T H E S E

présentée

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S

D E L ' U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Yves GUERIN

-:-:-:-

ETUDE DES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES NIOBIUM-HAFNIUM

-:-:-:-

Soutenue le 23 octobre 1970 devant la Commission d'Examen

MM.	B. DREYFUS	Président
	M. ARMAND	Examinateurs
	O. BETHOUX	
	A. LACAZE	
	M. RENARD	

FACULTE DES SCIENCES
de GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrométallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	RENARD Michel	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mecanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	BONNET Georges	Electronique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	MORITA Susumu	Physique Nucléaire
	RADHAKRISHNA	Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques
MM.	KAHANE André	Physique Générale
	DOLIQUE Jean Michel	Electronique
	BRIERE Georges	Physique
	DESRE Georges	Chimie
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
	LONGEQUEUE J. Pierre	Physique
	SOHM Jean-Claude	Electrochimie
	ZADWORNY François	Electronique
	DURAND Francis	Chimie Physique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	PFISTER Jean-Claude	Physique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P.
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (C.S.U. Chambéry)
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (I.U.T.)
	BRUGEL Lucien	Energétique I.U.T.
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
	MOREAU René	Hydraulique I.P.G.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	PEFFEN René	Chimie I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	JOLY Jean René	Mathématiques Pures
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	MOHSEN Tahain	Biologie (C.S.U. Chambery)
	CONTE René	Mesures Physiques I.U.T.
	LE JUNTER Noël	Génie Electrique Electronique I.U.T.
	LE ROY Philippe	Génie Mécanique I.U.T.

	ROMIER Guy	Techniques Statistiques quantitatives I.U.T.
	VLALON Pierre	Géologie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	MAYNARD Roger	Physique
	DUSSAUD René	Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
	BELORIZKY Elie	Physique (C.S.U. Chambéry)
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique (C.S.U. Chambéry)
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie
	BLIMAN Samuel	E. I. E.
	BEGUIN Claude	Chimie Organique
	NEGRE Robert	I. U. T.

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	YAMADA Osamu	Physique du Solide
	NAGAO Makoto	Mathématiques Appliquées
	MAREZIO Massimo	Physique du Solide
	CHEEKE John	Thermodynamique
	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	ROZMARIN Georges	Chimie Papetière

-:-:-:-:-:-:-:-

Ce travail effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures a été commencé sous la direction de Monsieur le Doyen WEIL, à la mémoire duquel j'adresse un respectueux hommage.

Je suis très sensible à l'honneur qu'ont bien voulu m'accorder Monsieur le Professeur DREYFUS en acceptant de présider le jury de cette thèse et grâce auquel ce travail a pu être mené à bien, et Messieurs les Professeurs LACAZE et RENARD en acceptant de faire partie du jury.

Cette étude, qui a été effectuée dans le cadre d'un contrat de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, a été réalisée avec l'aide de la Société Ugine-Kuhlmann que je remercie ici en les personnes de MM. ARMAND ,DE LACHEISSERIE ,et,GIVORD .

Que Monsieur BETHOUX trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son appui amical et ses conseils qui m'ont été très précieux.

Je tiens à remercier tous mes camarades de laboratoire pour l'aide amicale et efficace qu'ils ont bien voulu m'accorder. Je pense tout particulièrement à MM. GROH, HAEN et VALLIER. Que tout le personnel technique du laboratoire trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide technique apportée à la réalisation de ce travail.

Je remercie enfin Madame JULLIEN qui a assuré la dactylographie de ce mémoire avec dévouement.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I - LES ALLIAGES Nb-Hf

I.1 - Structure des alliages bruts de fusion.... 4

I.2 - Traitements thermiques et Diagrammes d'équilibre..... 4

I.3 - Structure des alliages écrouis..... 6

I.4 - Mesures supraconductrices antérieures..... 7

lère partie : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II - LES ECHANTILLONS

II.1 - Matières premières..... 9

II.2 - Fusion des alliages..... 9

II.3 - Traitements métallurgiques et mise en forme des échantillons..... 10

a) Echantillons de différentes concentrations ayant subi le même traitement métallurgique.....

b) Echantillons de même concentration écrouis différemment.....

c) Echantillons de même concentration traités thermiquement à différentes températures.....

II.4 - Analyses..... 13

II.5 - Contrôles structuraux..... 13

CHAPITRE III - MESURES D'AIMANTATION

III.1 - Principe de la mesure..... 17
III.2 - Choix de l'appareillage..... 18
III.3 - Bobine supraconductrice..... 19
a) Choix du matériau.....
b) Réalisation.....
c) Caractéristiques de fonctionnement.....
d) Etalonnage en champ de la bobine .....

III.4 - Mesure du champ magnétique..... 23
III.5 - Circuits de mesure..... 25
III.6 - Etalonnage du circuit de mesure d'aimantation et corrections..... 26
III.7 - Précision des résultats..... 27

CHAPITRE IV - MESURES DE TEMPERATURE CRITIQUE

IV.1 - Principe de la mesure..... 29
IV.2 - Choix de l'appareillage..... 30
IV.3 - Description du montage..... 31
a) Ensemble cryogénique.....
b) Calorimètre.....
c) Bobine de champ magnétique.....
IV.4 - Mesure de la température..... 32
IV.5 - Détermination de la température critique... 33
IV.6 - Précision..... 33

CHAPITRE V - MESURES DE RESISTIVITE RESIDUELLE..... 35

2ème partie : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE VI - EXPLOITATION DES COURBES D'AIMANTATION

VI.1 - Détermination du champ critique supérieur H_{c2} et de la susceptibilité paramagnétique χ_n 36

VI.2 - Détermination du paramètre κ_2 37

VI.3 - Détermination de la force d'ancrage par unité de volume F_p et de la densité de courant critique J_c 38

CHAPITRE VII - PROPRIETES DEPENDANT PEU DE LA MICROSTRUCTURE

VII.1 - Résistivité résiduelle à l'état normal, ρ_o 43

VII.2 - Susceptibilité paramagnétique à l'état normal, χ_n 45

VII.3 - Paramètre de Maki, K_2 45

VII.4 - Température critique, T_c 46

a) Influence de la concentration.....

b) Influence des traitements thermiques.

VII.5 - Champ critique supérieur..... 52

a) Variation avec la concentration.....

b) Variation avec les traitements mécaniques et thermiques.....

CHAPITRE VIII - FORCE D'ANCRAGE DES VORTEX

VIII.1 - Résultats expérimentaux..... 56

a) Evolution avec la concentration.....

b) Evolution avec les traitements thermiques.....

VIII.2 - Discussion..... 57

CONCLUSION..... 66

REFERENCES .....

TABLEAUX - ANNEXE.....

I N T R O D U C T I O N

Dès les premières recherches, il y a une dizaine d'années, sur les supraconducteurs en champs magnétiques élevés, les matériaux à base de Niobium se sont révélés comme les plus prometteurs en vue des applications pour la production des champs magnétiques intenses.

Actuellement, les alliages Nb-Ti, Nb-Zr et le composé Nb_3Sn, produits industriellement sous forme de fils ou de rubans, sont capables de transporter de très fortes densités de courant continu (10^4 à 10^5 A cm^{-2}) dans des champs magnétiques supérieurs à 100 Koe.

De très nombreux résultats expérimentaux montrent que les densités de courant maximales que peuvent transporter les supraconducteurs varient, dans d'énormes proportions, suivant les traitements métallurgiques subis au cours de leur fabrication.

Malgré les nombreuses études effectuées sur divers matériaux[1], les relations qui relient la microstructure et les propriétés électromagnétiques des supraconducteurs sont encore mal connues. C'est dans le but de contribuer à une meilleure connaissance de ces relations que nous avons entrepris de mesurer les propriétés supraconductrices d'alliages Nb-Hf en fonction de "variables" métallurgiques telles que la concentration, l'écrouissage et les traitements thermiques. L'intérêt présenté par les alliages Nb-Hf réside dans le fait que, tout en étant métallurgiquement très semblables à certains

supraconducteurs commerciaux comme les alliages Nb-Zr et Nb-Ti, la mesure de leurs propriétés supraconductrices nécessite des champs magnétiques moins élevés, champs justement fournis par des bobines supraconductrices en alliage Nb-Ti.

Par ailleurs, le Hafnium, sous produit de la fabrication du Zirconium, a actuellement peu de débouchés industriels, et, il paraissait intéressant d'explorer ses possibilités d'applications dans le domaine des alliages supraconducteurs.

Une étude métallurgique des alliages Nb-Hf a été menée parallèlement par J.P. GIVORD[2], dans les laboratoires de l'Usine de Venthon de la Société Ugine-Kuhlmann où ont été préparés tous nos échantillons.

Dans le but de séparer au mieux les "variables" métallurgiques, nous avons mesuré, au cours de cette étude, la température critique T_c, l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ magnétique appliqué M(H), et, la résistivité résiduelle ρ_o, d'une part sur des échantillons de différentes concentrations ayant subi le même traitement métallurgique, d'autre part sur des échantillons de même concentration ayant subi des traitements thermiques différents. Par ailleurs, M(H) a été mesurée sur des échantillons de même concentration ayant subi des écrouissages différents.

Les mesures d'aimantation, effectuées sur des échantillons massifs nous ont fourni les valeurs du champ critique supérieur H_{c2} et de la susceptibilité paramagnétique χ_n. Elles nous ont permis en outre de calculer la force d'ancrage des Vortex $F_p(H)$, le paramètre κ_2 pour les échantillons les plus réversibles, et, un ordre de grandeur de la densité de courant critique $J_c(H)$.

Après un premier chapitre consacré à des rappels utiles concernant le système binaire d'alliages Nb-Hf, nous décrivons, dans une première partie, nos échantillons et les techniques expérimentales utilisées pour les mesures, et, dans une deuxième partie nous exposons et discutons les résultats obtenus.

CHAPITRE I - LES ALLIAGES Nb-Hf

I.1. STRUCTURE DES ALLIAGES BRUTS DE FUSION

L'analyse aux Rayons X montre une dilatation continue (variation linéaire) de la maille du Niobium cubique centré jusqu'à 80 at % Hf (analogue aux résultats de Taylor et Doyle[3]). Ceci signifie que les échantillons bruts de fusion de concentration inférieure à 80 at % Hf sont constitués d'une solution solide unique β cubique centrée. Alors que sur un échantillon à 88,1 at % Hf, on observe l'apparition de la phase α Hf hexagonale qui a précipité au refroidissement.

I.2. TRAITEMENTS THERMIQUES ET DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

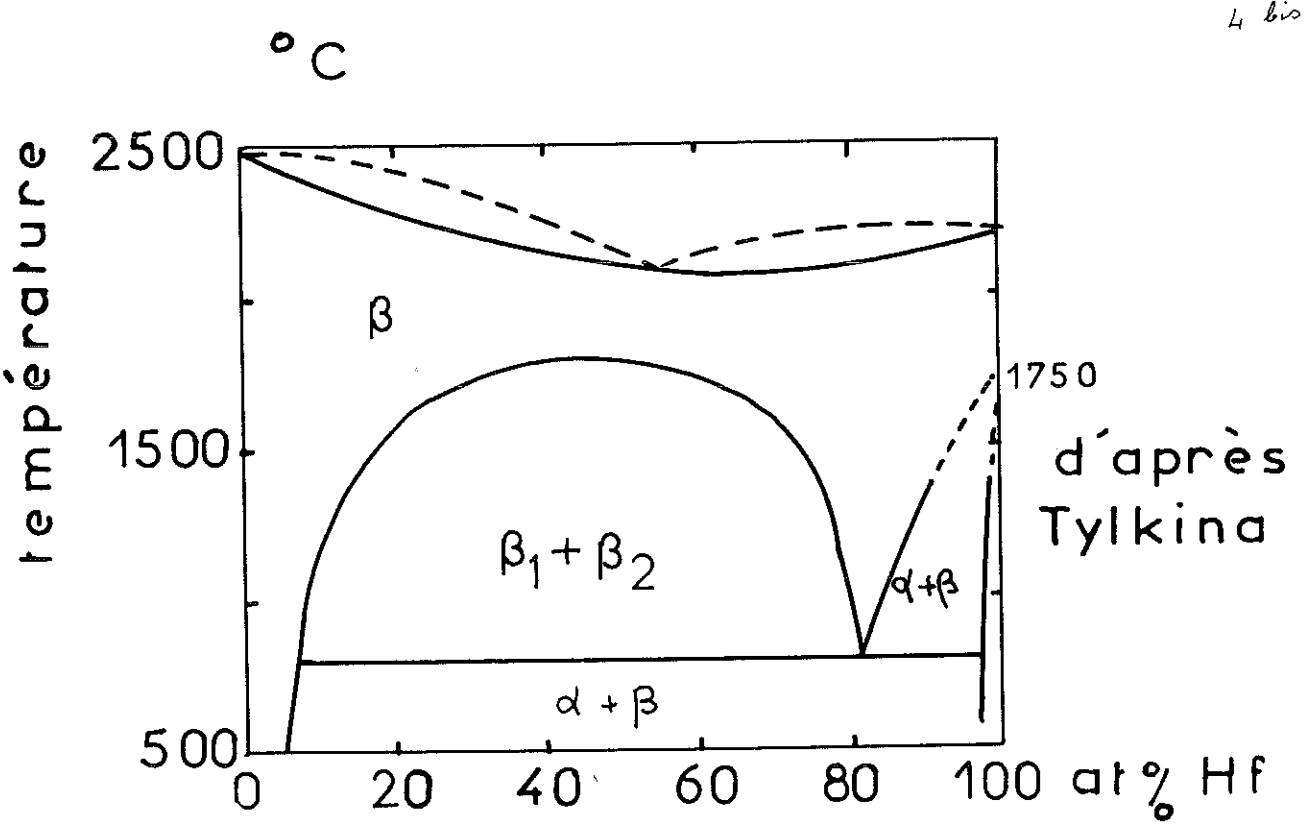
a/ Types de Diagramme

L'étude bibliographique du système Nb-Hf nous met en présence de deux types de diagramme d'équilibre :

- le premier proposé par M.A. Tylkina et al[4] présente une zone de démixion de la phase cubique β en $\beta_1 + \beta_2$ au dessus de 820°C (fig. 1.1). Ce type de diagramme d'équilibre est tout à fait analogue à celui du système Nb-Zr.

- Le deuxième proposé soit par A. Taylor et al[3] soit par H. KATO et al[5] ne comporte pas de zone de démixion mais seulement un domaine de décomposition de la phase β en $\alpha + \beta$ du coté riche en hafnium (fig. 1.1) (identique au diagramme d'équilibre des alliages Nb-Ti).

Afin de lever cette incertitude sur le diagramme d'équilibre, de nombreux échantillons ont été préparés, traités thermiquement, et, examinés à tous les stades par J.P. Givord[2]. Les méthodes d'examen ont été : la micrographie optique, la



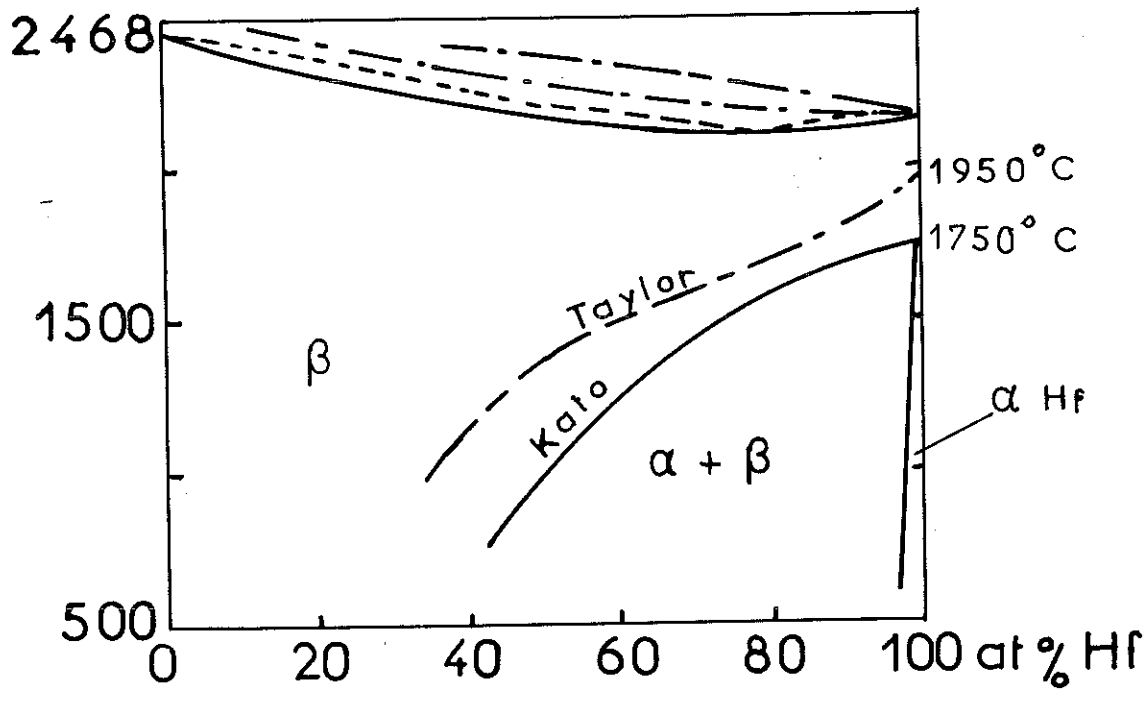


Fig. 1.1- Diagrammes d'Equilibre Nb-Hf

d'après la littérature (références (3),(4),(5))

radiocristallographie (par diffraction X avec le rayonnement K_α du Cuivre par la méthode de Seeman-Bohlin en retour en employant l'Aluminium comme étalon), et, la dilatométrie.

b/ Traitements thermiques

Afin de préciser le mieux possible l'étendue du domaine biphasé, des mesures de paramètres de maille ont été effectuées sur plus de 30 alliages binaires Nb-Hf, recuits dans l'intervalle de température 500-1100°C. La courbe de la figure 1-2 précise la limite du domaine ($\alpha + \beta$) d'après la moyenne des résultats de J.P. Givord.

Il faut noter qu'au dessous de 700°C les vitesses de précipitation deviennent extrêmement faibles, et qu'on peut provoquer la précipitation de la phase α dans les alliages qui étaient restés en phase β jusqu'alors, en leur faisant subir un fort écrouissage par martelage ou laminage à froid.

