

T H E S E

présentée

A L ' U N I V E R S I T E S C I E N T I F I Q U E E T
M E D I C A L E D E G R E N O B L E

pour obtenir

le grade de docteur de 3ème Cycle

par

Jacques ASSAYRENC

-:-:-:-

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHASE γ' ET DE SON INFLUENCE
SUR L'ANCRAGE DES VORTEX DANS L'ALLIAGE SUPRACONDUCTEUR DE
TYPE II A1 13 % At Ag.

-:-:-:-

Soutenue le 8 février 1974 devant la Commission d'examen

| | |
|--------------|------------|
| M. A. LACAZE | Président |
| MM. A. NEMOZ | |
| M. RENARD | Examineurs |
| P. GUYOT | |
| O. BETHOUX | |

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

| | | |
|-----|-----------------------|---------------------------------------|
| MM. | ANGLES D'AURIAC Paul | Mécanique des fluides |
| | ARNAUD Georges | Clinique des maladies infectieuses |
| | ARNAUD Paul | Chimie |
| | AUBERT Guy | Physique |
| | AYANT Yves | Physique approfondie |
| Mme | BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie |
| MM. | BARBIER Jean-Claude | Physique expérimentale |
| | BARBIER Reynold | Géologie appliquée |
| | BARJON Robert | Physique nucléaire |
| | BARNOUD Fernand | Biosynthèse de la cellulose |
| | BARRA Jean-René | Statistiques |
| | BARRIE Joseph | Clinique chirurgicale |
| | BEAUDOING André | Pédiatrie |
| | BENOIT Jean | Radioélectricité |
| | BERNARD Alain | Mathématiques Pures |
| Mme | BERTRANDIAS Françoise | Mathématiques Pures |
| MM. | BESSON Jean | Electrochimie |
| | BEZES Henri | Chirurgie générale |
| | BLAMBERT Maurice | Mathématiques Pures |
| | BOLLIET Louis | Informatique (IUT B) |
| | BONNET Georges | Electrotechnique |
| | BONNET Jean-Louis | Clinique ophtalmologique |
| | BONNETAIN Lucien | Chimie minérale |
| | BONNET-EYMARD Joseph | Pathologie médicale |
| | BONNIER Etienne | Electrochimie Electrometallurgie |
| | BOUCHERLE André | Chimie et Toxicologie |
| | BOUCHEZ Robert | Physique nucléaire |
| | BOUSSARD Jean-Claude | Mathématiques Appliquées |
| | BRAVARD Yves | Géographie |
| | BRISSONNEAU Pierre | Physique du Solide |
| | BUYLE-BODIN Maurice | Electronique |
| | CABANAC Jean | Pathologie chirurgicale |
| | CABANEL Guy | Clinique rhumatologique et hydrologie |
| | CALAS François | Anatomie |
| | CARRAZ Gilbert | Biologie animale et pharmacodynamie |
| | CAU Gabriel | Médecine légale et Toxicologie |
| | CAUQUIS Georges | Chimie organique |
| | CHABAUTY Claude | Mathématiques Pures |
| | CHARACHON Robert | Oto-Rhino-Laryngologie |
| | CHATEAU Robert | Thérapeutique |
| | CHENE Marcel | Chimie papetière |
| | CHIBON Pierre | Biologie animale |
| | COEUR André | Pharmacie chimique |
| | CONTAMIN Robert | Clinique gynécologique |
| | COUDERC Pierre | Anatomie Pathologique |
| | COUMES André | Radioélectricité |
| | CRAYA Antoine | Mécanique |
| Mme | DEBELMAS Anne-Marie | Matière médicale |
| MM. | DEBELMAS Jacques | Géologie générale |
| | DEGRANGE Charles | Zoologie |
| | DEPORTES Charles | Chimie minérale |
| | DESRE Pierre | Métallurgie |
| | DESSAUX Georges | Physiologie animale |

| | | |
|------|----------------------------|---|
| MM. | DODU Jacques | Mécanique appliquée |
| | DOLIQUE Jean-Michel | Physique des plasmas |
| | DREYFUS Bernard | Thermodynamique |
| | DUCROS Pierre | Cristallographie |
| | DUGOIS Pierre | Clinique de Dermatologie et Syphillographie |
| | FAU René | Clinique neuro-psychiatrique |
| | FELICI Noël | Electrostatique |
| | GAGNAIRE Didier | Chimie physique |
| | GALLISSOT François | Mathématiques Pures |
| | GALVANI Octave | Mathématiques Pures |
| | GASTINEL Noël | Analyse numérique |
| | GAVEND Michel | Pharmacologie |
| | GEINDRE Michel | Electroradiologie |
| | GERBER Robert | Mathématiques Pures |
| | GERMAIN Jean-Pierre | Mécanique |
| | GIRAUD Pierre | Géologie |
| | KAHANE André | Physique générale |
| | KLEIN Joseph | Mathématiques Pures |
| | KOSZUL Jean-Louis | Mathématiques Pures |
| | KRAVTCHENKO Julien | Mécanique |
| | KUNTZMANN Jean | Mathématiques Appliquées |
| | LACAZE Albert | Thermodynamique |
| | LACHARME Jean | Biologie végétale |
| | LAJZEROWICZ Joseph | Physique |
| | LATREILLE René | Chirurgie générale |
| | LATURAZE Jean | Biochimie pharmaceutique |
| | LAURENT Pierre | Mathématiques Appliquées |
| | LEDRU Jean | Clinique médicale B |
| | LLIBOUTRY Louis | Géophysique |
| | LONGEQUEUE Jean-Pierre | Physique nucléaire |
| | LOUP Jean | Géographie |
| Mlle | LUTZ Elisabeth | Mathématiques Pures |
| | MALGRANGE Bernard | Mathématiques Pures |
| | MALINAS Yves | Clinique obstétricale |
| | MARTIN-NOEL Pierre | Sémiologie médicale |
| | MAZARE Yves | Clinique médicale A |
| | MICHEL Robert | Minéralogie et Pétrographie |
| | MOURIQUAND Claude | Histologie |
| | MOUSSA André | Chimie nucléaire |
| | NEEL Louis | Physique du Solide |
| | OZENDA Paul | Botanique |
| | PAUTHENET René | Electrotechnique |
| | PAYAN Jean-Jacques | Mathématiques Pures |
| | PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique |
| | PERRET René | Servomécanismes |
| | RASSAT André | Chimie systématique |
| | RENARD Michel | Thermodynamique |
| | REULOS René | Physique Industrielle |
| | RINALDI Renaud | Physique |
| | ROGET Jean | Clinique de pédiatrie et de puériculture |
| | DE ROUGEMONT Jacques | Neurologie |
| | SANTON Lucien | Mécanique |
| | SEIGNEURIN Raymond | Microbiologie et Hygiène |
| | SENGEL Philippe | Zoologie |
| | SILBERT Robert | Mécanique des fluides |
| | SOUTIF Michel | Physique générale |
| | TANCHE Maurice | Physiologie |
| | TRAYNARD Philippe | Chimie générale |
| | VAILLANT François | Zoologie |
| | VALENTIN Jacques | Physique Nucléaire |
| | VAUQUOIS Bernard | Calcul électronique |
| Mme | VERAIN Alice | Pharmacie galénique |
| M. | VERAIN André | Physique |
| MM. | VEYRET Paul | Géographie |
| | VIGNAIS Pierre | Biochimie médicale |
| | YOCOZ Jean | Physique nucléaire théorique |

PROFESSEURS ASSOCIES

| | |
|-------------------|--------------------------|
| MM. CHEEKE John | Thermodynamique |
| GILLESPIE John | I.S.N. |
| ROCKAFELLAR Ralph | Mathématiques appliquées |
| WOHLFARTH Erich | Physique du solide |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | |
|-----------------------|--------------------------|
| MM. BELORIZKY Eile | Physique |
| BENZAKEN Claude | Mathématiques appliquées |
| BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques appliquées |
| BIAREZ Jean-Pierre | Mécanique |
| Mme BONNIER Jane | Chimie générale |
| MM. CARLIER Georges | Biologie végétale |
| COHEN Joseph | Electrotechnique |
| DEPASSEL Roger | Mécanique des Fluides |
| DURAND Francis | Métallurgie |
| GAUTHIER Yves | Sciences biologiques |
| GAUTRON René | Chimie |
| GIDON Paul | Géologie et Minéralogie |
| GLENAT René | Chimie organique |
| HACQUES Gérard | Calcul numérique |
| IDELMAN Simon | Physiologie animale |
| JANIN Bernard | Géographie |
| JOLY Jean-René | Mathématiques pures |
| JULLIEN Pierre | Mathématiques appliquées |
| Mme KAHANE Josette | Physique |
| MM. MAYNARD Roger | Physique du solide |
| MULLER Jean-Michel | Thérapeutique |
| PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et minéralogie |
| PFISTER Jean-Claude | Physique du solide |
| PIERY Yvette | Physiologie animale |
| POULOUJADOFF Michel | Electrotechnique |
| REBECQ Jacques | Biologie (CUS) |
| REVOL Michel | Urologie |
| REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale |
| ROBERT André | Chimie papetière |
| SARRAZIN Roger | Anatomie et chirurgie |
| SARROT-REYNAULD Jean | Géologie |
| SIBILLE Robert | Construction Mécanique |
| SIROT Louis | Chirurgie générale |
| Mme SOUTIF Jeanne | Physique générale |
| MM. VIALON Pierre | Géologie |
| VAN CUTSEM Bernard | Mathématiques appliquées |
| ZADWORNY François | Electronique |

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

| | |
|-----------------------------|-------------------------|
| Mlle AGNIUS-DELORD Claudine | Physique pharmaceutique |
| ALARY Josette | Chimie analytique |
| MM. AMBLARD Pierre | Dermatologie |
| AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie |
| | Chimie |

| | | |
|-----|-------------------------|--------------------------------|
| MM. | BEGUIN Claude | Chimie organique |
| | BILLET Jean | Géographie |
| | BLIMAN Samuel | Electronique (EIE) |
| | BLOCH Daniel | Electrotechnique |
| Mme | BOUCHE Liane | Mathématiques (CUS) |
| MM. | BOUCHET Yves | Anatomie |
| | BOUVARD Maurice | Mécanique des Fluides |
| | BRODEAU François | Mathématiques (IUT B) |
| | BRUGEL Lucien | Energétique |
| | BUISSON Roger | Physique |
| | BUTEL Jean | Orthopédie |
| | CHAMBAZ Edmond | Biochimie médicale |
| | CHAMPETIER Jean | Anatomie et organogénèse |
| | CHERADAME Hervé | Chimie papetière |
| | CHIAVERINA Jean | Biologie appliquée (EFP) |
| | COHEN-ADDAD Jean-Pierre | Spectrométrie physique |
| | COLOMB Maurice | Biochimie médicale |
| | CONTE René | Physique |
| | COULOMB Max | Radiologie |
| | CROUZET Guy | Radiologie |
| | CYROT Michel | Physique du solide |
| | DELOBEL Claude | M.I.A.G. |
| | DUSSAUD René | Mathématiques (CUS) |
| Mme | ETERRADOSSI Jacqueline | Physiologie |
| MM. | FAURE Jacques | Médecine légale |
| | FONTAINE Jean-Marc | Mathématiques Pures |
| | GENSAC Pierre | Botanique |
| | GIDON Maurice | Géologie |
| | GRIFFITHS Michaël | Mathématiques Appliquées |
| | GROULADE Joseph | Biochimie médicale |
| | GUITTON Jacques | Chimie |
| | HOLLARD Daniel | Hématologie |
| | HUGONOT Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | IVANES Marcel | Electricité |
| | JALBERT Pierre | Histologie |
| | JOUBERT Jean-Claude | Physique du Solide |
| | KRAKOWIAK Sacha | Mathématiques appliquées |
| | KUHN Gérard | Physique |
| | LACOUME Jean-Louis | Physique |
| Mme | LAJZEROWICZ Jeannine | Physique |
| MM. | LANCIA Roland | Physique atomique |
| | LE JUNTER Noël | Electronique |
| | LEROY Philippe | Mathématiques |
| | LOISEAUX Jean-Marie | Physique Nucléaire |
| | LUU DUC Cuong | Chimie Organique |
| | MACHE Régis | Physiologie végétale |
| | MAGNIN Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | MARECHAL Jean | Mécanique |
| | MARTIN-BOUYER Michel | Chimie (CUS) |
| | MICHOULIER Jean | Physique (I.U.T. "A") |
| | MICOUD Max | Maladies Infectieuses |
| | MOREAU René | Hydraulique (INP) |
| | NEGRE Robert | Mécanique |
| | PARAMELLE Bernard | Pneumologie |
| | PECCOUD François | Analyse (IUT B) |
| | PEFFEN René | Métallurgie |
| | PELMONT Jean | Physiologie animale |
| | PERRET Jean | Neurologie |
| | PERRIN Louis | Pathologie expérimentale |
| | PHELIP Xavier | Rhumatologie |

| | |
|------------------------|--------------------------------|
| MM. RACHAIL Michel | Médecine Interne |
| RACINET Claude | Gynécologie et obstétrique |
| RAYNAUD Hervé | M.I.A.G. |
| RENAUD Maurice | Chimie |
| RICHARD Lucien | Botanique |
| Mme RINAUDO Marguerite | Chimie macromoléculaire |
| MM. ROMIER Guy | Mathématiques (IUT B) |
| SHOM Jean Claude | Chimie Générale |
| STIEGLITZ Paul | Anesthésiologie |
| STOEBNER Pierre | Anatomie pathologique |
| VEILLON Gérard | Mathématiques Appliquées (INP) |
| VOOG Robert | Médecine Interne |
| VIROUSSOS Constantin | Radiologie |

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

| | |
|--------------------|--------------------------|
| MM. CRABLEE Pierre | C.E.R.M.O. |
| CURRIE Jan | Mathématiques appliquées |
| YACOUD Mahmoud | Médecine légale |

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

| | |
|-------------------------|---------------|
| Mme BERIEL Hélène | Physiologie |
| Mme RENAUDET Jacqueline | Microbiologie |

Fait le 1.10.73

Je remercie le Professeur LACAZE, Directeur du Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury.

Sans l'appui constant et l'étroite collaboration de Monsieur NEMOZ, cette étude n'aurait pas pu être menée à son terme. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur qu'ont bien voulu m'accorder le Professeur RENARD et Monsieur BETHOUX en acceptant de faire partie du jury ainsi que Monsieur GUYOT qui nous a fourni de précieux renseignements.

Monsieur SOLECKI m'a apporté une aide appréciable, qu'il en soit ici remercié.

Je ne saurais oublier Monsieur ROSSO qui a assuré la préparation des échantillons.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur GENESTE. Sa compétence en matière de microscopie électronique et métallographique, son sens aigu de l'observation ont largement contribué au développement de ce travail.

Je remercie Madame MAZET qui a assuré avec le sourire la dactylographie de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| <u>1ère partie : Propriétés métallurgiques.....</u> | <u>4</u> |
| I - INTRODUCTION..... | 4 |
| 1 - Choix d'un alliage Al - 13 % At Ag..... | 4 |
| 2 - Choix des traitements thermiques..... | 4 |
| II - TRAITEMENTS THERMIQUES ET MESURES EFFECTUEES..... | 4 |
| III - RESULTATS EXPERIMENTAUX..... | 6 |
| 1 - Microscopie optique et microdureté..... | 6 |
| 2 - Résistivité résiduelle..... | 7 |
| 3 - Choix des traitements thermiques..... | 10 |
| 4 - Microscopie électronique..... | 11 |
| 4.1 - Z.G.P..... | 11 |
| 4.2 - Précipitation γ' | 13 |
| 4.3 - Comptage des plaquettes..... | 13 |
| IV - INTERPRETATION..... | 15 |
| a 1 - Résistivités résiduelles..... | 16 |
| 2 - Densité linéaire des plaquettes..... | 16 |
| 3 - Diamètre des Z. G. P..... | 16 |
| b - Etude de la distribution des précipités γ' | 19 |
| 1 - Dislocation..... | 19 |
| 2 - Nucléation et croissance des précipités γ' | 21 |
| 3 - Discussion..... | 22 |
| 4 - Conclusion..... | 24 |

| | |
|---|----|
| 2ème partie : Propriétés supraconductrices..... | 26 |
| I - PROPRIETES D'EQUILIBRES..... | 26 |
| 1 - Cryostat et mesure d'aimantation..... | 26 |
| 2 - Résultats expérimentaux..... | 26 |
| 2.1 - Aspect général des courbes..... | 26 |
| 2.2 - Variation de $H_{c2}(T)$ | 30 |
| 2.3 - Température critique..... | 30 |
| 2.4 - Coefficient de chaleur spécifique électronique (γ) et paramètre de Ginzburg Landau K_g | 39 |
| 2.5 - Champ critique $H_{c2}(0)$, $H_c(0)$ | 39 |
| 2.6 - Résultats..... | 42 |
| 3 - Interprétation..... | 42 |
| 3.1 - Comparaison avec les résultats antérieurs.... | 42 |
| 3.2 - Echantillons trempés à l'huile | 44 |
| 4 - Conclusion..... | 46 |
| II - IRREVERSIBILITE DE L'AIMANTATION..... | 47 |
| 1 - Résultats expérimentaux..... | 47 |
| 1.1 - Evolution des courbes d'aimantation avec le vieillissement..... | 47 |
| 1.2 - Choix d'un paramètre permettant d'évaluer l'irréversibilité..... | 47 |
| 1.3 - Variation de B_r/H_{c2} avec la température..... | 52 |
| 2 - Nature des centres d'ancrage..... | 56 |
| 2.1 - Centres d'ancrage..... | 56 |
| 2.2 - Z.G.P. et dislocations..... | 57 |
| 2.3 - Rôle des précipités γ' | |

| | |
|--|----|
| 3 - Interprétation de la variation de Br/H_{c2} avec la température..... | 59 |
| 3.1 - Remarque..... | 59 |
| 3.2 - Modèle..... | 59 |
| 3.3 - Variation près de T_c | 64 |
| 3.4 - Conclusion..... | 65 |
| 4 - Relation entre Br/H_{c2} et la distribution des précipités γ' | 65 |
| 5 - Conclusion..... | 68 |
| III - INSTABILITE D'AIMANTATION..... | 69 |
| 1 - Résultats expérimentaux..... | 69 |
| 2 - Interprétation..... | 69 |
| 3 - Conclusion..... | 72 |
| Annexe..... | 73 |
| Références..... | 73 |

Introduction

Le choix d'un alliage Al-Ag pour cette étude malgré une température de transition supraconductrice basse ($T_c \sim 1^\circ K$) se justifie par la bonne connaissance métallographique que l'on en a ainsi que par la souplesse de sa métallurgie.

A partir d'une solution solide homogène à 550°C on peut obtenir par trempe à l'eau une solution homogène sursaturée en argent n'évoluant pas d'une manière notable à la température ambiante.

En opérant par la suite un vieillissement isotherme, on obtient :

- d'abord un état de préprécipitation dans lequel l'argent est ségrégué en zones de Guinier Preston cohérentes avec la matrice.
- puis apparait une phase précipitée χ' sous forme de disques alors que parallèlement le diamètre moyen des Z.G.P. croit et que leur nombre diminue. Les faces plates du disque sont cohérentes avec la matrice ; à l'interface périphérique de nombreuses dislocations assurent l'adaptation des deux phases. Les faces plates du disque sont orientées suivant la direction 111 de la matrice.
- enfin apparait une phase stable χ composée de lamelles désaturées en argent alternées avec des lamelles d'Ag₂Al. Cette précipitation se forme à partir des joints de grain et gagne l'ensemble de la matrice.

Blanc (1) et Némoz (2) ont recherché quelle pouvait être l'influence de ces différents états de précipitation de l'argent dans l'aluminium sur les diverses propriétés supraconductrices, en étudiant Al-Ag pour divers pourcentages atomiques en Ag.

Rappelons quelques résultats :

. Préprécipitation en zones Guinier-Preston

La distribution des Z.G.P. est uniforme et leurs dimensions moyennes (30 à 100 Å) sont de beaucoup inférieures à la longueur de cohérence ($\xi \sim 2\ 000\ \text{Å}$). L'alliage se comporte comme un supraconducteur homogène de type sale. Seule la nature de la réponse au champ magnétique est influencée par la distribution en Z. G. P. par l'intermédiaire du libre parcours moyen électronique. Les cycles d'aimantation sont quasiment réversibles. La résistivité résiduelle décroît quand les Z.G.P. grossissent.

. Précipitation cellulaire

Avec les temps de vieillissement réalisés elle n'apparaît que pour les alliages contenant 10 et 17 % At d'argent. Son comportement magnétique est celui d'un supraconducteur de type I.

L'alliage à ce stade de précipitation a un comportement complexe que l'on peut analyser comme la combinaison simple des propriétés supraconductrices de chaque région (région de type I correspondant à la phase χ l'autre de type II correspondant à la phase χ' au sein de la matrice).

. Précipitation de la phase de transition χ'

C'est au cours de ce stade que se produit le phénomène de durcissement structural. Le nombre de plaquettes par unité de longueur de la phase χ' passe, au cours du vieillissement, par un maximum entraînant un maximum dans la microdureté. Ce phénomène a parfaitement été mis en évidence dans les alliages 7, 10, et 17 % At.

Cependant ce n'est que dans les alliages à 10 et 17 % At d'Ag qui ont une résistivité résiduelle suffisante, c'est-à-dire supérieure à $2,40\ \mu\Omega.cm$ (valeur critique qui sépare le comportement de type II du comportement de type I) que l'on a pu mettre en évidence une irréversibilité due à la précipitation χ' .

- Al - 10 % At Ag

Au début du durcissement structural il y a une relation linéaire entre l'irréversibilité, caractérisée par un courant critique, et la densité linéaire de plaquettes mais le

durcissement maximum se produisant juste au moment de la transition type II \longrightarrow type I, ne permettait pas de conclure à la validité de cette relation tout au long de la précipitation.

- Al - 17 % At Ag

La précipitation cellulaire apparaît très rapidement après le début de la précipitation γ' . Etant de type I et possédant son aimantation propre, il devient alors impossible d'étudier l'irréversibilité due aux seules lignes de vortex.

D'autre part, à cause des effets de proximité, il apparaît que les plaquettes γ' prises individuellement ne peuvent être des centres d'ancrage pour les lignes de vortex.

L'hypothèse avancée est de rechercher dans l'inhomogénéité de la distribution des γ' les raisons de cet ancrage.

C'est pour tenter de comprendre ce problème que nous avons été amenés à choisir l'alliage Al - 13 % At Ag, ainsi que de nombreux traitements thermiques appropriés.

A - PROPRIETES METALLURGIQUES

I - INTRODUCTION

1 - Choix d'un alliage

Pour avoir un domaine de précipitation γ' aussi étendu que possible tout en restant en régime de type II et sans que n'intervienne trop tôt la précipitation cellulaire, nous avons pris un alliage à 13 % At d'argent.

En effet, la résistivité résiduelle plus élevée que pour Al 10 % At Ag doit permettre à la précipitation γ' de se développer avant que la transition type II \rightarrow type I n'ait lieu. D'autre part, la concentration inférieure à 17 % At Ag doit permettre de retarder l'apparition de la précipitation cellulaire toujours favorisée par une plus grande sursaturation.

2 - Choix des traitements thermiques

Pour un alliage donné suivant les traitements thermiques subis les caractéristiques de la précipitation sont différentes.

On peut jouer sur la vitesse de trempe, la température de vieillissement, procéder à des redissolutions partielles, à des trempes étagées afin que pour une distribution des précipités γ' donnée

- la résistivité résiduelle soit la plus élevée possible

- la précipitation cellulaire γ soit retardée.

De nombreux traitements thermiques ont été nécessaires pour déterminer ceux qui permettraient de répondre à ces conditions.

II - TRAITEMENTS THERMIQUES ET MESURES EFFECTUES

L'alliage Al 13 % At Ag brut de laminage nous a

été fourni par PECHINEY sous forme d'un ruban métallique d'épaisseur 0,30 mm dans lequel ont été taillés les échantillons. L'analyse est donnée sur le tableau I.

| Désignation de l'alliage en % arrondi | % atomique en Ag | Fe (ppm) | Si (ppm) | Cu (ppm) | Mg (ppm) |
|---------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|
| 13 | 13,50 | 20 | 40 | 80 | 6 |

Les traitements thermiques ont été réalisés par le service de métallurgie du laboratoire. Tous les échantillons ont été homogénéisés pendant 24 heures à 550°C sous argon. Les vieillissements isothermes pour des temps variables étaient réalisés dans un bain d'huile de silicone placée dans une étuve à la température choisie.

Plusieurs types de traitements thermiques ont été effectués :

a) trempe à l'eau

- vieillissement à 180° pour 2 séries de 7 échantillons
- vieillissement à 160° pour 2 séries de 7 échantillons
- vieillissement à 140° pour 1 série de 7 échantillons.

b) trempe à l'eau glacée

- vieillissement à 160°C pour 1 série de 7 échantillons.

c) trempe à l'huile à la température du vieillissement

(que par la suite nous appellerons indifféremment "trempe à l'huile")

- vieillissement à 180° pour 1 série d'échantillons
- vieillissement à 170° pour 2 séries d'échantillons
- vieillissement à 160° pour 1 série d'échantillons
- vieillissement à 140° pour 1 série d'échantillons.

d) trempe à l'eau

- vieillissement à 160° pendant 4 h
redissolution pendant un temps variable à 260°C
- vieillissement à 160° pendant 8 h
redissolution pendant un temps variable à 260°C.

(ce dernier traitement a été réalisé au Centre de PECHINEY à Voreppe).

Chaque échantillon est utilisé en entier pour une mesure de la résistivité résiduelle. Puis il est fractionné, une partie servant à l'observation microscopique (optique et électronique) l'autre partie étant utilisée pour les mesures magnétiques.

Les mesures de microdureté et une observation optique et électronique ont été réalisées sur 7 séries d'échantillons selon une méthode déjà mise au point et décrite par Blanc (1).

C'est au vu des résultats de l'investigation métallurgique que les mesures d'aimantation ont été réalisées sur les séries suivantes :

- trempe à l'eau, vieillissement à 160°C
- trempe à l'huile, vieillissement à 180°C
- vieillissement à 170°C

traitements qui réunissaient le mieux les conditions supposées précédemment (§ I). Il faut noter que lors de l'étude précédente des alliages à 10 et 17 % At d'Ag seul le traitement trempe à l'eau suivi d'un vieillissement isotherme avait été utilisé.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Microscopie optique et microdureté

La microscopie optique permet d'observer l'apparition et le développement de la précipitation cellulaire χ aux joints de grain.

La température de vieillissement est déterminante en ce qui concerne les vitesses relatives de précipitation de la phase χ' et de la phase χ . Les résultats antérieurs de Blanc et Némoz ont montré :

- qu'une température élevée favorise l'apparition de la phase χ
- qu'une température plus basse la retarde dans une proportion plus importante que n'est retardée l'apparition de la phase χ' au cours du vieillissement. D'autre part ce résultat a été constaté aussi bien sur les échantillons ayant subis la trempe à l'eau que sur ceux ayant subis la trempe à l'huile.

Le nombre restreint de photographies dont nous disposons pour chaque série de traitement, ainsi que le moment très variable d'apparition de la précipitation cellulaire pour chaque grain, ne nous permettent de fixer que d'une manière approximative le début de cette précipitation. Les photographies représentent la partie de l'échantillon où la précipitation cellulaire est la plus avancée.

On observe la présence de la phase γ au bout de

- 4 h de vieillissement à 180° (photographie n°3)
- 23 h de vieillissement à 160° (photographie n°2)
- 72 h de vieillissement à 140° (photographie n°4)

pour les échantillons trempés à l'eau.

