma$ ) conduit à la décroissance de la densité des porteurs supraconducteurs, donc à la diminution de  $T_c$ . Le remplissage des états p conduit à l'augmentation du niveau de Fermi [15].

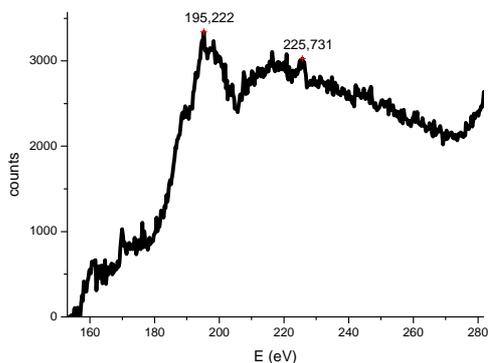
On peut par ailleurs observer des intensités maximales aux mêmes énergies à 196.14eV, 195.22eV et 195.22 pour les phases  $MgB_2$  (explosion thermique),  $MgB_2$  (SHS) et  $MgB_2$  pure respectivement. En prenant en compte les travaux des auteurs de la référence [15], le pic 193eV est dû soit à la présence des régions riches en oxygène soit à la formation du composé  $BO_x$  amorphe. Ce pic est apparu sur le Spectre BO à 193.55eV (figure V-3).

En réalisant les mesures EELS de  $MgB_2$  au joint de grain (GB) et à l'intérieure du grain (GI), référence [1] a signalé deux pics du seuil B-K à 202eV et 223.5eV. Les auteurs de cette référence ont observé un déplacement du début du seuil B-K à 190.5eV pour le premier domaine (GI) et à 194.5eV pour le deuxième (GB). Ce déplacement est probablement dû à la différence de concentration de trou entre ces deux régions. Même observation dans le cas de  $YBa_2Cu_3O_7$  où le déplacement du début de seuil O-K de 528eV jusqu'à 530eV était dû à la transition (1s-2p) et (1s-3d). La supraconductivité de  $MgB_2$  est générée par les bandes électroniques du Bore qui contribuent à la densité d'état du niveau de Fermi. Le transfert électronique entre les bandes liantes  $\sigma$  et  $\pi$  de l'atome B se manifeste par le dopage des trous et le déplacement du seuil B-K de 188eV jusqu'à 190.5eV est dû à la concentration de ces trous [1].

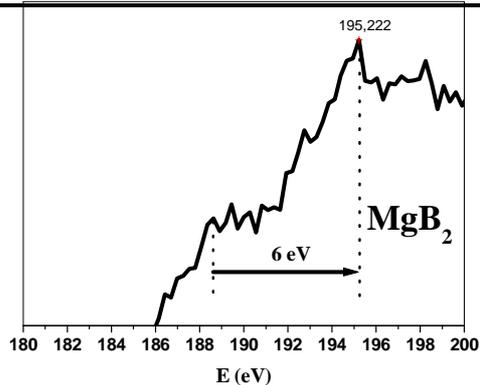
Les auteurs de la référence [2] ont apporté les résultats du dopage par Al sur le site de Mg et par C sur le site de B. Les auteurs ainsi ont trouvé que les propriétés de transport supraconducteur sont significativement différentes. Le dopage par Al ou C conduit au remplissage des trous qui sont près de niveau de Fermi, ceci se manifeste en particulier par l'augmentation de l'énergie de Fermi. Une fois que tous les électrons occupent les états de trou dans la bande liante  $\sigma$ , la disparition de la supraconductivité peut être observée.

L'énergie de la bande anti- liante  $\sigma^*$  s'écarte de sa position initiale près de l'énergie de Fermi en dopant par Al. Dans le cas du dopage par C c'est la bande  $\sigma$  qui va se déplacer. La réduction de la température critique en dopant par Al et C peut être expliquée par le mécanisme de remplissage des bandes électroniques. L'ajout de C à  $MgB_2$  donne lieu à une augmentation de  $H_{c2}$  ainsi qu'une réduction de la  $T_c$ . Ce comportement s'explique par l'augmentation de la diffusion (électrons- trous) dans les plans de B [2].

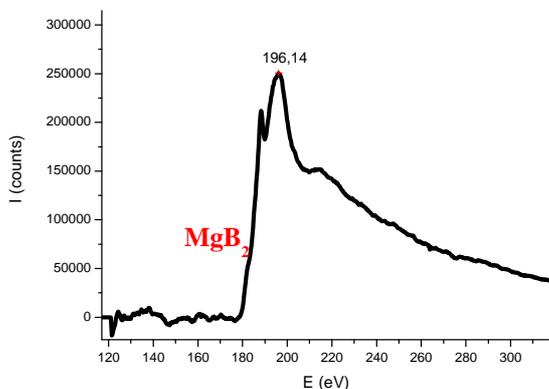
V- Structure électronique et propriétés magnétiques des composés  $MgB_2$  et  $MgCNi_3$



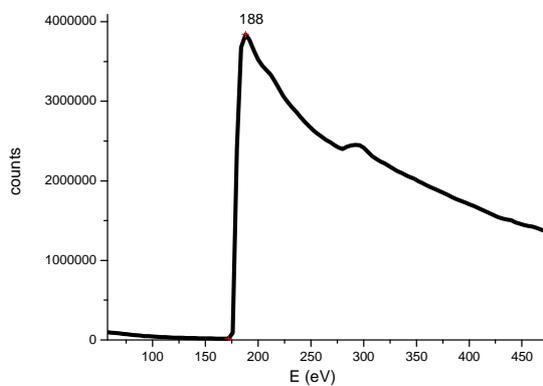
4- Spectre  $MgB_2$ \_SHS



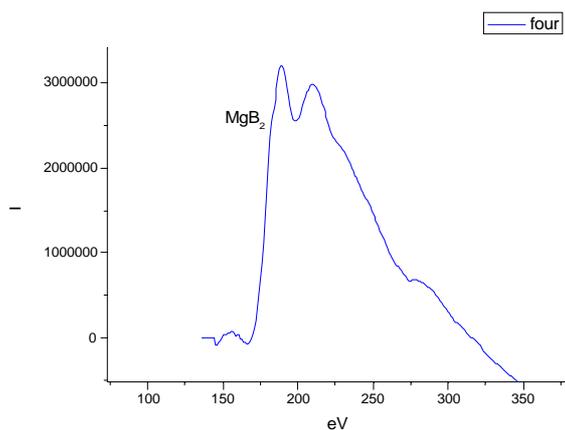
1- Spectre  $MgB_2$  Pure.