Par ailleurs, il est frappant de constater que la limite ainsi tracée est considérablement décalée vers la droite par rapport à celle donnée par H. Kato[5], et encore davantage par rapport aux résultats de Taylor et Doyle[3] (fig.1.3). Il est possible que la contamination superficielle des échantillons au cours des traitements thermiques puisse expliquer ces écarts. En effet, J.P. Givord a très souvent observé, sur des échantillons traités thermiquement sous vide, que l'apparition de la phase α, favorisée lorsque l'échantillon n'est pas décapé, est liée à la contamination. Il s'agit très certainement de la diffusion d'un élément léger, azote ou plus probablement oxygène, qui stabilise la phase α en surface.

c/ Existence éventuelle d'un domaine de démixion de la phase β.

D'après le diagramme tracé par les auteurs russes

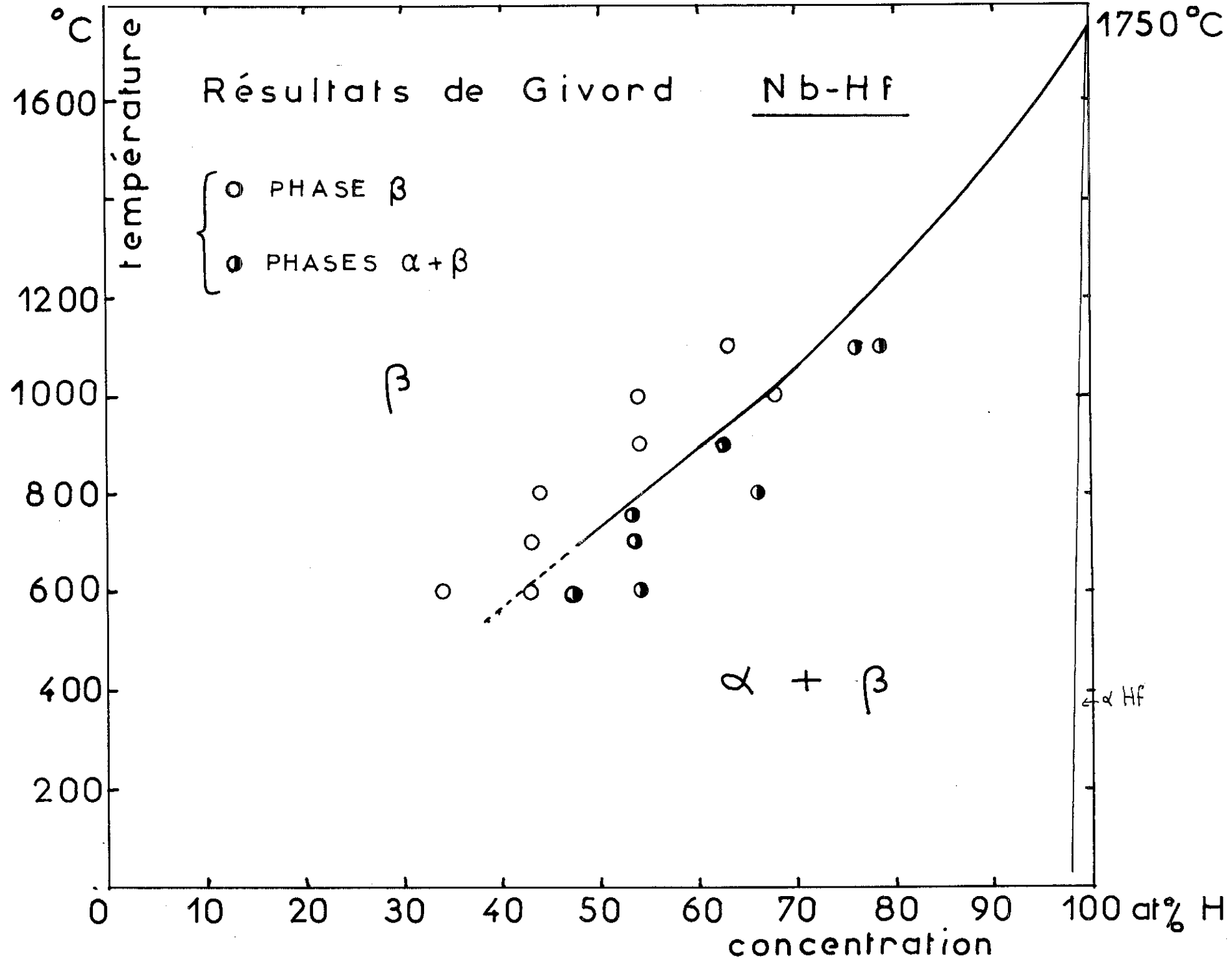


Fig. 1-2 - Diagramme d'après J.P.Givord

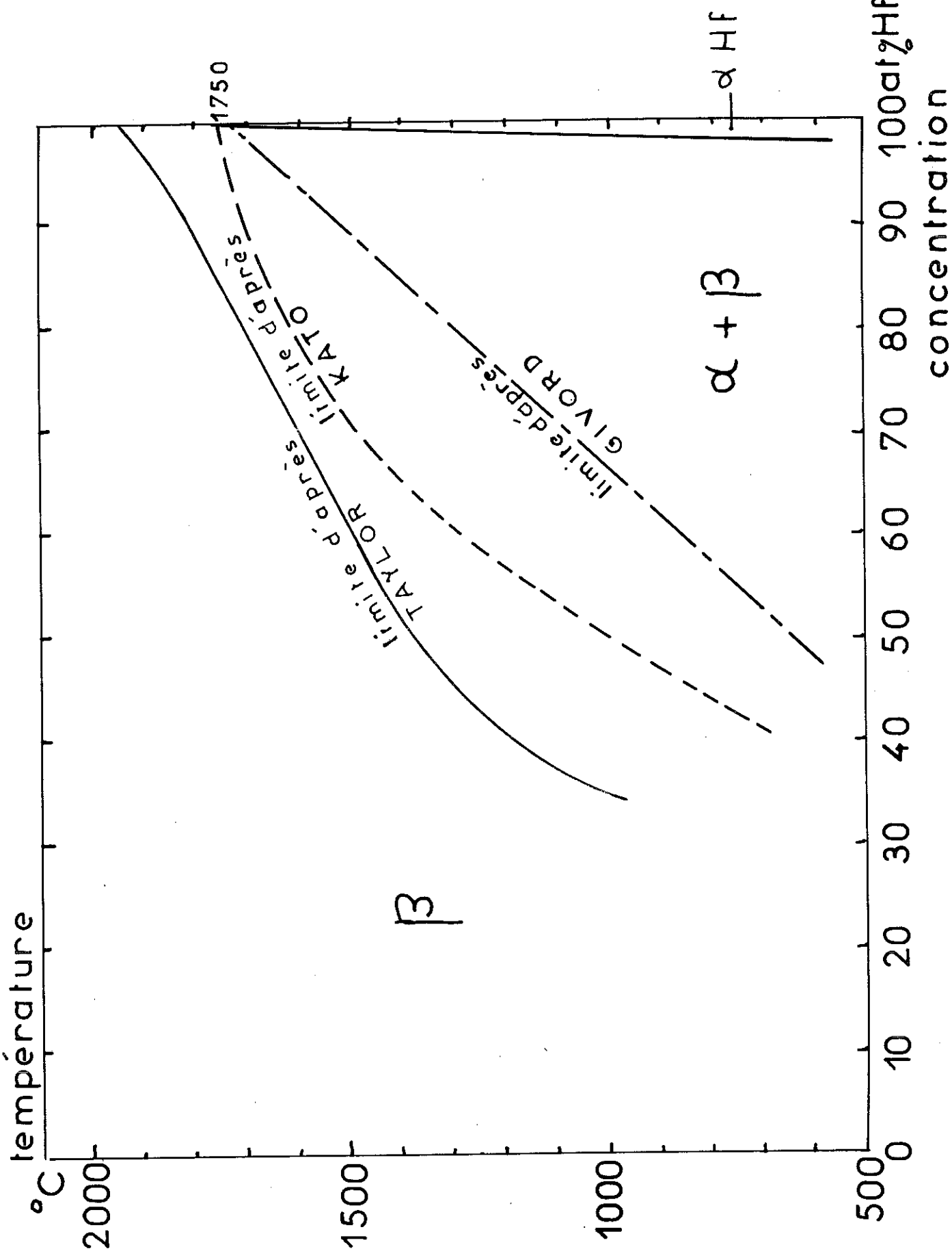


Fig. 1-3 - Diagrammes Nb-Hf d'après TAYLOR ,KATO,et,GIVORD.

(Tylkina et al[4]), il existerait un vaste domaine de démixion entre 6 et 80 at% Hf environ (fig.1.1). A 40at % Hf, ce domaine s'étendrait entre 820 et 1800°C. Au dessous de 820°C, il y aurait apparition de phase α . Pour vérifier l'existence éventuelle de ce domaine de démixion, plusieurs expériences ont été effectuées :

- trois échantillons bruts de fusion contenant respectivement 8,1, 21 et 34,2 at%Hf ont été traités à 1000°C sous vide pendant une centaine d'heures. Les diagrammes de Rayons X, avant et après traitement, n'ont fait apparaître aucune transformation : la phase β initiale est demeurée inchangée.

- des alliages plus riches en Hf (42,8 et 54 at%) ayant subi un écrouissage à froid supérieur à 90% et traités dans les mêmes conditions de temps et température que précédemment, ont donné des résultats identiques.

- Une courbe dilatométrique tracée jusqu'à 1500°C n'a pas fait apparaître de changements de pente ou de décrochements caractéristiques.

Nous estimons donc que les alliages Nb-Hf ne présentent pas de phénomène de démixion, tout au moins pour des conditions de traitement ne dépassant pas une centaine d'heures à 1000°C.

I.3. STRUCTURE DES ALLIAGES ECROUIS

Pour des taux de déformation plastique importants, les dislocations ne sont pas distribuées complètement au hasard dans les métaux ou alliages cubiques centrés, mais sont rassemblées sous forme d'une structure cellulaire[6][7]. Les parois des cellules contiennent une densité élevée de dislocations (de l'ordre de 10^{12} par cm^2), alors qu'entre ces parois elle est faible (environ d'un facteur supérieur à 20)

Une étude de A.C. Barber[8] sur les alliages Nb-Ti fortement écrouis a permis de situer les dimensions des cellules entre 0,25 μ et 0,5μ pour une réduction de la section de 90 à 95%, de l'ordre de 0,1μ pour 99%, et 600 Å pour 99,9%. L'épaisseur des parois est de l'ordre de 0,05μ pour une réduction de section de 5%, et, de 0,1μ pour 94% de réduction.

De même par microscopie électronique Pfeiffer et Hillmann[9] ont montré que lorsqu'on augmente l'écrouissage à froid des alliages Nb-Ti, on observe, comme pour les alliages Nb-Zr, une structure en sous-bandes avec une largeur décroissante et une densité de sous-bandes croissante. Dans le cas de l'écrouissage à froid le plus important la distance entre les limites de sous-bandes est de 100 à 700 Å, et, la densité de l'ordre de 10^{12} par cm^2.

Par analogie avec les alliages cubiques centrés Nb-Ta, Nb-Zr et Nb-Ti, qui sont métallurgiquement très semblables aux alliages Nb-Hf, il semble raisonnable de considérer que ce type de structure puisse exister également dans la plupart de nos alliages écrouis.

I.4. MESURES SUPRACONDUCTRICES ANTERIEURES

Les mesures supraconductrices connues au début de cette étude et effectuées sur les alliages Nb-Hf étaient les suivantes :

- des mesures de température critique par Hulm et Blaugher[10] (1961) sur des échantillons bruts de fusion et de concentration comprise entre 0 et 50 at % Hf.

- des mesures de champ critique supérieur résistif H_r et de résistivité résiduelle effectuées à 1,2 K par Berlincourt et Hake[11] (1963) sur des fils écrouis dont la concentration varie de 0 à 100% Hf.

- un rapport de Siemens et al[12] (1964) donnant quelques courbes J_c (H) pour des fils de 0,25mm de diamètre et de concentration différente.

Au cours de notre étude, nous avons eu connaissance d'un deuxième rapport de Siemens et al[13] (1969), plus complet que le précédent et dans lequel sont rapportées des mesures d'aimantation, de température critique, de résistivité résiduelle et de courant critique dans le but d'étudier l'effet de la microstructure sur les propriétés supraconductrices des alliages Nb-Hf. Nous discuterons par la suite ces résultats comparés aux nôtres.

CHAPITRE II - LES ECHANTILLONS

II.1. MATIERES PREMIERES (c.f. Annexe).

HAFNIUM : le même métal a été utilisé pour tous les échantillons : ce sont des barres de métal raffiné par le procédé "Van Arkel" de dissociation de l'iodure. Le tableau n°1 donne les teneurs en p.p.m des principaux constituants de ce métal, et, permet de constater qu'il s'agit d'un produit très pur. Le zirconium dont la teneur est de 0,63% est le seul élément qui ne peut être séparé pratiquement. Néanmoins, la proximité des caractéristiques du Hafnium et du Zirconium permet de penser qu'une si faible teneur ne peut modifier sensiblement les propriétés des alliages.

NIOBIUM : Quatre qualités ont été successivement utilisées. Les trois premières étaient du Niobium de pureté dite nucléaire (norme A S T M) provenant de Kawecki, de Stark ou de CIBA ; la quatrième était du Niobium de très haute pureté élaborée par l'usine de Brignoud d'Ugine-Kuhlmann.

Le tableau n°1 donne l'analyse de ces quatre qualités et les teneurs en p.p.m. L'oxygène et l'azote peuvent être abaissés à des teneurs plus faibles par une ou plusieurs refusions successives au four à bombardement électronique.

II.2. FUSION DES ALLIAGES

Tous les alliages Nb-Hf utilisés dans cette étude ont été fondus dans un four à bombardement électronique sous une pression de 10^{-4} Torr (pendant la fusion). Un creuset annulaire, en cuivre refroidi par eau, permet de fondre

successivement une dizaine de "boutons" de 50 mm de diamètre et 15 mm d'épaisseur environ. Chaque bouton subit plusieurs fusions successives à faible puissance sur champ pour réduire les pertes par volatilisation et éviter les inclusions.

Ce four permet également de fondre des lingots jusqu'à 100 mm de diamètre et 600mm de long ; cette technique a été utilisée pour fondre un lingot contenant 48 at% Hf (repère VB 272) dont ont été tirés des échantillons de mesure.

II.3. TRAITEMENTS METALLURGIQUES ET MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

a/ Echantillons de différentes concentrations ayant subi le même traitement métallurgique Etat brut de fusion

L'obtention d'un échantillon de mesure dans l'état brut de fusion se fait simplement par usinage en prélevant un cylindre de 3mm (ou 5mm) de diamètre et 20mm de long dans un bouton ou un lingotin après la fusion par bombardement électronique.

Etat "écroui" ou E1

Les boutons obtenus après fusion par bombardement électronique sont forgés à chaud pour obtenir des barreaux : le métal est préchauffé pendant 5 minutes à 1000 °C puis forgé. Le temps de chaque réchauffage après forgeage est limité à 3 minutes. Dans ces conditions, on n'observe pas de contamination notable à l'intérieur du métal ; on prépare ainsi des barreaux de 12 à 14mm de coté. La couche superficielle contaminée est ensuite éliminée par usinage jusqu'à obtenir des cylindres de 8,5mm de diamètre. Ces cylindres de 8,5mm sont martelés à froid, sans aucun recuit intermédiaire, par passes successives au moyen de machines à rétreindre jusqu'au diamètre de 3mm. Des échantillons de mesure de 20mm de long sont alors prélevés dans ces barres de 3mm de diamètre. Leurs extrémités sont ensuite arrondies par étincelage de façon à bien définir

le coefficient de champ démagnétisant lors des mesures d'aimantation.

Les échantillons mesurés dans cet état sans traitement métallurgique ultérieur sont dénommés par la suite "E_1" ou "écrouis" et indiqués dans le tableau n°2.

Etat recuit à 1000°C ou "E2" (tableau n°3)

Une série d'échantillons "écrouis" (ou dans l'état E1) a été recuite sous vide pendant 3h à 1000°C puis trempée à l'huile. Cet état (E_1 + recuit 1000°C + trempé) est dénommé "E2". La trempe a simplement été faite dans le but de maintenir la phase β haute température. Pendant le traitement de recuit les échantillons ont été enveloppés dans de la feuille de Zirconium pour éviter les contaminations.

b/ Echantillons de même concentration écrouis différemment

Afin d'étudier l'influence de l'écrouissage sur les propriétés supraconductrices, nous avons martelé à froid un échantillon brut de fusion de diamètre 5mm, et contenant 48 at% Hf (repère n°VB 272). Nous l'avons ainsi amené à différents diamètres 3mm, 2mm et 1mm et pour chaque taux de réduction ainsi réalisé nous avons prélevé un échantillon de mesure de 15 à 20mm de long environ. Nous pouvons voir dans le tableau n°4 les diamètres obtenus ainsi que les taux d'écrouissage réalisés.

c/ Echantillons de même concentration traités thermiquement à différentes températures (tableau n°5)

-- alliage à 48 at% Hf : Cet alliage (repère n°VB 272) a été obtenu après fusion sous forme d'un lingot de 60 mm de diamètre et 120 mm de long environ. Ce lingot a ensuite été forgé à 1000°C jusqu'au carré de 20mm de coté puis forgé à froid jusqu'au rond Ø8mm et enfin martelé à froid jusqu'au diamètre de 3mm. Nous avons alors découpé dans cette barre de 3mm plusieurs longueurs d'environ 20mm. Chaque échantillon ainsi

constitué a été recuit sous vide pendant 24h à une température située dans la gamme de 300 à 1000°C.

Les conditions dans lesquelles ont été effectués les traitements thermiques sont les suivantes :

- 24 heures à 300, 400, 500, 600 et 700°C sous vide puis arrêt par refroidissement naturel du four.
- 24 heures à 800, 900 et 1000°C sous vide puis arrêt par trempe à l'huile.

Tous ces traitements ont été effectués par Ugine-Kuhlmann (à Venthon).

-- alliage à 27,2 at% Hf

Un échantillon écroui BB 243 E1 contenant 27,2 at% Hf, a été recuit sous vide successivement pendant 4h à 300°C, puis 4h à 400°C, 4h 500°C, 4h 600°C, 4h 700°C, 4h 800°C, et 4h 900°C. Après chaque traitement à la température désirée, l'échantillon était mesuré en aimantation à 4,2 K. Ces traitements thermiques ont été effectués au C.N.R.S.