Pour les échantillons trempés à l'huile la présence de la phase γ est constatée pour :

- 32 h de vieillissement à 180° (photographie n°19)
- 120 h de vieillissement à 170° (photographie n°20)
- elle n'est pas apparue au bout de 144 h de vieillissement à 160°.

Il se développe avec le vieillissement une granulation dense à l'intérieur du grain seulement pour les échantillons trempés à l'huile. On observe sa présence après :

- 2 h de vieillissement à 180° et
- 8 h de vieillissement à 170° (photographie n°18).

Nous verrons plus loin qu'elle traduit l'apparition de la phase γ' . Nous avons effectivement pu retarder l'apparition de la phase γ . La nature de la trempe n'a en rien affecté la taille moyenne des grains et nous vérifions toujours la présence d'un seul grain suivant l'épaisseur (photographie n°1).

La non reproductibilité des mesures de microdureté nous a conduits à abandonner ce procédé d'étude métallurgique.

2 - Résistivité résiduelle

Pour chaque série de traitement l'évolution de la résistivité résiduelle ρ_0 en fonction du temps de vieillissement est donnée sur la figure 1.

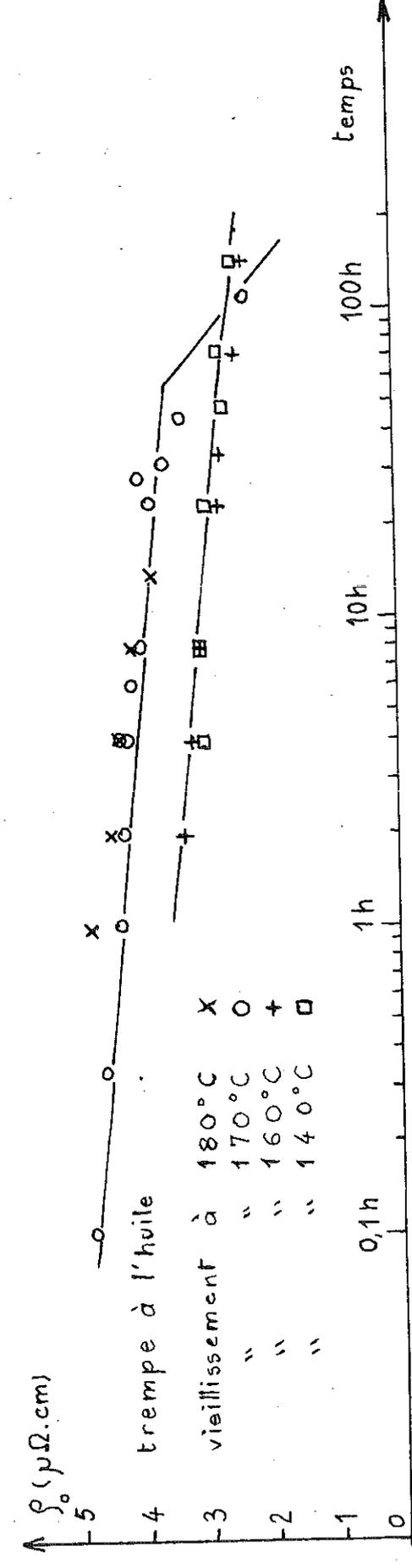
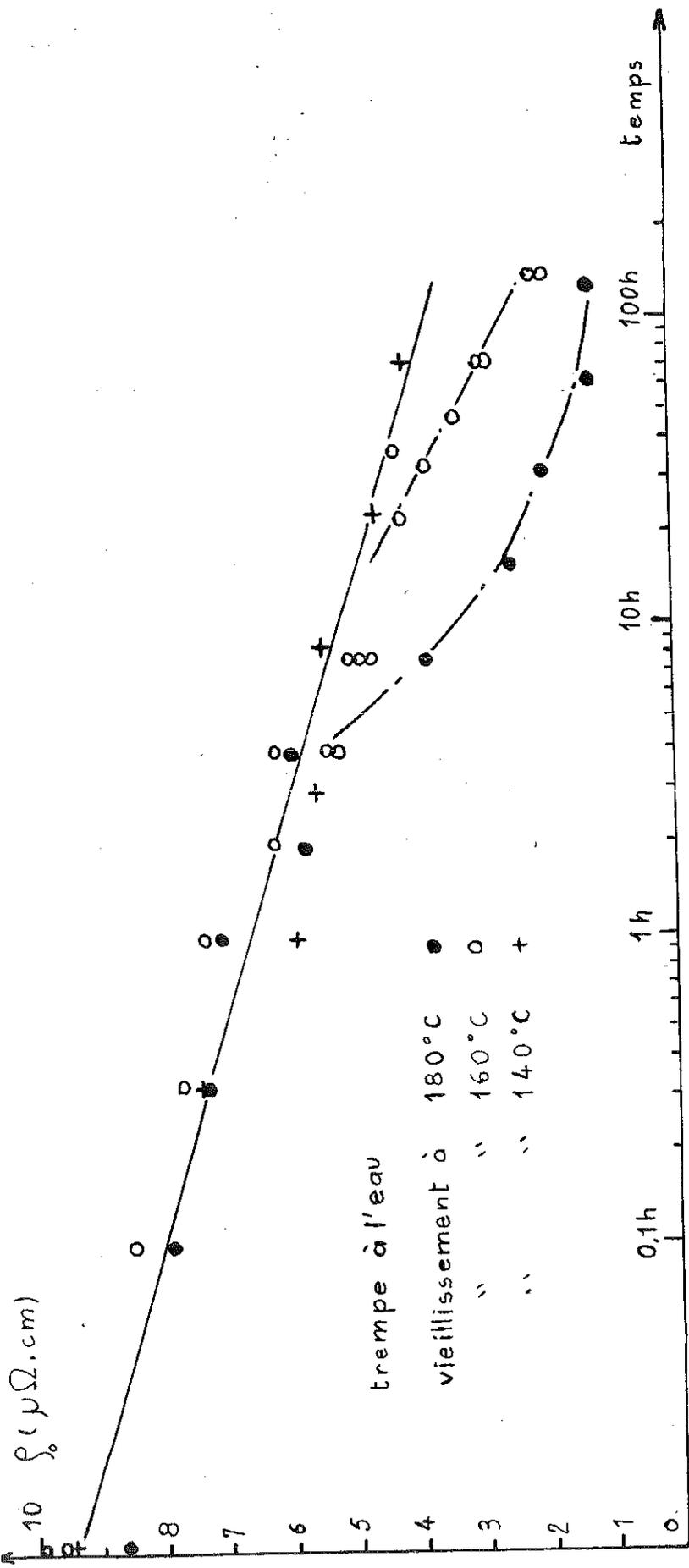


fig. 1

La résistivité résiduelle décroît au cours du vieillissement suivant deux régimes :

- le premier de décroissance lente qui correspond à la croissance des Z.G.P. et au début de la précipitation γ' .
- le second de décroissance rapide qui correspond d'après la microscopie optique au début de la précipitation cellulaire.

a) trempe à l'eau

La pente du premier régime de décroissance est indépendante de la température de vieillissement; par contre, la forme et l'origine du deuxième régime de décroissance dépendent de cette température. Il débute d'autant plus tôt que la température de vieillissement est élevée.

b) trempe à l'huile

D'après Aaronson et J.B. Clark (3), on pouvait par une trempe à l'huile à la température de vieillissement retarder la précipitation γ .

La résistivité résiduelle à l'origine est plus faible que celle des échantillons trempés à l'eau et dépend de la température de fin de trempe. La pente du premier régime est plus faible. L'apparition du deuxième régime est retardée comme on le désirait mais la résistivité résiduelle est plus faible.

On peut néanmoins trouver un domaine important permettant les mesures d'aimantation.

c) trempe à l'eau glacée

Afin d'obtenir un plus faible diamètre moyen des Z.G.P. et donc une plus forte résistivité résiduelle à l'origine, nous avons procédé à une trempe à l'eau glacée suivie d'un vieillissement à 160°C. La courbe de résistivité obtenue coïncide avec celle de la résistivité des échantillons trempés à l'eau (20°C) et vieillis à 160°C.

d) trempe à l'eau, vieillissement à 160°C suivi d'une redissolution partielle à 260°C

Nous avons essayé, par une redissolution partielle des Z.G.P. suivie d'une trempe à l'eau, d'abaisser leur diamètre

moyen et donc d'élever la résistivité résiduelle. Les résultats des mesures des résistivités sont portés dans le tableau

| redissolution trempé à l'eau | trempé à l'eau revenu à 160°C | |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | 4 h ρ_0 ($\mu\Omega.cm$) | 8 h ρ_0 ($\mu\Omega.cm$) |
| 0 | 6,23 | 4,95 |
| 1' | 5,72 | 5,54 |
| 5' | 3,91 | 3,64 |
| 30' | 2,58 | 2,50 |

La résistivité des échantillons diminue quand le temps de redissolution augmente ce qui va à l'encontre du résultat recherché.

3 - Choix des traitements thermiques

Nous avons sélectionné trois types de traitements thermiques répondant aux exigences énoncées au § I .

a) trempé à l'eau - vieillissement à 160°C

Il permet d'effectuer des mesures d'aimantation pour des échantillons vieillis jusqu'à 72 h, c'est-à-dire au-delà du temps de vieillissement correspondant au maximum supposé du durcissement structural ((1) p.23) soit une zone de résistivité résiduelle comprise entre $9,8 \mu\Omega cm$ et $2,75 \mu\Omega cm$.

La phase γ est présente vers la fin de ce domaine mais dans des proportions qui ne doivent pas influencer d'une manière notable la réponse du supraconducteur au champ magnétique.

b) trempé à l'huile à la température de vieillissement 180°

Le domaine de résistivité intéressant s'étend jusqu'à $\rho_0 = 3,73 \mu\Omega cm$ qui correspond à un vieillissement de 14 h 30 à 180°C. On n'observe pas de précipitation cellulaire dans ce domaine.

c) trempe à l'huile à la température de vieillissement 170°

Le domaine de résistivité intéressant s'étend jusqu'à $\rho_0 = 3,30 \mu\Omega.cm$ qui correspond à un vieillissement de 48 h à 170°C. On n'observe pas de précipitation cellulaire dans ce domaine.

Les échantillons ayant subi ces traitements thermiques ont été l'objet d'un examen systématique en microscopie électronique ainsi que d'une étude de leurs propriétés supraconductrices.

4- Microscopie électronique

Les coupes minces sont réalisées suivant une technique décrite par Blanc (1). Pour chaque échantillon une dizaine de photographies sont prises en plusieurs endroits de la coupe mince : elles permettent de décrire l'évolution des différentes formes de précipitations.

4.1 - Z.G.P.

Nous avons mesuré le diamètre des zones au cours des vieillissements successifs et les avons portés sur un diagramme fig.(2). Il est délicat d'évaluer avec précision le diamètre des Z.G.P. à cause des variations de contraste et de la mauvaise netteté de leur frontière. Il existe d'autre part une distribution des valeurs des diamètres. Cependant en effectuant la moyenne arithmétique de toutes les mesures on définit un diamètre moyen qui croît avec le temps de vieillissement fig. (2) suivant deux régimes de croissance :

- une croissance lente qui correspond à la redissolution des petites zones au profit des plus grosses et au stade où la proportion en phase des Z.G.P. est constante.
- une croissance plus rapide qui coïncide avec la précipitation γ' ; les petites zones se redissolvent pour permettre la formation des précipités χ' ce qui entraîne un déplacement de la distribution des diamètres vers les plus fortes valeurs.

Le diamètre moyen des Z.G.P. juste après la trempe à l'huile est plus important que celui des Z.G.P. après la trempe à l'eau.

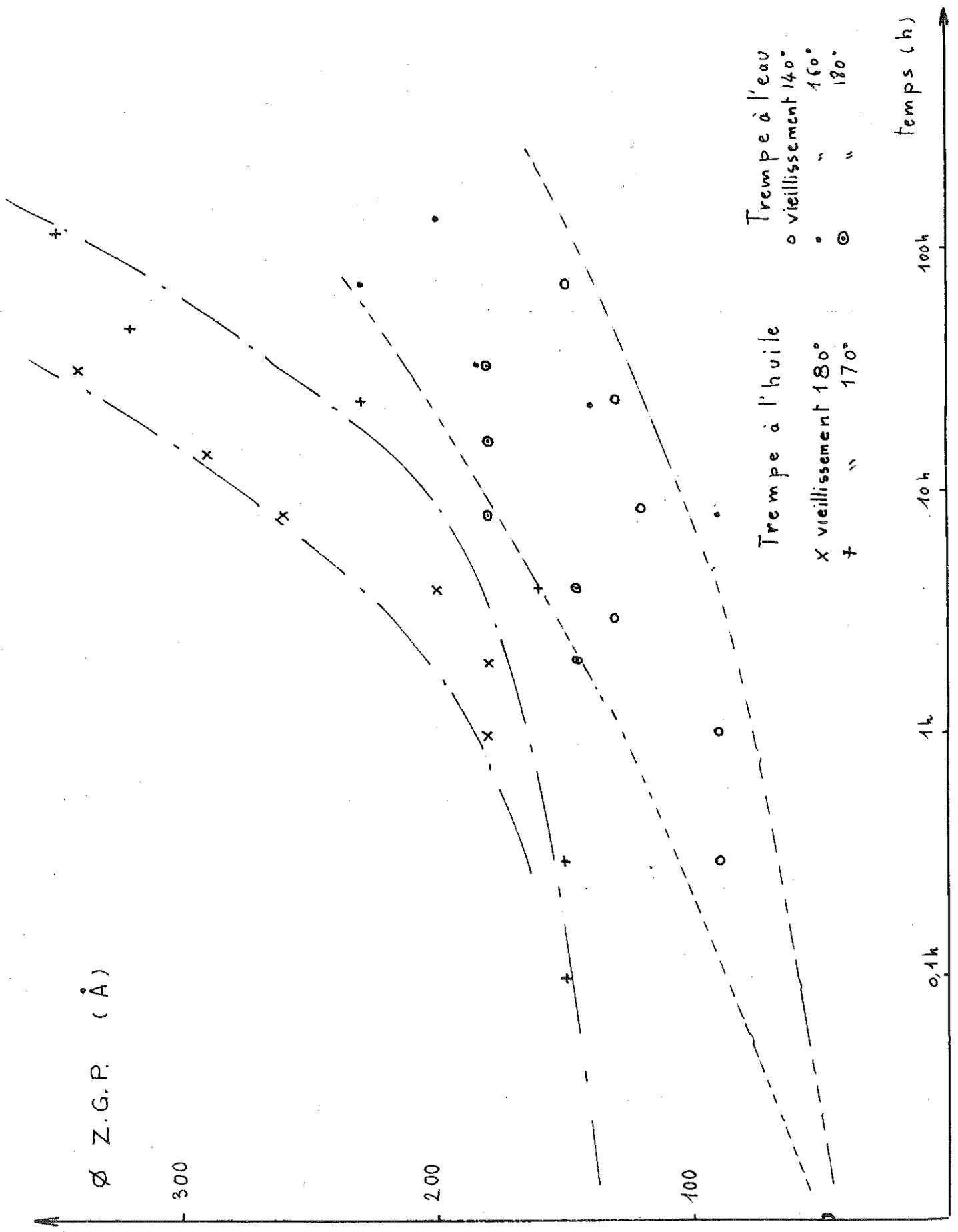


fig. 2

4.2 - Précipitation γ'

Le principal résultat en microscopie électronique a été la mise en évidence de deux formes différentes de distributions des précipités γ' suivant la nature de la trempe.

a) Trempe à l'eau

La distribution des γ' apparaît uniforme, seul un examen attentif des photographies permet de discerner une certaine hétérogénéité dans leur distribution - photographie n°16.

b) Trempe à l'huile

L'apparition de la phase γ' est retardée par rapport à celle de la phase γ dans les échantillons trempés à l'eau.

La croissance de précipitation γ' se produit d'une manière très fortement non uniforme. Elle semble s'amorcer autour de points privilégiés et se développer ensuite à partir de ces premiers groupes de plaquettes. On obtient ainsi de fortes concentrations de précipités et entre elles des régions sans aucune plaquette isolée, avec seulement des Z.G.P. réparties uniformément. photographie n°28.

Pour donner une description plus précise de cette distribution et de cette croissance nous avons procédé à un comptage des plaquettes selon une méthode décrite par Blanc (1).

4.3 - Comptage des plaquettes

a) Trempe à l'eau

Pour chaque échantillon, nous avons compté le nombre de plaquettes correspondant aux diverses régions photographiées et en avons établi une moyenne exprimée en densité linéaire $\langle N_L \rangle$ avec une précision de 20 %. La variation de $\langle N_L \rangle$ avec le temps de vieillissement est donnée sur la figure 3. Pour les vieillissements à 160° et 180°C on détecte parfaitement le maximum de durcissement.

b) Trempe à l'huile

L'inhomogénéité de la distribution des γ' nous conduit à décompter les précipités à l'aide de deux paramètres.

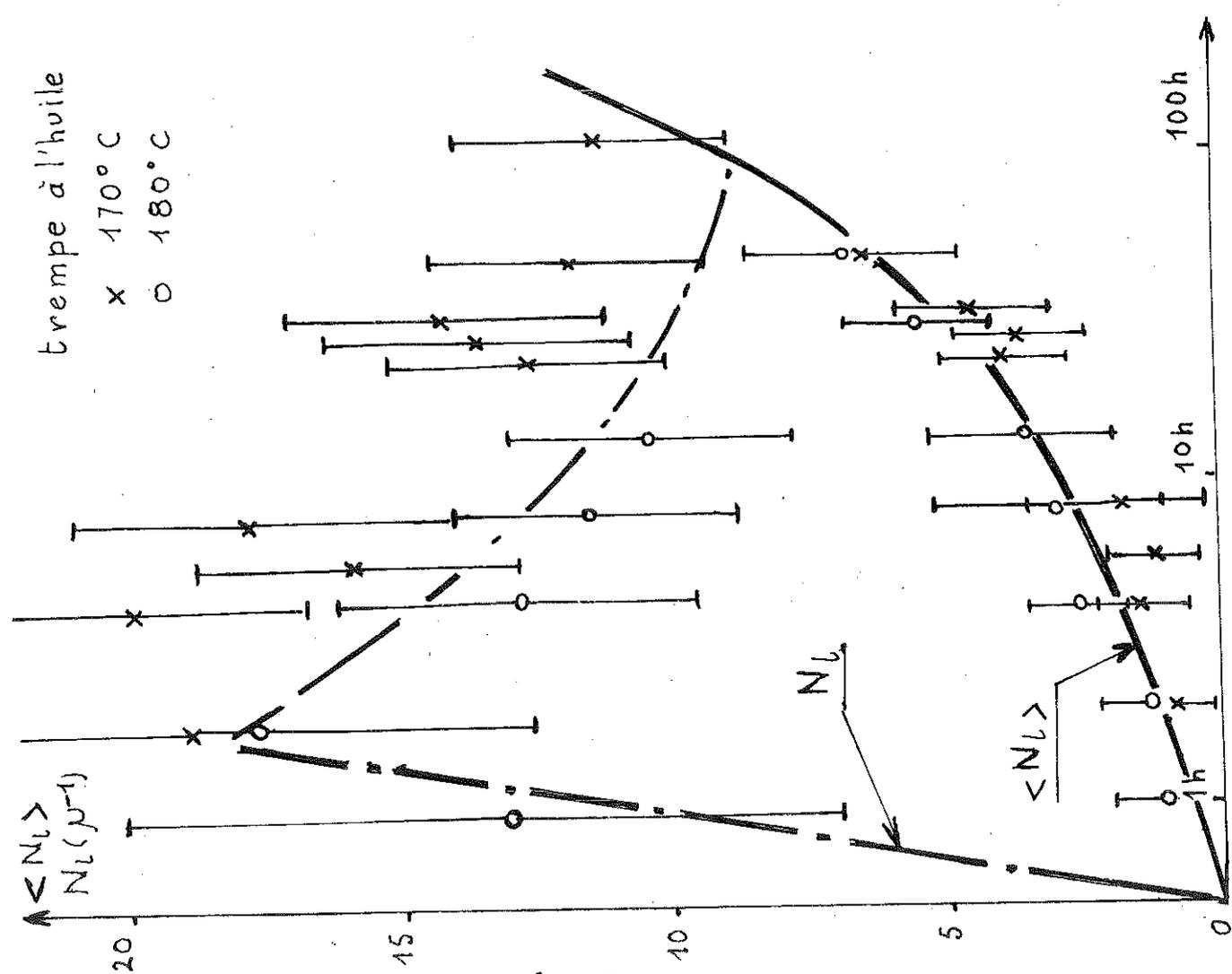
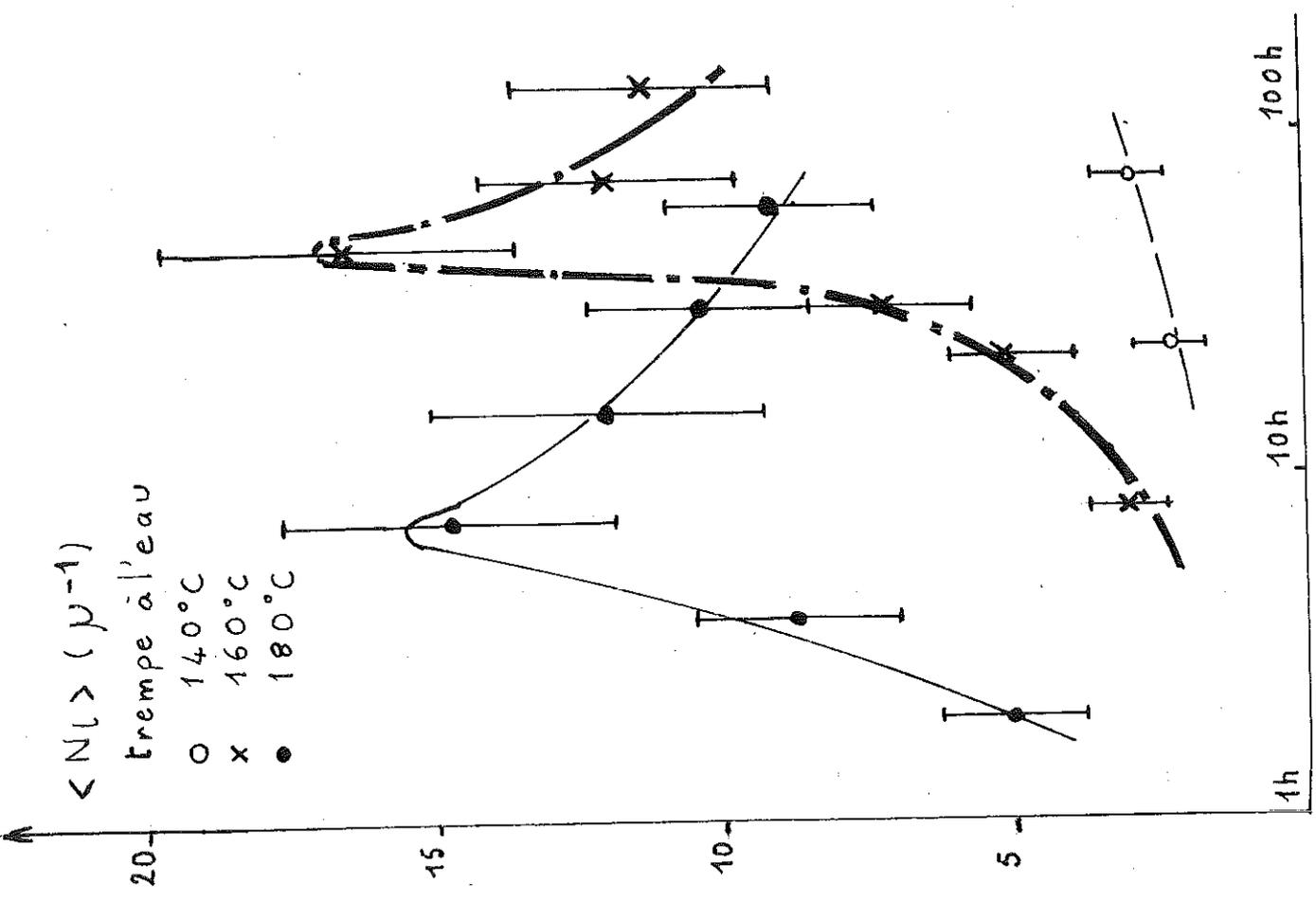


fig.3

- N_L densité linéaire des plaquettes dans les amas. Elle est déterminée en faisant la moyenne des densités linéaires de plusieurs amas d'un même échantillon. La précision est d'autant meilleure que la concentration des précipités dans les amas est forte. elle varie de 50 à 20 %.

- $\langle N_L \rangle$ densité linéaire globale rapportée à l'ensemble de l'échantillon. Nous verrons plus loin l'intérêt physique de cette grandeur dont la valeur est entachée d'une incertitude qui diminue lorsque la surface couverte par les amas de précipités augmente. Elle varie de 100 à 20 %.

Les variations de ces deux paramètres au cours du vieillissement sont donnés sur la figure 3; N_L passe par un maximum. Il semble se produire à l'intérieur des amas le processus qui conduit au durcissement structural sur les échantillons trempés à l'eau. Puis d'après les photographies les amas de plaquettes croissent en volume et finissent par se recouvrir. C'est le moment où les deux courbes N_L et $\langle N_L \rangle$ se rejoignent.

IV - INTERPRETATION

Au cours de cette étude métallurgique prévue pour déterminer le domaine de résistivité résiduelle et de précipitation γ' nécessaire pour les mesures d'aimantation, nous avons obtenu certains résultats, les uns ayant été interprétés précédemment, d'autres, nouveaux, liés à un nouveau mode de trempé sur lesquels nous nous attarderons quelques instants et tout particulièrement, sur la différence de distribution des précipités γ' dont nous essaierons de déterminer les causes.

a)

Les résultats obtenus pour les échantillons trempés à l'eau (observation microscopique, résistivité résiduelle, mesure de N_L , diamètre des Z.G.P.) sont tout à fait cohérents avec les résultats obtenus par Blanc et Némoz avec les alliages 7, 10, 17 % At d'Ag. A ce titre nous donnerons quelques résultats comparés.

1 - Résistivités résiduelles

La valeur de la résistivité résiduelle pour l'échantillon brut de trempe ($9,8 \mu\Omega\text{cm}$) se place correctement sur la courbe ρ_0 en fonction du pourcentage atomique d'argent - figure n° 4. Les deux régimes de décroissance ont été observés comme dans les alliages à 7, 10, 17 % At d'Ag et relèvent de la même explication, à savoir l'apparition de la phase γ de faible résistivité qui court-circuite la région contenant les γ' et les Z.G.P. - Fig. 5

Le deuxième régime de décroissance débute à 8 h, 4 h, 1 h de vieillissement à 180°C pour respectivement 10, 13 et 17 % At d'Ag. La pente du premier régime de décroissance est indépendante de la température de vieillissement pour Al 10 et 13 % At d'Ag.

2 - Densité linéaire des plaquettes

Nous avons porté dans un tableau le temps de vieillissement pour lequel est atteint son maximum et la valeur de ce maximum pour les différentes concentrations en Ag - fig. 5.

| trempe à l'eau revenu à | 7 % At | 10 % At | 13 % At | 17 % At |
|------------------------------------|--------|---------------|---------------|---------------|
| 180° | 60 h | 16 h | 8 h | 2 h |
| 160° | | 150 h | 60 h | |
| $\langle N_L \rangle_{\text{max}}$ | | $10 \mu^{-1}$ | $16 \mu^{-1}$ | $22 \mu^{-1}$ |

Etant tous trempés à l'eau la distribution des plaquettes est quasi uniforme pour tous ces alliages.