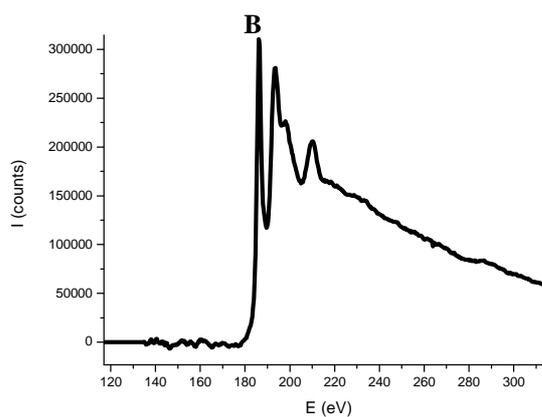
5- Spectre  $MgB_2$ \_Explosion thermique



2- Spectre Bore Pure.



6- Spectre  $MgB_2$ \_Frittage.



3- Spectre BO.

Figure V-1-2-3-4-5-6: Spectres de la Spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) des échantillons  $MgB_2$

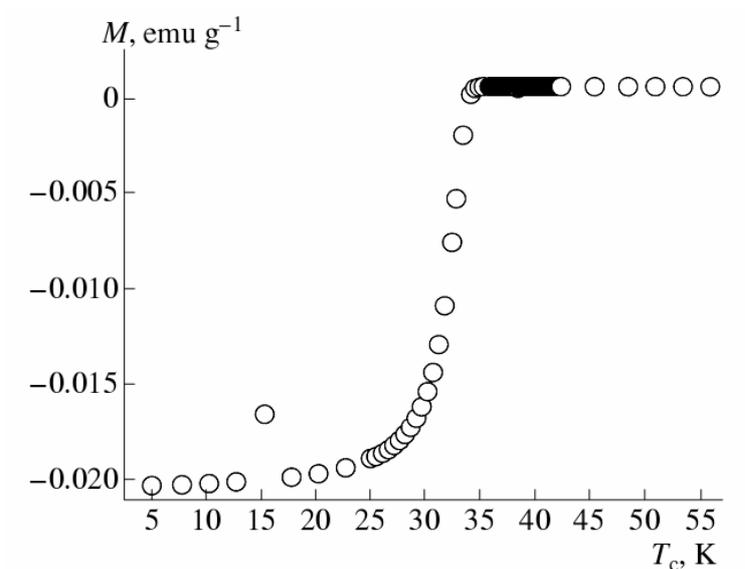


Figure V-7 : Aimantation en fonction de la température de  $\text{MgB}_2$  amorcé sans TiC.

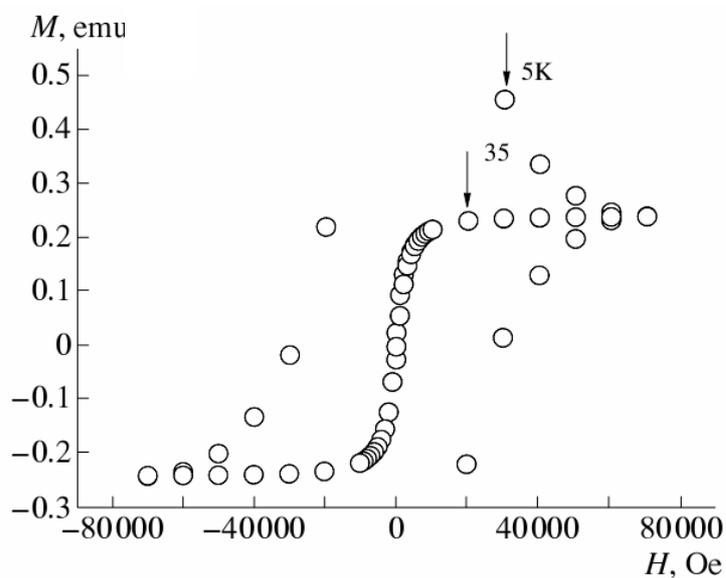


Figure V-8 : Le cycle d'hystérésis de l'échantillon  $\text{MgB}_2$  synthétisé par SHS (amorcé sans TiC).

### **I-2-Température critique :**

La courbe (figure V-7) présente une transition supraconductrice étroite et une température de transition (critique) voisine de 35K (-238.15°C). La dépendance en champ magnétique de la susceptibilité est fonction de la composition. Cette valeur est certainement basse en faisant la comparaison avec la valeur de  $MgB_2$  standard 39K (-234.15°C). Cet abaissement est dû à la présence d'une valeur significative de Mg et de B non réagie en plus de MgO dans le produit  $MgB_2$  élaboré par SHS sans TiC comme le confirme le spectre DRX de cet échantillon (figure III-6).

La littérature rapporte que le manque de Mg (4-6%) n'affecte pas les valeurs de la température critique  $T_c$  variant entre 37.7K(-235.45°C) et 38.7K(-234.45°C) [4]. En générale, la température critique  $T_c$  est largement influencée par le changement des paramètres de maille. Les cristaux de  $MgB_2$  ayant un large paramètre cristallin (a) càd (petit rapport c/a) présenteront de hautes  $T_c$ . Par exemple lorsque  $c/a=1.1410$  les auteurs ont obtenu des valeurs comprise entre  $T_c=37.7-38.1K$  (-235.45°C et -235.05°C) et quand le rapport  $c/a=1.1405$  les températures enregistrées étaient  $T_c=38.4-38.7K$  (-234.75°C et -234.45°C). Les faibles variations des paramètres de mailles sont dues aux impuretés (C sur le site de B). D'autres explications possibles du changement de  $T_c$  sont liées aux défauts linéaires et aux déformations produits dans la maille élémentaire. Il est trouvé que l'augmentation du taux des dislocations localisées dans le plan (ab) affecte la raie (001). Effectivement, l'élargissement de pic (002) dans les cristaux ayant de basses valeurs de  $T_c$  est expliqué par la présence d'une forte concentration des défauts [3]. Le changement de la  $T_c$  peut être aussi attribué à la contamination de la poudre initiale du Bore [4]. De même, D. G. Hinks et al ont trouvé que la température critique  $T_c$  des échantillons riches en Mg varie légèrement en raison de la contamination de la poudre de départ de Mg, lors du frittage de  $Mg_xB_2$  ( $0.6 < x < 1.3$ ) à 850°C [4].