-- alliages à 15,2, 27,4, 35,5, et 52,5 at% Hf

Afin d'obtenir des mesures précises de la résistivité électrique, nous avons martelé à froid jusqu'au diamètre de 0,6mm environ, les alliages BB I03E1 (15,2%), BB I04 E1 (27,4%), BB I07 E1 (35,5%) et BB 294 (52,5 at%). Notons que cette réduction du diamètre augmente le taux d'écrouissage à froid par rapport à l'état E1. Puis nous avons découpé, dans ces longueurs de fil de 0,6mm de diamètre, plusieurs morceaux que nous avons recuits sous vide pendant 24h, chacun à une température différente située dans la gamme 300 - 900°C.

II.4. ANALYSES

Dans les alliages préparés à partir des matières premières indiquées précédemment, les analyses ont porté seulement sur les éléments dont la concentration peut varier de façon importante au cours de la fusion. Ces éléments sont d'une part l'oxygène, l'azote, le carbone dont une partie s'élimine au cours de la fusion, et d'autre part le Niobium et le Hafnium constituant les alliages.

L'oxygène est dosé par fusion réductrice sous vide, l'azote l'est par la même méthode ou de préférence par la méthode de Kjeldahl, et, le carbone est dosé par combustion. Les limites de sensibilité des analyses se situent vers 40 à 50 ppm pour l'oxygène, 15 à 20 ppm pour l'azote et 30 à 50 ppm pour le carbone.

Le Niobium et le Hafnium sont dosés par fluorescence de Rayons X. Les résultats de toutes ces analyses sont indiqués dans les tableaux précédents (n°2, 3, 4). D'autre part la courbe de la figure 2.1 permet de comparer les valeurs des densités mesurées avec celles calculées en supposant que le volume de la maille varie linéairement avec la concentration en Hafnium.

II.5. CONTROLES STRUCTURAUX

a/ Etat brut de fusion et état El.

Ainsi que nous l'avons dit au début du chapitre I, les échantillons bruts de fusion apparaissent aux Rayons X comme constitués d'une solution unique β jusqu'à 65 at% Hf.

Par contre J.P. Givord[2] a observé par micrographie optique une 2e phase présente à toute concentration

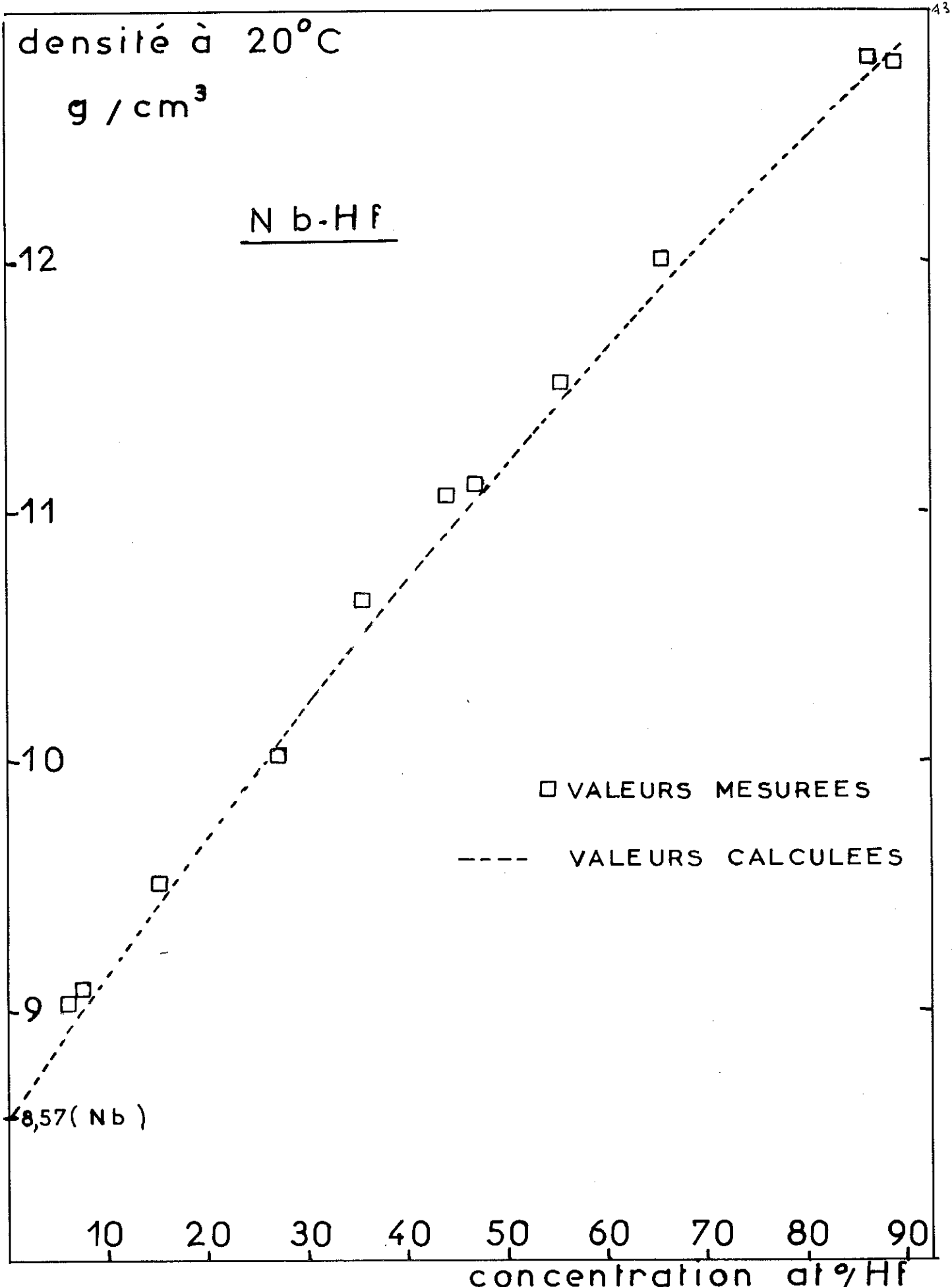


Fig. 2-1 - Densité à 20°C en fonction de la concentration

comprise entre 1 et 70 at% Hf, et, dont la quantité apparente et l'aspect sont très variables, quelque fois au sein d'un même bouton. D'après les observations de Givord, cette phase précipite vers 800°C et semble liée à la présence des impuretés interstitielles. Elle est donc probablement constituée de nitrures, d'oxydes ou de carbures présents en très faible quantité puisque d'une part les concentrations en impuretés interstitielles sont très faibles (cf. tableaux n°1 et 2), et d'autre part les examens aux Rayons X n'ont pu la détecter.

b/ Etat écroui E1

Les échantillons E1 ont été examinés aux Rayons X par J.P. Givord : ils forment tous une solution solide β jusqu'à 65 at%. Pour vérifier qu'un fort écrouissage ne provoquait pas la précipitation de phase α Hf, trois échantillons (contenant 34,2, 48 et 54 at% Hf) ont été laminés à 0,2mm d'épaisseur puis examinés aux Rayons X par J. Dixmier, au laboratoire de Physique des Solides à Orsay : ils restent monophasés.

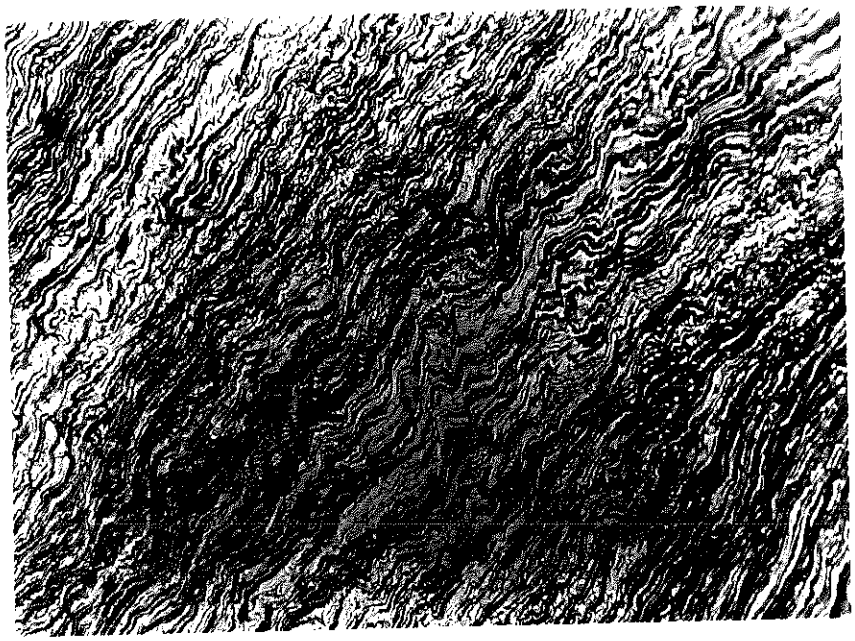
Nous verrons également plus loin que les résultats des mesures de résistivité résiduelle confirment bien ceux des Rayons X.

Notons que la structure très fortement écrouie de nos échantillons E1, ne permet pas, à partir de l'observation métallographique, de voir la deuxième phase associée aux impuretés comme dans le cas des alliages bruts de fusion. Néanmoins, nous pouvons penser que cette 2e phase est probablement présente dans les échantillons E1.

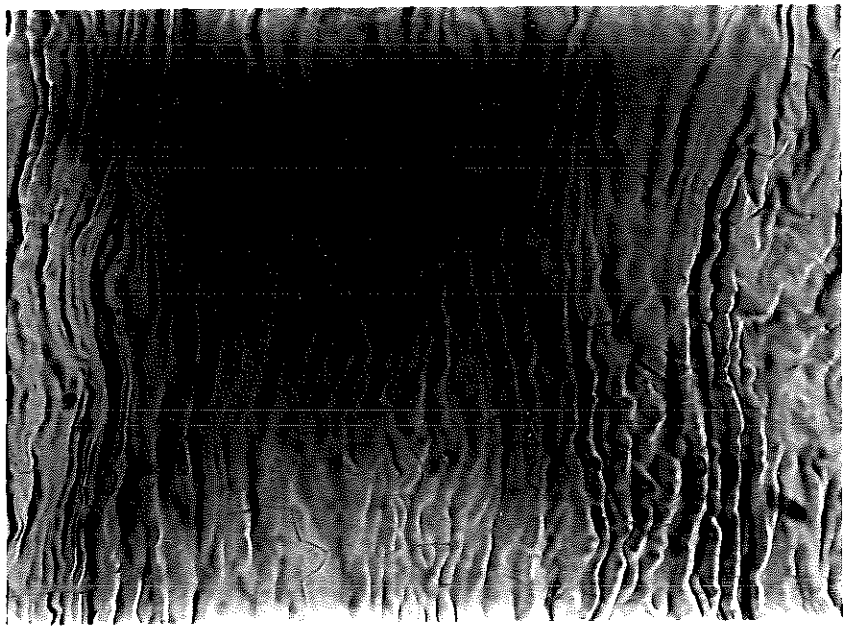
c/ Echantillons traités thermiquement

- Etat recuit (E2) : Tous les diagrammes de Rayons X effectués sur des échantillons recuits à 1000°C puis trempés, montrent que tous nos alliages forment une solution solide unique jusqu'à 65at% Hf. Etant donné que nos mesures sont faites à la température de l'hélium liquide ou un peu au-dessus, nous avons vérifié qu'il n'existait pas de transformation de phase, de type martensitique au dessous de la température ambiante. Sur un échantillon contenant 43,5 at% Hf, recuit 4h à 1600° sous vide et trempé, des mesures d'analyse thermique différentielle, effectuées au C.E.N.G., ne révèlent pas de transformation dans la gamme 77-300K. De même, des diagrammes de rayons X effectués, depuis 6K jusqu'à la température ambiante[14], ont montré uniquement les raies de la maille cubique sur le même échantillon. Enfin, les courbes de résistivité électrique en fonction de la température (de 10 à 300K)[15] ne présentent pas d'anomalies caractéristiques d'une transformation de phase.

Par ailleurs, on peut voir sur la figure 2.2. que le recuit à 1000°C provoque la disparition partielle de la structure fortement écrouie de l'état E1. On peut y voir également l'apparition de joints de grains, ce qui indique un début de recristallisation.



ETAT E1



ETAT E2

Fig.2-2 -Structures de l'état fortement écroui (E1) et de l'état recuit 3h à 1000°C (E2) ;

-- Alliage à 48 at% (n°VB 272) :

Les résultats obtenus par Ugine-Kuhlmann ont montré que, sur un échantillon à 48 at% Hf, écroui Ø3mm puis recuit 17H à 450°C, et un autre recuit 24h à 800°C, il n'apparaissait pas de deuxième phase soit de type α classique, soit de type ω , analogue à ce que l'on peut observer dans les alliages Nb-Zr[16][17][18] ou Nb-Ti[19][20][21]

Ce résultat n'est valable que si l'on tient compte de la limite de sensibilité de l'appareil de détection aux Rayons X, soit quelques volumes % de 2ième phase.

Par contre, l'examen aux Rayons X effectué par J. Dixmier sur l'échantillon à 48at% Hf laminé à 0,2mm puis recuit 24h à 600°C montre effectivement la présence de phase α , en faible quantité, mais très nettement visible.

En fait, nous ne pouvons pas vraiment conclure en ce qui concerne la structure de nos échantillons, puisque l'échantillon laminé à 0,2mm n'a pas du tout le même écrouissage que nos échantillons de mesure martelés à Ø3mm.
Nous verrons néanmoins que les résultats des mesures de résistivité électrique sur ces échantillons recuits contenant 48 at% Hf permettent de conclure à une précipitation à 600°C.

CHAPITRE III - MESURES D'AIMANTATION

III.1. PRINCIPE DE LA MESURE

Pour déterminer expérimentalement la valeur de l'aimantation, nous avons employé la méthode dite "par extraction". Elle consiste essentiellement à déplacer l'échantillon, soumis à un champ H uniforme, à l'intérieur d'une bobine de mesure reliée à un galvanomètre balistique, et conçue de telle sorte que le flux crée dans cette bobine par le moment magnétique de l'échantillon, subisse le maximum de variation au cours du déplacement.

Pour cela, l'échantillon est placé à l'intérieur d'une bobine de mesure faite de deux solénoïdes, de mêmes dimensions, mais enroulés en sens contraire, accolés bout à bout. Ces deux demi-bobines sont connectées en série, dans un circuit comprenant un galvanomètre balistique (fig.3.1). L'échantillon, soumis à un champ H uniforme, est déplacé ou "extrait" du centre de la première demi-bobine au centre de la deuxième demi-bobine. La quantité totale d'électricité qui traverse le circuit au cours de ce déplacement est $Q = \frac{\Delta \Phi}{R}$ si R est la résistance totale du circuit et $\Delta \Phi$ la variation de flux "vu" par la bobine de mesure ; Q est proportionnelle à l'aimantation M de l'échantillon.

Si la durée d'extraction (1 seconde ou moins) est faible devant la période propre du galvanomètre balistique (10 sec.), ce dernier aura une déviation dont l'amplitude maximale sera proportionnelle à Q donc à M. La constante de proportionnalité dépend des dimensions de la bobine de mesure, de l'échantillon et de sa position dans la bobine (pour plus de détails voir la référence 22). Elle est déterminée après un étalonnage du circuit, qui rend alors possible la mesure absolue de M.

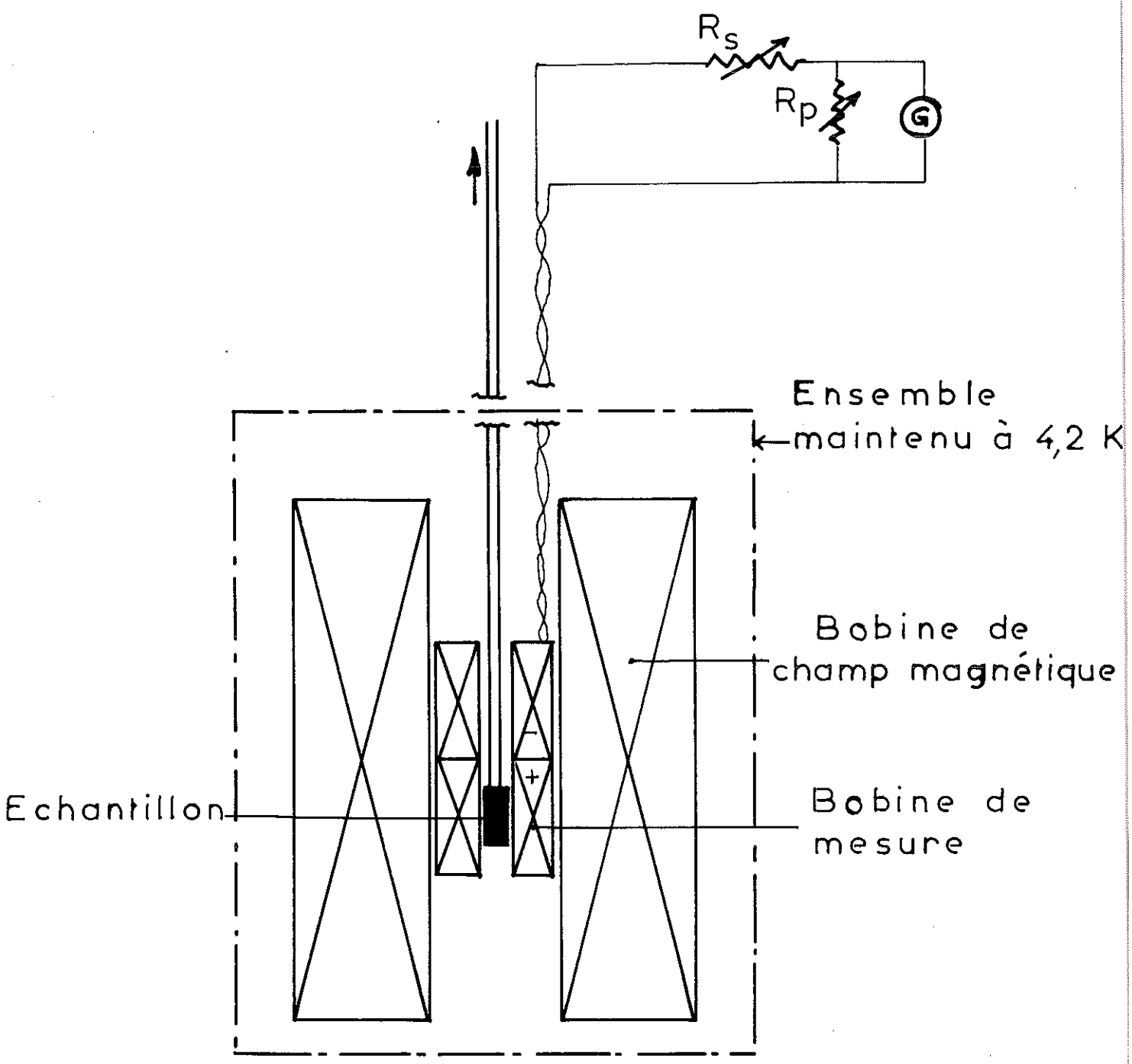


Fig. 3-1 : Mesures d'aimantation : schéma de principe

III.2. CHOIX DE L'APPAREILLAGE

Nos alliages étant tous supraconducteurs à 4,2 K d'après les mesures de Hulm et Blaugher[10], nous avons mesuré M(H) à 4,2 K en plongeant simplement les échantillons dans l'hélium liquide à la pression atmosphérique. Il apparaissait en outre d'après les résultats de Berlincourt[11] corrigés approximativement de la variation thermique, que les valeurs des H_{c2} de nos échantillons devaient se situer à 4,2 K entre 20 et 80 Koe.