3 - Diamètres des Z. G. P.

Comme pour les alliages à 7, 10 et 17 % At d'Ag la croissance du diamètre moyen présente deux régimes et le début

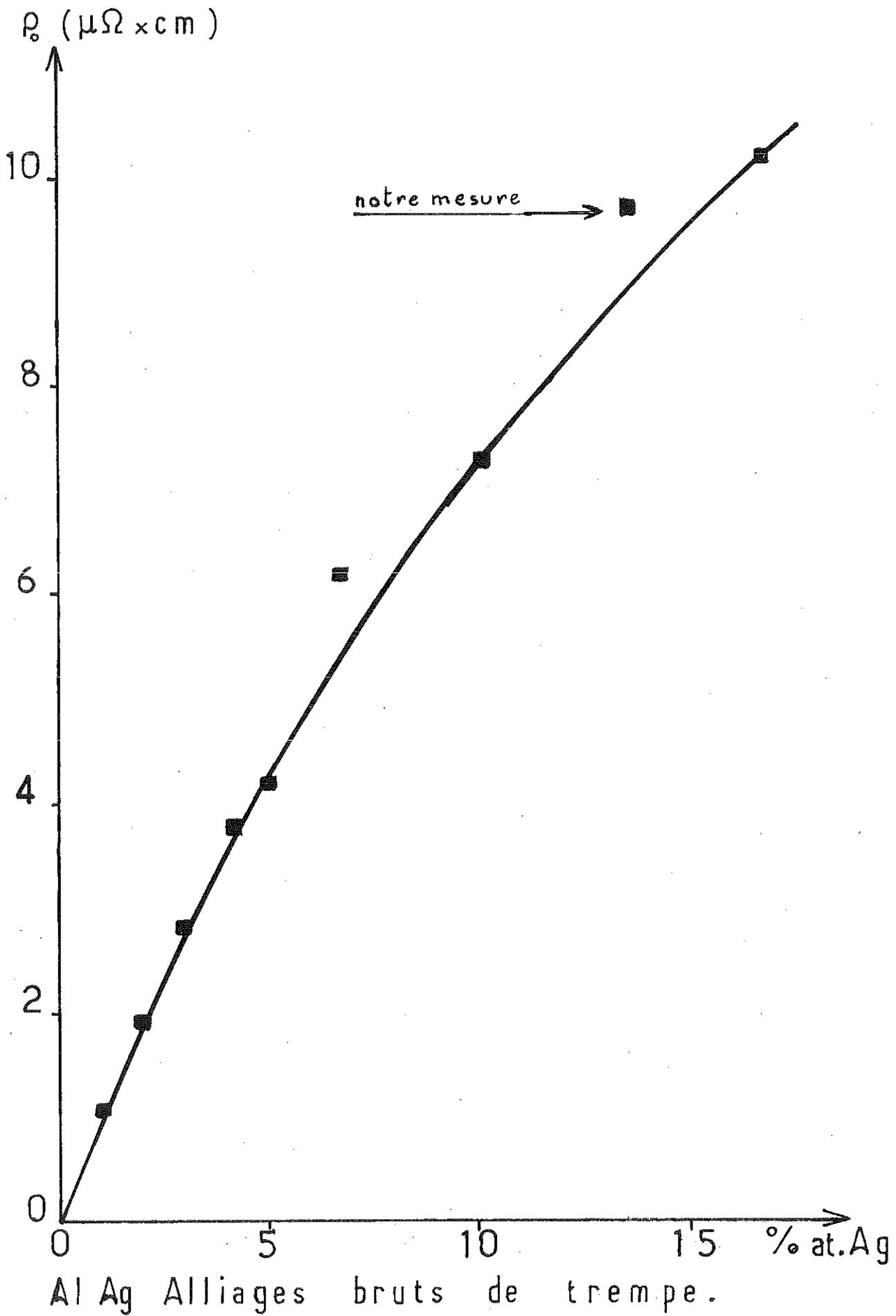
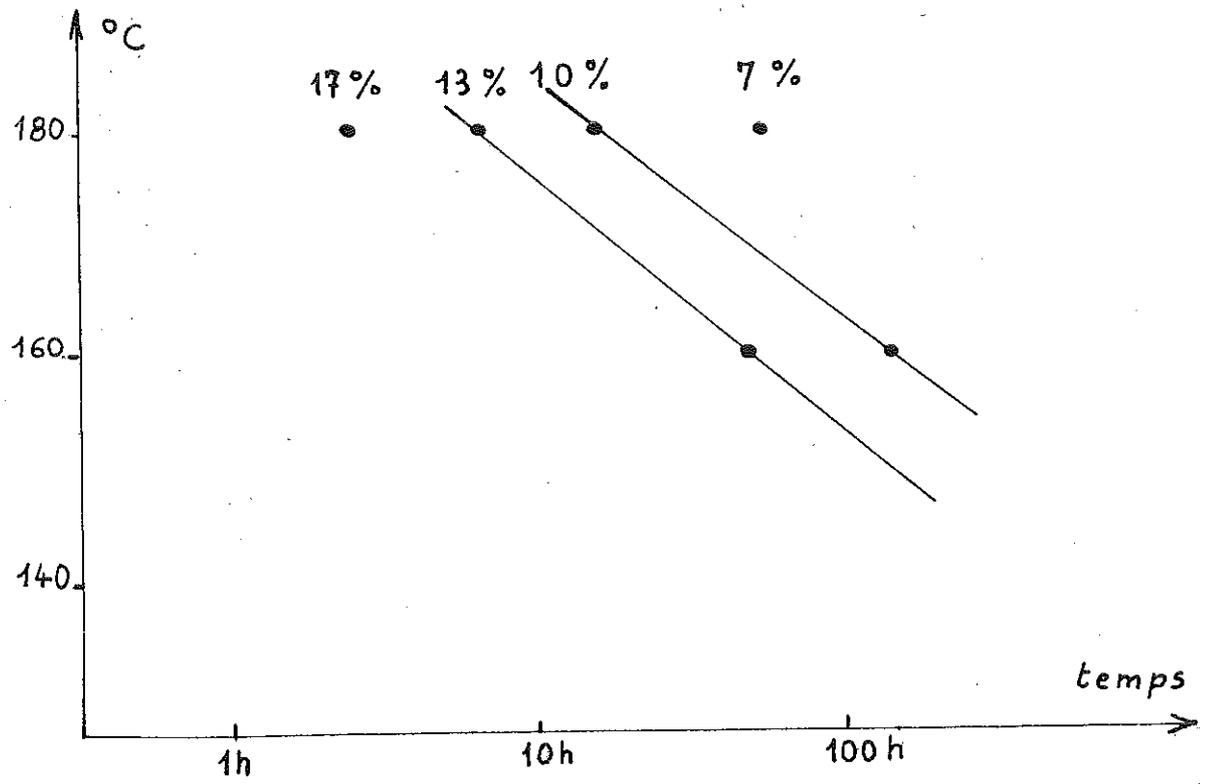
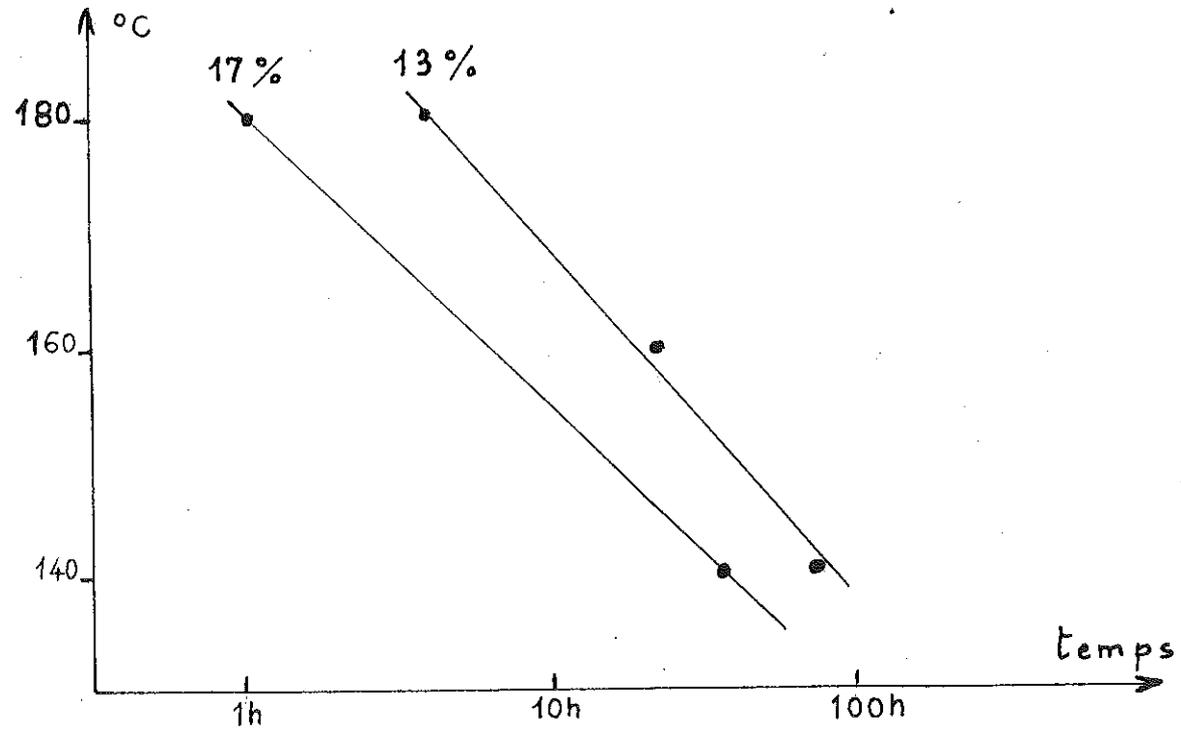


fig.4

Maximum de $\langle N_L \rangle$



Apparition de la phase γ



Le maximum de $\langle N_L \rangle$ est très peu dégagé de l'apparition de la phase γ .

fig.5

du deuxième coïncide sensiblement avec le début de la précipitation γ' . On l'interprète par un déplacement de la distribution en diamètre des zones dans le sens des plus gros diamètres. Les zones de petits diamètres se redissolvent pour permettre la formation des précipités γ' .

β) Etude de la distribution des précipités γ'

Nous avons supposé, - qu'aux températures de vieillissement utilisées la nucléation des précipités γ' était hétérogène et se produisait sur des sites préférentiels pouvant être des dislocations à l'intérieur du grain,

- que les causes qui permettent d'expliquer les différences de distribution dues aux deux types de trempe résidaient dans la différence de nature et de distribution des sites de nucléation hétérogène.

Pour ces raisons, nous avons complété nos observations précédentes, par une étude au microscope électronique de la nature et de la distribution des dislocations sur deux familles d'échantillons ayant subi chacune un type de trempe différent et des vieillissements convenables pour pouvoir observer le début de la précipitation. L'observation des dislocations nécessite des conditions de contraste bien définies (en particulier nécessité d'une platine goniométrique). Pour cette raison, nous avons effectué cette étude sur le microscope électronique du Laboratoire de Métallurgie de l'E.N.S.E.E.G.

1) Dislocations

Dans un cristal déformé les atomes sont au voisinage du défaut déplacés par rapport à leur position d'équilibre dans le cristal parfait. Ces distorsions changent localement les conditions de diffractions des électrons.

Pour une observation en champ clair nous avons essayé de nous placer dans les conditions où la diffraction des défauts est maximum et par conséquent le contraste le plus accentué. Toutes les observations ont été menées en contraste à deux ondes sur la série de taches décrites par la photographie n° 9.

a) trempe à l'eau

Trois échantillons ont été étudiés. Ils ont été vieillis 6', 20', 1 h à 160°C.

Sur le premier on n'a observé que la présence extrêmement dense de ce qui paraît être de petites boucles de dislocations ainsi que quelques dislocations rectilignes - photographie n° 6.

Sur la deuxième la distribution en dimension des boucles de dislocations s'est déplacée dans le sens des plus fortes dimensions tandis que leur nombre a diminué - photographie n° 7, 8.

Sur le troisième on observe seulement des boucles de grande dimension ainsi que de nombreuses dislocations en hélice double ou simple, des alignements de boucles suivant une direction identique. Des dislocations rectilignes sont également présentes dans une proportion faible qui ne semble pas avoir évoluée avec le vieillissement - photographie n° 9, 10.

La densité de dislocation que nous avons mesurée est de l'ordre de $7 \cdot 10^8$ lignes / cm².

b) trempe à l'huile

Trois échantillons ont été étudiés. Ils ont été vieillis 6', 20', 1 h à 170°C.

Sur le premier on n'observe que la présence de dislocations rectilignes. Leur faible nombre rend difficile une évaluation de leur densité (10^8 lignes/cm²). On ne remarque pas de boucles de dislocation - photographie n° 22.

Sur le deuxième on ne constate aucune évolution notable concernant les dislocations.

Sur le troisième la précipitation γ' s'amorce sur les dislocations rectilignes dont la densité ne semble pas avoir évoluée au cours du vieillissement - photographies n° 24-

2) Nucléation et croissance des précipités γ'

a) trempe à l'eau

Nous avons particulièrement examiné les échantillons trempés à l'eau et vieilli à 140°C. En effet, à cette température la formation des précipités γ' est relativement lente ce qui nous a permis de suivre en détails la nucléation et la croissance des plaquettes - photographie n°11.

Les précipités γ' semblent se former sur des boucles de dislocations - photographie n°8. Ces petits amas de plaquettes en continuant leur croissance - photographie n°12 - se rejoignent et finissent par constituer une distribution quasi uniforme - photographie n°15. Notons la présence de certaines distributions rectilignes de plaquettes - photographie n°13. Nous n'avons pas constaté d'autre forme de précipitation des γ' dans les échantillons trempés à l'eau. La dimension de ces sites de précipitation est d'environ 2 000 Å et ils sont séparés d'environ 4 000 Å.

b) trempe à l'huile

Nous avons examiné un grand nombre d'échantillons pour diverses températures de vieillissement (180°, 170°, 160°C) et pour des temps de vieillissements variables ce qui nous permet de suivre en détails la croissance des précipités γ' .

La précipitation γ' qui s'était amorcée sur les lignes de dislocations se poursuit et gagne de proche en proche les régions voisines - photographie n°27. De petits amas de plaquettes se forment, disséminés dans la matrice - photographie n°28. De longues bandes de précipités se constituent dans lesquels les plaquettes sont orientées soit parallèlement soit perpendiculairement à la direction de la bande - photographie n°29. Ces bandes de précipités sont parallèles ou perpendiculaires entre elles quand la coupe mince est suivant le plan 110. Puis les amas de γ' finissent par recouvrir la surface de l'échantillon et semblent constituer une distribution quasi uniforme - photographie n°30.

Les dimensions de ces bandes de précipités sont importantes présentant une section de l'ordre du μ^2 et une longueur pouvant être supérieure à 20μ .

L'émergence de ces lignes de dislocation, décorées par les précipités, à la surface du grain pourrait constituer la granulation intragranulaire observée en microscopie optique.

3) Discussion

Le vieillissement étant réalisé à des températures voisines, les différences observées dans la nucléation et la naissance des précipités γ' sont donc dues uniquement aux modes de trempe différents.

3.1 - La trempe à l'eau à la température ambiante est une trempe rapide qui entraîne une grande sursaturation en lacunes. Elle est brutale et peut par les contraintes exercées créer des dislocations.

Au cours du vieillissement il y a condensation de lacunes et réarrangement en boucles de dislocation - photographie n° 9 - et aussi formation de dislocation en hélice par montée de dislocation vis - photographie n° 10 - (4). D'autre part, il reste certainement un grand nombre de lacunes non condensées dans le cristal.

Ainsi cette trempe introduit un grand nombre de sites (boucles de dislocations ou hélices) répartis uniformément sur lesquels vont se nucléer les précipités γ' (5). Les précipités vont se développer en de nombreux points du cristal. La migration des atomes d'Ag est facilitée par une grande concentration en lacunes encore présentes dans le cristal. Ces deux paramètres, grand nombre de sites distribués uniformément et diffusion élevée, expliquent la quasi uniformité de la distribution du précipité γ' .

3.2 - Trempe à l'huile

C'est une trempe douce dans un bain d'huile à la température du vieillissement. La vitesse de trempe dans un

bain d'huile est bien inférieure à celle obtenue lors d'une trempe à l'eau.

Ainsi les échantillons vont rester plus longtemps que précédemment à des températures élevées, de très nombreuses lacunes vont être anihilées au cours de la trempe. La sursaturation en lacunes sera beaucoup plus faible que dans la trempe à l'eau. Au cours du vieillissement on n'observe qu'un petit nombre de boucles de dislocations, pas de dislocations en hélice et seulement quelques dislocations rectilignes. Les précipités γ' sont nucléés sur ces dislocations. La migration d'atomes d'argent sur ces sites sera moins facile à cause d'une plus faible concentration de lacunes bloquées dans le cristal.

Les précipités vont se nucléer sur quelques points du cristal et se développer créant ainsi quelques amas denses de précipités γ' épars dans un cristal vierge de tout autre précipité γ' .

Le faible nombre des sites distribués d'une manière aléatoire explique la non uniformité de la distribution des précipités γ' .

Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

Lorimer et Nicholson dans Al-Zn-Mg, Paschley, Jacobs, M.H. and Vietz dans Al-Mg-Si (6) définissent une température de trempe au-dessus de laquelle la self-nucléation de la précipitation homogène ne se produirait pas. La précipitation hétérogène sur des dislocations, joints de grain pourrait cependant se produire au-dessus de cette température car la sursaturation critique pour la nucléation hétérogène peut être plus faible que pour la self nucléation à l'intérieur de la matrice.

Le problème de la nucléation de la phase métastable γ' dans les alliages Al-Ag a été étudié par Nicholson et

et Nutting (5) et récemment par Passoja et Ansell (7).

Nicholson, dans Al-15,6 % Ag, trempé à l'eau et vieilli à 160°C a mis en évidence la nucléation de γ' sur deux sites :

- des fautes d'empilement associées à des boucles de Frank formées pendant la trempe,
- et principalement sur des dislocations en hélice.

Passoja et Ansell ont étudié ce problème dans Al-4 % At Ag trempé depuis la température d'homogénéisation à 550°C

- soit à l'eau avec une vitesse de refroidissement de 1500°/mn puis vieilli à 160°C,
- soit à l'air avec une vitesse de refroidissement de 40°C/mn. Dans les deux cas, ils ont trouvé que la nucléation la plus fréquente se produisait sur

- des boucles de dislocation
- et sur des dislocations en hélice.,

sans qu'il y ait de différence marquante suivant le mode de trempe.

Cette situation est tout à fait en accord avec ce que nous avons observé pour les échantillons trempés à l'eau mais elle est nouvelle dans le cas de la trempe à l'huile à température de vieillissement car nous avons modifié complètement la distribution et la nature des dislocations modifiant ainsi profondément la nucléation et la croissance des précipités γ' .

4) Conclusion

Au cours de cette étude métallurgique, nous avons recherché les traitements thermiques nécessaires pour avoir un développement important de la phase γ' sans que la précipitation cellulaire apparaisse. Dans le même temps nous avons pu obtenir deux formes de distribution très différentes des précipités γ' soit quasi uniforme soit fortement dispersée en paquets.

Nous allons étudier maintenant quelle influence peuvent avoir la précipitation χ' et sa distribution sur les propriétés supraconductrices.

B - PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

I - PROPRIETES D'EQUILIBRE

1 - Cryostat et mesure d'aimantation

Nous avons utilisé un cryostat à ^3He qui nous permet d'atteindre une température de $0,32^\circ\text{K}$. La température critique de l'alliage étudié étant voisine de $0,9\text{ K}$ cela nous permettait un domaine de mesure important.

Une description détaillée de cet appareil en est donnée par Némoz (2). L'aimantation est mesurée à l'aide de la technique d'intégration du signal mise au point par Solecki (8). Elle nous permet de tracer rapidement un cycle d'aimantation avec une stabilité en température de l'ordre de 10^{-3}°K . Pour chaque échantillon on trace une quinzaine de courbes d'aimantation isothermes espacées en température de $2 \cdot 10^{-2}^\circ\text{K}$.

2 - Résultats expérimentaux

Nous avons étudié 7 échantillons trempés à l'eau et 10 échantillons trempés à l'huile.

2.1 - Aspect général des courbes

L'évolution des courbes d'aimantation au cours du vieillissement est représentée par les figures (6, 7, 8). Elles correspondent à celle d'un supraconducteur de type II. L'irréversibilité augmente quand la précipitation γ' se développe. Lorsque la résistivité résiduelle décroît la forme des courbes se rapproche de celle correspondant au supraconducteur de type I.

La phase γ qui apparaît pour $\rho_0 = 4,14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ dans les alliages trempés à l'eau ne semble pas modifier le profil des courbes d'aimantation, en raison du faible volume qu'elle occupe.

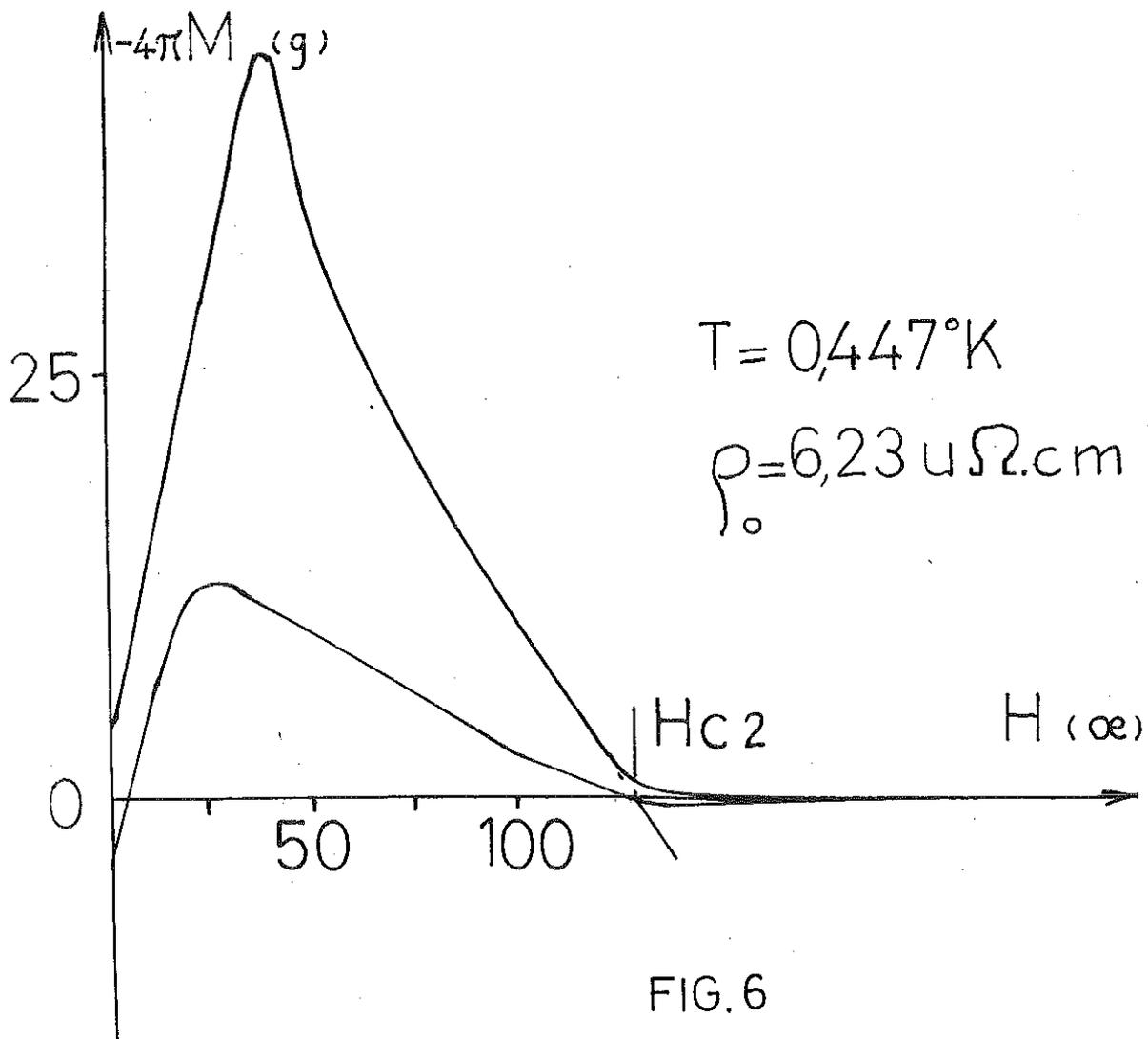
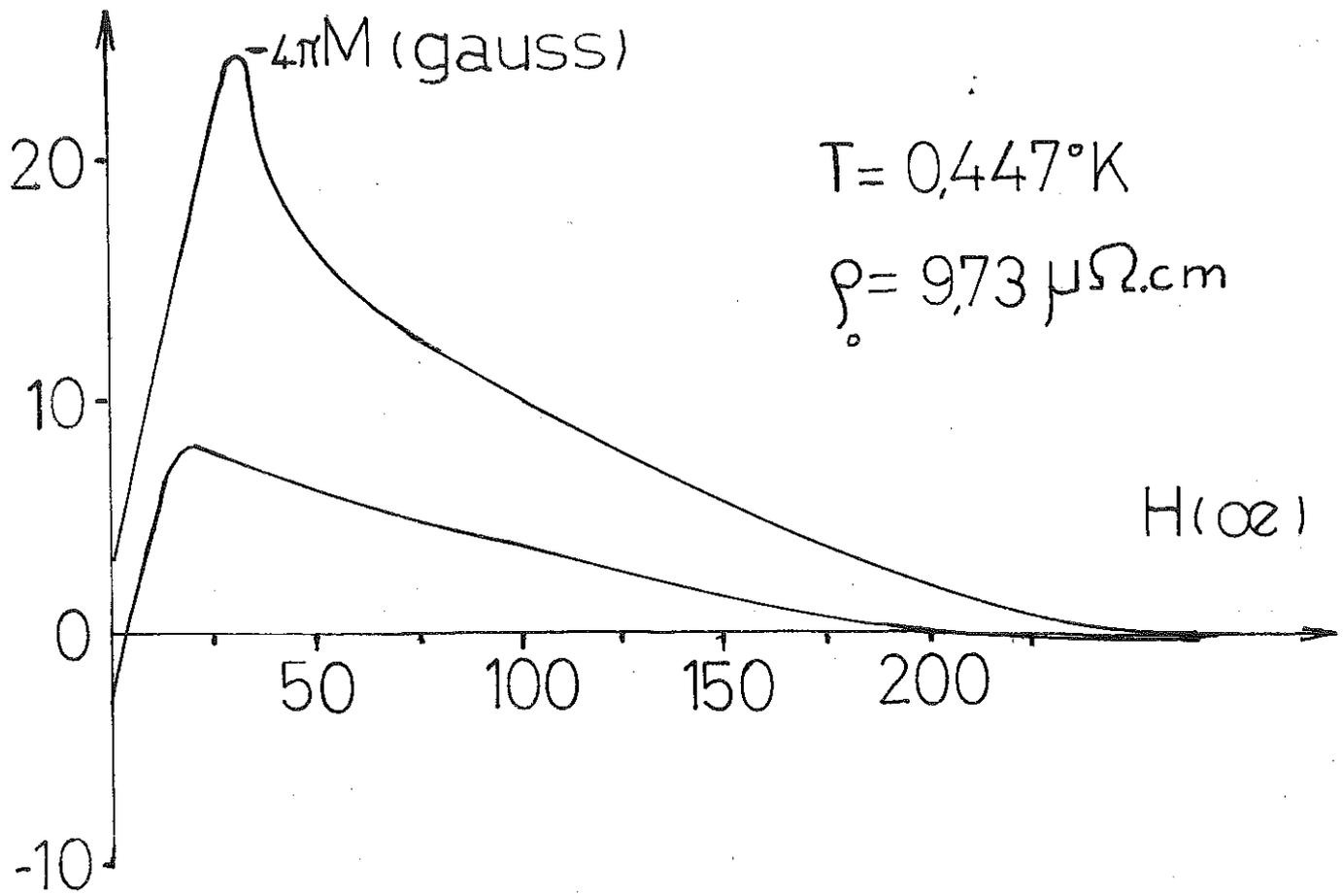