### **I-3-Cycle d'hystérésis :**

La Figure V-8 montre le cycle d'hystérésis de l'échantillon  $MgB_2$  synthétisé par SHS sans TiC obtenu à 5 K(-268.15°C) et 35 K(-238.15°C). Le champ magnétique a été appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Lorsque  $T=5K$ : La première branche qui est la branche de première aimantation est obtenue en augmentant le champ magnétique de 0 à 20KOe. En augmentant le champ magnétique appliqué, les vortex pénètrent dans l'échantillon et se logent

dans les premiers puits de potentiel près de la surface. [20KOe-80KOe] Si on augmente d'avantage le champ, les vortex continuent d'entrer rentrer dans l'échantillon en occupant d'autres sites d'ancrage. [80KOe-0 KOe] Lorsqu'on diminue le champ, les vortex doivent d'abord se dépiéger avant d'être expulsés hors du matériau : les pièges voisins de la surface se dépeuplent en premier. Ce processus, piégeage et dépiégeage des vortex, est irréversible et se traduit par un phénomène d'hystérésis sur les courbes d'aimantation. La présence des sites d'ancrage (défauts structuraux) empêche les vortex de se déplacer librement : le vortex préfère se loger dans un puits de potentiel, localisé autour des défauts où son énergie sera minimale. Cette situation provoque un comportement irréversible. Lorsque  $T=35K$ : le cycle tend à se refermer.

Il est trouvé que les champs  $H_{c2}$  et  $H_{irr}$  de  $MgB_2$  sont strictement influencés par sa cristallinité [5]. Ceci se manifeste, en particulier, par la dépendance de la largeur à mi hauteur (FWHM) des réflexions  $(hk0)$ , citant la raie  $(110)$  et l'échantillon. La dégradation de la cristallinité de ce matériau observée par les spectres DRX qui est due aux défauts ou précipités intragranulaires [6] ainsi que la taille des grains conduit à une amélioration de  $H_{c2}$  [7].

#### I-4- Courant critique :

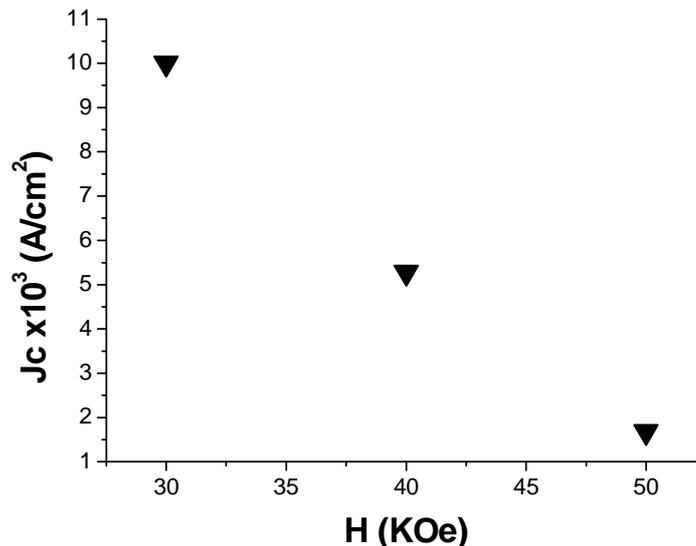


Figure V-9 : Variation de la densité de courant critique intra granulaire  $J_c$  de  $MgB_2$  (SHS) en fonction du champ magnétique.

L'évaluation des densités de courant critiques intra granulaires  $J_c$  a été entreprise sur la base du modèle de Bean. Il permet de relier la largeur  $\Delta M$  de l'hystérèse du cycle aimantation- champ magnétique à la densité de courant critique  $J_c$  par la relation :

$J_c = 30 \Delta M / R$  où  $R$  est la demi- taille des grains de l'échantillon.

Pour une valeur de  $2.5 \mu m$  de diamètre des grains obtenus par SHS (figure III-26), la variation de la densité de courant critique intra granulaire en fonction du champ magnétique appliqué est représentée sur la figure V-9. La densité de courant critique intra granulaire de  $MgB_2$  (SHS) diminue de  $10^4$  jusqu'à  $10^3$  A/cm<sup>2</sup> en augmentant le champ magnétique appliqué. Cette densité est influencée par la densité de l'échantillon. Si le matériau est poreux, la connexion entre grain sera faible et mauvaise. Par conséquent, la densité de courant critique peut être réduite [8].

Le dopage de  $MgB_2$  par les carbures  $B_4C$ ,  $Al_4C_3$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $ZrC$  à granulométrie fine est efficace à basse température à cause de la grande réactivité de ces carbures ainsi que leurs fins précipités qui agissent comme des centres de piégeage efficaces pour les vortex [9]. Toutefois, certains auteurs ont rapporté que la formation de  $MgO$  contribue à la diminution du courant critique  $J_c$  [10] et d'autres auteurs [11] affirment que si les tailles de  $MgO$  et  $Mg_2Si$  formés en ajoutant le  $SiC$  sont microscopiques (trop large) le piégeage des vortex sera difficile [11].

En faisant la synthèse de  $MgB_2$  à  $T < 800^\circ C$ , les chercheurs ont trouvé que les nano particules de  $MgB_4$  correspondent à la longueur de cohérence de  $MgB_2$  (3.7-12nm). Certes leurs tailles augmentent au fur et à mesure que la température et le temps de frittage augmentent [12]. Ces inclusions peuvent être des centres de piégeage des vortex et servent fortement à l'augmentation du champ irréversible  $H_{irr}$  dans les échantillons  $Mg_xB_2$  ( $0.5 < x < 1$ ).  $H_{irr}$  peut être aussi influencé par les écarts à la stoechiométrie du mélange  $Mg_xB_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ) qui généralement donnent naissance à des défauts ponctuels tels que: B interstitielles- Mg lacunes [12].