Il nous fallait donc une bobine capable de produire un champ magnétique de 80 kOe, dans un volume suffisamment grand pour pouvoir y placer une bobine de mesure de l'aimantation et extraire l'échantillon à l'intérieur. Ne disposant pas d'une telle bobine au début de cette étude, nous avons essayé de superposer les champs d'une bobine en cuivre refoidie à l'eau, de 28 kOe, et d'une bobine supraconductrice en Nb-Ti de 60 kOe. Nous espérions que la bobine supraconductrice écranterait suffisamment les fluctuations du champ de la bobine en cuivre, dues aux variations du courant débité par la génératrice qui l'alimentait (quelques 10^{-2}). Malheureusement, il n'en fut pas ainsi et nous avons pu constater :

- dune part que l'homogénéité longitudinale du champ n'était pas suffisante (10^{-2}).

- d'autre part, bien que court-circuitée sur elle-même, la bobine supraconductrice ne jouait pas son rôle d'écran aux variations de flux extérieures. Par suite, l'échantillon, situé au centre des bobines, était soumis à des variations de champ magnétique plus ou moins déphasées (à cause de la constante de temps de la bobine supraconductrice) par rapport au courant débité par la génératrice. L'aimantation de nos échantillons, en raison de leur irréversibilité, décrivait, avec ces fluctuations de champ, des cycles

secondaires d'hystérésis et la valeur mesurée au moment de l'extraction était donc complètement aléatoire. Il nous a donc fallu mettre au point une bobine supraconductrice capable de donner à elle seule un champ uniforme (10^{-3} sur 60 mm) et stable de 80 Koersteds.

III.3. BOBINE SUPRACONDUCTRICE

a/ Choix du matériau

Le courant critique d'un matériau supraconducteur de type II dépend du champ magnétique qu'on lui applique. L'alliage Niobium-Zirconium n'est utilisable en bobines que dans des champs inférieurs à 55 Koersteds. Au dessus de 60 kOe, nous trouvons deux matériaux capables de transporter un courant susceptible de donner de tels champs : le Niobium-Titane et le Niobium-Etain. Ce dernier est fabriqué sous forme de rubans et lorsqu'il est bobiné, il est très difficile d'obtenir une homogénéité satisfaisante (c'est-à-dire $\Delta H/H \leq 5.10^{-3}$). Nous avons donc utilisé du fil Niobium-Titane, constitué d'une "âme supraconductrice" de 0,25mm de diamètre, entourée d'une gaine de Cuivre d'épaisseur 0,05mm et d'une gaine d'isolant d'épaisseur 0,01mm.

Après plusieurs essais de bobines construites à partir du matériau THN 910.25.05 (fil fabriqué par la Compagnie Française Thomson-Houston), nous avons choisi la solution suivante compte-tenu des longueurs de fil utilisables : les premières couches du bobinage, situées dans une région où le champ est le plus élevé, sont constituées par du fil américain T48 B "Supercon" possédant une meilleure caractéristique $I_c(H)$ en champ fort que le fil THN 910 ; le reste, environ 70%, est bobiné avec le fil THN 910.

b/ Réalisation

Le mandrin de la bobine est en acier inoxydable ainsi que les deux flasques soudés aux extrêmités de celui-ci.

Le bobinage est isolé des flasques par deux rondelles en araldite d'épaisseur 5mm, et, du mandrin par un tube en araldite de 5/10mm d'épaisseur (fig. 3.2).

Pour éviter le mouvement des spires au cours de la montée du courant dans la bobine, ce qui pourrait la rendre prématurément normale, celle-ci est imprégnée dans un mélange de graisse à vide et de grains fins de silice.

La bobine comporte cinq enroulements connectés en série. En parallèle sur chacun d'eux, nous avons placé une résistance de 0,5 Ω dont le rôle est de protéger l'enroulement au cours d'un retour à l'état normal. Les contacts de jonction entre les fils d'amenée de courant et le fil supraconducteur, ainsi qu'entre les différents enroulements, ont été placés au dessus du bobinage afin de conserver le diamètre hors-tout. Pour les contacts, nous avons utilisé la technique classique de fils supraconducteurs serrés entre deux blocs de cuivre massif indiés.

La bobine possède d'autre part un court-circuit supraconducteur destiné à "boucler" la bobine sur elle-même. Il est constitué par un fil Nb-Ti décuivré, reliant les deux contacts d'entrée du courant. Autour de ce fil est bobinée une résistance de constantan de 100 Ω , qui, parcourue par un courant de 20 à 30 mA, produit par un échauffement suffisant pour rendre le fil normal.

Les caractéristiques techniques de la bobine sont les suivantes :

- diamètre intérieur du mandrin : 30 mm
- diamètre intérieur du bobinage : 32 mm
- diamètre extérieur de la bobine : 96mm
- longueur du bobinage : 174 mm
- longueur totale de la bobine (avec les contacts) : 260mm

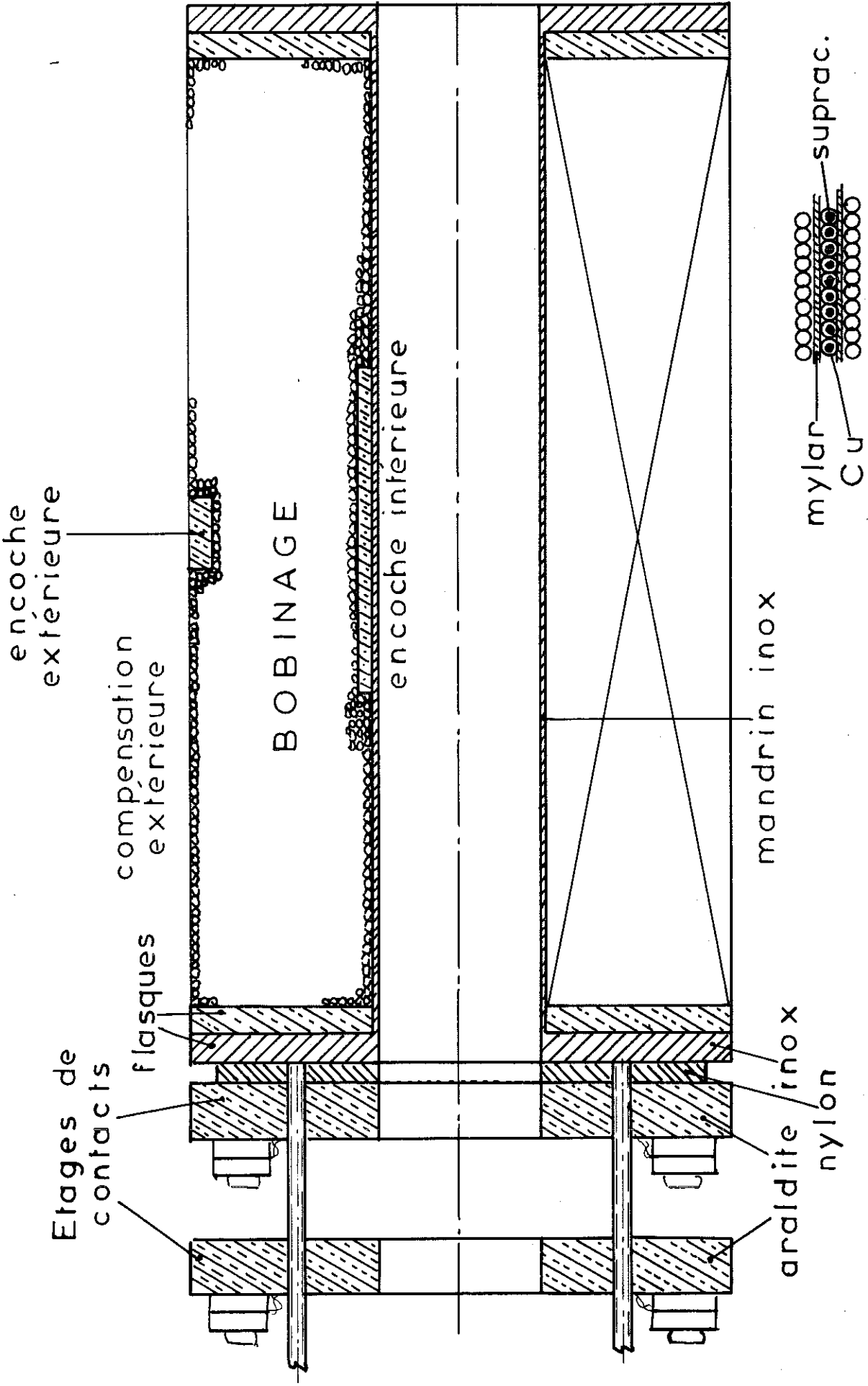


Fig. 3.2 - Bobine supraconductrice

- nombre moyen de spires par couche complète : 425
- nombre de couches complètes : 59
- Compensation intérieure : deux fois 5 couches de 121 spires chacune avec une encoche au centre.
- Compensation extérieure : deux fois 10 couches de 204 spires chacune avec une encoche au milieu.
- nombre total de spires : 30 665
- longueur de fil T48 B utilisé : 1780 m
- longueur de fil THN 9IO.25.05 utilisé : 4280m
- longueur totale de fil utilisé : 6060 m

c/ Caractéristiques de fonctionnement

Testée à 4,2 K, la bobine ainsi réalisée atteint un courant maximum de 36,3 Ampères, délivré par une alimentation mise au point par le service d'électronique du laboratoire, à condition de prendre certaines précautions lors de la montée du courant. Jusqu'à 30A, le courant peut monter à la vitesse de 1 à 1,4 A/min, sans que l'on risque un retour à l'état normal provoqué par des sauts de flux qui apparaissent fréquemment si la vitesse de montée du champ est trop rapide. Ensuite, si nous voulons atteindre le courant critique maximum, la vitesse de montée doit être de l'ordre de 0,3A/min.

Nous avons également essayé le fonctionnement de la bobine à 1,5 K, température obtenue en pompant sur le bain d'hélium liquide. A cette température, le courant critique ne dépasse pas 22A, même avec des vitesses de montée faibles. L'enregistrement du courant, circulant dans la bobine, montre qu'à partir de 5A, les sauts de flux sont extrêmement nombreux, et, provoquent aux environs de 20 A le retour à l'état normal. L'apparition de sauts de flux, plus nombreux à cette température, est probablement dûe à l'augmentation de l'irréversibilité du matériau.

d/ Etalonnage en champ de la bobine

Nous nous sommes servis d'un magnétomètre "Newport Instrument". Cet appareil est un intégrateur de tension ayant une constante de temps de quelques heures. En déplaçant une bobine de détection d'un champ magnétique B_1 à un champ B_2, on mesure la tension :

$$V = k \int_0^T \frac{d\Phi}{dt} = k.\Delta\Phi = kS.(B_1 - B_2).$$

k est une constante de l'appareillage, S la surface totale de la bobine de détection, et T le temps de la mesure, très inférieur à la constante de temps de l'intégrateur.

Si on impose $B_2 = 0$, on peut mesurer le champ B_1 régnant par exemple au centre de la bobine. Si on fixe B_2, on peut alors mesurer localement $(B_1 - B_2)$ c'est-à-dire la distribution du champ sur l'axe de la bobine.

La bobine de détection comprenant environ 12000 spires, a été étalonnée dans une bobine de champ étalon dont le rapport $(H/I)_e$ a été mesuré avec précision par résonance nucléaire. La constante d'étalonnage de cette sonde a été trouvée égale à :

$$C = 1750 \pm 10 \text{ oersteds/Volt.}$$

Nous avons ensuite mesuré le champ magnétique au centre de la bobine supraconductrice en fonction de l'intensité d'alimentation I. La valeur de I est connue en mesurant la tension aux bornes d'une résistance étalon (0,001 Ω) montée en série avec la bobine. La valeur du rapport H/I obtenue est :

$$\frac{H}{I} = 2100 \pm 15 \text{ oersteds/ampère.}$$

Nous avons représenté sur la figure 3.3. la répartition du champ magnétique sur l'axe de la bobine pour différentes valeurs du champ au centre. Ces courbes montrent que l'uniformité est toujours supérieure à 3.10^{-3} sur une distance de 60mm autour du centre de la bobine.

Sur la même distance, le champ rémanent obtenu après avoir appliqué un champ initial de 63,5 kOe ne dépasse pas 52 Oersteds ; il est de sens opposé au champ initial et passe par une valeur maximale de 430 Oe à 75mm du centre de la bobine (fig. 3.4).

III.4. MESURE DU CHAMP MAGNETIQUE

a/ Introduction

Connaissant le rapport H/I de la bobine, la mesure du champ peut se réduire à la mesure du courant I qui la parcourt. Néanmoins, l'établissement du courant dans la bobine supraconductrice se fait avec une constante de temps de plusieurs minutes. Il est donc nécessaire d'attendre quatre à cinq minutes pour être certain que le courant mesuré est vraiment le courant qui circule dans la bobine. Dans ces conditions, le tracé d'une courbe d'aimantation point par point prend alors un temps considérable. Afin de pouvoir opérer plus rapidement nous avons monté sur la bobine un court-circuit supraconducteur, qui permet, en "bouclant" la bobine sur elle-même, au cours d'une montée en courant, de stabiliser presque instantanément le courant qui y circule. La valeur de l'intensité du courant dans la bobine étant alors différente de l'intensité débitée par l'alimentation au moment de la fermeture du court-circuit, il est nécessaire de mesurer directement le champ dans la bobine à l'aide d'une sonde étalonnée au préalable.