FIG. 6

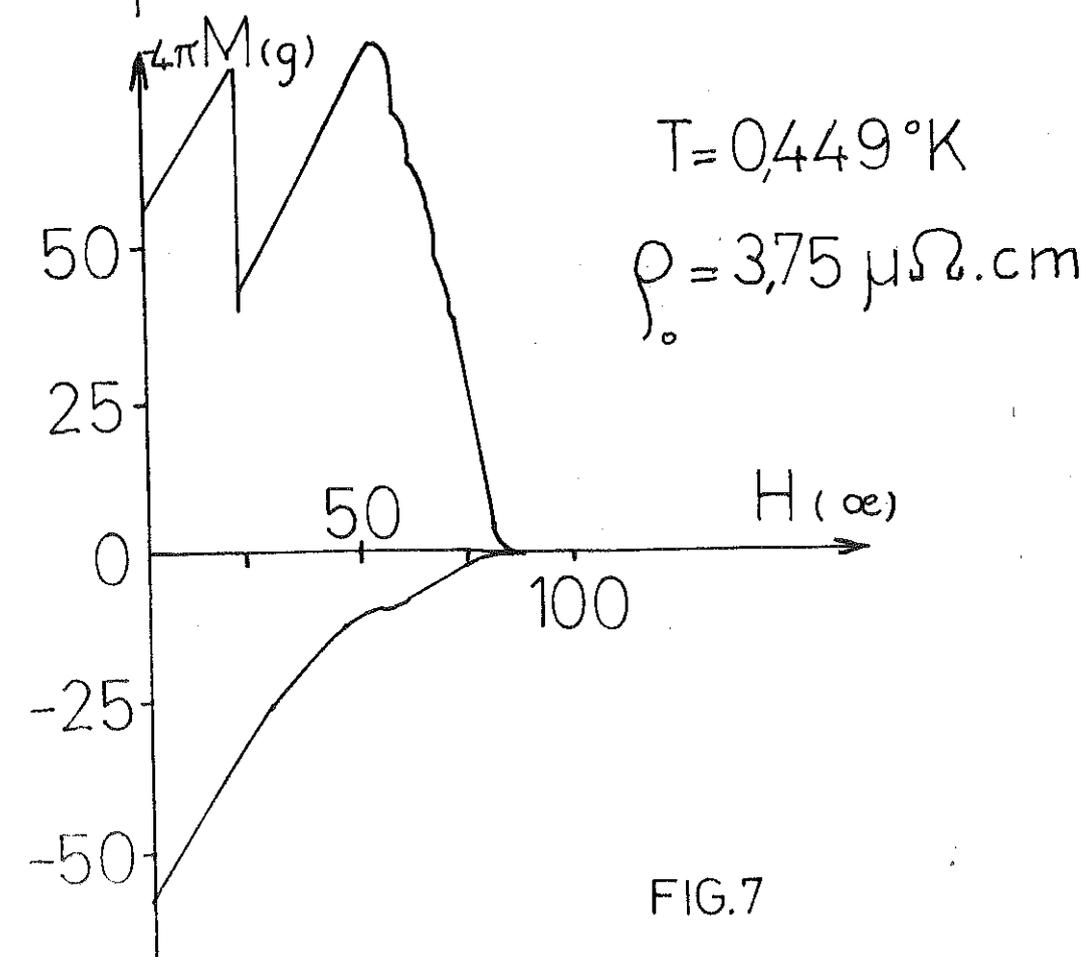
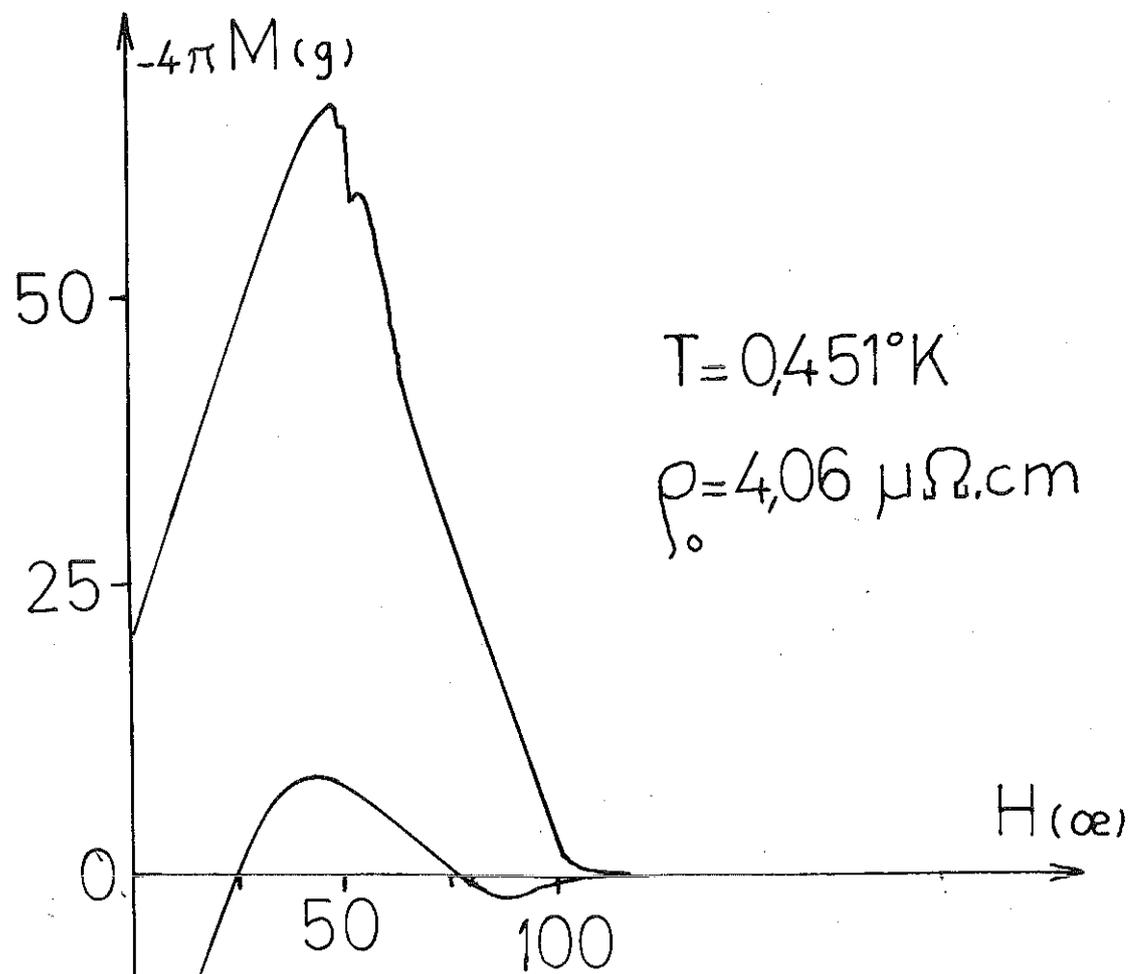


FIG.7

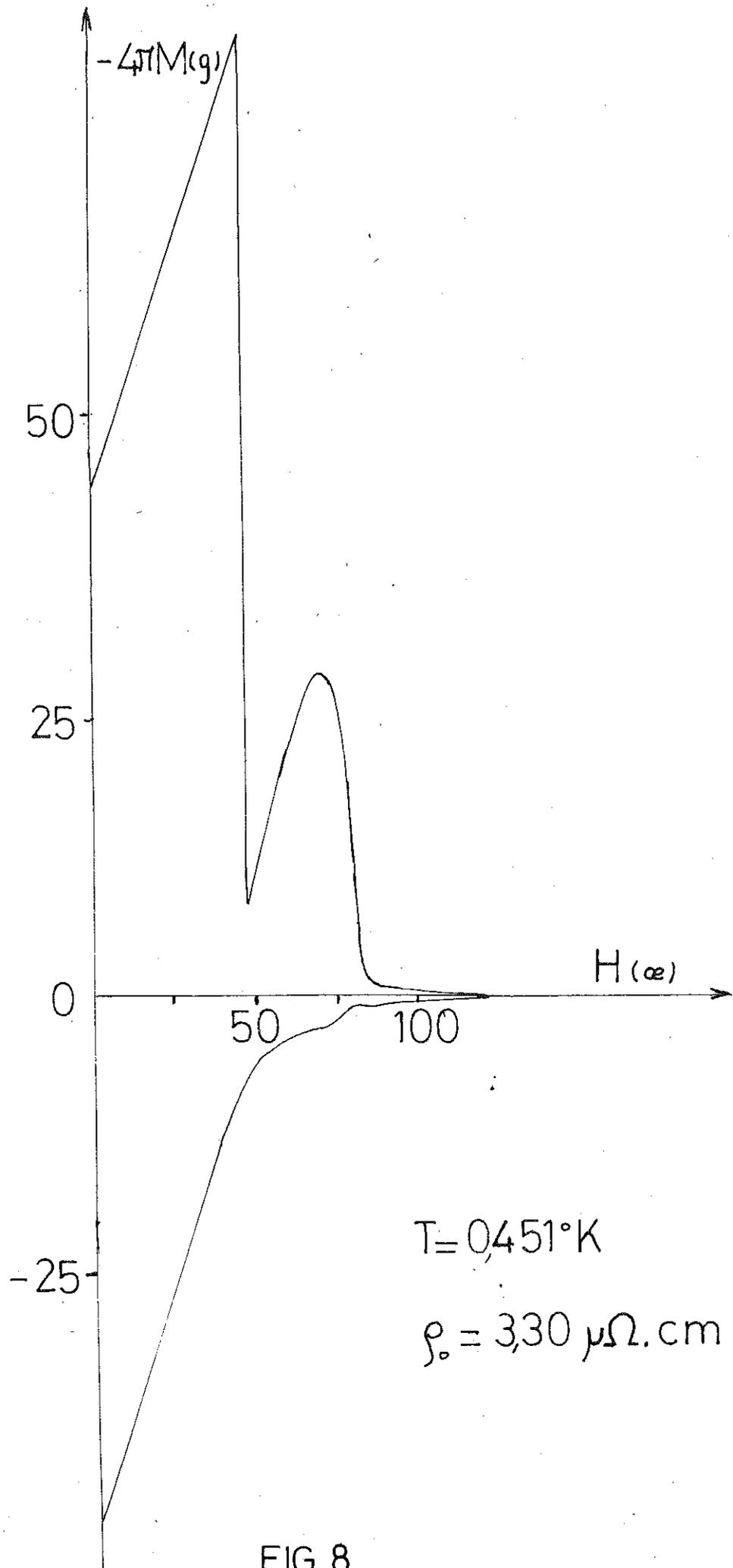


FIG. 8

Pour les échantillons ayant subi les vieillissements les plus longs, à basse température, l'aimantation présente des sauts de flux dont l'étude sera menée au § III.

La détermination de $H_{c2}(T)$ est réalisée par extrapolation conformément à la figure (6).

2.2 - Variation de $H_{c2}(T)$

A partir de la variation théorique de Maki pour les supraconducteurs sales donnée sous forme paramétrique de paramètre Z .

$$t = e^{-f_0(Z)}$$

$$h_2 = 7,1243 Z t$$

($t = T/T_c$ et $h_2 = H_{c2}/H_{c2}(0)$) on peut tracer en diagramme Log Log les courbes

$$\text{Log } t = \text{Log } e^{-f_0(Z)}$$

$$\text{Log } H_{c2} = \text{Log } (7,1243 Z t) + \text{Log } H_{c2}(0)$$

qui ne se distinguent que par une translation suivant l'axe des H_{c2} d'une valeur $\text{Log } H_{c2}(0)$.

On constate que les points expérimentaux obtenus pour un même échantillon se place sur ^{une} des courbes de la famille. Leur comportement est donc celui d'un supraconducteur sale de type II. Figures (9, 10, 11, 12, 13).

De la valeur de la translation de la courbe, on obtient $H_{c2}(0)$ qui est porté sur la figure (18) en fonction de ρ_0 .

2.3 - Température critique

La variation de H_{c2} avec la température est donnée sur les figures (14, 15, 16). On en déduit par extrapolation la température critique. Cette détermination de T_c est plus précise que celle que l'on aurait éventuellement pu obtenir par l'exploitation des courbes de Maki.

Les résultats sont indiqués fig.(17).

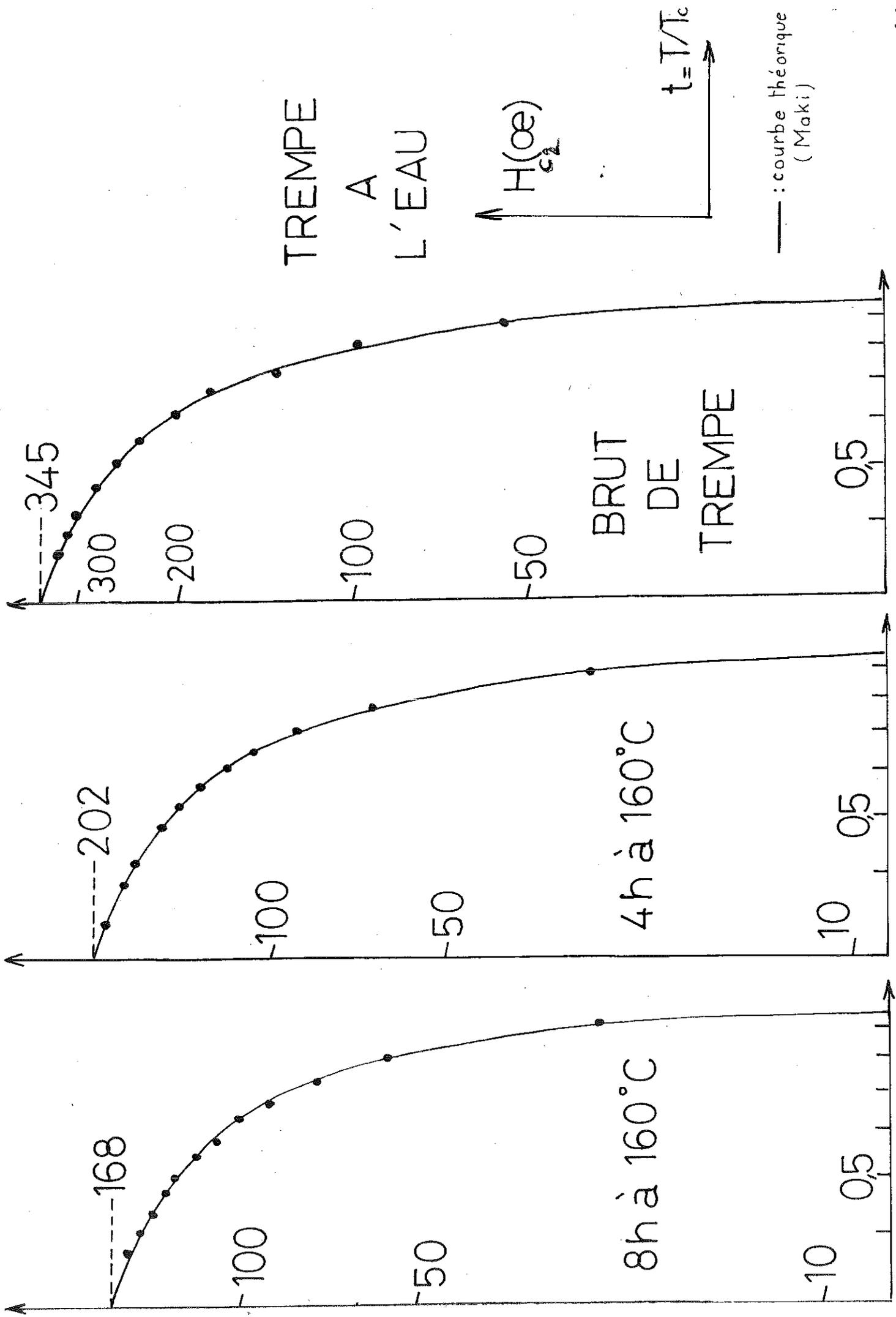


FIG.9

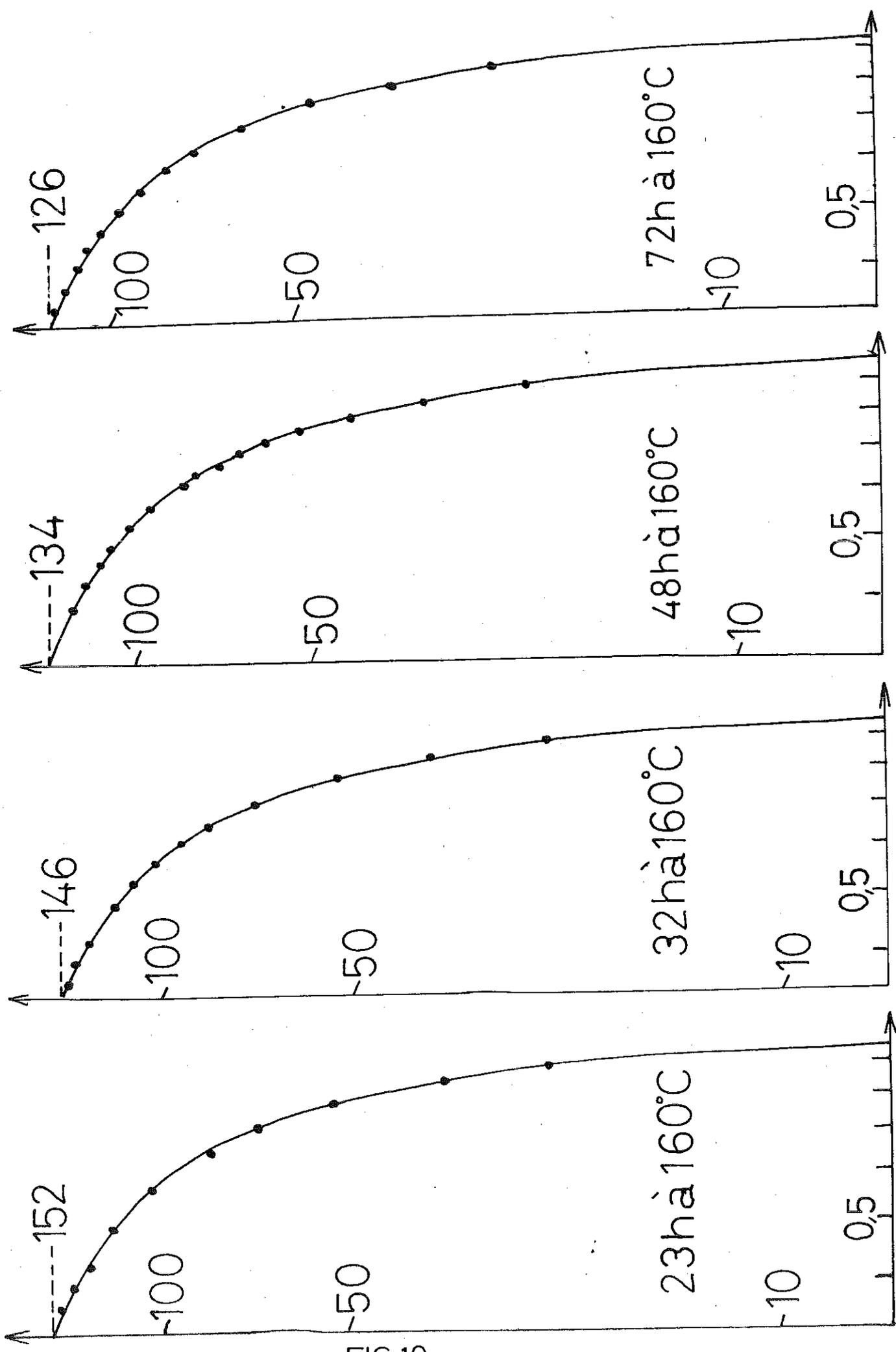


FIG.10

TREMPE
A
L'HUILE

H_{O_2}

$t = T/T_c$

—: courbe théorique
(Maki)