La valeur du courant critique  $J_c$  est autant affectée par la mauvaise connexion des grains de la phase  $MgB_2$ . En augmentant la température au delà de  $900^\circ C$ , un grossissement de taille des impuretés peut se produire, ce qui se répercute négativement sur les valeurs de  $J_c$  et de  $H_{irr}$  [12].

## II- Composé $MgCNi_3$ (température critique):

La courbe donnant la variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon ( $Mg+C+3Ni$ ) élaboré par explosion thermique (80 ampères) de phase finale  $MgCNi_3$  est présentée sur la figure V-10.

La courbe présente une transition supraconductrice étroite et une température critique voisine de 7K(-266.15°C). Ce résultat est en bon accord avec la littérature. Cet échantillon doit avoir alors des grains plus homogènes et mieux connectés.

La valeur de la température critique de  $MgCNi_3$  est en générale influencée par le dopage sur les sites de Mg. Les matériaux  $Mg_{1-x}Zn_xCNi_3$  et  $CdCNi_3$  ont été synthétisés par les auteurs de la référence [13]. En ajoutant le Zn le paramètre de maille élémentaire décroît et il augmente avec l'augmentant du pourcentage de Cd. La  $T_c$  décroît jusqu'à 0 en dopant par le Zn lorsque ( $x>0.3$ ) et décroît jusqu'à 3.4K(-269.75°C) dans le cas du  $CdCNi_3$ . Les chercheurs ont trouvé ainsi que les résultats du dopage par Zn sont raisonnable, (la décroissance d'énergie de Fermi qui est due aux contraction du réseau) mais il n'est pas normale que  $T_c$  décroît encore dans le cas d'expansion de la maille élémentaire du  $CdCNi_3$ . Ils ont donné comme interprétation, le manque de C qui sert à la décroissance de la  $T_c$  (la  $T_c$  du système  $CdCNi_3$  standard doit être plus élevée que 3.4K(-269.75°C)) [13].

La supraconductivité est détruite en substituant le Ni par le Ru ou par le Fe dans le composé  $MgCNi_3$ . Le Fe est considéré comme impureté magnétique, ceci détruit la paire de cooper. La susceptibilité magnétique  $\chi$  augmente en ajoutant le Fe par contre elle décroît avec l'ajout de Ru. Dans les deux cas  $MgCNi_{3-x}Ru_x$  et  $MgCNi_{3-x}Fe_x$ , la  $T_c$  décroît lorsque la valeur de x augmente. La  $T_c$  décroît rapidement dans le cas de Fe, ce qui détermine la destruction magnétique des paires des électrons de la bande 3d du Fe [14].

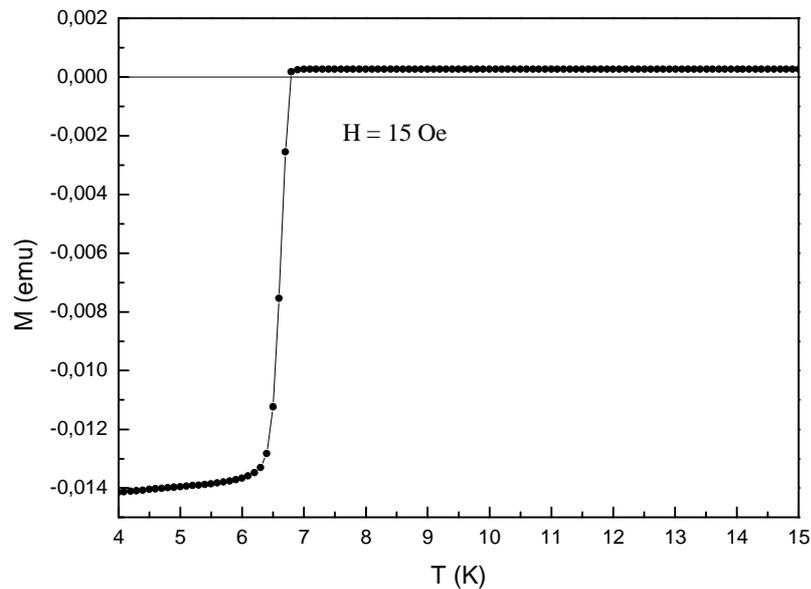


Figure V-10: Variation de l'aimantation en fonction de la température de  $\text{MgCNi}_3$ .

### Reference:

- [1] Y.Zhu, L.Wu, V.Volkov, Microstructure and structural defect in  $\text{MgB}_2$  superconductor, *Physica C* 356 (2001) 239-253.
- [2] R.F.Klie, J. C.Zheng, and Y.Zhu, Electron doping in  $\text{MgB}_2$  studied by electron energy-loss spectroscopy, *PHYSICAL REVIEW B* 73, 014513 (2006).
- [3] Y.Zhu, L.Wu, V.Volkov, Microstructure and structural defects in  $\text{MgB}_2$  superconductor, *Physica C* 356 (2001) 239-253.
- [4] D.G.Hinks, *Physica C* 382 (2002) 166-176.
- [5] A.Yamamoto, J.Shimoyama, S.Ueda, Y.Katsura, I.Iwayama, *Appl.Phys. Lett.* 86 (2005) 212502.
- [6] A. Serquis, Y. T. Zhu, E. J. Peterson, J. Y. Coulter, D. E. Peterson, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 4399.