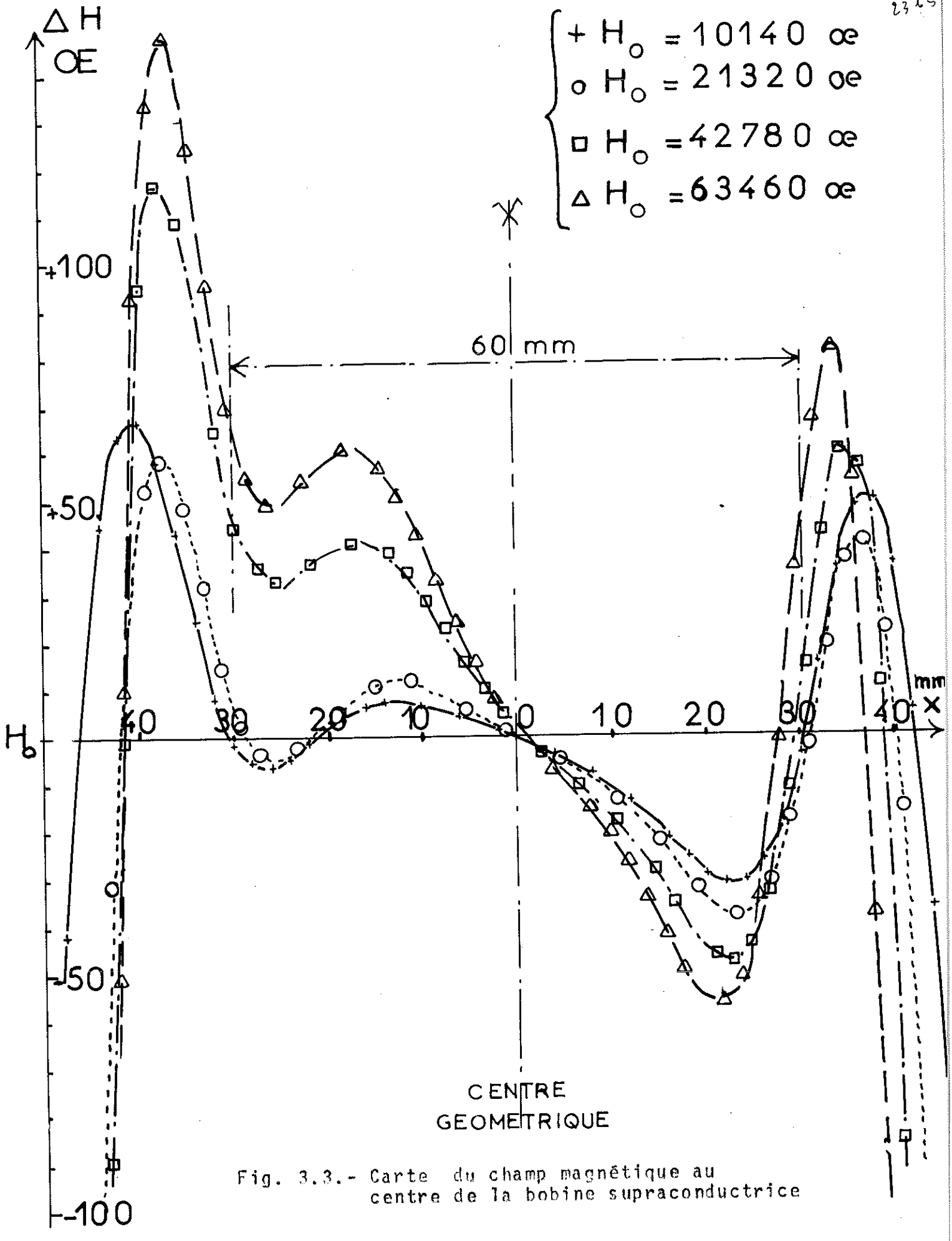


Fig. 3.3.- Carte du champ magnétique au centre de la bobine supraconductrice

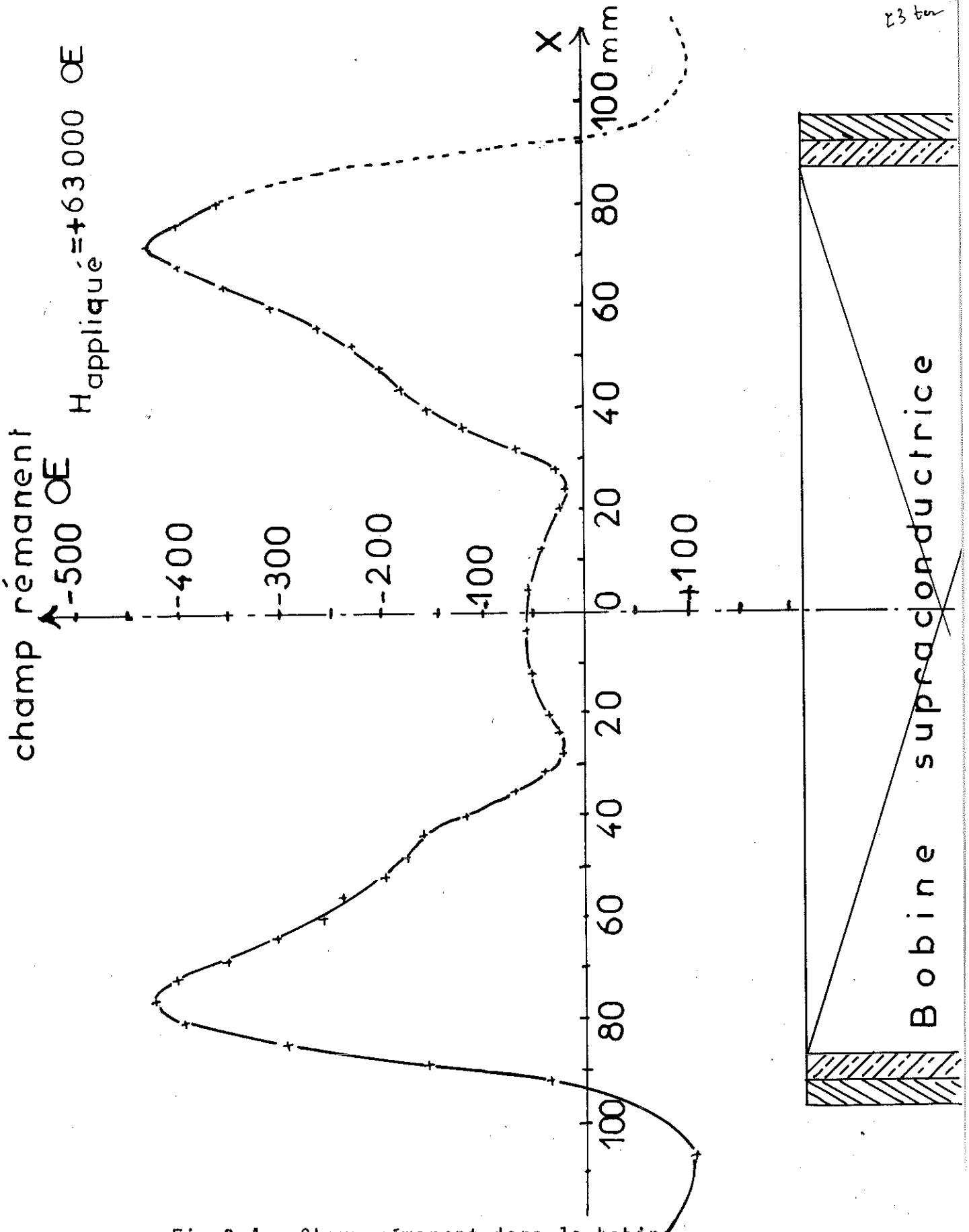


Fig.3.4 - Champ rémanent dans la bobine supraconductrice après avoir appliqué 63 000 oe

b/ Caractéristiques de la sonde de champ

C'est une sonde "magnétorésistante" fabriquée par SIEMENS (type FP IS M 20). Elle se compose essentiellement d'un élément semi-conducteur en Antimoniure d'Indium, dont la résistance augmente en fonction du champ magnétique quel que soit son sens. Elle se comporte comme une résistance purement ohmique quel que soit le champ appliqué, et sa sensibilité est maximale lorsque le champ est parallèle à son axe (elle se présente sous la forme d'un petit cylindre de diamètre 1,6mm et de longueur 7mm). A 4,2 K, le rapport R(H)/R(o) est de l'ordre de 50 dans un champ de 55 000 Oersteds.

Sa résistance n'étant pas proportionnelle au champ appliqué, un étalonnage serré est nécessaire, et, en raison de son manque de reproductibilité d'un refroidissement à l'autre, il faut effectuer l'étalonnage de la sonde à chaque série de mesures d'aimantation.

c/ Etalonnage de la sonde magnétorésistante

La variation du rapport R/R_o en fonction du champ magnétique H a été déterminée en champs faibles (inférieurs à 6000 Oersteds) à l'aide d'un échantillon de Fe - Al 17,3 at% placé au voisinage de la sonde et dont l'aimantation M (en u.e.m/cm^3) varie linéairement avec le champ H avec une pente $\frac{M}{H} = \frac{3}{4\pi}$ (fig. 3.5). De la mesure de son aimantation, on déduit le champ régnant au niveau de la sonde et on peut tracer la variation de R/R_o avec H. Pour les valeurs de H supérieures à H_s, qui est égal à 5690 oe (fig. 3.5), l'étalonnage a été effectué en mesurant le courant I qu'on laisse pénétrer dans la bobine et en déduisant le champ H à partir du rapport H/I déterminé précédemment.

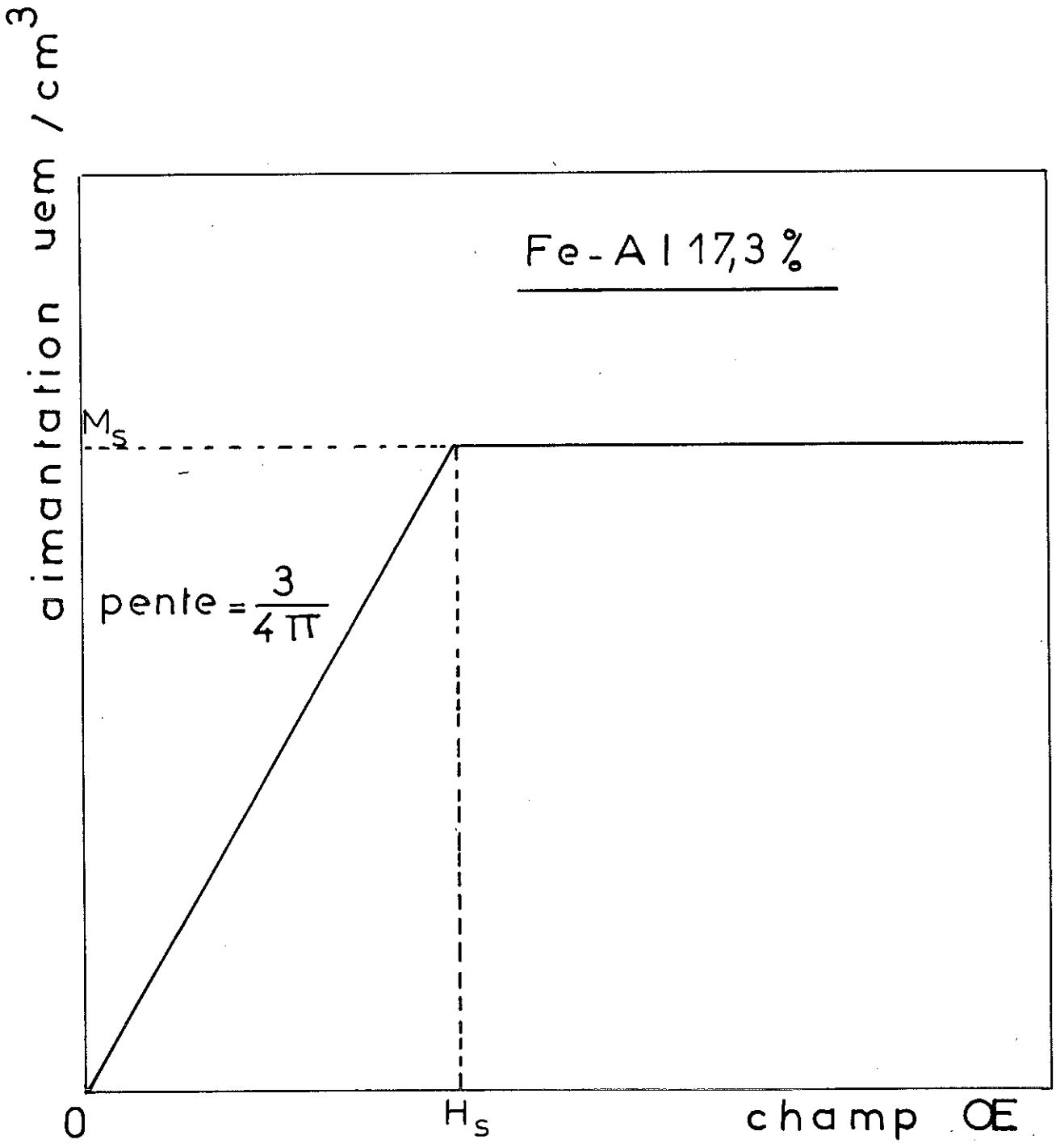


Fig. 3.5 - Aimantation d'un échantillon de Fe-Al

III.5. CIRCUITS DE MESURE

Sur la figure 3.6 nous avons représenté l'ensemble des circuits de mesure de l'aimantation, du champ magnétique et du courant circulant dans la bobine supraconductrice.

a/ Circuit de mesure de l'aimantation

Ce circuit est classique et comprend une résistance série et une résistance parallèle que l'on ajuste de façon à ce que le galvanomètre G travaille en régime critique. Il faut d'autre part pour cela, que la résistance extérieure vue par le galvanomètre soit constante. Sous l'action du champ magnétique extérieur élevé, la résistance de la bobine de mesure augmente, et, c'est la raison pour laquelle nous avons placé en série dans le circuit une résistance variable R_{so} telle que :

$$R_{so} + R_{\text{bobine de mesure}} = \text{constante } (=475\,\Omega, \text{ résistance critique extérieure du galvanomètre})$$

Le circuit de la mutuelle permet l'étalonnage du circuit pour différentes sensibilités, c'est-à-dire pour différentes valeurs de $R_{série}$.

b/ Circuit de mesure du champ magnétique

Un courant de l'ordre de 500 μA circulant dans la sonde magnétorésistante (20 Ω environ en champ nul et à 4,2 K) délivre une tension, aux bornes de celle-ci de l'ordre de 10 mV. Cette dernière ainsi que la tension aux bornes d'une résistance étalon placée dans le circuit de "courant" sont mesurées à l'aide d'un voltmètre numérique (VIDAR 520) qui donne cinq chiffres significatifs sur la gamme 10,000 mV. Nous obtenons ainsi une grande précision sur la valeur de la résistance de la sonde magnétorésistante et par conséquent une forte sensibilité en champ.

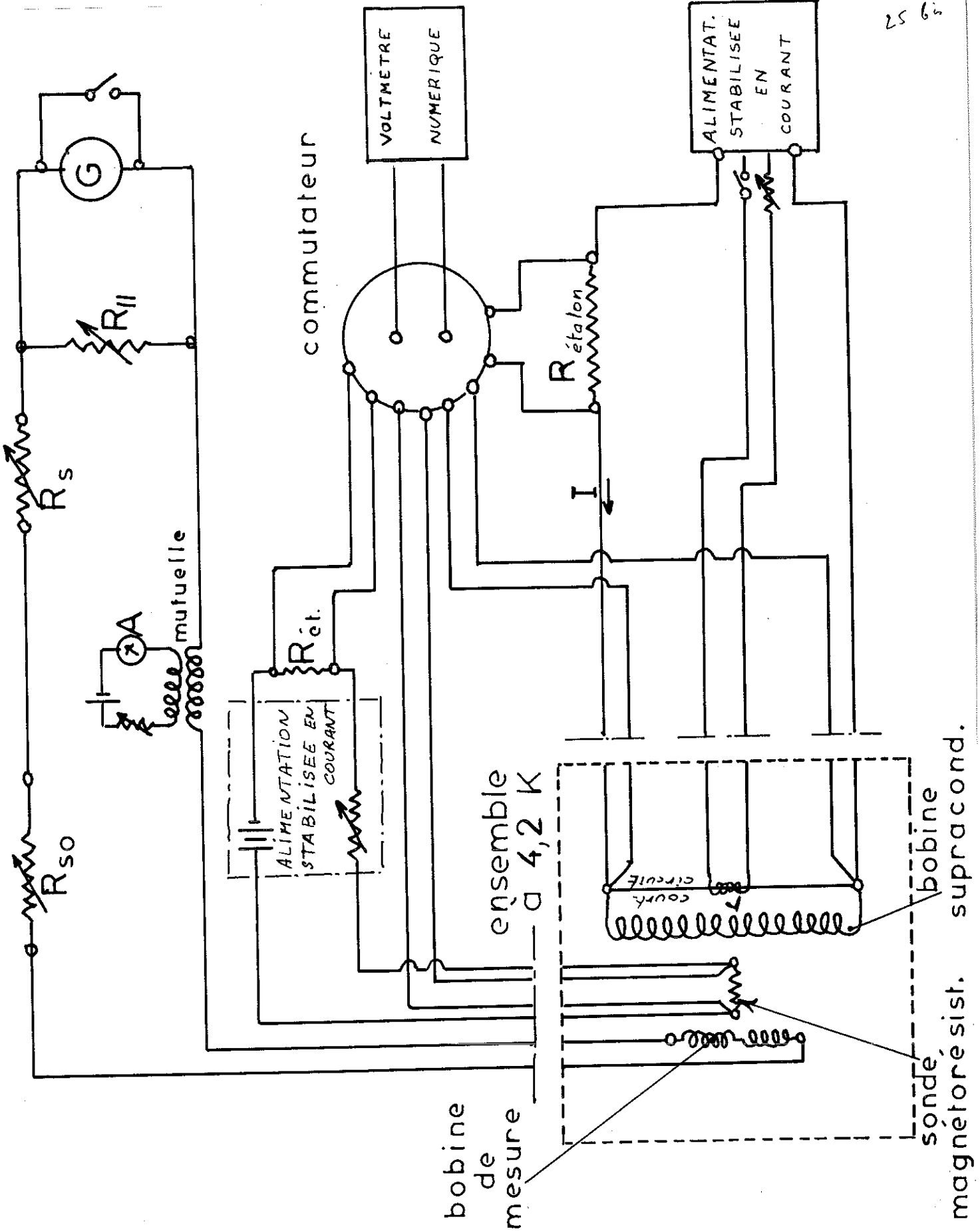


Fig.3.6. Circuits de Mesures

III.6. ETALONNAGE DU CIRCUIT DE MESURE D'AIMANTATION ET CORRECTIONS

a/ Etalonnage :

Dans l'état supraconducteur parfait ($H < Hc_1$) l'aimantation par unité de volume de l'échantillon est liée au champ extérieur par la relation :

$$-4\pi M = \frac{1}{1-D} H_o$$

Connaissant le champ extérieur H_o et le facteur démagnétisant D, cette relation permet d'étalonner directement le circuit de mesure de l'aimantation, et de relier la déviation δ en mm du galvanomètre balistique, à l'aimantation par unité de volume $-4\pi M$ en gauss, pour chaque échantillon. La droite représentant le comportement magnétique de l'échantillon dans l'état supraconducteur parfait a une pente égale à $\frac{1}{1-D}$ dans le diagramme $-4\pi M$ (H_o), si l'on exprime H_o en oersted et $-4\pi M$ en gauss.

Pour un ellipsoïde de révolution, D est donné par :

$$D = \left(\frac{1}{e^2} - 1\right)\left(\frac{1}{2e} \text{Log} \frac{1+e}{1-e} - 1\right)$$

où $e = \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^{1/2}$ est l'excentricité de la méridienne (a et b étant respectivement le demi-grand axe et le demi-petit axe).

Nos échantillons, cylindriques à bouts hémisphériques, peuvent être assimilés à un ellipsoïde de révolution, et, pour 2a = 20mm et 2b = 3mm, on trouve D = 0,037. Nous voyons que ce coefficient n'est pas complètement négligeable, et nous en avons tenu compte dans l'étalonnage en aimantation que nous avons effectué soit avec un échantillon de Plomb

ultra pur soit avec nos propres échantillons en champs faibles.

b/ Correction due au porte-échantillon

La perturbation apportée par le porte-échantillon (en nylon) dans nos mesures d'aimantation a été déterminée expérimentalement en mesurant son aimantation à 4,2 K, sans échantillon, dans les conditions normales d'expérience et pour un champ variant de 0 à 75 kOe. Cette contribution paramagnétique n'est pas négligeable, et la déviation correspondante dans 75 kOe est parfois du même ordre de grandeur que la déviation correspondant à l'aimantation paramagnétique d'un échantillon dans l'état normal. Pour chaque mesure nous avons retranché cette déviation de la déviation totale mesurée.

III.7. PRECISION DES RESULTATS

a/ Champ magnétique. L'utilisation d'un voltmètre numérique avec cinq chiffres significatifs pour déterminer la résistance R de la sonde magnétorésistante permet de penser raisonnablement que l'erreur sur la mesure de R est négligeable. Par conséquent, l'incertitude sur le champ magnétique H proviendra essentiellement de l'incertitude sur l'étalonnage de la bobine supraconductrice. Or H est donné par : $H = c \times I$

d'où $\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta I}{I} = \frac{15}{2100} + \frac{1}{1000} \# 8.10^{-3}$.