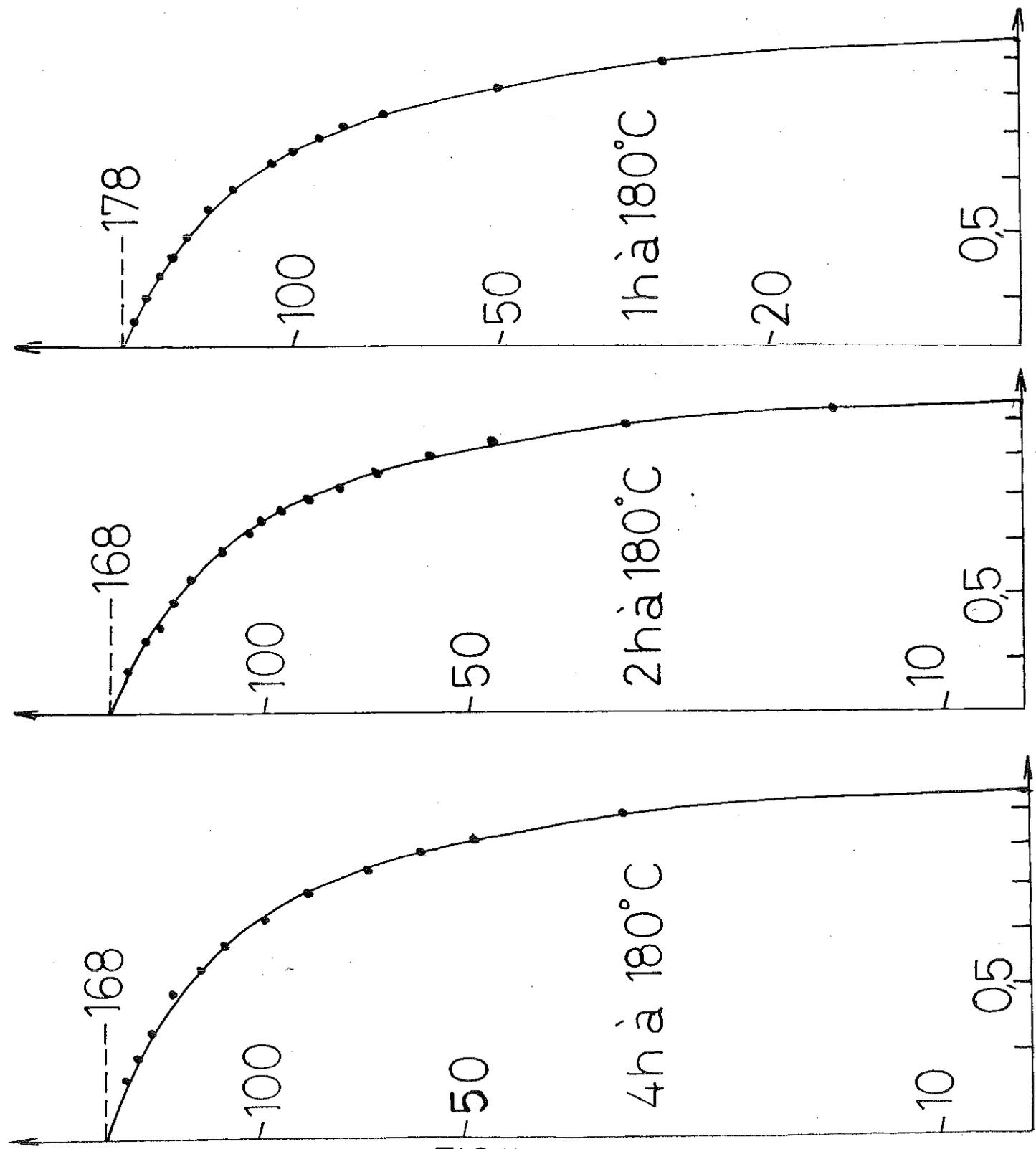


FIG.11

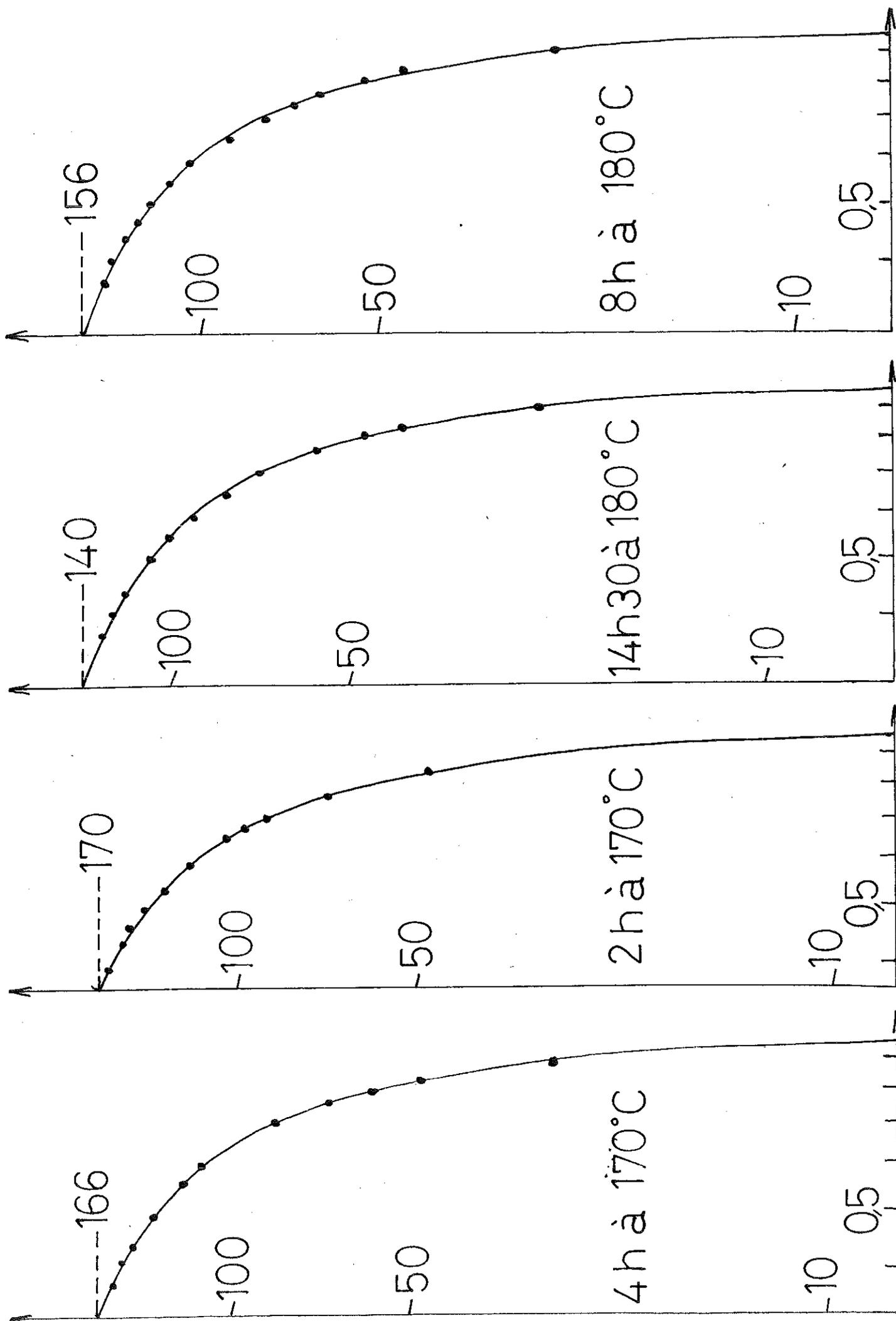


FIG 12

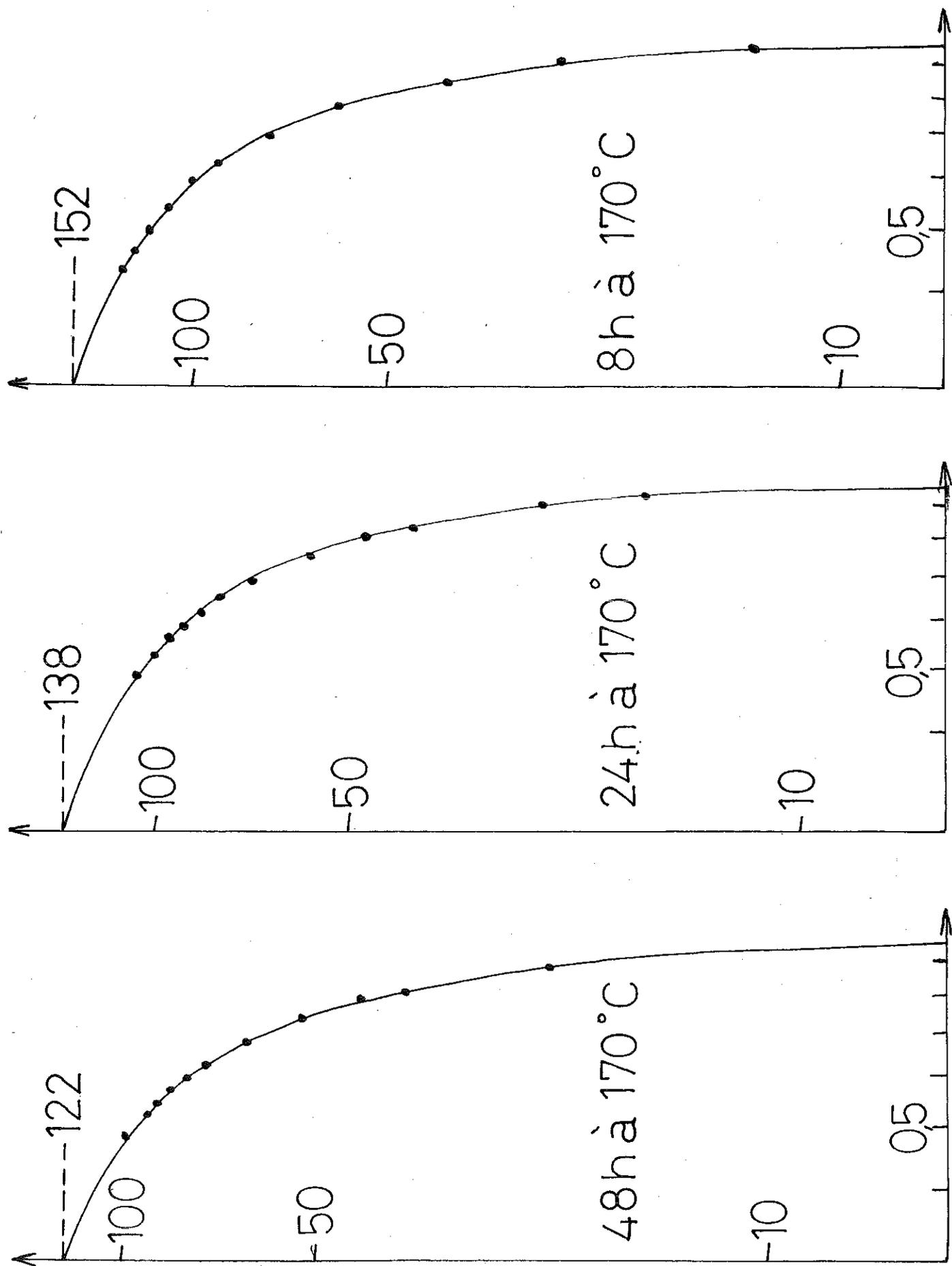


FIG. 13

Echantillons trempés à l'eau

| | | | | | | |
|---|---------------------------|---|---|---|---|---|
| | brut de trempe | " | " | " | " | " |
| x | 4 h vieillissement à 160° | " | " | " | " | " |
| • | 8 h | " | " | " | " | " |
| | 23 h | " | " | " | " | " |
| + | 32 h | " | " | " | " | " |
| o | 48 h | " | " | " | " | " |
| ■ | 72 h | " | " | " | " | " |

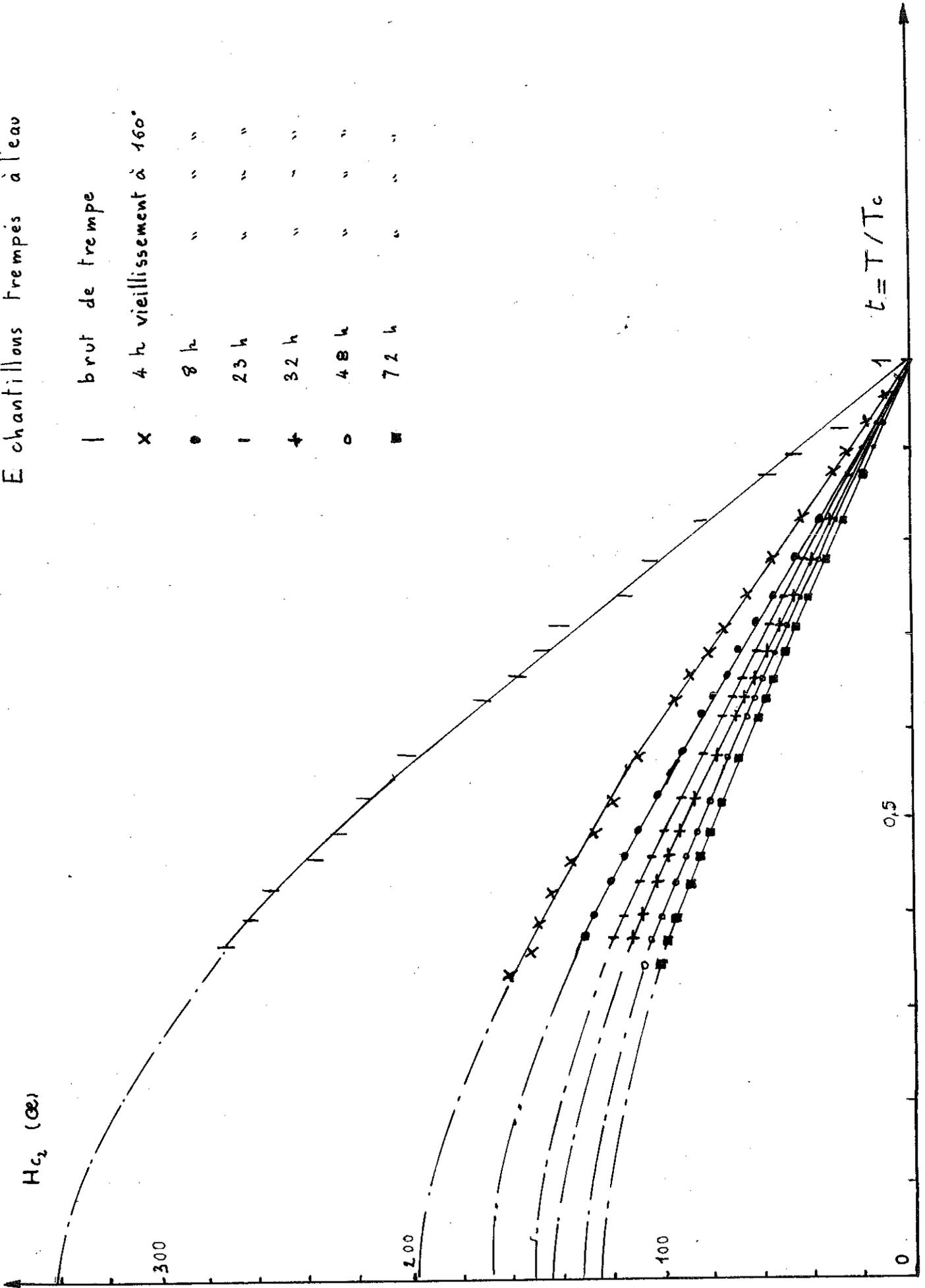


FIG.14

Echantillons trempés à l'huile

• 1 h vieillissement à 180°

1 2 h " " "

X 4 h " " "

■ 8 h " " "

+ 14 h 30 " " "

$H_{c2} (\text{œ})$

$t = T/T_c$

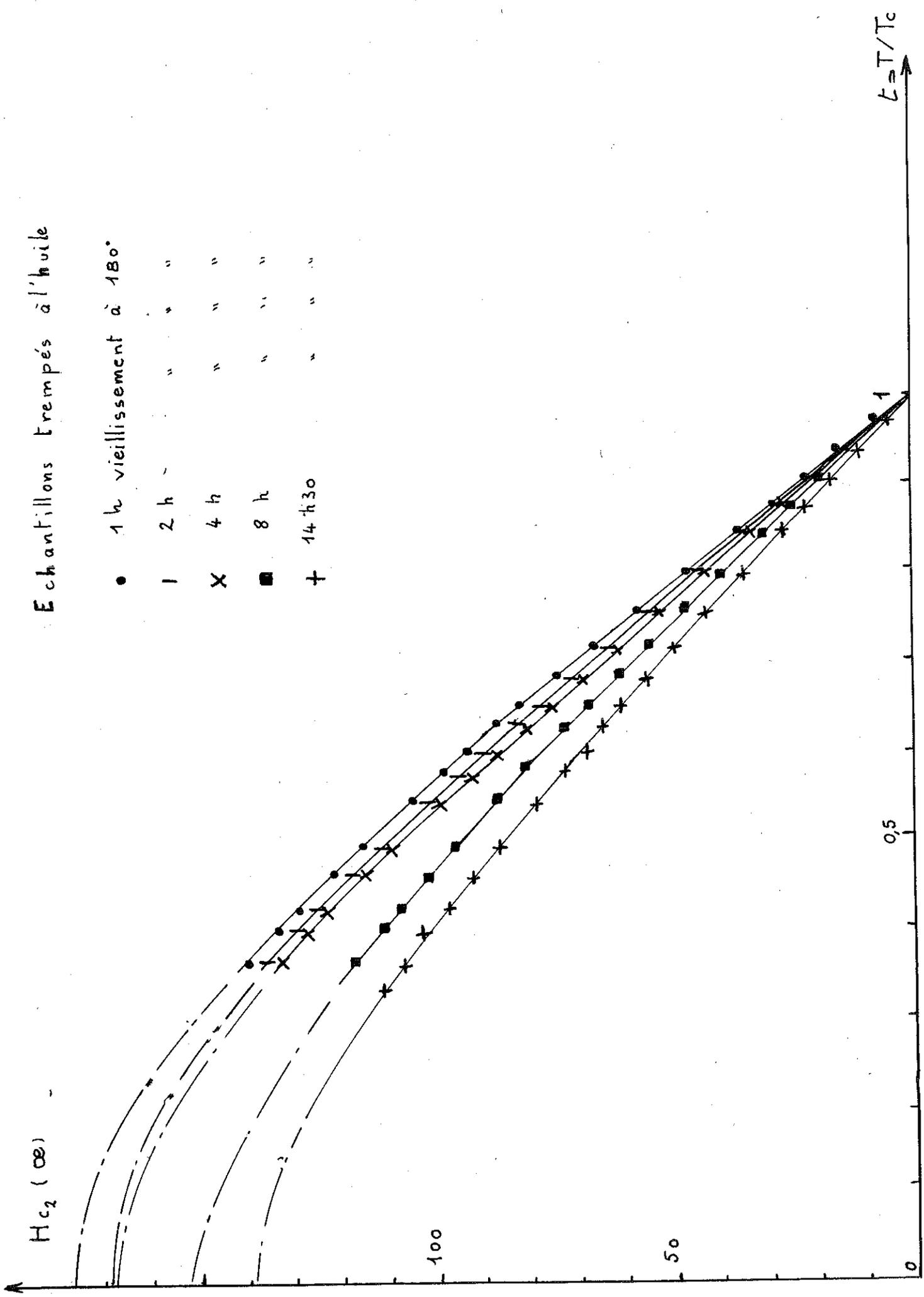
0,5

100

50

0

FIG.15



Echantillons trempés à l'huile

| | | |
|---|------|-----------------------|
| x | 2 h | vieillessement à 170° |
| | 4 h | " |
| o | 8 h | " |
| • | 24 h | " |
| + | 48 h | " |

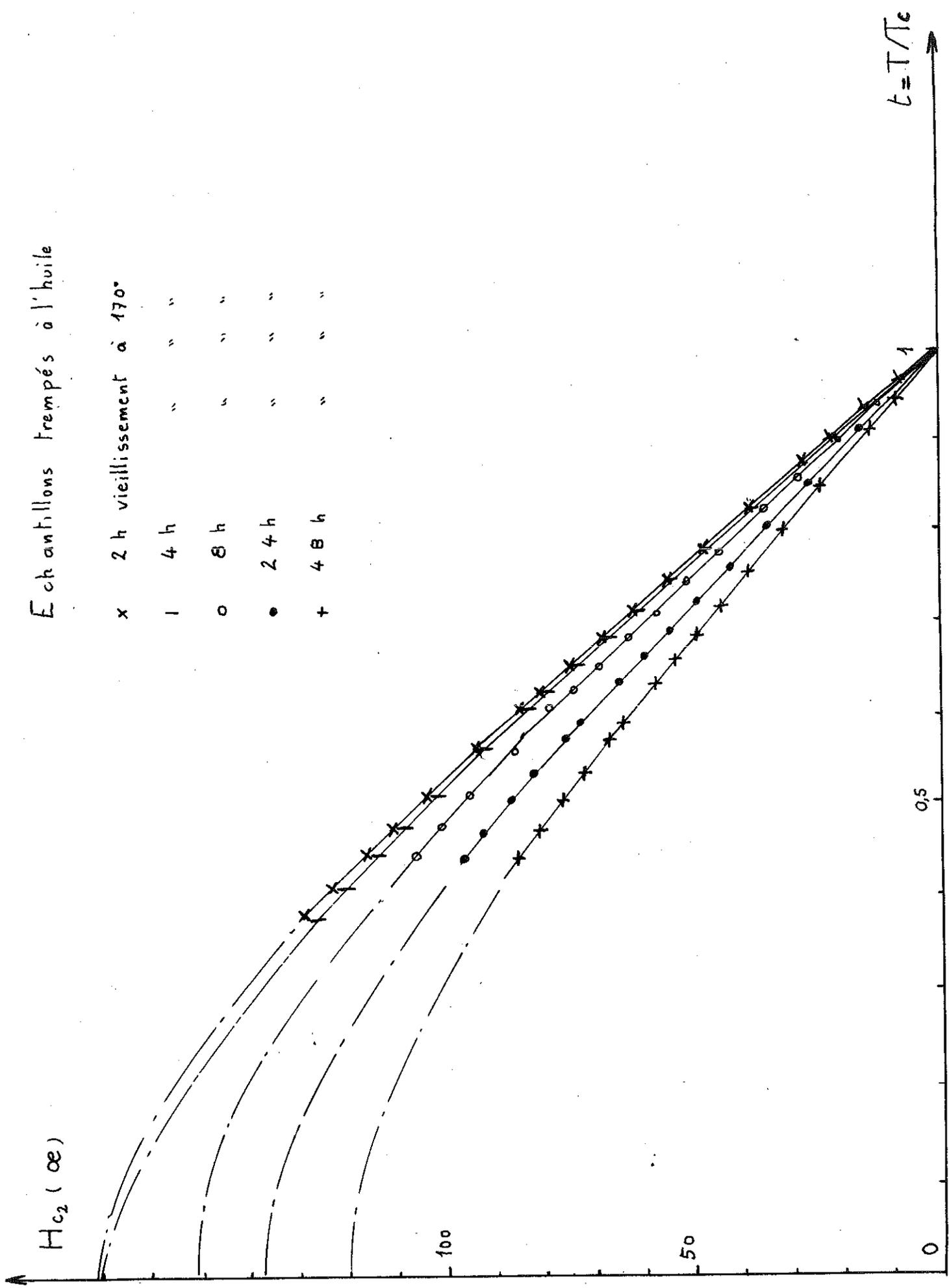


FIG.16

a) distribution quasi uniforme des précipités γ

La température critique passe de $0,917^\circ\text{K}$ pour l'échantillon brut de trempe à $0,925^\circ\text{K}$ pour celui vieilli 72 h à 160°C .

b) distribution non uniforme des précipités γ

La température critique augmente sensiblement avec le vieillissement et paraît légèrement supérieure à celle correspondant à la distribution uniforme.

2.4 - Coefficient de chaleur spécifique électronique (γ) et paramètre de Ginzburg Landau K_g

On constate que pour les échantillons trempés à l'eau, et vieillis plus de 23 h à 160° , la phase γ est apparue et que la résistivité résiduelle mesurée est la composition de la résistivité des deux phases, intragranulaire et cellulaire, alors que H_{c2} est le champ critique de la région intragranulaire. Nous déduirons ρ_0 intragranulaire par extrapolation du premier régime de décroissance des résistivités résiduelles.

En supposant que l'alliage se comporte comme un supraconducteur B.C.S., et d'après la théorie de Gorkov, on peut écrire :

$$K_g = K_0 + 7,5 \cdot 10^3 \gamma^{1/2} \rho_0$$

$$\gamma = \frac{1}{1,43} \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 \quad K_1(T_c) = \frac{\left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c}}{\sqrt{2} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}} = K_g$$

$$\text{d'où} \quad \gamma = \frac{1}{\rho_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c}$$

γ ne dépend que de ρ_0 et de H_{c2} qui est insensible à l'irréversibilité. L'évolution de γ est décrite sur la figure 17. La valeur de γ constante pour chaque série de trempe semble plus élevée pour les échantillons trempés à l'huile.

2.5 - Champ critique $H_{c2}(0)$, $H_c(0)$

On ne peut obtenir $H_c(T)$ en mesurant la surface des courbes à cause de l'irréversibilité des cycles.

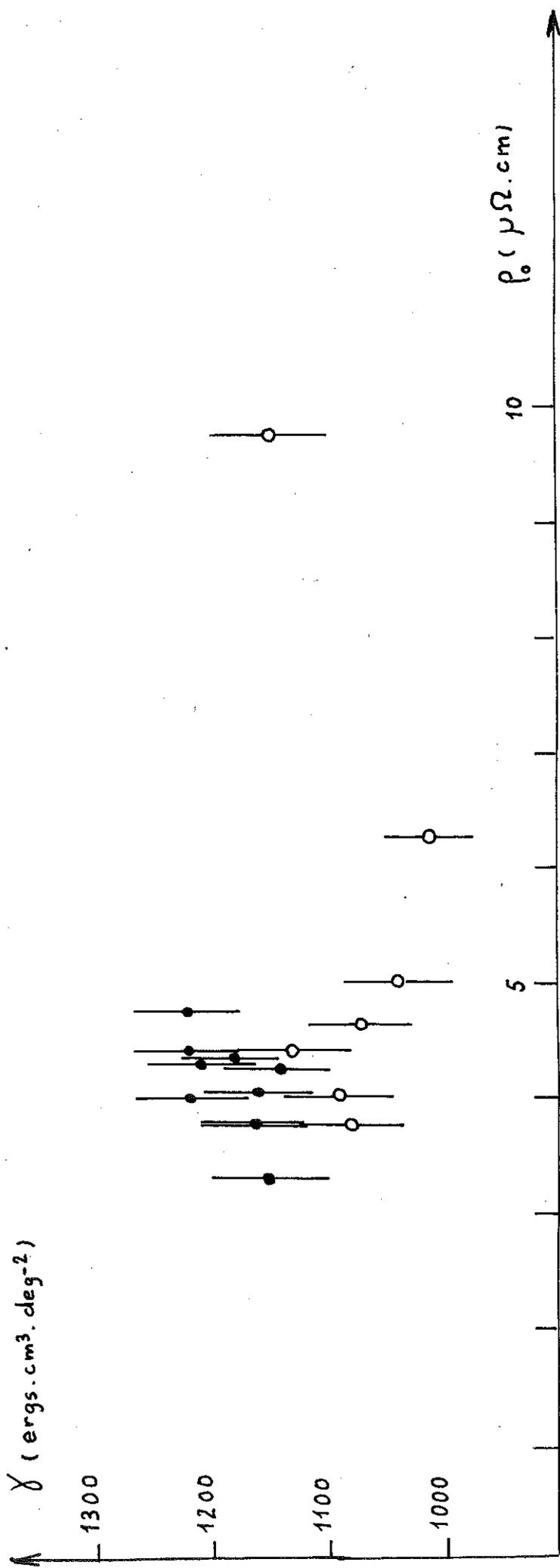
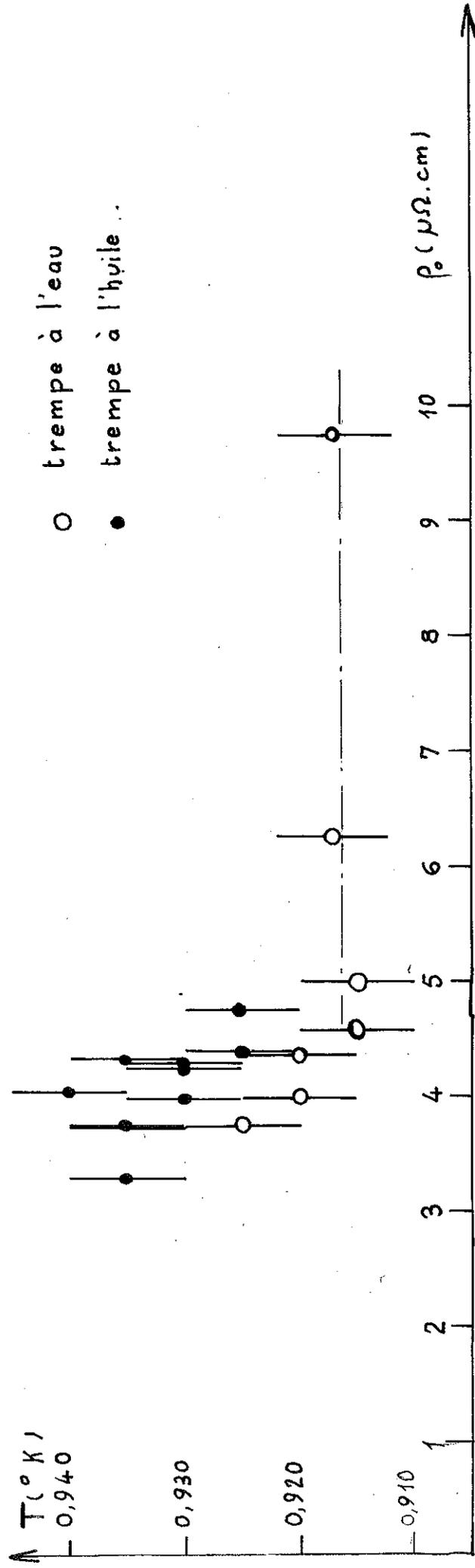


FIG 17



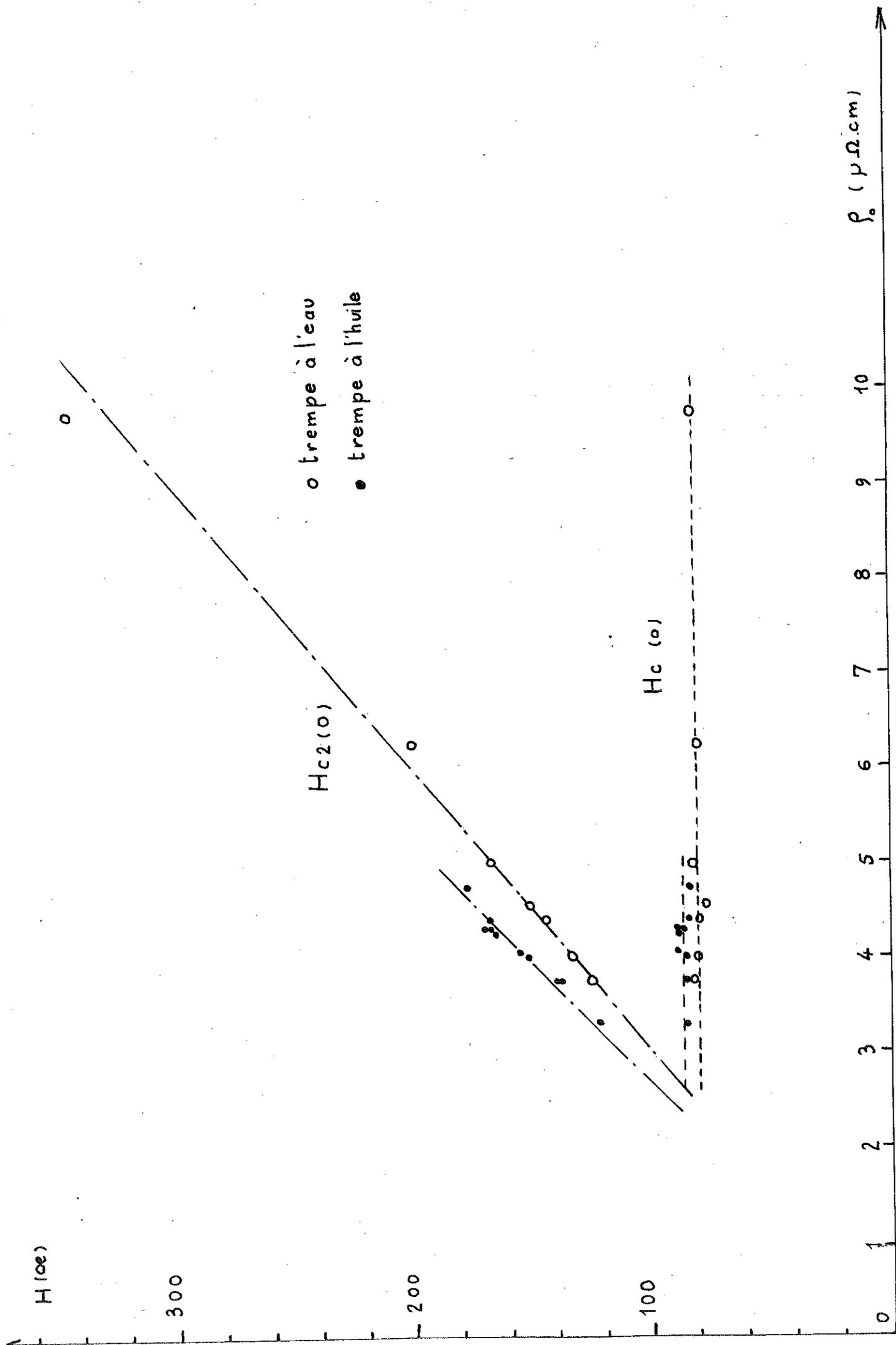


FIG. 18

D'après (9)

$K_1(0) = K_g \times 1,20$ pour les supraconducteurs sales

comme $H_{c2}(T) = \sqrt{2} K_1(T) \cdot H_c(T)$

$$\text{on a } H_c(0) = \frac{H_{c2}(0)}{\sqrt{2} \cdot K_g \cdot 1,2}$$

Ce n'est qu'à partir des valeurs de $H_{c2}(0)$ déduites des courbes de Maki et des expressions de K_g déduites de B.C.S. que l'on peut calculer la valeur de $H_c(0)$ en fonction de β_0 - figure 18 -

Les valeurs de $H_c(0)$ sont constantes pour chaque type de trempe elles semblent plus élevées pour les échantillons trempés à l'huile.