- [7] A. Yamamoto et al. Crystallinity and flux pinning properties of  $\text{MgB}_2$  bulks, *Physica C* 445-448 (2006) 806 -810.
- [8] Yoshihiko Takano and all, Superconducting properties of combustion synthesized  $\text{MgB}_2$ , *Physica C* 412-414 (2004) 125-129.
- [9] A. Kiyasu Yamamoto, Jun-ichi Shimoyama, Shinya Ueda, Reactivity of carbides in synthesis of  $\text{MgB}_2$  bulks, *Physica C* 445-448 (2006) 801-805.
- [10] G. Liang, M. Alessandrini, F. Yen, Effect of  $\text{MgO}$  impurities and micro-cracks on the critical current density of Ti-sheathed  $\text{MgB}_2$  wires, *Physica C* 457 (2007) 47-54.
- [11] S. Li, T.H. Yip, C.Q. Sun, Origin of self -aligned nano-domains in  $\text{MgB}_2$ , *Ceramics International* 30 (2004) 1575-1579.
- [12] G.J. Xu, R. Pinholt, J. Bild-Sorensen, Effect of starting composition and annealing temperature on irreversibility field and critical current density in  $\text{Mg}_x\text{B}_2$ , *Physica C* 434 (2006) 67-70.
- [13] Masatomo Uehara, Tsuyoshi Amano, Sachiko Takano, Chemical pressure effect on the superconductor  $\text{MgCNi}_3$ , *Physica C* 440 (2006) 6-9.
- [14] T. Klimczuk, R.J. Cava, The effect of Fe and Ru substitution on the superconductivity In  $\text{MgCNi}_3$ , *Solid State Communications* 132 (2004) 379 - 382.
- [15] R.F. Klie, J.C. Zheng and Y. Zhu, Electron doping in  $\text{MgB}_2$  studied by electron energy-loss spectroscopy, *Physical Review B* 73, 014513 (2006) 014513-1, 014513-10.

### **Introduction générale :**

Le diborure de magnésium est un très ancien composé, élaboré depuis 1953, peu onéreux et largement utilisé comme réactif en chimie mais ce n'est que récemment que sa supraconductivité a été mise en évidence. L'annonce de cette découverte en janvier 2001 a été suivie par un effort de recherches à l'échelle mondiale. Le  $MgB_2$  est un intermétallique léger, de structure hexagonale avec des couches d'atomes de bore intercalées entre les couches d'atomes de magnésium. Sa température critique de transition est  $T_c=39K$  ( $-234.15^\circ C$ ), et sa structure binaire simple et bien d'autres propriétés, sont adaptées aux applications technologiques. Quant au  $MgCNi_3$ , il se cristallise dans la structure cubique pérovskite avec une température critique  $T_c= 8K$  ( $-265.15^\circ C$ ). C'est un matériau présentant des caractéristiques intéressantes du fait de sa structure simple riche en nickel.

Les intermétalliques sont parmi les matériaux pour lesquels l'avenir du procédé self-propagating high temperature synthesis (SHS) est le plus prometteur. En effet, de même que dans le cas de  $MgB_2$  et de  $MgCNi_3$ , ces matériaux sont habituellement élaborés à partir des éléments, par réaction lente dans un four, et il est donc possible de réduire significativement les coûts de production en limitant l'investissement, la dépense énergétique, et le temps de production. Les intermétalliques sont thermodynamiquement stables, et du fait des fortes conductivités thermiques des compacts de poudres métalliques de départ, la propagation du front de combustion présente souvent un caractère explosif. Ces matériaux présentent une grande stabilité chimique.

Cependant les réactions de formation de ces deux matériaux à partir des éléments sont peu exothermiques et les réactions ne se propagent pas spontanément à partir des conditions standard de température et de pression. Plusieurs études, surtout concernant le  $MgB_2$  ont donc été réalisées, soit pour effectuer la réaction après préchauffage, soit en utilisant une deuxième réaction chimique simultanée, comparable à la réaction de formation de  $TiC$ ,  $Ti-C-Al$  et  $TiB_2$ .

Notre choix s'est porté sur l'amorçage des réactions SHS par le carbure de titane. Ce choix résulte du fait que la forte exothermicité de sa réaction permettant une grande souplesse dans les conditions opératoires. Nous avons trouvé que le régime auto-entretenu (de ce matériau déjà étudié pendant le magister) est obtenu même en utilisant un degré de compaction plus élevé. Des études concernant la microstructure des mèches  $TiC$  seront réalisées plus tard.

Le domaine de la supraconductivité est en constante évolution. Il était donc naturel que notre laboratoire LEREC consacre une part importante de son activité à l'étude de ces

matériaux. Parmi les différents sujets étudiés : la synthèse de  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$  par auto combustion. L'objectif que nous nous sommes fixé est d'améliorer des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des échantillons  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$  élaborés. Nous avons étudié le rôle des différents paramètres sur l'élaboration de  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$ , leurs propriétés structurales et microstructurales. Des échantillons  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$  ont été synthétisés par voie classique ainsi que par SHS sous atmosphère d'argon. L'influence de la stœchiométrie, l'activation mécanique, le mode d'amorçage des échantillons, les températures et les cycles thermiques effectués ont été aussi étudiés.

Le manuscrit se subdivise en cinq chapitres en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale. Nous avons consacré le premier chapitre à une étude bibliographique d'une part sur le phénomène de la supraconductivité et les caractéristiques fondamentales des matériaux correspondants, d'autre part aux deux méthodes de synthèses en l'occurrence la SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) et le frittage et les mécanismes supposés impliqués dans ce type de processus et enfin sur les propriétés cristallographiques et physiques des phases  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$ , leurs domaine de formation et aussi les caractéristiques de leurs éléments de base.

Le second chapitre est dédié aux aspects expérimentaux de la thèse, comme la description du dispositif utilisé pour la méthode SHS et l'étude préliminaire des paramètres qui y sont liés ; les caractéristiques des produits de départ pour les deux types de composés  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$  ; leurs élaboration par frittage- SHS. De plus, on trouve une description des méthodes de caractérisations utilisées.

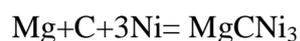
Dans le chapitre 3, nous rassemblons les résultats de caractérisation structurale et microstructurale de  $\text{MgB}_2$ ; on y trouve les spectres de diffraction de RX des échantillons élaborés à différentes températures, leurs indexations, les images de microscopie optique et de microscopie électronique à balayage et leurs descriptions.

Le quatrième chapitre, décrit de façon analogue les résultats concernant la deuxième phase  $\text{MgCNi}_3$  obtenue par SHS et par frittage ; une étude comparative est faite entre ces deux voies par les techniques de DRX et de microscopie.