Donc toute valeur absolue du champ magnétique sera donnée avec une incertitude de 0,8%.

b/ Aimantation. Si δ_o est la déviation lue au galvanomètre dans un champ magnétique Ho inférieur à Hc_1, l'aimantation $(-4\pi M)$ est liée à δ par la relation :

$$(-4\pi M) = \frac{\delta}{\delta_o} \times \frac{Ho}{1-D}$$

$$\text{d'où } \frac{\Delta(-4\pi M)}{(-4\pi M)} = 2\,\frac{\Delta\delta}{\delta} + \frac{\Delta H_o}{H_o} = 2 \times \frac{0,5}{100} + 0,008 \# 1,8\ \%$$

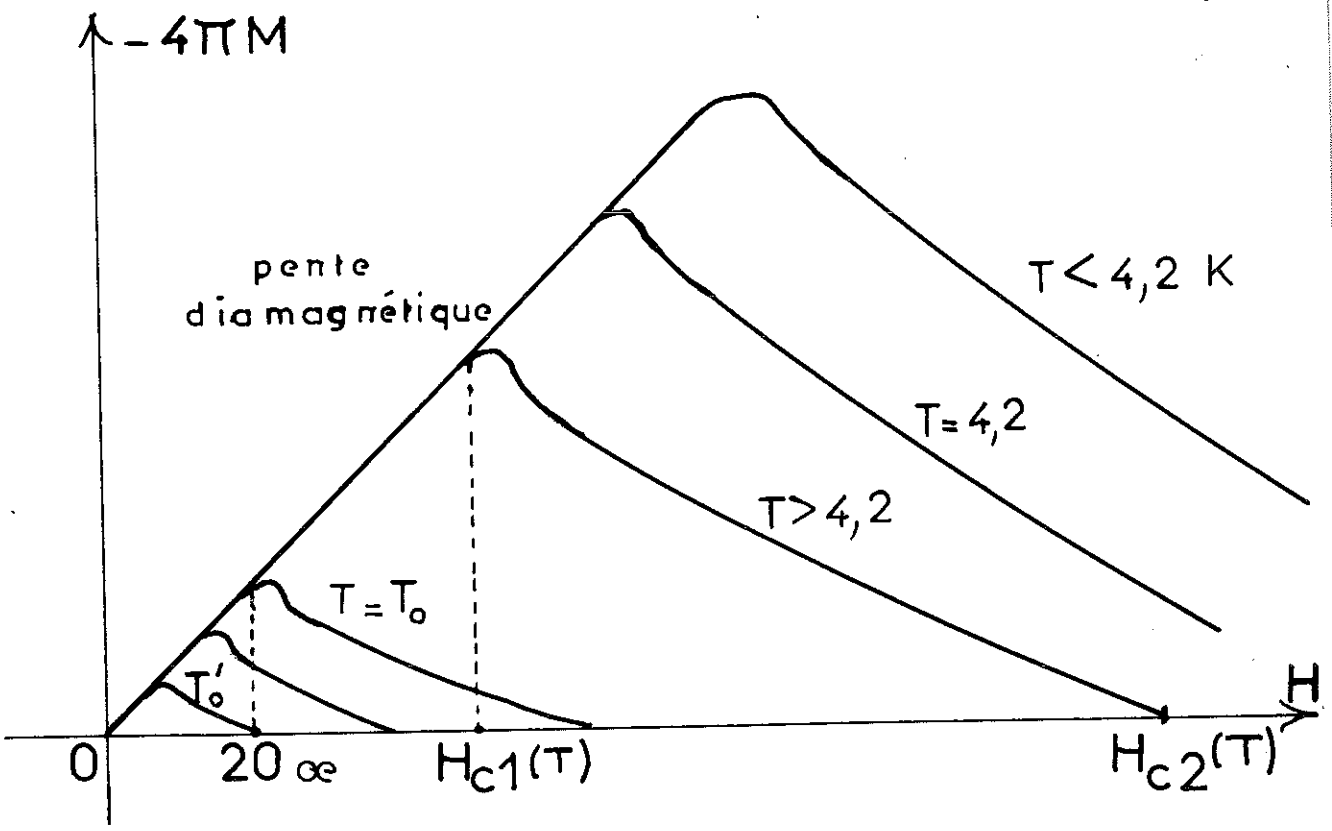
Les valeurs absolues de l'aimantation par unité de volume sont donc définies à 2% près.

CHAPITRE IV - MESURES DE TEMPERATURE CRITIQUE

IV.1. PRINCIPE DE LA METHODE

Pour déterminer la température critique T_c, il est nécessaire de repérer en fonction de la température, le passage de l'échantillon de l'état supraconducteur à l'état normal. La méthode la plus utilisée repose sur la variation de la résistance électrique. Néanmoins, si l'échantillon n'est pas très homogène, cette méthode fournit la température critique de la région de l'échantillon qui possède la T_c la plus élevée, aussi peu étendue soit-elle, car à l'état supraconducteur elle "shuntera" toujours le reste de l'échantillon. Pour limiter cet effet et aussi compte tenu de la forme de nos échantillons et des appareils de mesure disponibles, nous avons choisi de repérer le passage de l'état supraconducteur à l'état normal grâce à l'aimantation mesurée en champ très faible, qui s'annule à l'état normal et qui est, elle, proportionnelle au volume supraconducteur.

Le champ utilisé pour la mesure de l'aimantation est 20 Oe environ. Lorsqu'on élève la température de l'échantillon supraconducteur, l'aimantation dans 20 Oe est constante tant que l'échantillon reste diamagnétique parfait soit jusqu'à une température T_o telle que $H_{c1}(T_o) = 20$ Oe (fig. 4.1). Lorsque la température continue de croître, l'aimantation décroit jusqu'à s'annuler pour T'_o telle que $H_{c2}(T'_o) = 20$ Oe. T'_o est la température de transition dans un champ de 20 Oe. Nous avons vérifié, dans deux cas particuliers, comme nous le verrons plus loin, que l'écart entre T'_o et la température de transition T_c en champ nul est inférieur à la précision des mesures et par conséquent négligeable.



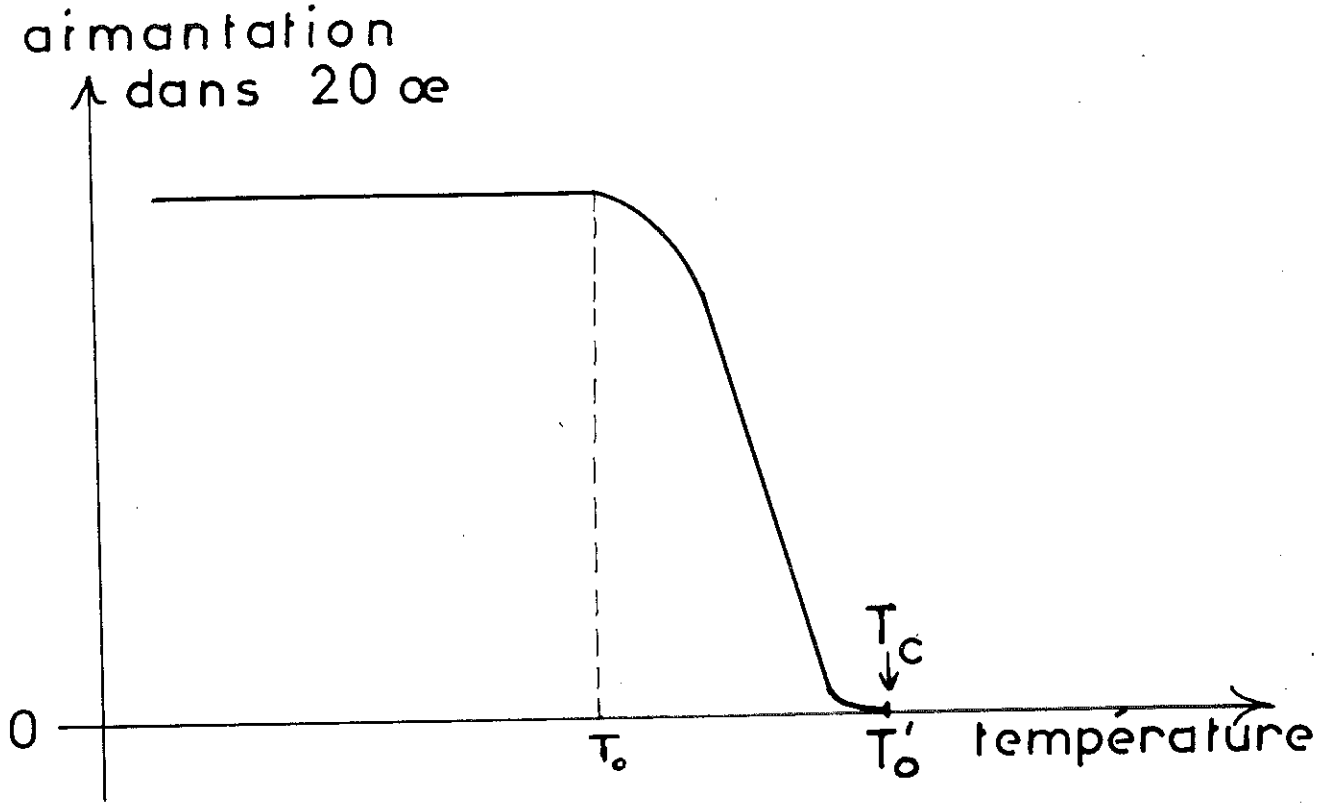


Fig. 4.1 - Variation de l'aimantation avec la température

IV-2. CHOIX DE L'APPAREILLAGE

La température critique de nos échantillons étant située entre 5 et 10 K, il était nécessaire de travailler au-dessus de la température d'ébullition de l'hélium liquide. Pour cela nous avons utilisé un dispositif réalisé par J.C. VALLIER et destiné,à l'origine, à des mesures d'aimantation jusqu'à 6000 Oe entre 1,3 et 10 K environ.

La méthode utilisée pour les mesures au-dessus de 4,2 K est classique : l'enceinte de mesure (calorimètre) reçoit des frigories du bain d'hélium et des calories fournies par chauffage électrique. A l'équilibre thermique l'enceinte est à une température supérieure à celle du bain. Cette température est stabilisée par une régulation pilotée par une résistance de carbone située sur l'enceinte du calorimètre.

Sur le dispositif d'origine, la température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une résistance au germanium en contact thermique avec l'échantillon. Or, compte tenu du nombre important d'échantillons à mesurer (plus d'une trentaine) nous avons été amenés à modifier le montage initial. En effet, la sonde au germanium, placée dans la canne porte-échantillon, est très fragile et ne doit pas subir de brusques variations de température, ce qui interdit un changement rapide d'échantillon par extraction de la seule canne porte-échantillon et limite ainsi à deux le nombre d'échantillons mesurés par semaine.

Pour pouvoir extraire la canne porte-échantillon et changer rapidement d'échantillon, tout en maintenant le cryostat froid, nous avons modifié le presse-étoupe et pu supprimer la sonde au Germanium grâce à un étalonnage précis de l'écart de température entre la résistance carbone et l'échantillon.

IV-3 - DESCRIPTION DU MONTAGE

a/ Ensemble cryogénique

Le schéma de l'installation est montré à la figure 4-2. Ce plan montre comment les vapeurs d'hélium peuvent être récupérées ou pompées, le gaz d'échange introduit ou pompé dans le calorimètre.

Un jeu classique de manomètres à huile et à mercure permet de mesurer la pression qui règne au dessus du bain d'hélium.

b/ Calorimètre

L'enceinte de mesure que nous appellerons "calorimètre" est constituée d'un premier tube en cuivre intérieur sur lequel est fixée une résistance de chauffage (fig.4.3). Un deuxième tube en cuivre, concentrique au premier sépare celui-ci du bain d'hélium. En introduisant du gaz d'échange dans le calorimètre, on peut le lier thermiquement au bain. Au contraire, en faisant un vide poussé (10^{-6} mm de Hg) entre les deux tubes (reliés mécaniquement par un seul tube mince, en acier inoxydable, et, donc de résistance thermique élevée), on isole l'enceinte intérieure. La puissance dissipée dans la résistance de chauffage et les frigories apportées par une tige de cuivre de section bien définie, permettent d'atteindre la température d'équilibre désirée.

c/ Bobine de champ magnétique

La bobine de champ, placée dans l'azote liquide (fig. 4-2) est faite de fil de cuivre émaillé . Des canaux de refroidissement sont ménagés entre les couches du bobinage grâce à des cales en presspan, distribuées régulièrement sur la circonférence.

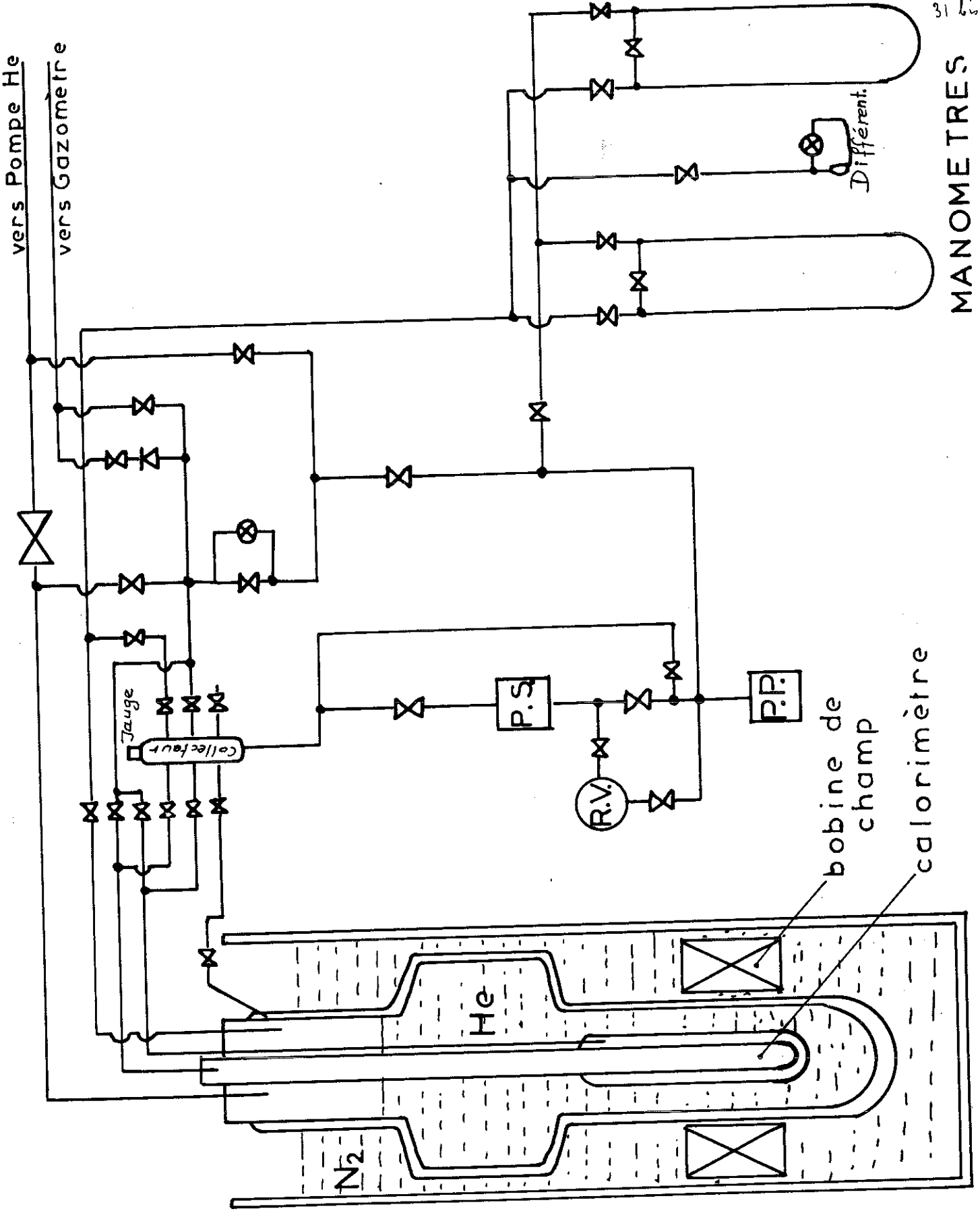


Fig. 4.2 - Schéma de l'installation cryogénique

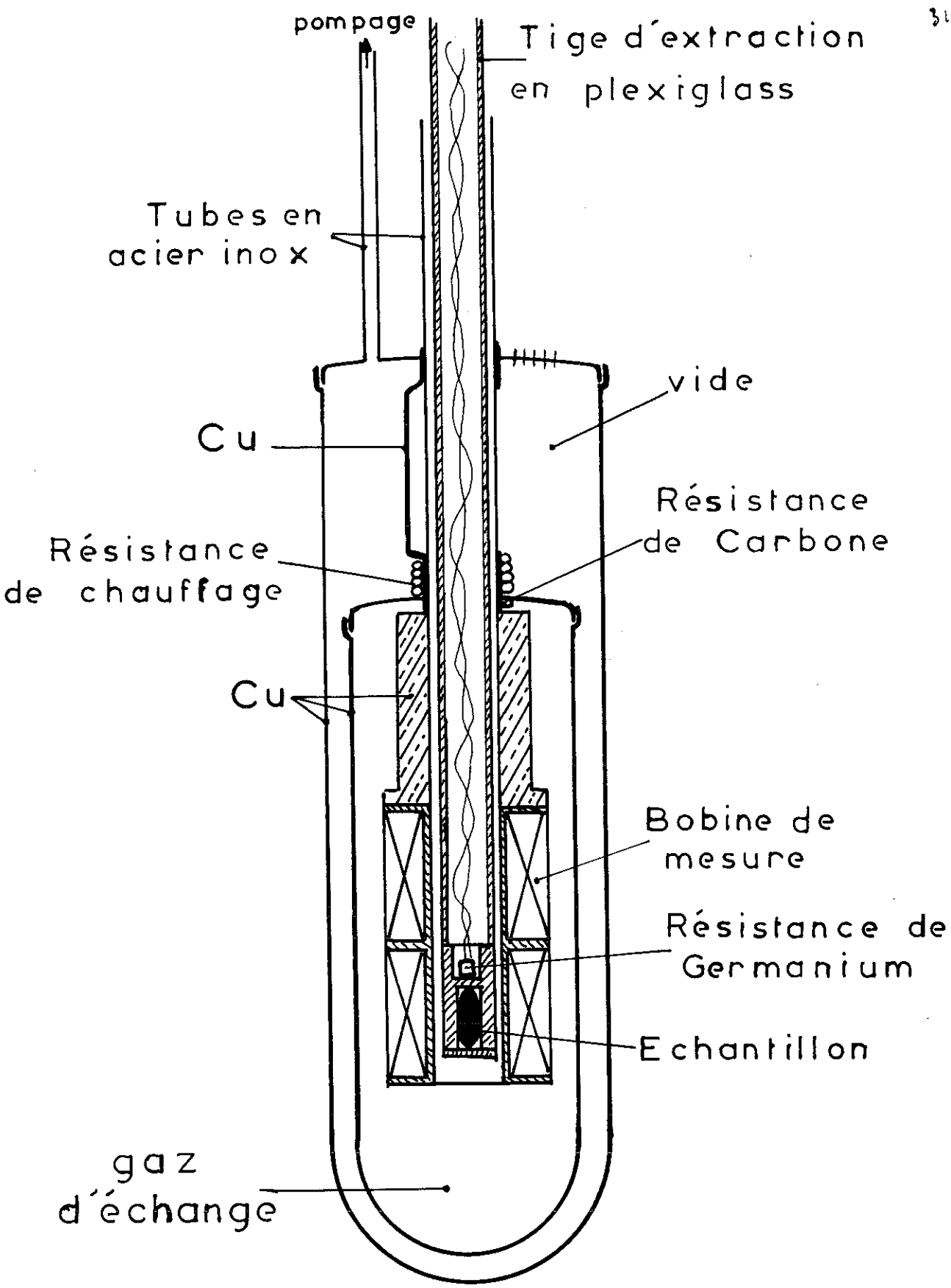


Fig. 4.3 - Calorimètre

Le champ sur l'axe de la bobine est uniforme à 1×10^{-3} près, sur une distance de 80mm. La valeur du rapport H/I a été déterminée par étalonnage direct (méthode du fluxmètre) et, par étalonnage indirect (mesure du champ critique du Plomb), et vaut :

$$H/I = 192{,}5 \pm 1 \quad \text{Oersteds/Ampère}$$

L'alimentation de la bobine se fait à partir de batteries d'accumulateurs au plomb 120 V, de forte capacité ; une chaine de régulation permet de fixer le courant dans le bobinage à une valeur quelconque comprise entre 0 et 35 Ampères, et, la stabilité en courant est de 10^{-4}. Un shunt, 50A-0,1V, placé en série dans le circuit d'alimentation permet la mesure du courant qui circule dans la bobine, donc la mesure du champ.