Les valeurs de $H_{c2}(0)$ pour chaque type de trempe se placent sur des droites de pentes différentes.

2.6 - Nous avons rassemblé toutes les valeurs de $H_c(0)$, $H_{c2}(0)$, T_c , K_g , γ en fonction des traitements thermiques dans un tableau.

3 - Interprétation

Parmi les résultats obtenus certains confirment ceux obtenus par Blanc et Némoz, d'autres apportent des renseignements nouveaux.

Nous allons d'abord examiner les premiers obtenus avec la trempe à l'eau.

3.1 - Comparaison avec les résultats antérieurs

- Nous avons porté dans un tableau nos résultats concernant les échantillons bruts de trempe à l'eau ainsi que ceux concernant les alliages à 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 et 17 % At Ag - figure 19 -

| Nature de la trempe | température de vieillissement et durée | ρ_0 $\mu\Omega.cm$ | T_c $^{\circ}K$ | $H_{c2(o)}$ œ | $H_{c(o)}$ œ | K_g | γ erg.cm^3 K^{-1} | Nature des précipités |
|---------------------|--|----------------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|-------|---|-------------------------------|
| eau (20°C) | brut | 9.73 | 0.917 | 345 | 82 | 2.47 | 1 150 | Z.G.P. |
| " | 4h à 160° | 6.23 | 0.917 | 202 | 80 | 1.48 | 1 010 | Z.G.P. + γ' |
| " | 8h à 160° | 5.01 | 0.915 | 168 | 82 | 1.21 | 1 040 | Z.G.P. + γ' |
| " | 23h à 160° | 4.6* | 0.915 | 152 | 76* | 1.17* | 1 070* | Z.G.P. + γ' + γ |
| " | 32h à 160° | 4.4* | 0.920 | 146 | 79* | 1.09* | 1 130* | Z.G.P. + γ' + γ |
| " | 48h à 160° | 4* | 0.920 | 134 | 80* | 0.99* | 1 090* | Z.G.P. + γ' + γ |
| " | 72h à 160° | 3.75* | 0.925 | 126 | 82* | 0.91* | 1 080* | Z.G.P. + γ' + γ |
| huile | 1h à 180° | 4.74 | 0.925 | 178 | 84 | 1.24 | 1 220 | Z.G.P. + γ' |
| " | 2h à 180° | 4.43 | 0.925 | 168 | 84 | 1.16 | 1 220 | " |
| " | 2h à 170° | 4.32 | 0.930 | 170 | 87 | 1.13 | 1 210 | " |
| " | 4h à 180° | 4.35 | 0.935 | 168 | 87 | 1.11 | 1 180 | " |
| " | 4h à 170° | 4.26 | 0.930 | 166 | 88 | 1.08 | 1 140 | " |
| " | 8h à 180° | 4.06 | 0.940 | 156 | 89 | 1.03 | 1 160 | " |
| " | 8h à 170° | 3.98 | 0.930 | 152 | 85 | 1.04 | 1 220 | " |
| " | 24h à 170° | 3.72 | 0.935 | 138 | 85 | 0.95 | 1 160 | " |
| " | 14h à 180° | 3.73 | 0.935 | 140 | 85 | 0.95 | 1 150 | " |
| " | 48h à 170° | 3.30 | 0.935 | 122 | 85 | 0.84 | 1 150 | " |
| | incertitude relative | 0.01 | 0.005 | 0.02 | 0.07 | 0.05 | 0.05 | |

* valeur calculée

| | | | | | | | | | | |
|------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % At Ag | Al | 1,11 | 2,04 | 2,97 | 4,12 | 5 | 6,68 | 10,10 | 13 | 16,70 |
| T_c (°K) | 1,19 | 1,095 | 1,062 | 1,040 | 1,022 | 1,016 | 0,997 | 0,940 | 0,915 | 0,84 |
| | | | | | 1,03 | 1,21 | 1,62 | 1,82 | 2,47 | |
| | 1430 | 1440 | 1720 | 1360 | 1360 | 1340 | 1230 | 1190 | 1080 | 1030 |

- Comme pour les autres alliages, la température critique reste constante tant que l'on est au stade de la pré-precipitation et augmente quand apparaît la précipitation γ' . Ce que l'on explique par une efficacité moindre, à abaisser la température critique, de l'argent précipité sous la forme de plaquettes que sous celle de zones G.P.

- Comme pour les autres alliages, la chaleur spécifique électronique semble indépendante du temps de vieillissement.

- Comme pour les autres alliages, le champ critique $H_c(T)$ est constant pendant le vieillissement et $H_{c2}(T)$ est proportionnel à la résistivité résiduelle ρ_0 . Nous avons effectué nos mesures dans un domaine de température (0,3 à 1°K) qui permet de déterminer la valeur de $H_{c2}(0)$ et $H_c(0)$.

3.2 - Echantillons trempés à l'huile

a) température critique

La T_c des échantillons trempés à l'huile, systématiquement plus élevée que celle des échantillons trempés à l'eau, présente comme pour ces derniers une augmentation, quand la précipitation γ' se développe, qui relève de la même explication.

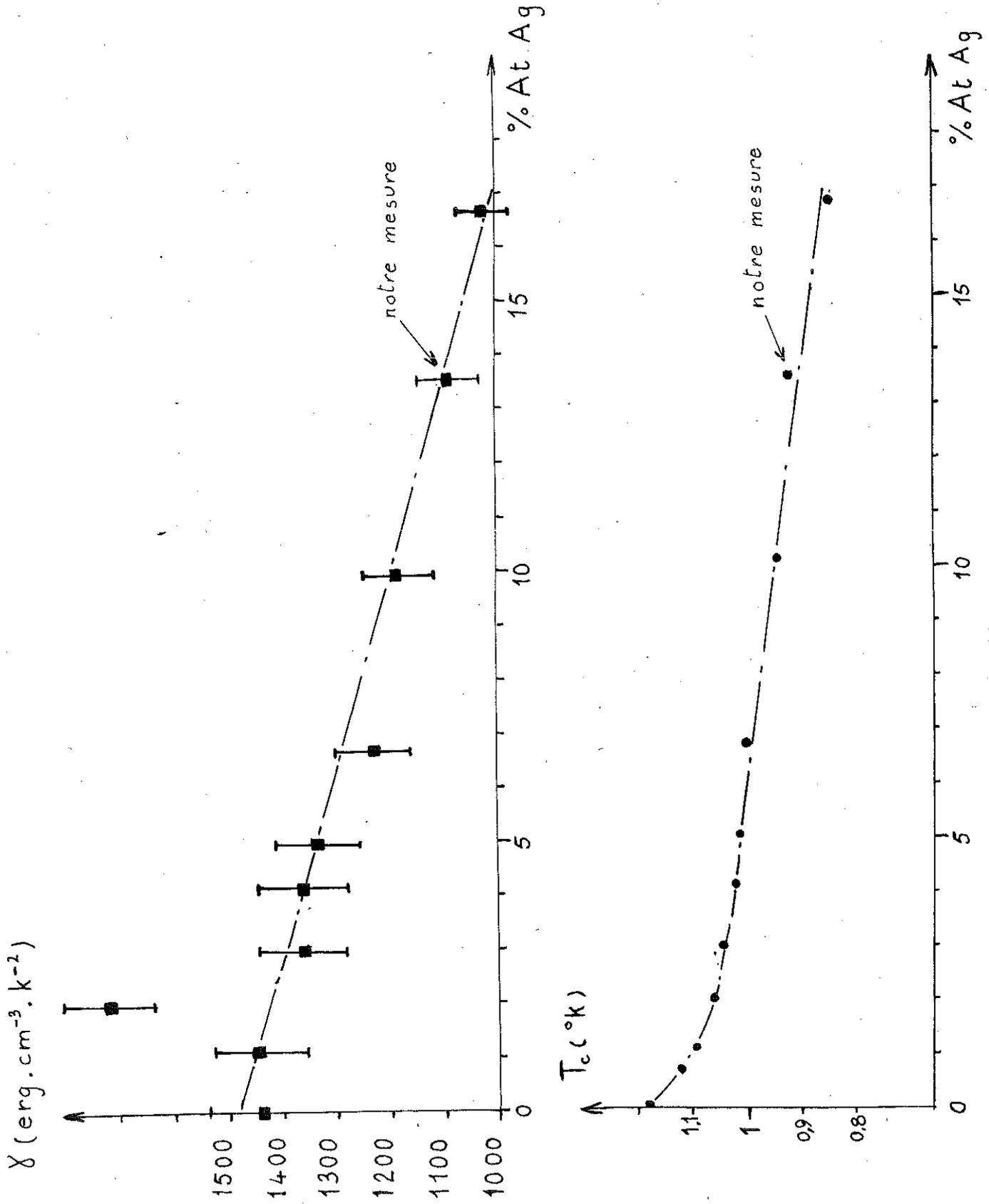


FIG. 19

La cause de l'écart observé entre les T_c des échantillons trempés à l'huile et celles de ceux trempés à l'eau est peut-être à rechercher dans une modification de la distribution des zones G.P. au cours de la précipitation γ' .

b) L'écart de la chaleur spécifique électronique pour les deux familles d'échantillon n'est pas assez important pour être significatif.

c) Le champ $H_c(0)$ est constant au cours du vieillissement comme pour les échantillons trempés à l'eau. Sa valeur plus élevée est à relier à l'augmentation de T_c des échantillons trempés à l'huile par rapport à celle de ceux trempés à l'eau.

La valeur de la pente de $H_{c2}(0)$ en fonction de la résistivité résiduelle ρ_0 est proportionnelle à $H_c(0)$ et $\gamma^{1/2}$.

Pour les échantillons trempés à l'huile, par rapport à ceux trempés à l'eau, $H_c(0)$ et peut-être aussi la chaleur spécifique électronique ont des valeurs plus élevées qui entraînent une augmentation de la pente de $H_{c2}(0)$ en fonction de ρ_0 .

4 - Conclusion

Nous avons montré que les alliages Al-13 % At Ag se comportaient comme des supraconducteurs "sales" de type II.

Les propriétés supraconductrices d'équilibre des échantillons trempés à l'eau confirment les résultats obtenus par Blanc et Némoy pour des alliages avec diverses concentrations en argent ayant subi un traitement thermique similaire.

En ce qui concerne les alliages trempés à l'huile nous ne pouvons pour le moment donner aucune interprétation à l'augmentation de la température critique obtenue. De même, la température critique, différente dans les deux cas, ne dépend pas seulement de la fraction en volume d'argent ségrégué dans les Z.G.P. à la température de vieillissement mais aussi de la manière d'atteindre cette température, en particulier par la trempe.

II - IRREVERSIBILITE DE L'AIMANTATION

1 - Résultats expérimentaux

1.1 - Evolution des courbes d'aimantation avec le vieillissement

Pour une température donnée, les courbes d'aimantation présentent une irréversibilité qui croît avec le temps de vieillissement (figures 20, 21, 22, 23). L'échantillon brut de trempe a un cycle d'aimantation quasi réversible. Les précipités γ' sont absents. Ne sont présentes que des Z.G.P. et des dislocations. Au moment où les plaquettes γ' apparaissent, l'irréversibilité se développe et croît avec la précipitation γ' ; celle-ci entraîne une diminution de la résistivité ρ_0 et donc de K_g qui varie de 1,48 à 0,91 pour les échantillons trempés à l'eau et de 1,24 à 0,84 pour les échantillons trempés à l'huile. Ces conditions résultent d'un choix de traitements thermiques appropriés (voir A § I).

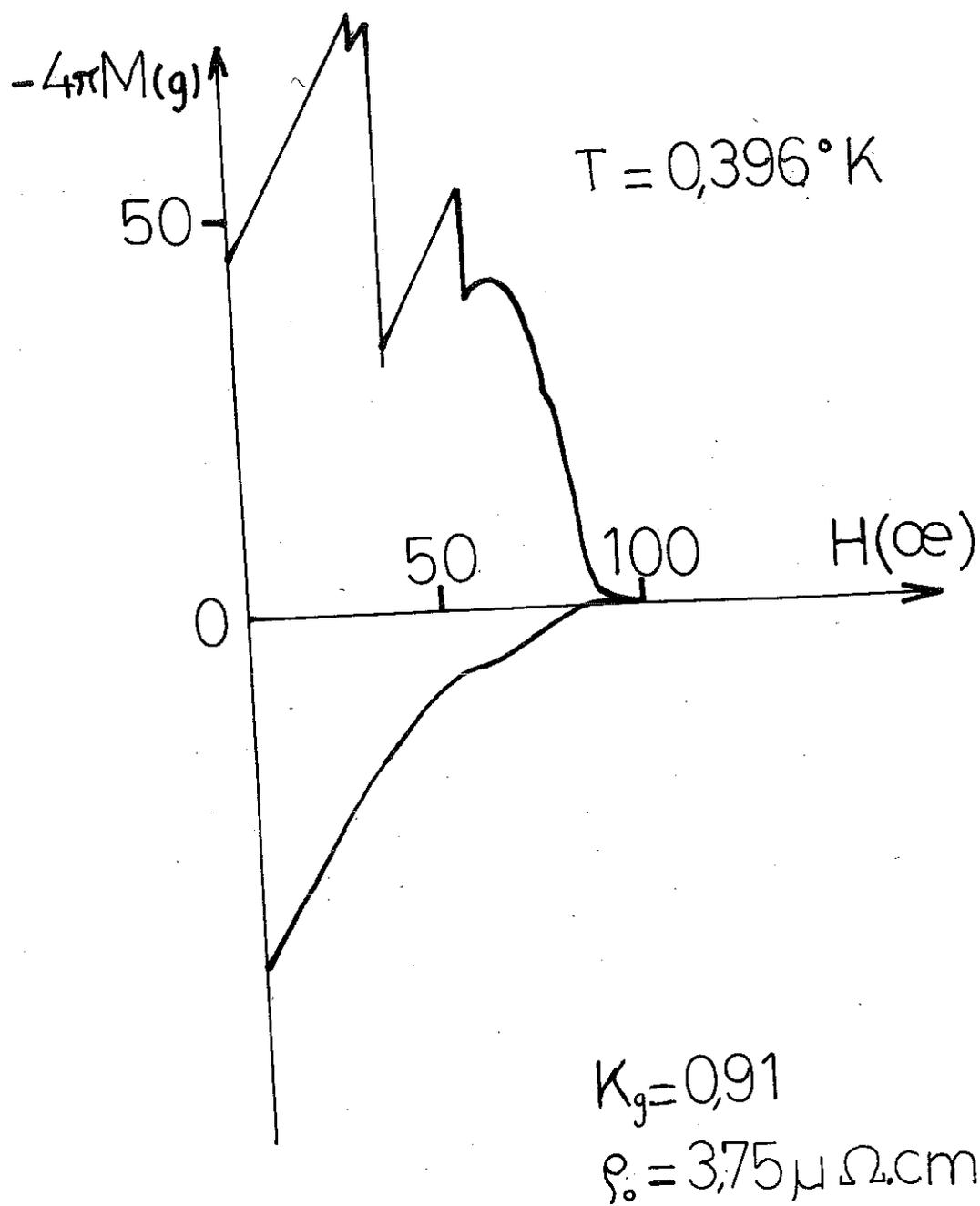
Les courbes montrent une évolution différente de l'irréversibilité avec la température suivant le mode de trempe :

- échantillons trempés à l'eau : l'irréversibilité décroît régulièrement quand la température augmente.
- échantillons trempés à l'huile : l'irréversibilité est constante ou décroît quand la température augmente puis elle croît près de T_c .

1.2 - Choix d'un paramètre permettant d'évaluer l'irréversibilité

L'irréversibilité de l'aimantation est liée à l'ancrage des lignes de flux sur des centres constitués par des inhomogénéités structurales.

Dans l'étude précédente (1) on avait vu la difficulté d'introduire dans ces alliages une force dite d'ancrage, associée à ces centres, à cause du très faible domaine en champ



trempe à l'eau, 72h à $160^\circ C$

FIG. 20

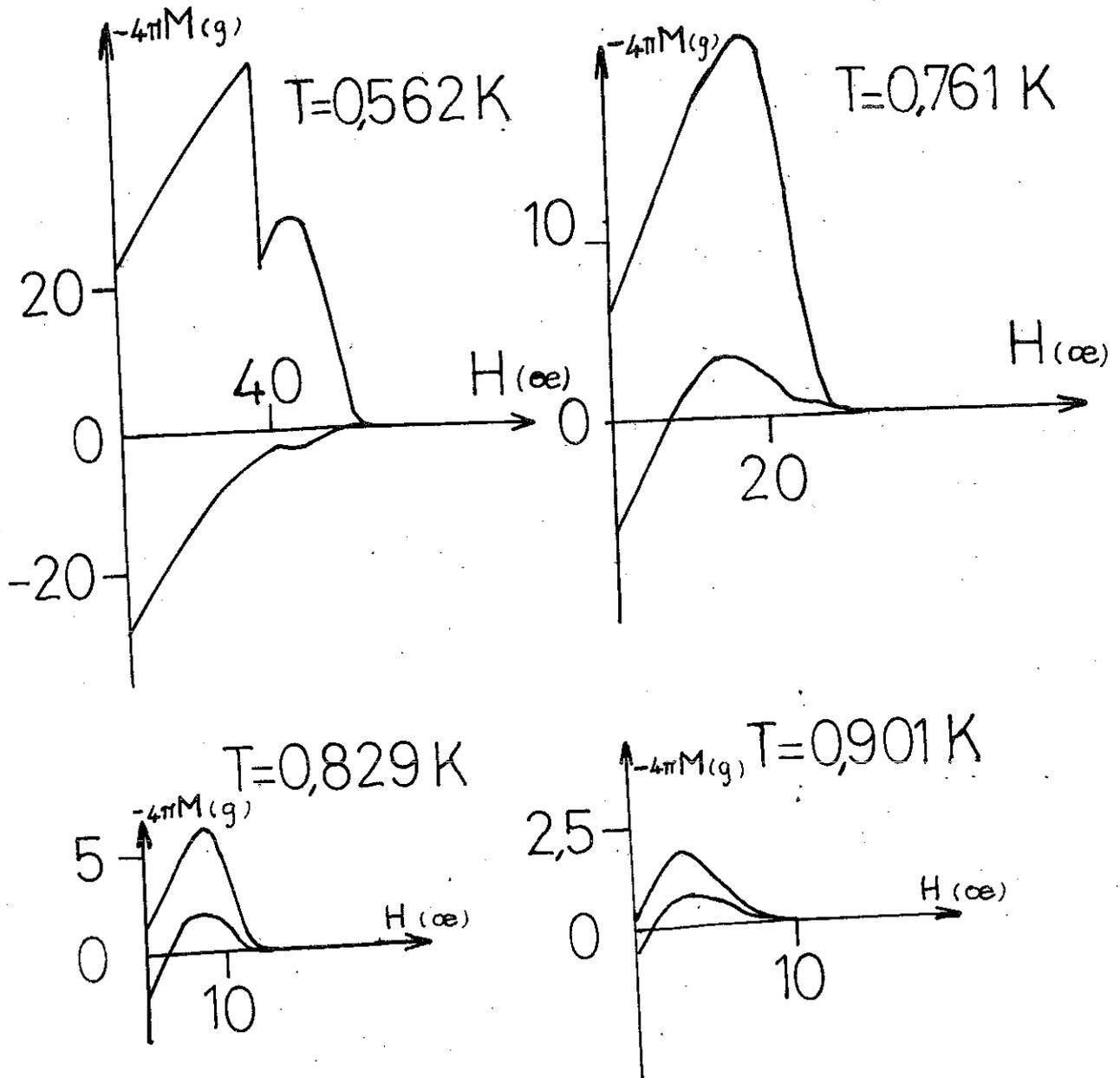


FIG. 21

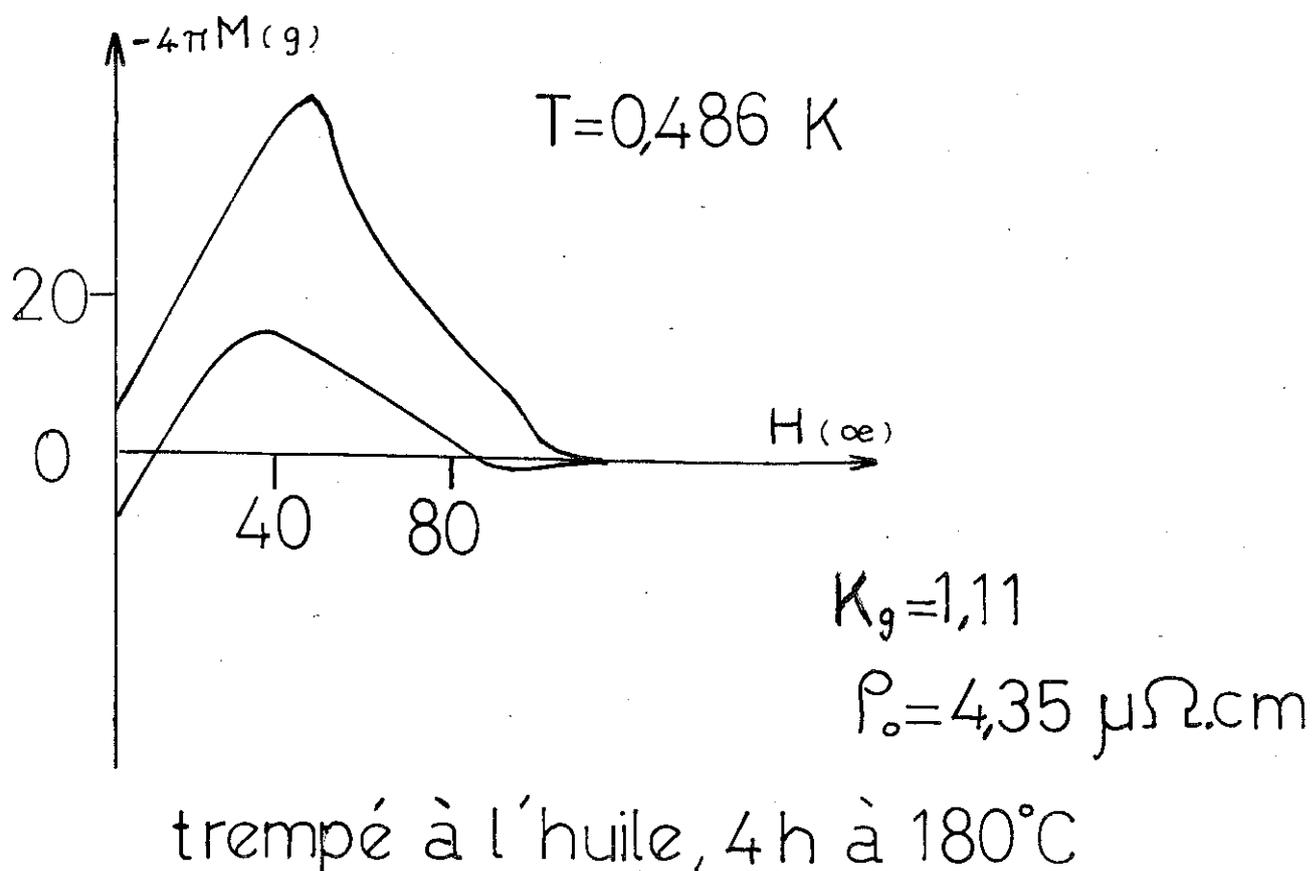
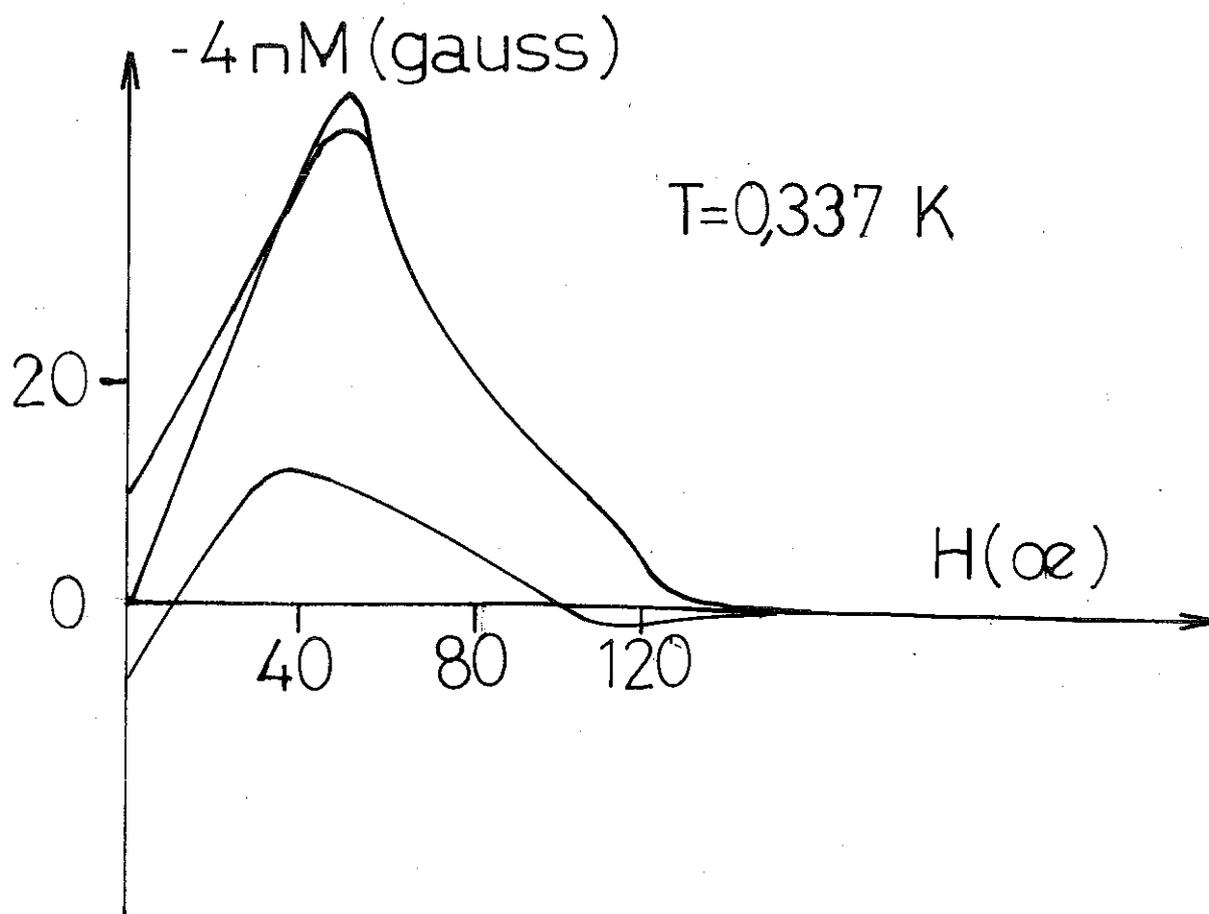


FIG. 22

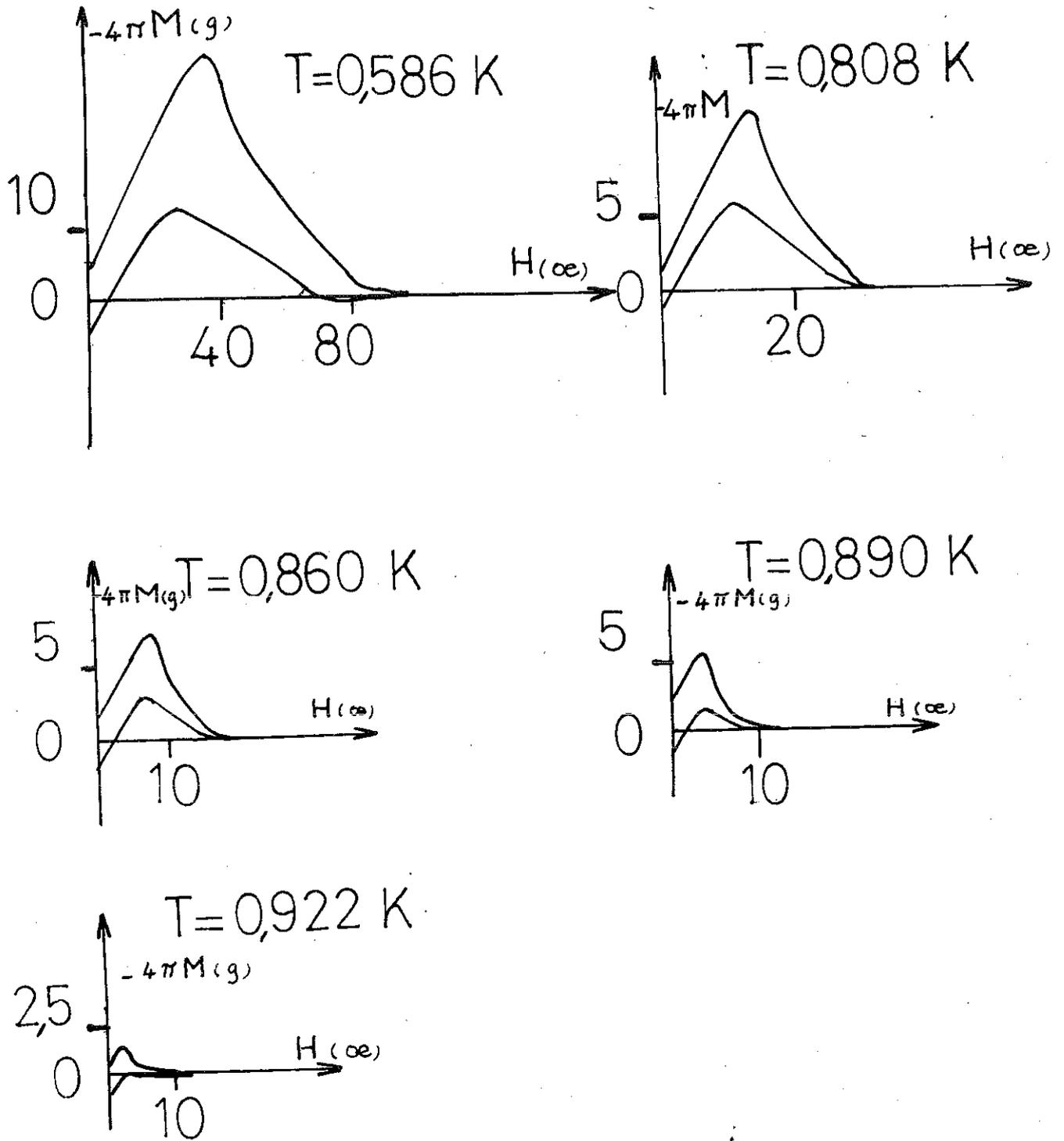


FIG.23

pour lequel les vortex pénètrent à l'intérieur de l'échantillon (faible valeur de K_g) et aussi par la difficulté d'évaluer la pente de la courbe de première aimantation dans ce domaine.