Enfin le dernier chapitre relate les structures électroniques et les propriétés magnétiques de ces deux phases. Nous avons trouvé une température critique de transition de  $\text{MgB}_2$  de l'ordre de 35K (-238.15°C). Celle de  $\text{MgCNi}_3$  élaboré par explosion thermique à 80 ampères est voisine de 7K (-266.15°C). La valeur de la température critique de  $\text{MgCNi}_3$  est conforme aux valeurs de la littérature ce qui confirme l'efficacité de telles méthodes de synthèse et encourage des études équivalentes pour d'autres phases analogues.

## Conclusion générale :

Ce travail présente les résultats concernant les phases  $MgB_2$  et  $MgCNi_3$  obtenues par SHS et par frittage suivant les réactions:



L'analyse approfondie des résultats obtenus à partir de cette étude comparative qui est faite entre ces deux voies par les techniques de la DRX et de microscopie nous permet de constater que:

### 1-Etude du composé $MgB_2$ :

L'oxydation de Mg durant les 10 premières heures de broyage est due aux conditions opératoires telles que : pureté d'argon, oxydation des poudres Mg et B et prolongement du temps de broyage. La réduction du temps de broyage à 4 et 5 heures assure un mélange intime ( $Mg+2B$ ).

Après l'amorçage de la réaction SHS, le front de combustion s'est propagé à travers le compact  $Mg+2B$ . La conversion en produit s'est effectuée en quelques secondes. Le front s'est propagé laissant un produit noir non déformé et la conversion en produit  $MgB_2$  n'était pas complète. Ceci peut être expliqué par le fait que la réaction  $Mg+2B=MgB_2$  est peu exothermique et elle nécessite une énergie supplémentaire pour aider la propagation du front.

En utilisant une autre réaction plus exothermique ( $Ti+C=TiC$ ) comme source supplémentaire de chaleur, nous avons remarqué une réduction importante de l'intensité des pics de diffraction de Mg accompagnée de l'augmentation conséquente de ceux de  $MgB_2$ . Ceci traduit l'amélioration de la conversion des réactifs de départ en produit  $MgB_2$ . De ce faite, nous pouvons constater que la réaction faiblement exothermique ( $Mg+2B=MgB_2$ ) est assistée par une autre qui est suffisamment exothermique ( $Ti+C=TiC$ ).

La phase  $MgB_2$  a été obtenue également après la synthèse des compacts ( $Mg+2B$ ) par explosion thermique à 50-100 ampères. La formation de la phase  $MgB_4$  pour le compact amorcé de 50 ampères est attribuée à l'évaporation de Mg due au prolongement du temps d'amorçage.

Quant aux échantillons élaborés par voie classique, à ( $600^{\circ}C-1h$ ) nous avons chauffé le matériau au dessous de la température de fusion de ces constituants, afin de faire croître des

liaisons entre grains. Le frittage effectué est un frittage en phase solide. A cette température considérablement basse, la conversion en  $MgB_2$  n'est plus complète. Par contre l'augmentation de la température du frittage ( $700^\circ C$ - $800^\circ C$ - $900^\circ C$ - $1000^\circ C$ ) conduit à l'augmentation des intensités des pics caractéristiques de la phase  $MgB_2$ , la disparition de ceux de Mg et l'apparition de MgO.

L'analyse des différents résultats étudiés nous pousse à constater que l'accroissement de la température de frittage entraîne nécessairement l'augmentation du taux de conversion des réactifs de départ. Dans cette étude, nous avons cherché à déterminer les températures de frittage permettant d'obtenir de manière reproductible un matériau présentant la phase la plus favorable. Notre choix s'est donc porté sur le frittage à  $800^\circ C$  et  $900^\circ C$ . En dessous de celles-ci la cinétique du frittage est lente et à plus hautes températures la phase supraconductrice tend à se décomposer.

La phase MgO détectée dans la plus part de nos produits résulte de la réaction entre le Mg et l'oxygène résiduel dans le tube du four pendant les différents stades du frittage. L'oxydation de nos produits est difficile à éviter mais peut être diminuée en améliorant notamment les conditions de synthèse.

Les valeurs des paramètres de maille (a) et (c) sont comparables à ceux de la littérature. Une diminution du paramètre (a) est obtenue à  $700^\circ C$  et une contraction de l'axe (c) est observée pour l'échantillon synthétisé à  $700^\circ C$  et  $900^\circ C$  (30minutes). Les légères variations de ces paramètres par rapport à celles de la littérature sont assignables aux dilatation ou compression du réseau cristallin.

Les tailles des cristallites des échantillons synthétisés par voie classique accroissent sensiblement avec la température du frittage. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la littérature. En ce qui concerne les échantillons de la SHS, on peut noter que les tailles moyennes des cristallites sont presque constantes. La taille moyenne des cristallites des phases  $MgB_2$  avec additifs diminue rapidement jusqu'une valeur de l'ordre de 14nm en ajoutant 2%Cu au mélange ( $Mg+2B$ ). L'affinement de la taille moyenne des cristallites est assignable aux additifs C et Cu.

Au cours des synthèses, il est apparu que les dimensions des échantillons (pastilles) augmentent, signe de l'établissement d'une porosité importante. Les micrographes électroniques à balayage prouvent que les échantillons synthétisés par SHS ainsi que par voie classique possèdent des morphologies tout à fait différentes. Cette dissemblance peut être expliquée par la différence dans les taux du chauffage pendant la synthèse.

Un aspect granulaire du produit est observé ( $\text{MgB}_2$  amorcé sans mèche TiC) ainsi qu'une microstructure fine et homogène de grains arrondis de l'ordre de  $2.5 \mu\text{m}$ . Des espèces vides de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  sont aussi remarquables.