IV-4-MESURE DE LA TEMPERATURE

La résistance au Germanium en contact thermique avec l'échantillon nous a permis d'étalonner l'écart de température avec la résistance au Carbone.

La loi de variation de la résistance au Germanium avec la température a été déterminée directement au moyen d'un thermomètre à gaz. Cette loi R(T) est une loi à 10 coefficients de la forme :

$$\text{Log } R = \sum_i A_i \, (\text{Log } T)^i$$

La valeur de la résistance s'obtient par une méthode "quatre fils" avec un courant inférieur à 10 μA, et, au moyen d'un potentiomètre TINSLEY exempt de toute f.e.m. thermoélectrique et permettant d'avoir une grande précision sur la valeur de la résistance.

Un pont de Wheatstone alternatif couplé à une régulation électronique permet de mesurer la résistance de Carbone par une méthode "3fils", tout en stabilisant la température. Une série de mesures effectuée après plusieurs cycles thermiques nous a permis de constater que la reproductibilité de la résistance de Carbone permet de définir la température au centième de degré près entre 4,2 et 10 K. Par ailleurs, en mesurant la température critique du Plomb au début et à la fin d'une série de mesures, nous avons vérifié que le changement d'échantillons à froid ne modifiait pas les conditions d'atteinte à l'équilibre thermique.

IV-5 - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE CRITIQUE

Une courbe caractéristique de la variation de l'aimantation dans 20 Oe au voisinage de T_c est donnée sur la figure 4-4. Nous voyons comment l'aimantation dans 20 Oe décroît en fonction de la température au voisinage de la température critique. La détermination de T'_o se fait en extrapolant à zéro la partie de courbe précédant le premier point pour lequel l'aimantation dans 20 Oe devient nulle, lorsqu'on augmente la température. La valeur T'_o ainsi obtenue est définie à $\pm$ 0,01 K (erreur due au dépouillement des mesures).

IV-6 - PRECISION

Plusieurs facteurs limitent la précision sur la température critique. Ce sont :

a/ Erreur sur l'étalonnage de la sonde au Germanium (due à la mesure et aussi à sa reproductibilité). Cette erreur, la plus importante, est évaluée à 0,03 K

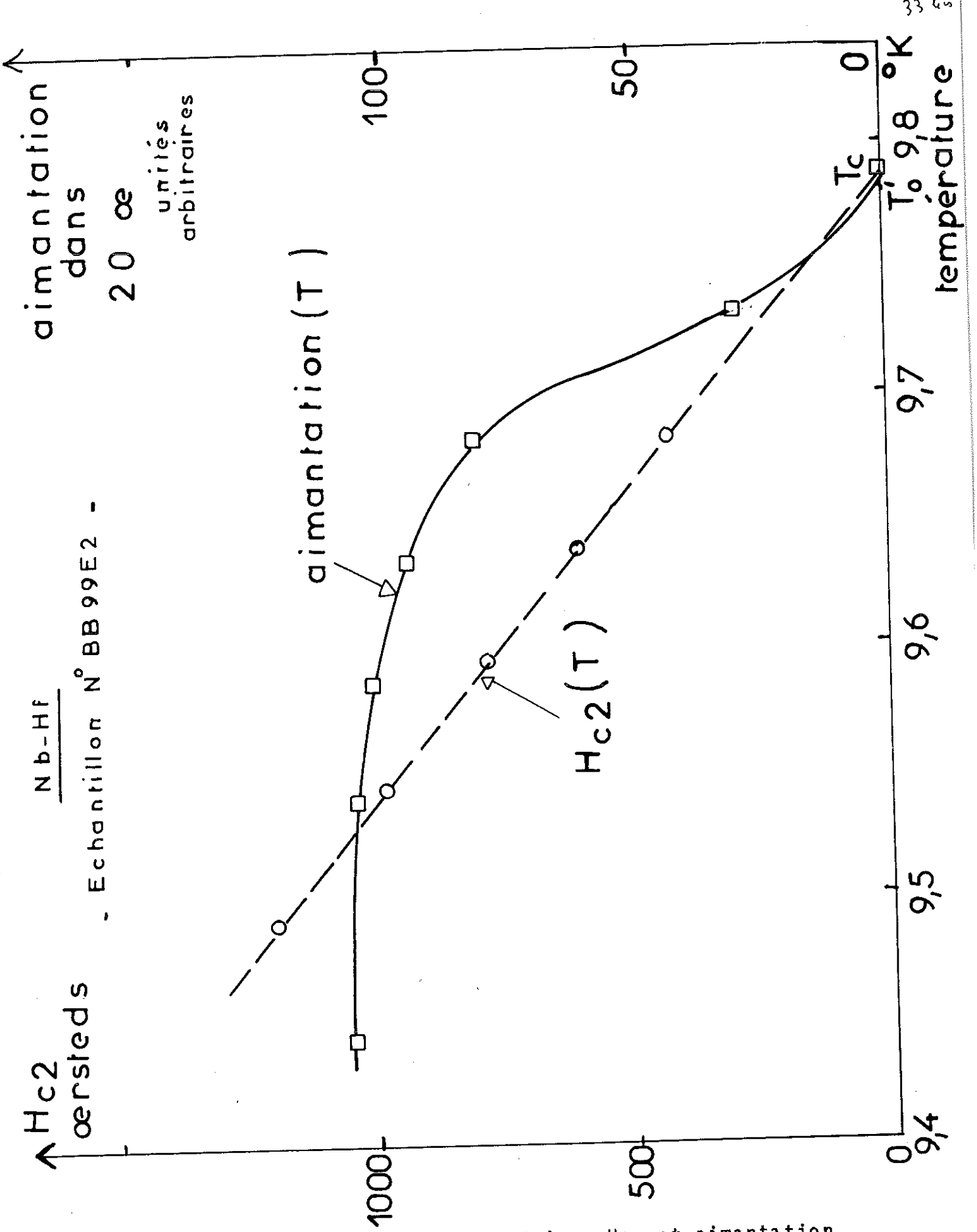


Fig. 4.4. Champ critique supérieur Hc_2 et aimantation dans 20 Oe en fonction de la température

b/ Erreur de mesure liée à la fluctuation de la température au cours de la mesure de l'aimantation au voisinage de T_c. Cette fluctuation provient essentiellement de l'échauffement de l'échantillon au cours de son extraction. Nous avons vérifié que cet échauffement est inférieur à 0,01 K, et ne se répercute pratiquement pas sur la valeur de l'aimantation au cours de la première extraction à la température désirée.

c/ Erreur systématique liée à l'écart existant entre T'_o et T_c. Pour vérifier cette approximation, nous avons déterminé la température critique T_c par extrapolation à zéro de la courbe $H_{c2}(T)$, sur deux échantillons ayant des températures critiques et des champs critiques supérieurs nettement différents. Cette méthode, quoique précise, est beaucoup plus longue à mettre en œuvre puisqu'il est nécessaire de tracer à chaque température la courbe d'aimantation au voisinage de H_{c2} pour déterminer ce dernier. Nous voyons sur l'exemple donné à la figure 4-4 que cette méthode définit une température critique T_c très proche de la température T'_o. L'écart est nettement inférieur aux erreurs précédentes.

- Au total, nous pouvons estimer nos valeurs de température critique à 0,05 K près.

CHAPITRE V - MESURES DE RESISTIVITE RESIDUELLE

A partir des résultats de Berlincourt[11], nous avions une idée des valeurs de résistivité résiduelle de nos échantillons (quelques dizaines de $\mu\Omega$-cm).

La méthode d'induction en courant continu[23], quoique bien adaptée à la forme de nos échantillons, n'est pas applicable ici, car leurs résistivités élevées entrainent des temps de relaxation beaucoup trop courts pour être mesurables correctement ($\tau \approx 0{,}01\ \mu s$).

Dans un premier temps, nous avons mesuré uniquement les résistivités résiduelles dans l'hydrogène liquide à 20 K par une méthode "4 fils" classique. Par la suite, la résistivité de nos échantillons a été mesurée jusqu'à 300 K à l'aide d'un dispositif construit au laboratoire par J.M. TEIXEIRA[15] utilisant toujours une méthode "4 fils".

Tous les résultats reportés plus loin ont été obtenus avec ce dispositif qui a permis de confirmer, d'une part nos mesures préliminaires de résistivité résiduelle, et, d'autre part nos mesures de température critique.

2eme PARTIE - R E S U L T A T S E T D I S C U S S I O N

CHAPITRE VI. EXPLOITATION DES COURBES D'AIMANTATION

Des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué H, dont l'allure caractéristique, pour deux échantillons de même concentration l'un à l'état écroui (E1), l'autre recuit à 1000°C(E2), est donnée sur la figure 6.1, nous avons déduit les valeurs de H_{c2}, de χ_n, de κ_2, de la force d'ancrage par unité de volume F_p, et de J_c.

VI.1. DETERMINATION DU CHAMP CRITIQUE SUPERIEUR H_{c2} ET DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE χ_n

Le champ critique supérieur H_{c2} est par définition la valeur du champ magnétique pour laquelle l'échantillon supraconducteur devient normal dans son ensemble. Pour un supraconducteur idéal ce sera donc le point où la courbe d'aimantation caractéristique de l'état supraconducteur mixte, $M_s(H)$, rejoint la courbe d'aimantation de l'état normal, $M_n(H)$.

A l'état normal, les alliages Nb-Hf sont paramagnétiques et la courbe $M_n(H)$ (pour $H > H_{c2}$) est une droite passant par l'origine (fig. 6.1). La pente de cette droite nous donne alors la susceptibilité paramagnétique totale de l'état normal, χ_n, à 4,2K.

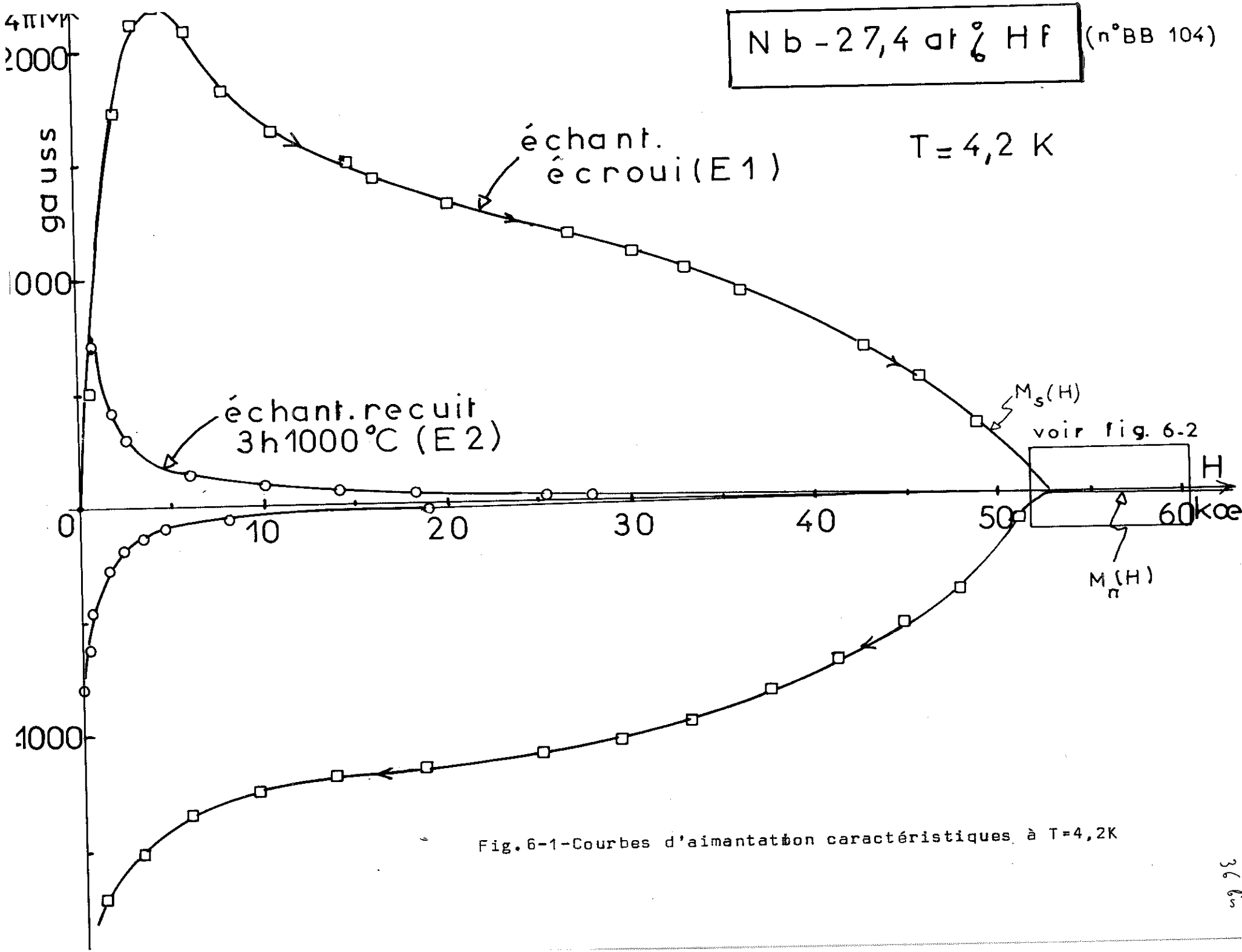


Fig. 6-1-Courbes d'aimantation caractéristiques à T=4,2K

H_{c2} est la valeur du champ magnétique pour laquelle la courbe $M_s(H)$ rencontre la droite représentant l'aimantation paramagnétique à l'état normal $M_n(H)$. La théorie des supraconducteurs de 2e espèce incluant les effets du paramagnétisme de Pauli et de la diffusion spin-orbite[24] prévoit une variation linéaire et réversible de la courbe $M_s(H)$, au voisinage de H_{c2}, comme dans le cas indépendant des effets paramagnétiques. Ce changement de pente qui a déjà été vérifié expérimentalement à plusieurs reprises[25][26] apparaît également sur nos courbes d'aimantation, (fig. 6.2), dans le cas des échantillons E2. Pour les échantillons écrouis E1, le raccordement entre $M_s(H)$ et $M_n(H)$ est progressif et nous observons une "queue" réversible. Par ailleurs, nous pouvons remarquer (fig.6.2) que l'extrapolation de la courbe $M_s(H)$ de l'échantillon E1, en éliminant cette "queue" réversible, correspond à la valeur de H_{c2} de l'échantillon E2. Si l'on considère de plus que l'état E2 est plus proche du cristal parfait que l'état E1, il apparaît que le champ critique supérieur de l'échantillon E1, que nous appellerons H_{cs}, ne peut pas être assimilé au champ critique d'équilibre H_{c2} et qu'il est caractéristique de l'état fortement écroui. Nous discuterons plus loin les causes possibles de cette variation du champ critique supérieur avec l'écrouissage et les traitements thermiques. Compte tenu de la précision des mesures d'aimantation, l'erreur maximale dans la détermination graphique de H_{c2} (ou de H_{cs}) est :

$$\Delta H_{c2} = \pm 1 \text{ KOe.}$$

VII.2. DETERMINATION DU PARAMETRE κ_2

Si l'on tient compte des effets paramagnétiques de spin et de couplage spin-orbite[27], le paramètre de Maki $\kappa_2(T)$ est donné par la relation :

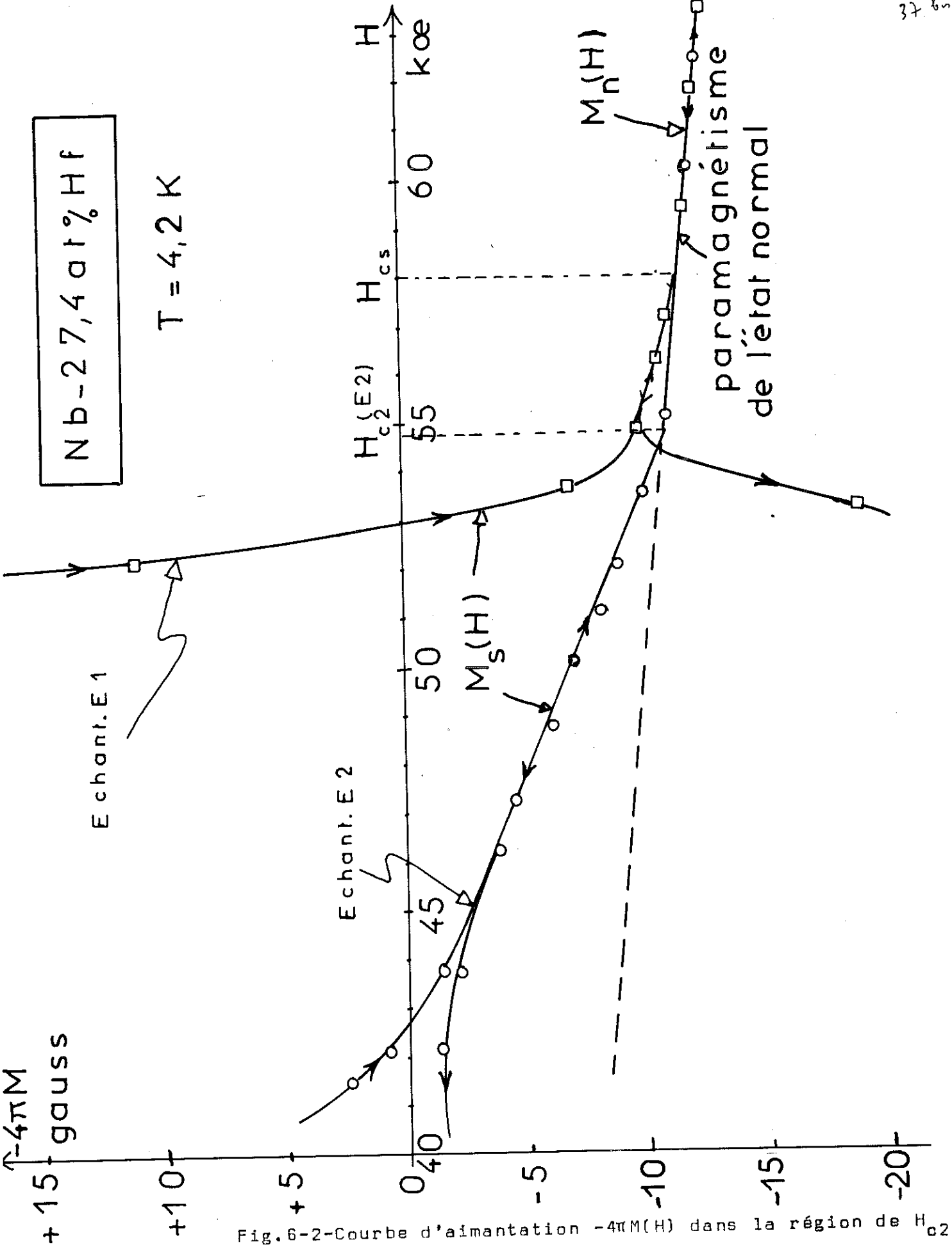


Fig.6-2-Courbe d'aimantation $-4\pi M(H)$ dans la région de H_{c2}

$$-4\pi\,(M_s - M_n) = \frac{H_{c2} - H}{(2\kappa_2^2 - 1)\,\beta}$$

pour $H_{c2} - H \ll H_{c2}$; avec $\beta = 1{,}16$

où M_s et M_n sont respectivement les aimantations réversibles à l'état supraconducteur et à l'état normal.