Pour évaluer et comparer des états d'irréversibilité nous analyserons la seule manifestation de l'ancrage des lignes de flux que nous pouvons mesurer avec précision ; c'est-à-dire le rapport Br/H_{c2} où Br est l'induction rémanente obtenue en champ décroissant et H_{c2} le champ critique supérieur qui d'ailleurs décroît lorsque K_g décroît.

Ainsi Br/H_{c2} est une sorte de mesure de l'efficacité de l'échantillon à retenir les vortex

$H_{c2} = N \phi_0$ N nombre maximum de vortex que l'échantillon pourrait retenir,

$Br = N_r \phi_0$ N_r nombre de vortex restant dans l'échantillon en champ nul.

Ce paramètre nous permet d'avoir une première évaluation de l'irréversibilité sans tenir compte cependant du processus d'ancrage qui se produit au cours de l'aimantation et de la désaimantation.

Ce paramètre reste néanmoins intéressant car nous l'utiliserons d'une manière comparative :

- entre deux séries de résultats obtenus à partir de deux séries de traitements thermiques,
- pour une même série entre deux temps différents de vieillissement,
- pour un même échantillon entre deux températures différentes.

1.3 - Variation de Br/H_{c2} avec la température

Nous avons tracé Br/H_{c2} en fonction de $t = T/T_c$ pour les échantillons trempés à l'huile et trempés à l'eau. Nous obtenons deux familles de courbes aux caractéristiques différentes :

- trempe à l'eau (fig. 24) : Lorsque t croît Br/H_{c2} décroît (près de T_c suivant une dépendance linéaire).

Echantillons trempés à l'eau

vieillissement 4 h à 160°C

| | |
|---|------|
| ■ | 8 h |
| x | 23 h |
| ● | 32 h |
| ○ | 48 h |
| + | 72 h |

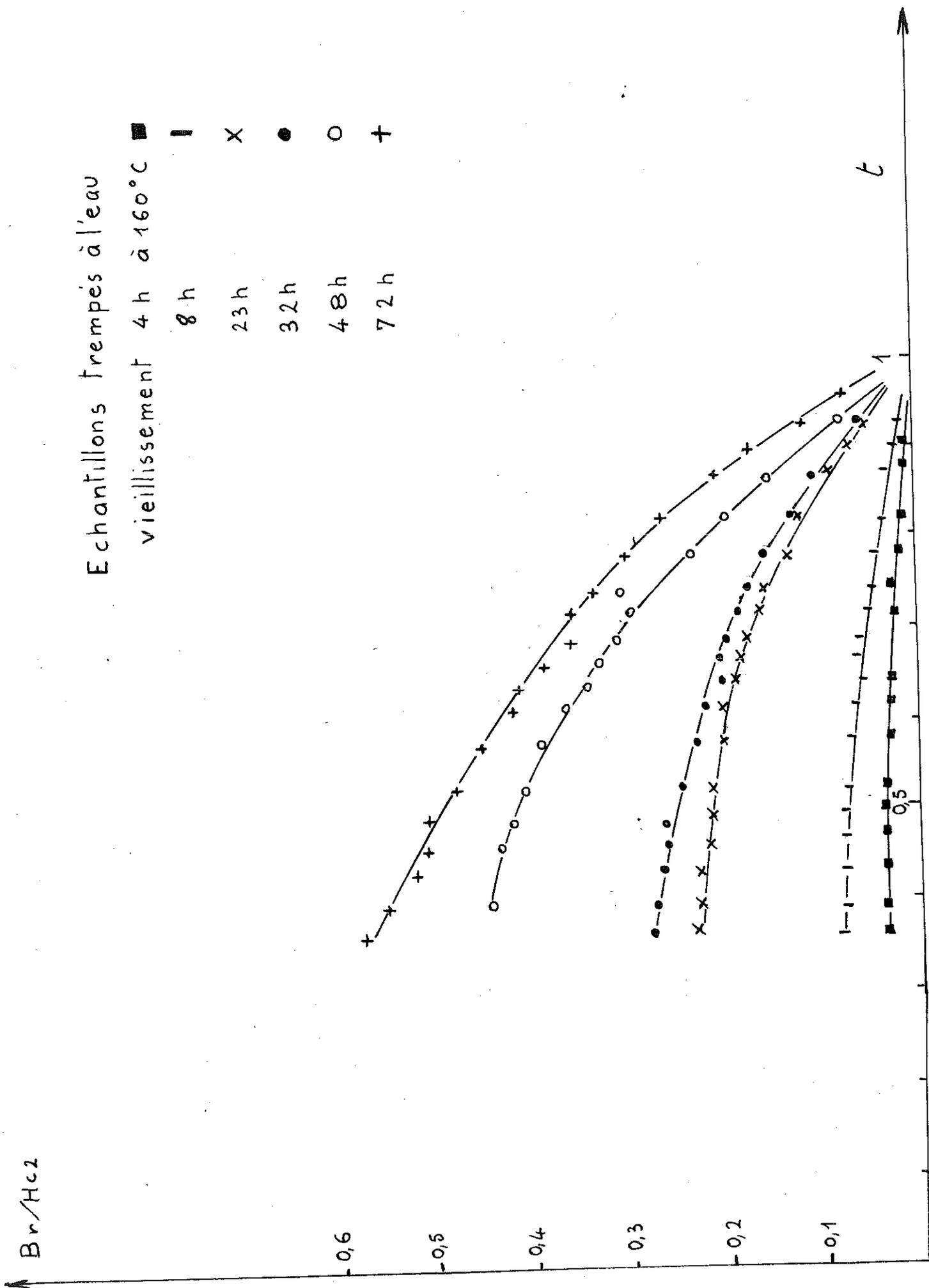


FIG. 24

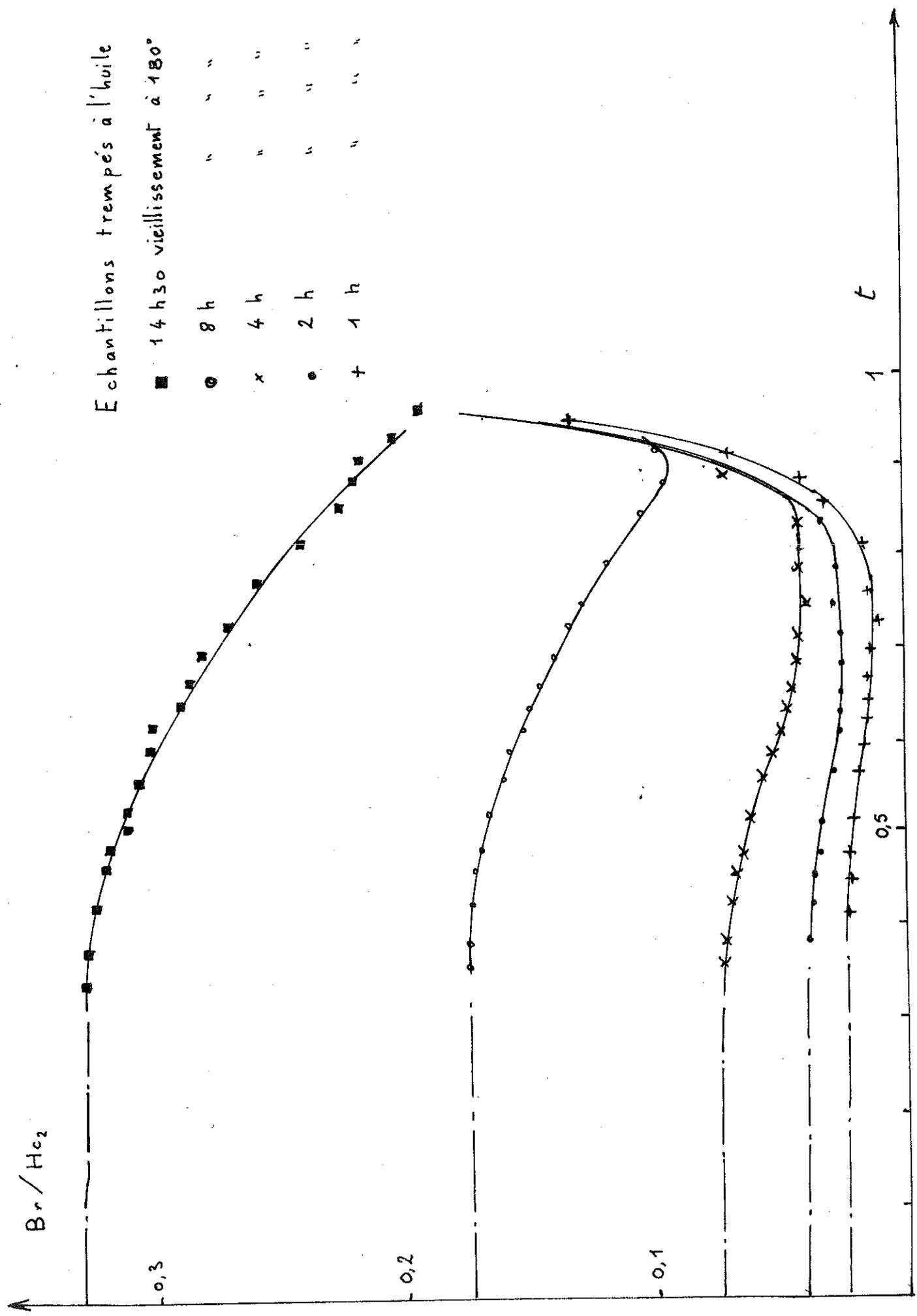


FIG.25

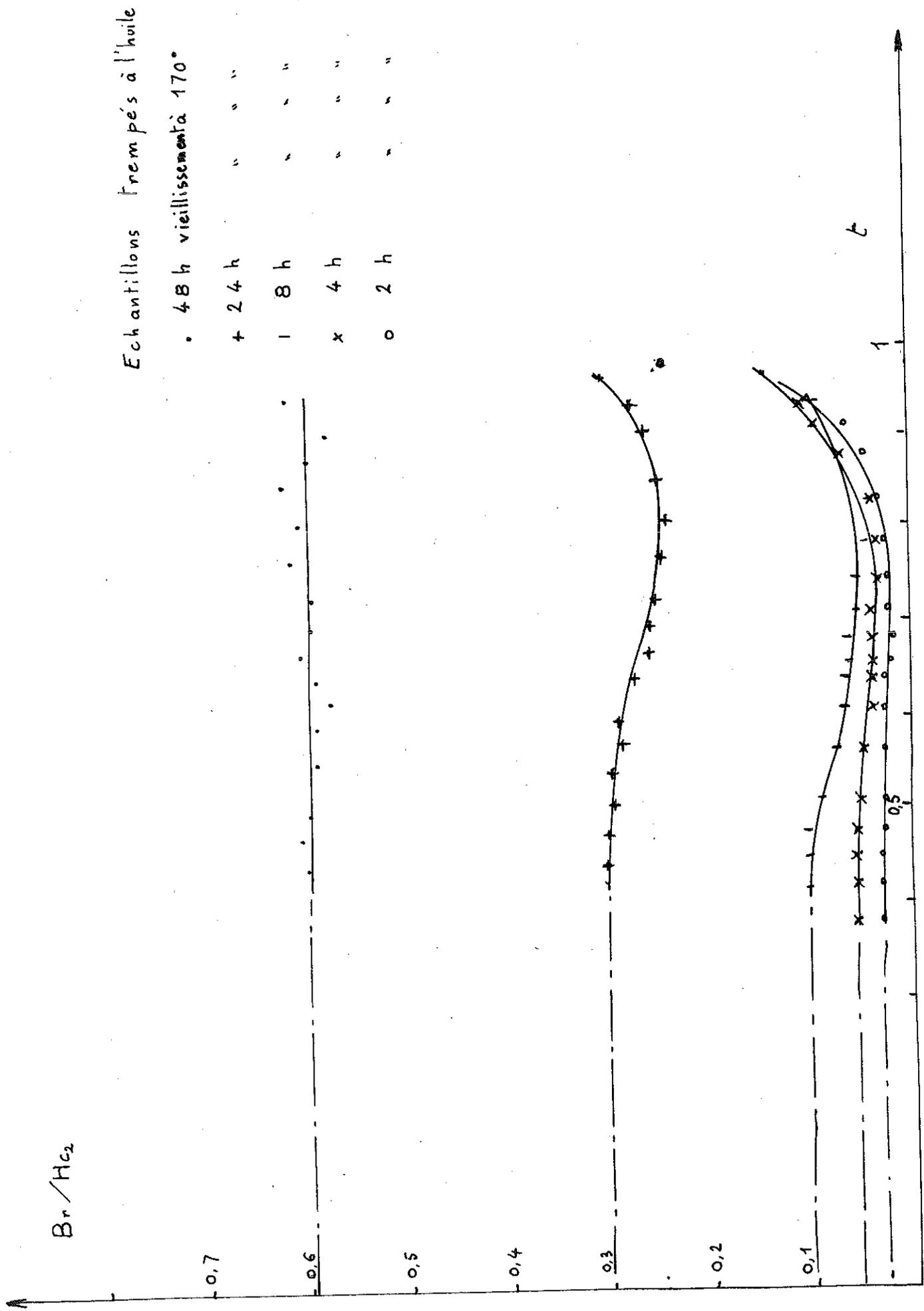


FIG. 26

- trempe à l'huile (fig. 25, 26)

Lorsque t croît, Br/H_{c2} après un plateau qui caractérise une saturation décroît lentement puis diverge parfois près de T_c . Nous avons porté dans des tableaux les valeurs mesurées de Br/H_{c2} ($\pm 0,4$ K) suivant les traitements thermiques

Trempe à l'eau

| vieillissement à 160° | brut de trempe | 4 h | 8 h | 23 h | 32 h | 48 h | 72 h |
|--------------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| Br/H_{c2} | ϵ | 0.03 | 0.08 | 0.23 | 0.27 | 0.44 | 0.55 |

Trempe à l'huile

| vieillissement à 170° | 2 h | 4 h | 8 h | 24 h | 48 h |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| Br/H_{c2} | 0.03 | 0.06 | 0.10 | 0.30 | 0.60 |

| vieillissement à 180° | 1 h | 2 h | 4 h | 8 h | 14 h 30 |
|--------------------------|------|------|------|------|---------|
| Br/H_{c2} | 0.02 | 0.04 | 0.07 | 0.17 | 0.33 |

2 - Nature des centres d'ancrage

2.1 - Centres d'ancrage

Dans un supraconducteur de type II, entre H_{c1} et H_{c2} , le champ magnétique pénètre par lignes de flux ou vortex portant un quantum ϕ_0 de flux. Ces régions sont normales et la condensation supraconductrice y a été localement détruite par le champ extérieur.

Aussi, si le matériau contient des inhomogénéités structurales, qui soient normales par rapport à une matrice supraconductrice, le système de vortex minimisera son énergie en disposant les vortex sur les centres normaux. Ces centres exercent sur les vortex une force d'ancrage. L'existence d'une

induction rémanente B_r est le résultat de l'accrochage d'un grand nombre de tubes de flux par ces centres.

Dans ces alliages la profondeur de pénétration du champ magnétique est peu différente de la longueur de cohérence .

$$\lambda \simeq \xi = \left(\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}} \right)^{1/2}$$
 représente le rayon moyen d'une ligne de vortex.

Le champ critique H_{c2} à $T = 0$ K pouvant atteindre 100 à 300 Oe le rayon moyen du vortex varie de 1000 à 2000 Å. Pour pouvoir ancrer un vortex les inhomogénéités doivent être au moins du même ordre de grandeur.

2.2 - Z. G. P. et dislocations

Nous savons que les Z.G.P. à cause de leur dimension (\emptyset max. ~ 150 Å de beaucoup inférieure à celle des vortex \emptyset max. ~ 2000 Å) et de leur distribution uniforme ne pouvaient constituer des points d'ancrage aux lignes de flux. C'est ce que nous avons aussi constaté.

D'autre part, ayant observé la présence de nombreuses dislocations dans les échantillons vieillis pendant de courtes durées, auxquels correspondent des cycles d'aimantation quasi réversibles, nous pouvons également avancer que ces dislocations ne sont pas dans ces alliages des centres d'ancrage (photographie n°10).

2.3 - Rôle des précipités γ'

Nous constatons que l'aimantation apparaît avec la précipitation γ' et se développe avec elle.

Un précipité γ' est plan et il a une épaisseur au maximum de 150 Å. Il n'existe pas de champ de contrainte autour des plaquettes (10). Ainsi les seules modifications apportées à la matrice proviennent de la composition ($Ag_2 Al$) et de la structure (hexagonale compacte) du précipité γ' .

Il ne peut donc à lui seul être un centre d'ancrage.

Les raisons de cet ancrage sont à rechercher dans l'inhomogénéité de la distribution des plaquettes γ' . Nous observons dans les alliages Al-Ag une précipitation γ' qui s'amorce et se développe sur des sites privilégiés. Dans les échantillons trempés à l'eau les sites sont des boucles de dislocations ou des dislocations en hélice. Les dimensions des groupes de γ' se formant sur elles sont de l'ordre de 2000 Å et ils sont séparés d'environ 4000 Å (photographie n°11).

Dans les échantillons trempés à l'huile les sites sont des dislocations rectilignes. Les groupes de γ' constituent des amas ayant une section de l'ordre du μ^2 et une longueur pouvant atteindre une vingtaine de μ (photographie n°29). Ces régions à cause de la disparition des Z.G.P. en leur sein et de la diminution de ρ_0 qu'elle entraîne sont probablement de type I.

Ainsi donc

- nous justifions qu'il y a un ancrage des lignes de flux et donc une irréversibilité causée par la non uniformité de la distribution des γ' .

Cette non uniformité

- moins sensible dans les échantillons trempés à l'eau provoque néanmoins une irréversibilité,
- évidente dans le cas de la trempe à l'huile pour lequel d'ailleurs Br/H_{c2} traduit (on le verra) une efficacité plus grande.

Le nombre de centres d'ancrage, dans la mesure où ils se développent sur des sites en nombre constant, ne semble pas évoluer dans les alliages trempés à l'eau (photographie n°11 et n°12) et dans les alliages trempés à l'huile (photographie n°26 et n°27). Seule l'efficacité moyenne des centres d'ancrage augmente avec le vieillissement.

3 - Interprétation de la variation de Br/H_{c2} avec la température

3.1 - Remarques

Nous allons essayé d'expliquer qualitativement la forme des courbes $Br/H_{c2}(t)$ (pour $0 < t < 0,8$ dans le cas de la trempe à l'huile et pour $0 < t < 1$ dans le cas de la trempe à l'eau), c'est-à-dire l'existence d'un plateau de saturation, dans le cas de la trempe à l'huile, et d'une décroissance régulière, avec la température dans le cas de la trempe à l'eau.

Près de T_c , et seulement pour les échantillons trempés à l'huile, Br/H_{c2} diverge pour $0,8 < t < 1$. Nous reviendrons par la suite sur ce phénomène.

3.2 - Modèle

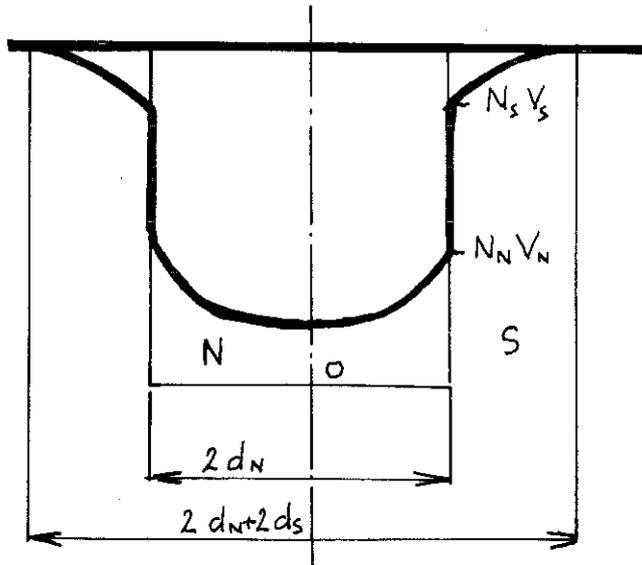
Le paramètre d'ordre dans un supraconducteur ne peut varier que sur une distance de l'ordre de ξ (longueur de cohérence). Si le supraconducteur est au contact d'un matériau normal une modification de leurs caractéristiques supraconductrices (en particulier du paramètre d'ordre) se produira de part et d'autre de leur frontière.

Considérons une région normale entourée de deux régions supraconductrices suivant la figure - d'après de Gennes et Guyon (15).

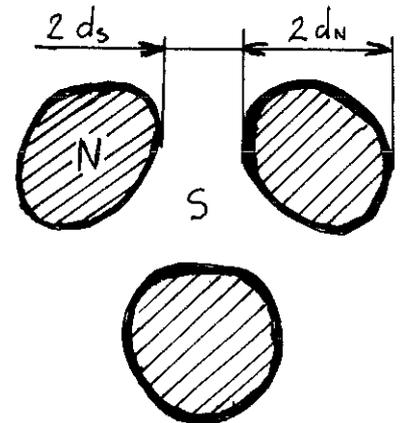
Les variations du potentiel de paire d'un tel système sont données par

$$\Delta_N = N_N V_N \text{ch } k_N x / \text{ch } k_N d_N$$

$$\Delta_S = N_S V_S \cos k_S (x - d_S - d_N) / \cos k_S d_S$$



Potentiel de paire
dans un centre d'ancrage

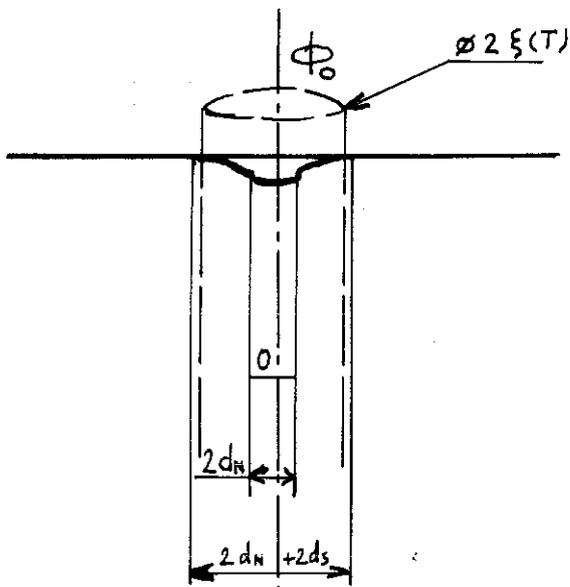


Centres d'ancrage dans
un échantillon

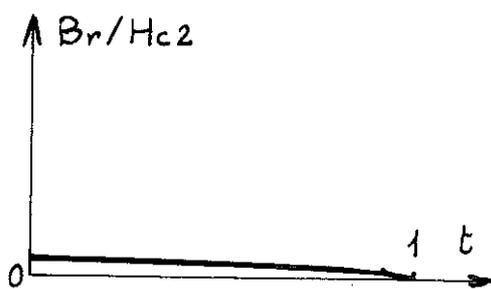
Dans le cas de l'alliage Al-Ag nous prendrons comme région normale les amas de précipité γ' , les Z.G.P. (de dimension $2d_N$ et de longueur de cohérence $\xi_N = 1/k_N$) et comme région supraconductrice la matrice (longueur de cohérence $\xi_S = 1/k_S$, avec $2d_S$ comme distance moyenne entre deux régions normales). Les valeurs voisines de ξ_N et ξ_S sont de l'ordre de 2000 \AA à 0°K . On peut assimiler les centres d'ancrage à des puits de potentiel dont la largeur par suite des effets de proximité est supérieur à $2d_N$. L'ancrage des vortex dépendra de leur rayon, de la taille du puits de potentiel (largeur et profondeur) et donc de la température et du vieillissement subi par l'échantillon.