L'étude par microscope Ultra-STEM montre une nanométrie des produits avec des tailles de cristallites comprises entre  $10\text{nm}$ - $20\text{nm}$ - $40\text{nm}$ - $100\text{nm}$  et  $400\text{nm}$ . Ce résultat peut être en accord raisonnable avec les valeurs moyennes  $29\text{nm}$  pour le  $\text{MgB}_2$  et  $38\text{nm}$  pour le  $\text{MgO}$  déduites de l'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon  $\text{MgB}_2$  élaboré par SHS avec TiC. Le  $\text{MgB}_2$  préparé par explosion thermique présente des tailles d'agrégats de l'ordre de  $100$  et  $200\text{nm}$ . Les tailles de cristallites de l'échantillon  $\text{MgB}_2$  préparé par frittage à  $900^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sont comprises entre  $20\text{nm}$ - $50\text{nm}$  et inférieures à  $100\text{nm}$ . Ce résultat peut être en accord raisonnable avec la valeur moyenne  $32\text{nm}$  déduite de l'analyse par diffraction des rayons X.

Les mesures de la Spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) montre que les seuils B-K obtenus à partir des spectres des phases : B pure, BO,  $\text{MgB}_2$  pure,  $\text{MgB}_2$  (explosion thermique),  $\text{MgB}_2$  (SHS) et  $\text{MgB}_2$  (frittage) présentent des pics situés à environ  $188\text{eV}$ ,  $186.15\text{eV}$ ,  $188.62\text{eV}$ ,  $188.37\text{eV}$ ,  $189.45\text{eV}$  et  $188\text{eV}$ . Un décalage et une diminution de l'intensité du pic  $188\text{eV}$  qui correspond l'orbital atomique principal de l'atome B dans tous les échantillons ont été observés. Le pic  $193.55\text{eV}$  est dû à la réaction avec l'oxygène.

Une transition supraconductrice étroite et une température de transition (critique) voisine de  $35\text{K}$  ( $-238.15^\circ\text{C}$ ) sont obtenues dans le cas de  $\text{MgB}_2$  élaboré par SHS sans TiC. Cette valeur est certainement basse en faisant la comparaison avec la valeur de  $\text{MgB}_2$  standard  $39\text{K}$  ( $-234.15^\circ\text{C}$ ). Cet abaissement est dû à la présence d'une valeur significative de Mg et de B non réagie en plus de  $\text{MgO}$  dans le produit.

L'évaluation des densités de courant critiques intra granulaires  $J_c$  a été entreprise sur la base du modèle de Bean et pour une valeur de  $2.5 \mu\text{m}$  de diamètre des grains obtenus par  $\text{MgB}_2$  synthétisé par SHS sans TiC, nous avons remarqué la diminution de cette valeur de  $10^4 \text{ A/cm}^2$  jusqu'à  $10^3 \text{ A/cm}^2$  en augmentant le champ magnétique appliqué. Cette densité est influencée par la densité de l'échantillon ainsi que par sa composition finale.

## 2)-Etude du composé $\text{MgCNi}_3$ :

Le broyage de la poudre de départ ( $\text{Mg}+\text{C}+3\text{Ni}$ ) pendant 5h montre qu'aucune réaction n'a eu lieu entre les poudres élémentaires.

L'amorçage de la réaction (Mg+C+3Ni) par 100 ampères dans le mode SHS conduit à la formation de la phase recherchée  $MgC_xNi_3$  et une augmentation du taux de conversion en produit est obtenue en ajoutant une énergie supplémentaire provenant d'un double amorçage par 100 ampères.

L'amorçage de la réaction (Mg+C+3Ni) dans le mode explosion thermique (50-80 ampères) conduit à la formation de la phase recherchée  $MgC_xNi_3$ . Le diagramme DRX du produit après le passage du courant de 80 ampères à travers l'échantillon présente des raies très fines et bien définies correspondant à une phase bien cristallisée. Nous pouvons identifier clairement les principales raies correspondant au  $MgCNi_3$ . Ce résultat nous pousse à constater que l'énergie fournie par ce traitement favorise la cinétique de diffusion entre les atomes pour obtenir le composé recherché  $MgCNi_3$ .

En raison de la complexité de notre système  $MgCNi_3$  :

-Oxydation rapide.

-Différence entre points de fusion des éléments.

-Formation des phases intermédiaires pendant le frittage tels que:  $MgNi_2$ - $Mg_2Ni$ - solution solide Ni(C)).

Nous n'avons pas pu obtenir la phase recherchée  $MgCNi_3$  par frittage à 920°C pendant 1h-2h-5h.

Dans cette étude, nous avons trouvé que les valeurs des paramètres cristallins ( $a$ ) des échantillons  $MgCNi_3$  élaborés sous différentes conditions sont comparables à celles obtenues dans la littérature.

Le déplacement de la position des pics de diffraction de Ni vers les faibles angles de Bragg dans les différents spectres des échantillons élaborés est attribué à l'augmentation de son paramètre cristallin causée par la diffusion des atomes de Mg et de C dans son réseau cristallin, ce qui conduit à la formation des solutions solides dans le produit.

L'observation des micrographes électronique à balayage des échantillons élaborés par voie classique à température 920°C pendant 2h-3h-5h montre qu'après le frittage pendant 5h, des gros grains de l'ordre de 25 à 50 $\mu$ m sont remarquable. L'échantillon élaboré par voie classique (2h) présente des microfissures. Par contre celui élaboré pendant (3h) présente de gros pores de diamètre inférieur à 50 $\mu$ m.

La courbe donnant la variation de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon (Mg+C+3Ni) élaboré par explosion thermique (80 ampères) de phase finale  $MgCNi_3$  présente une transition supraconductrice étroite et une température critique voisine de 7K (-266.15°C). Ce résultat est en bon accord avec la littérature. Cet échantillon doit avoir

alors des grains plus homogènes et mieux connectés. La valeur de la température critique de  $\text{MgCNi}_3$  est conforme aux valeurs de la littérature ce qui confirme l'efficacité de telles méthodes de synthèse et encourage des études équivalentes pour d'autres phases analogues.

Les résultats obtenus sont très prometteurs et nécessitent l'orientation du travail vers des techniques complémentaires telles que:

- L'utilisation d'une caméra infra rouge pour calculer le temps d'amorçage et de réaction.
- Etude de l'effet du dopage (Cu) sur les propriétés magnétiques.
- Analyse du profil de la température (SHS).
- Mesures magnétiques (température critique- Cycle d'hystérèses).

### Résumé :

L'étude de la synthèse par SHS (Self propagating High temperature Synthesis) des matériaux supraconducteurs intermétalliques  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$  nous a permis de mieux comprendre les caractères réactionnels:  $\text{Mg} + 2\text{B} = \text{MgB}_2$  et  $\text{Mg} + \text{C} + 3\text{Ni} = \text{MgCNi}_3$ . Les montages de la SHS et de l'explosion thermique ont été réalisés au sein de notre laboratoire (LEREC). Dans ce travail des échantillons  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$  ont été synthétisés par voie classique ainsi que par SHS sous atmosphère d'argon. L'objectif que nous nous sommes fixé est l'amélioration des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des échantillons  $\text{MgB}_2$  et  $\text{MgCNi}_3$  élaborés. L'influence de plusieurs paramètres qui sont la stœchiométrie, l'activation mécanique, le mode d'amorçage des échantillons et les cycles thermiques effectués ont été aussi étudiés. La composition chimique et la microstructure des échantillons synthétisés ont été déterminées par DSC, DRX, MO, MEB, EDX, EELS, FESEM et Utra STEM. D'après les résultats de la DSC, l'interaction solide -solide entre le magnésium et le bore se réalise vers  $532.1^\circ\text{C}$ - $565,2^\circ\text{C}$ . Les micrographes électroniques à balayage prouvent que les échantillons synthétisés par SHS ainsi que par voie classique possèdent des morphologies tout à fait différentes. Ce résultat est étroitement lié aux conditions expérimentales de synthèse. Une nanométrie des produits  $\text{MgB}_2$  a été obtenue. Ce résultat peut être en accord raisonnable avec les valeurs moyennes des cristallites déduites de l'analyse par DRX. Les températures critiques de transition supraconductrices enregistrées sont de l'ordre de 35K ( $-238.15^\circ\text{C}$ ) pour le  $\text{MgB}_2$  et de 7K ( $-266.15^\circ\text{C}$ ) pour le  $\text{MgCNi}_3$ .

**Mots clés :**

Supraconducteurs- Elaboration; Self Propagating High Temperature Synthesis (S.H.S); Thermal Explosion (E.T.E); Frittage; Propriétés structurales; Propriétés supraconductrices; MgB<sub>2</sub>-MgCNi<sub>3</sub> ; Structure électronique.

**Abstract:**

The study of the synthesis of MgB<sub>2</sub> and MgCNi<sub>3</sub> intermetallic superconducting materials by SHS (Self propagating High Temperature Synthesis) allowed us to better understand the reaction characteristics of:  $Mg + 2B = MgB_2$  and  $Mg + C + 3Ni = MgCNi_3$ . The equipment of the SHS and the thermal explosion were manufacture within our laboratory (LEREC). In this study a series of MgB<sub>2</sub> and MgCNi<sub>3</sub> samples have been synthesized by conventional method as well as by SHS under controlled argon atmosphere. The aim of this study is to improve the structural, microstructural and magnetic properties of MgB<sub>2</sub> and MgCNi<sub>3</sub> samples. The influence of several parameters which are the stoichiometry, the mechanical activation, the mode of ignition and thermal cycles were also studied. The chemical composition and microstructure of synthesized samples were determined by DSC, XRD, OM, SEM, EDX, EELS, STEM Ultra and FESEM. The results of DSC measurements indicate that the interaction between solid-solid magnesium and boron is made at 532.1°C - 565.2°C. The scanning electron micrographs shows that the samples synthesized by SHS and by conventional method have quite different morphologies. This result is closely related to experimental conditions of synthesis. A nanomaterial MgB<sub>2</sub> was obtained. This result may be in reasonable agreement with the average values of crystallite sizes calculated from the analysis of XRD. The critical temperature of superconducting transition is of the order of the 35K(-238.15°C) for MgB<sub>2</sub> and 7K(-266.15 °C) for MgCNi<sub>3</sub>.

**Key words:**

Superconductors- Synthesis- Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS)- Thermal Explosion (ETE)- Sintering- Structural properties- Superconducting properties-  $MgB_2$ -  $MgCNi_3$ - Electronic structure.

## ملخص

دراسة تركيب السبائك  $MgCNi_3$ - $MgB_2$  المعدنية الفائقة الناقلية بطريقة SHS سمحت لنا بفهم افضل الاليات التي تلعب دورا في بدء التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة بشكل منخفض. قمنا بتركيب الة SHS و الة ETE داخل مختبرنا LEREC كما قمنا كذلك بتركيب وصناعة سلسلة من العينات  $MgCNi_3$ - $MgB_2$  بالطريقة التقليدية لتركيب المواد او SHS تحت تأثير غاز الارغون. هدفنا من هذا العمل هو تحسين الخواص البنيوية و المغناطيسية للمواد المدروسة. درسنا تأثير عدة عوامل منها كمية العناصر المتفاعلة-تفعيل الية سحق المكونات المدروسة-المواد المضافة-طريقة تركيب المواد. تحديد التركيب الكيميائي والمجهري للعينات كان عن طريق DSC, DRX, MO, MEB, EDX, EELS, FESEM Utra STEM . وجدنا ان التفاعل بين المغنيزيوم و البور يكون عند درجة الحرارة  $532.1C^{\circ}$ - $565,2C^{\circ}$ . كما اننا تحصانا على مواد ذات كثافة نسبية. متوسط حجم الجسيمات هو  $2.5 \mu m$ - $10 \mu m$ - $5 \mu m$  في حالة ETE-تركيب المواد عن طريق انتشار الدرات و SHS على التوالي. كما حصلنا على جسيمات من رتبة النانومتر (اقل من 200nm). وجدنا ان درجة حرارة التحول فائق الناقلية هي 35K لمركب  $MgB_2$  و 7K لمركب  $MgCNi_3$ .

## كلمات البحث :

المواد الفائقة الناقلية-تركيب المواد- SHS - ETE- خواص بنيوية-خواص المواد الفائقة الناقلية-  $MgCNi_3$ -  $MgB_2$  - البنية الالكترونية.