Examinons alors l'effet de la température sur les dimensions du puits de potentiel, en fonction de la taille des régions normales, et sur le diamètre des vortex ($\lambda \simeq \xi$)

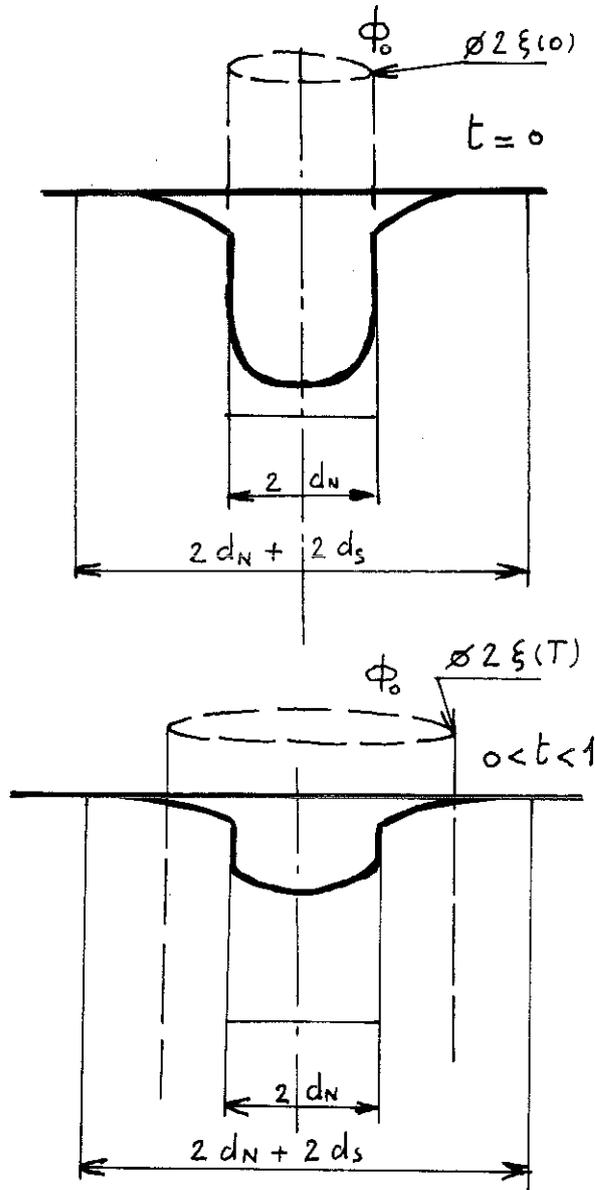
- a) Centre de petite dimension $d_N \ll \xi_N$ sur tout le domaine de température (Z.G.P., $\xi_N(0) = 2\ 000\ \text{\AA}$, $d_N \sim 50\ \text{\AA}$).



le puits de potentiel est étroit et peu profond, il y a peu d'énergie de gagnée, un ancrage faible donc de faibles valeurs de Br/H_{c2} sur tout le domaine en température.

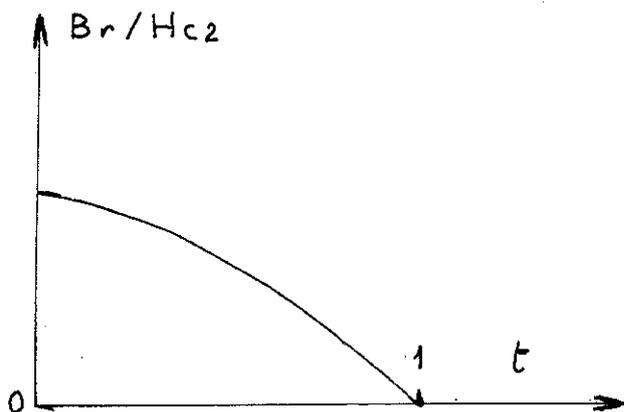


b) centre de moyenne dimension $d_N \sim \xi(0) = 2\ 000 \text{ \AA}$ (trempe à l'eau (petit amas de γ')).

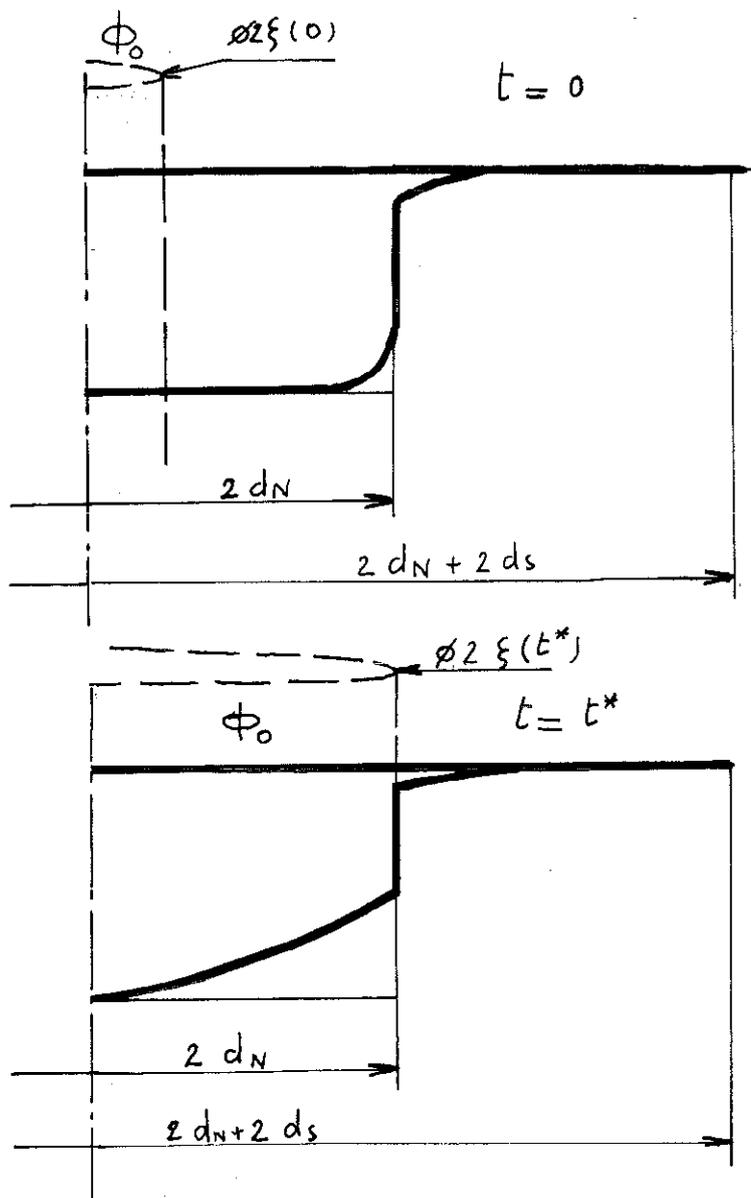


Lorsque la température croît les effets de proximité modifient profondément les dimensions du puits de potentiel. D'autre part, le rayon moyen du vortex augmente; ces deux phénomènes entraînent une diminution de l'efficacité des centres à retenir le flux.

L'efficacité des centres décroît avec la température suivant la courbe.

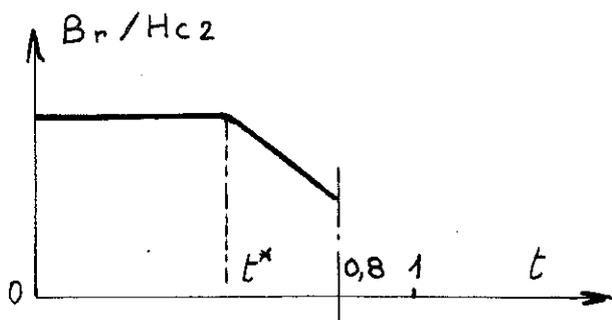


c) centre de grande dimension $d_N \gg \xi(0) = 2000 \text{ \AA}$
 (trempe à l'huile : amas de γ' avec $d_N \sim \mu$).



Lorsque la température croît les effets de proximité ne modifient que très peu les dimensions du puits de potentiel. Le diamètre moyen des vortex augmente avec la température.

Lorsque les dimensions du vortex deviennent du même ordre de grandeur que celle du puits de potentiel (pour $t = t^*$) alors seulement commence à se produire une diminution de l'efficacité des centres.



3.3 - Variation près de T_c

La divergence de Br/H_{c2} n'est observée que dans le cas de la trempe à l'huile, c'est-à-dire dans le cas d'une distribution très fortement non uniforme des γ' . C'est la différence majeure, entre les courbes, entraînée par la trempe à l'huile, par rapport à la trempe à l'eau où Br/H_{c2} tend vers 0 d'une manière linéaire avec t près de T_c (résultat comparable d'ailleurs à un résultat antérieur obtenu pour Al 10 % At Ag ayant subi lui aussi une trempe à l'eau).

Nous expliquons ce comportement par une très grande hétérogénéité du matériau entraînant une distribution en température critique.

- Loin de la T_c moyenne, les effets qui seraient dus à cette distribution se feront moins sentir.

- Près de T_c , au contraire les effets sont révélés : à une certaine température, certaines régions sont alors franchement normales devenant alors de nouveaux centres d'ancrage pour les régions encore supraconductrices.

Ce résultat, augmentation de l'efficacité de l'ancrage près de T_c et l'existence d'un minimum entre $t = 0,8$ et $0,9$ est à rapprocher des résultats anciens obtenus par Pippard (11) dans des alliages d'étain et par Kuhn sur le rhénium et le tantale (12) très fortement irradiés où l'on peut effectivement invoquer une très grande inhomogénéité structurale.

3.4 - Conclusion

La forme des courbes $Br/H_{c2}(t)$ dépend des dimensions des centres d'ancrage.

- Pour la trempe à l'huile où les dimensions des régions normales sont importantes par rapport au diamètre moyen des vortex, l'efficacité de l'ancrage variera peu - jusqu'à une température t où le diamètre moyen du vortex sera du même ordre de grandeur que la largeur du centre. Nous nous trouvons alors dans les mêmes conditions à t^* que pour la trempe à l'eau à $t = 0$.

- Dans ce cas l'efficacité du centre d'ancrage décroît régulièrement quand la température croît.

4 - Relation entre Br/H_{c2} et la distribution des précipités δ'

Précédemment dans l'alliage Al 10 % At Ag on a trouvé une relation linéaire entre la pente de Br/H_{c2} près de T_c et la densité linéaire de plaquette $\langle N_L \rangle$ dans un domaine restreint en température ($0,8 < t < 1$) et pour des échantillons n'ayant subi que la trempe à l'eau.

On voit l'intérêt apporté d'avoir étudié la dépendance en température de Br/H_{c2} , car on vient de le voir, la forme de cette dépendance dépend de la distribution des inhomogénéités structurales.

Il devient donc très difficile de relier une quantité supraconductrice caractérisant l'irréversibilité comme Br/H_{c2} avec une seule quantité métallurgique. Dans notre cas :

- trempe à l'eau, fluctuation faible, 1 seule densité linéaire,
- trempe à l'huile, fluctuation forte, 2 densités linéaires pour décrire la distribution.

En effet, nous avons porté dans la figure n° 27 les valeurs de Br/H_{c2} ($T = 0,4$ K) en fonction des valeurs de $\langle N_L \rangle$ pour la trempe à l'eau et pour celle à l'huile.

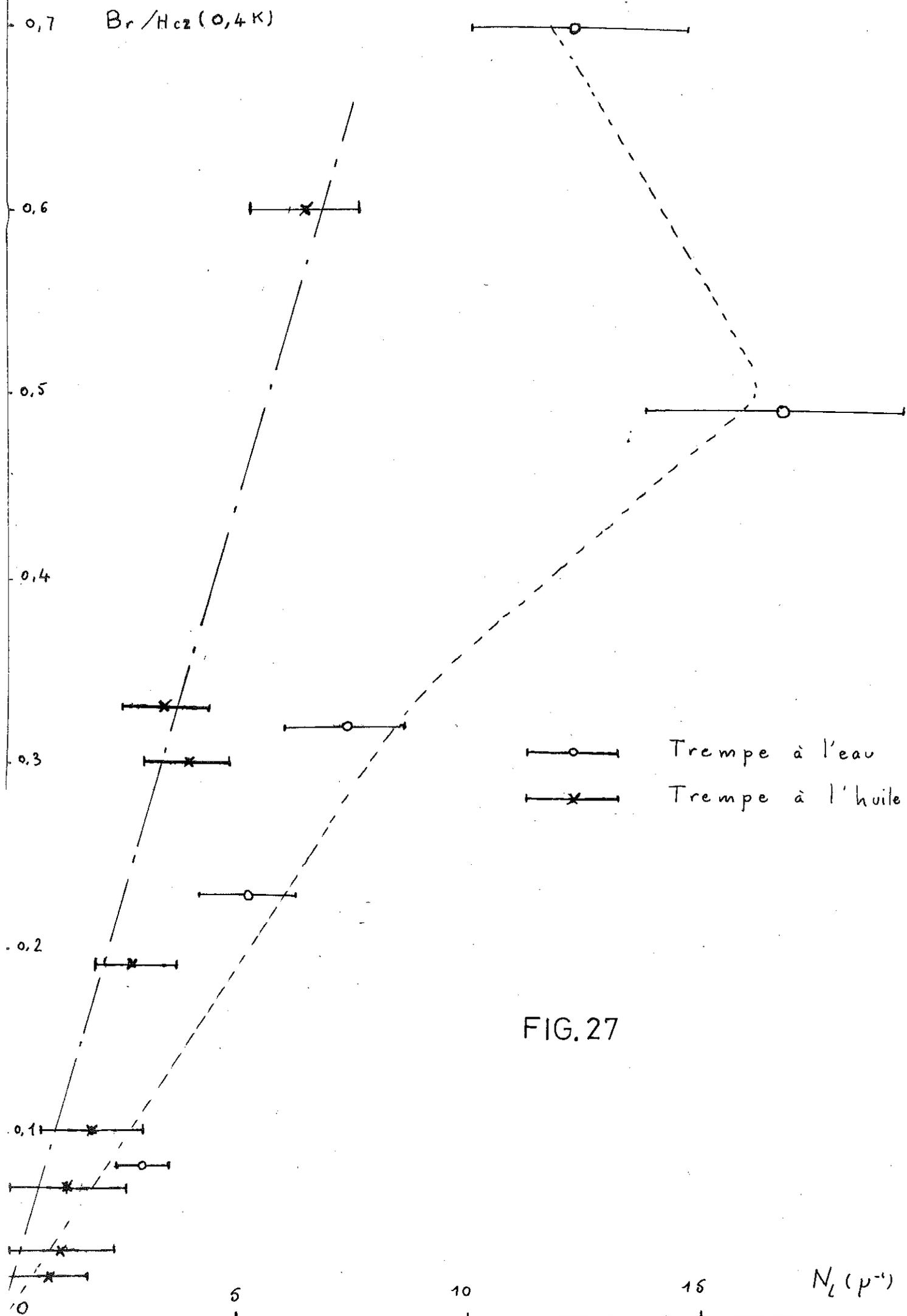


FIG. 27

- Si pour la trempe à l'eau on trouve un résultat comparable à celui de l'alliage à 10 % At d'Ag pour la trempe à l'huile, aucune relation n'est envisageable, tout au plus peut-on dire en comparant les valeurs de Br/H_{c2} pour un même $\langle N_L \rangle$ qu'une plus grande hétérogénéité de la distribution des γ' favorise l'ancrage des vortex.

Cette étude conduit à penser que les résultats de la littérature où le courant critique J_c est proportionnel à N_L (nombre d'interfaces par unité de longueur et suivant le cas interfaces d'eutectiques, joints de grain) correspondent à des cas particuliers où les fluctuations du nombre de ces centres d'ancrage sont de faibles amplitudes.

Enfin, à la suite de l'étude Al-10 % At Ag une question était posée. Existait-il, dans le cas d'une distribution obtenue à la suite d'une trempe à l'eau, une corrélation de nature physique entre le maximum d'ancrage observé et le maximum de durcissement structural (maximum de $\langle N_L \rangle$) ou simplement une correspondance fortuite due au fait que la transition Type II Type I se produisait au moment de ce maximum ?

Il semble que la deuxième hypothèse soit la bonne. En effet, dans notre cas au-delà du maximum de $\langle N_L \rangle Br/H_{c2}$ continue de croître. Ce qui confirme donc le fait que $\langle N_L \rangle$ seul n'est pas un bon paramètre métallurgique pour caractériser l'efficacité des centres d'ancrage.

5 - Conclusion

- Ainsi nos expériences semblent prouver qu'il faut rechercher la cause de l'ancrage dans la non uniformité de la distribution des précipités γ' .

- Les amplitudes des fluctuations de la distribution ont une influence sur la dépendance thermique de Br/H_{c2} .

- Il apparait donc impossible de n'utiliser qu'un seul paramètre métallurgique comme $\langle N_1 \rangle$ pour tenter d'établir une relation quantitative entre un paramètre supraconducteur lié à l'irréversibilité et des variables liées aux inhomogénéités structurales.

III - INSTABILITES D'AIMANTATION

1 - Résultats expérimentaux

Sur certaines courbes d'aimantation (fig.7,8) correspondant à des températures très inférieures à T_c et pour des échantillons ayant subi des vieillissements suffisamment longs (23 h, 32 h, 48, 72 h à 160° ; 8 h, 14 h 30 à 180° ; 24 h, 48 h à 170°) on constate la présence de sauts de flux sur la partie en champ croissant.

Pour un échantillon donné, le premier saut de flux se déclenche toujours pour le même champ magnétique, indépendamment de la vitesse de montée du champ ($\frac{dH}{dt} = 1$ à 10 oe/s).

On a porté sur un graphique le champ H_{sf} correspondant au dernier saut de flux, en fonction de la température, pour les divers échantillons présentant ce phénomène (fig.28).

On trace la courbe $H_c(T)$ suivant la loi parabolique $H_c(T) = H_c(0) [1 - T^2/T_c^2]$ en utilisant comme valeur pour le champ critique $H_c(0)$ la valeur moyenne déterminée précédemment (§ I) et pour T_c la température critique moyenne des échantillons.

On constate qu'il n'y a pas de saut de flux pour des valeurs de H_{sf} qui se placeraient au-dessus de la courbe. Nous retrouvons ainsi un résultat semblable, obtenu précédemment avec Al-17 % At Ag, bien que nous ayons ici une situation métallurgique nouvelle.

2 - Interprétation

L'échantillon a la forme d'un parallélépipède de $1 \times 8 \times 20$ mm³; il est enrobé de graisse Apiezon et serré sur ses plus grandes faces entre deux plaques de clinquant de Cu en bon contact thermique avec la boîte à He 3.

Au cours d'un cycle d'aimantation le mouvement des vortex, entravé par les centres d'ancrage, entraîne une dissipation d'énergie, sous forme de chaleur, qui sera plus ou moins évacuée vers la source froide, suivant la diffusibilité thermique du matériau. Il peut ainsi apparaître une accumulation de chaleur dans certaine région de l'échantillon, la température locale devient supérieure à la T_c entraînant une transition locale et une chute de l'aimantation.

a) trempe à l'eau

L'apparition des sauts de flux sur les courbes d'aimantation coïncide avec l'apparition de la phase cellulaire (fig. 5) photographie n°2 .

La situation métallurgique semble comparable à celle rencontrée dans l'échantillon Al 17 % At Ag. On attribue à la phase γ , qui se développe, le rôle d'un interrupteur thermique qui diminue la surface des régions bonnes conductrices de la chaleur en contact avec la source froide et qui constitue à l'intérieur de l'échantillon des obstacles à la diffusion de la chaleur. L'évacuation de la chaleur pouvant être fortement diminuée, des sauts de flux peuvent apparaître. Pour des valeurs du champ supérieur à H_c , la phase γ n'est plus supraconductrice, l'énergie peut à nouveau se dissiper. Il n'y a plus de saut de flux.

b) trempe à l'huile

La phase γ n'est pas apparue pour les temps de vieillissement correspondant aux échantillons présentant des sauts de flux. Par contre nous avons constaté le développement de précipités γ' . Ces précipités sont regroupés en amas, observés en microscopie électronique, mais aussi compte tenu de leur taille parfaitement visibles à la surface des échantillons en métallographie (photographie n°18). Ces amas se comportent vraisemblablement comme des supraconducteurs de type I (§ II) de champ critique H_c). Ils pourraient jouer sur la diffusion de la chaleur le même rôle que la phase γ dans les échantillons trempés à l'eau.

Lorsque le champ magnétique est supérieur à H_c les amas de γ' ne seraient plus supraconducteurs et il n'y aurait plus de saut de flux.

3 - Conclusion

Nous avons deux familles d'échantillons dans des situations métallurgiques différentes (précipitation cellulaire γ ou précipitation en amas γ' intragranulaire) mais qui toutes deux sont susceptibles de provoquer des instabilités thermiques pour des champs inférieurs au champ critique $H_c(T)$ par suite de la présence de région supraconductrice de type I offrant un obstacle à la diffusion de la chaleur.

A N N E X E

CHAMP CRITIQUE Hc(T) DU ZINC

Afin de vérifier l'étalonnage du système de mesure nous avons étudié la variation thermique du champ critique du Zn pur (supraconducteur de type I).

Nous avons tracé toute une série de courbes d'aimantation et déterminé par extrapolation Hc(T) qui a été porté sur la courbe (fig.29) en fonction de T².

Nous avons déterminé par extrapolation Hc(o) et Tc²

$$Hc(o) = 53,0 \text{ oe } \pm 0,5$$

$$Tc = 0,83 \pm 0,01 \text{ K}$$

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux de la littérature.

| Année | Auteurs | Tc | Hc | mesures |
|-------|------------------------|-------|------|----------------------|
| 1958 | Phillips | 0.824 | 51.8 | |
| 1958 | Seidel and Kerson | 0.844 | 53.4 | |
| 1967 | Fannacht and Dillinger | 0.846 | 53.8 | Résistive-Magnétique |
| 1971 | Smith, J. Low | 0.857 | 54.1 | |
| 1971 | Gubser, Cox | 0.850 | 54.0 | Magnétique |
| | Nos mesures | 0.834 | 53.0 | Magnétique |

Nos résultats se placent correctement dans cette série de mesures. Nous avons d'autre part tracé l'écart à la loi parabolique en fonction de T² et comparée avec la courbe théorique BCS. La courbe expérimentale se place en-dessous de la courbe BCS.

Ainsi le zinc, au contraire de l'aluminium, ne suit pas la loi BCS, valable pour les supraconducteurs à couplage faible. L'écart se situe au même niveau que celui obtenu pour l'indium et l'étain (14).

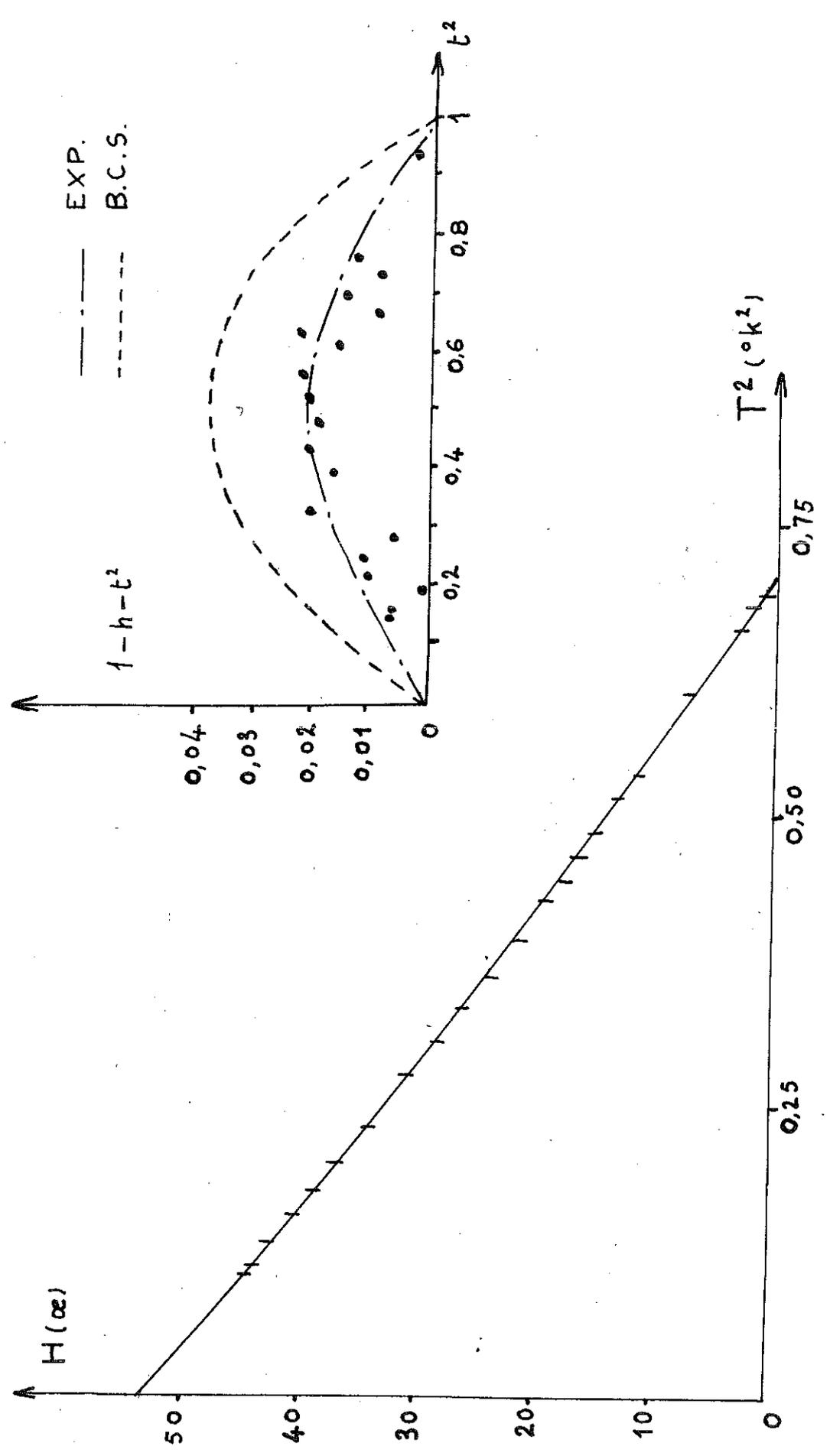


FIG. 29

REFERENCES

- (1) J. BLANC, Thèse d'Etat, Grenoble, 1972.
- (2) A. NEMOZ, thèse d'Etat, Grenoble, 1972
- (3) H.I. AARONSON and J.B. CLARK, Act. Met. 16, juin, 1968 (845)
- (4) THOMAS and NUTTING, 1959, Act. Met. 7, (515)
- (5) NICHOLSON and NUTTING, 1961, Act. Met. 4, (342)
- (6) PASCHLEY, JACOBS, MH and VIETZ, Phil. Mag. 15, 1967 (51)
LORIMER, NICHOLSON, Act. Met. 14, 1966, (1009)
- (7) DE PASSOJA and ANSELL, Act. Met. 19, Nov. 1971 (1253)
- (8) SOLECKI, Thèse 3ème Cycle, Grenoble 1970
- (9) B. SERIN, Type II Superconductors Experiments
ed. by R.D. PARKS, M. DEKKER Inc. (1969)
- (10) M.C.J. BARTON and M.J.S. ANSELL, Act. Met. 14 (1281), 1966.
- (11) PIPPARD A.B., Phil. Trans. Roy. Soc. A 248, 97 (1955)
- (12) G. KUHN, Thèse Grenoble 1965
- (13) PHILLIPS, Phys. Rev. Lett. 1, 363 (1958)
SEIDEL and DILLINGER, Phys. Rev. 164, 565 (1967)
FASSNACHT and DILLINGER, Phys. Rev. 164, 565 (1967)
SMITH, J. LOW, Temp. Phys. 5, 683 (1971)
GUBSER, COX, Phys. Rev. 7, n° 9, 4118 (1973);
- (14) R. MESERVEY and B.B. SCHWARTZ, ed. PARKS, p. 117.
- (15) P.G. de GENNES et E. GUYON, Phys. Lett. 3 (168) 1963