Dans le cas de κ_2 élevé on a :

$$\kappa_2 \approx (2\beta)^{-1/2} \left[\frac{4\pi\,(M_n - M_s)}{H_{c2} - H}\right]^{-1/2}$$

Le terme entre crochets représente la différence des pentes des courbes $M_s(H)$ et $M_n(H)$ au voisinage de Hc_2. Nous avons déterminé ces pentes et calculé κ_2 pour les échantillons E2 dont les aimantations sont en général assez bien réversibles au voisinage de H_{c2}

Néanmoins, nous avons dû recuire à plus haute température (6h à 1200°C) les échantillons faiblement concentrés en hafnium afin d'obtenir une réversibilité suffisante et pouvoir déterminer κ_2.

VI.3. DETERMINATION DE LA FORCE D'ANCRAGE PAR UNITE DE VOLUME F_p ET DE LA DENSITE DE COURANT CRITIQUE J_c

Les forces qui résultent des interactions entre centres d'ancrage et lignes de vortex entravent la pénétration ou la sortie des lignes de vortex, et, sont responsables de l'établissement dans l'échantillon de gradients de densité de vortex donc d'induction B.

Friedel et al[28] ont montré, en traitant les lignes de vortex comme un fluide compressible, que la force d'ancrage

globale F_p , par unité de volume d'échantillon, est reliée au gradient d'induction par la relation :

$$F_p = \frac{B}{4\pi} \cdot \frac{dH(B)}{dr} = \frac{B}{4\pi} \cdot \frac{dH(B)}{dB} \cdot \frac{dB}{dr} \qquad [6.1]$$

Le terme $\frac{dH(B)}{dB}$ n'est autre que la pente de la courbe réversible H(B). Or, pour un échantillon réversible:

$$B = H + 4\pi M \qquad (6\text{-}2)$$

on en déduit:

$$\frac{dH}{dB} = \frac{1}{1 + 4\pi \frac{dM}{dH}}$$

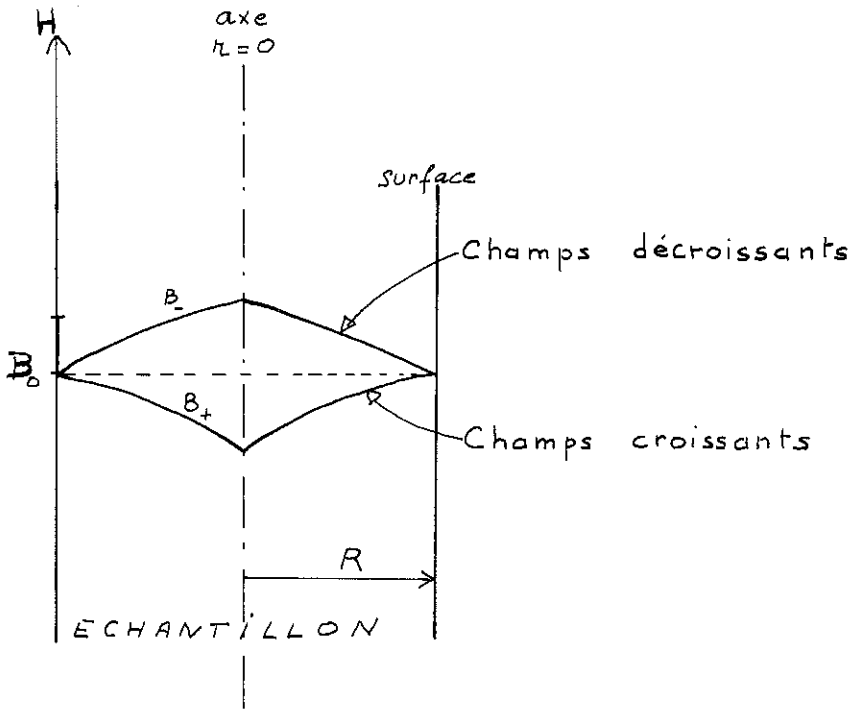
Le terme $4\pi \frac{dM}{dH}$ est négligeable pour nos échantillons. En effet, dans un cas très défavorable (C=15,2at% Hf, état E2 encore fortement irréversible et en champ faible de 5 kOe), il vaut 0,06, et , décroît lorsque le champ H et la concentration en Hafnium augmentent :

En conséquence $\frac{dH}{dB} \approx 1$ et dans notre cas :

$$F_p = \frac{B}{4\pi} \cdot \frac{dB}{dr} \qquad (6\text{-}3)$$

La quantité $\frac{dB}{dr}$ peut se calculer à partir de l'hystérésis des courbes d'aimantation.(B exprimée en Gauss et r en cm) .

En effet, en raison de la présence de gradients d'induction qui vont être de signe contraire lors de la pénétration ou de la sortie des lignes de vortex dans l'échantillon, il existera deux configurations distinctes de l'induction et donc de l'aimantation suivant que le champ extérieur va croître ou décroître, comme l'indique la figure ci- après :



En utilisant la relation (6-2), l'aimantation moyenne de l'échantillon est reliée à l'induction par :

$$4\pi \overline{M} = \frac{1}{\pi R^2} \iint 4\pi M \, ds = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R \left[B(r) - H(r) \right] r \, dr \qquad [6.4]$$

Si B_0 est la valeur de B à la surface de l'échantillon, on peut développer B en série de Taylor au voisinage de r=R :

$$B(r) = B_0 + (r-R)\left(\frac{dB}{dr}\right)_{r=R} + \frac{(r-R)^2}{2!}\left(\frac{d^2B}{dr^2}\right)_{r=R} + \cdots \qquad [6.5]$$

En négligeant la variation de H dans l'échantillon ($H(r) \approx H$ appliqué), et en intégrant l'expression (6-4) à l'aide de (6-5), on trouve :

$$4\pi \overline{M} = (B_0 - H_a) - 2\left[\frac{R}{3!}\left(\frac{dB}{dr}\right)_{r=R} - \frac{R^2}{4!}\left(\frac{d^2B}{dr^2}\right)_{r=R} + \cdots \right] \qquad [6.6]$$

D'après les deux configurations de B(r) suivant que le champ est croissant ($B_+(r)$) ou décroissant ($B_-(r)$), on peut voir que :

$$\left(\frac{d^n B_+}{dr^n}\right)_{r=R} = (-1)^n \left(\frac{d^n B_-}{dr^n}\right)_{r=R}$$

On obtient alors les relations :

$$4\pi \bar{M}_+ = (B_o - H_a) - 2\left[\frac{R}{3!}\left|\frac{dB}{dr}\right|_{r=R} - \frac{R^2}{4!}\left|\frac{d^2B}{dr^2}\right|_{r=R} + \dots\right] \quad [6-7]$$

$$4\pi \bar{M}_- = (B_o - H_a) + 2\left[\frac{R}{3!}\left|\frac{dB}{dr}\right|_{r=R} - \frac{R^2}{4!}\left|\frac{d^2B}{dr^2}\right|_{r=R} + \dots\right] \quad [6-8]$$

Par différence des relations (6-7) et (6-8) on obtient :

$$4\pi(\bar{M}_- - \bar{M}_+) = \frac{2R}{3}\left|\frac{dB}{dr}\right|_{r=R} + 4\frac{R^3}{5!}\left|\frac{d^3B}{dr^3}\right|_{r=R} + \dots \quad (6-9)$$

En se limitant au premier ordre on trouve donc :

$$\frac{dB}{dr} = \frac{3}{2R}\,\Delta(-4\pi\bar{M}) \quad (6-10)$$

où $\Delta(-4\pi\bar{M})$ est l'hystérésis de l'aimantation pour une même valeur du champ appliqué H_a.

La relation (6-3) devient alors :

$$\boxed{F_p = \frac{H}{4\pi}\cdot\frac{3}{2R}\,\Delta(-4\pi\bar{M})} \qquad B \simeq H \ (-4\pi M \ll H) \quad (6-11)$$

D'après le modèle de l'état critique[29][30][31], la densité de courant critique J_c est reliée au gradient d'induction calculé en (6-10) par :

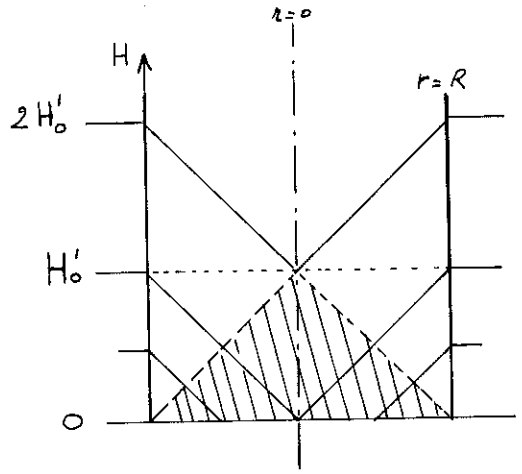
$$J_c = \frac{10}{4\pi}\cdot\frac{dB}{dr} \quad (6-12)$$

(J_c exprimée en A/cm^2)

d'où :

$$\boxed{J_c = \frac{30}{4\pi}\cdot\frac{\Delta(-4\pi\bar{M})}{2R}} \quad (6-13)$$

Le calcul précédent n'est valable que dans le cas où la pénétration des lignes de vortex est complète jusqu'à l'axe de l'échantillon c'est-à-dire pour les valeurs de H supérieures à H'_o (voir figure ci-contre).



On peut obtenir un ordre de grandeur du champ H'_o en mesurant la valeur du champ appliqué qui sature l'induction rémanente ; en effet, cette valeur du champ correspond à $2H'_o$, comme on peut le voir sur la figure ci-dessus. Nous avons trouvé $2H'_o$ = 8,5 Koe pour un échantillon E1 de concentration 27,4 at%Hf. Cet échantillon étant le plus irréversible des échantillons stables, le calcul de F_p (et de J_c) pourra donc être appliqué à tous nos échantillons pour des champs $H > 4,5$ Koe.

CHAPITRE VII : PROPRIETES DEPENDANT PEU DE LA MICROSCTRUCTURE

VII.1 - RESISTIVITE RESIDUELLE A L'ETAT NORMAL, ρ_o

Une étude détaillée de la résistivité électrique de nos échantillons a été effectuée par J.M. TEIXEIRA[15]. Nous nous bornerons à rappeler ici les résultats et les conclusions de cette étude, susceptibles d'éclairer le comportement supraconducteur de nos alliages.

Les valeurs de ρ_o sont données dans le tableau n° 6, et, portées en fonction de la concentration en Hafnium sur la figure 7-1, pour les deux états métallurgiques E1 et E2. On peut voir :

I/ Que ρ_o croît régulièrement avec la concentration jusqu'à 65 at% Hf pour diminuer ensuite fortement dans le domaine biphasé (concentrations supérieures à 70 at% Hf environ).

2/ Que, aux erreurs expérimentales près, les valeurs de ρ_o pour les états E1 et E2 sont identiques.

Le comportement de ρ_o en fonction de la concentration confirme les résultats obtenus avec les rayons X, à savoir que tous les alliages de concentration inférieure à 70 at% Hf sont en solution solide aussi bien à l'état fortement écroui (E1) qu'à l'état recuit à 1000°C (E2).

Par ailleurs, l'identité des valeurs de ρ_o à l'état E1 et à l'état E2 où, comme nous l'avons vu précédemment (§II.5), la recristallisation est largement commencée, montre que la contribution des dislocations à la résistivité résiduelle est négligeable dans nos alliages.

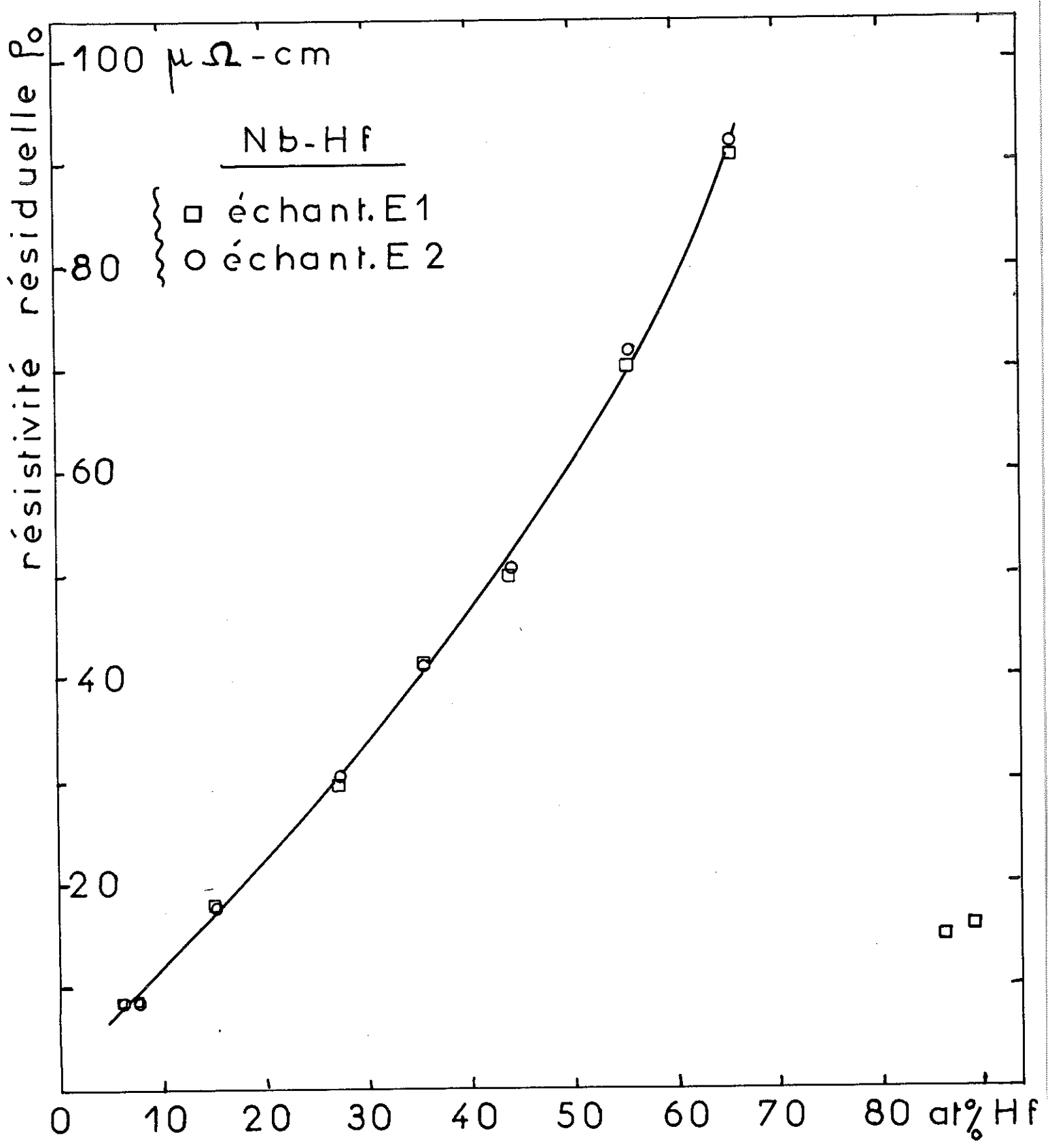


Fig.7-1-Résistivité résiduelle, ρ_o, en fonction de la concentration en Hafnium.

La mesure de la résistivité électrique nous a permis également de suivre l'évolution métallurgique des échantillons au cours des traitements thermiques. Nous avons effectué des mesures de résistivité résiduelle sur des échantillons de même concentration, préalablement écrouis de la même façon puis recuits à différentes températures pendant 24 heures sous vide. La figure 7-2 donne les résultats obtenus en fonction de la température de traitement thermique*.)

On peut voir sur cette figure qu'une dépression de ρ_o apparaît entre 400 et 900°C pour les concentrations de 48 et 52,5 at% Hf. Cette dépression correspond à la précipitation de la phase α Hf observée aux Rayons X et résulte d'un appauvrissement en Hafnium de la phase β . On peut constater par ailleurs que les températures pour lesquelles ρ_o redevient constante, c'est-à-dire où la phase α ne précipite plus, correspondent assez bien à celles indiquées par le diagramme d'équilibre (voisines de 700°C pour l'alliage à 48% et 800°C pour l'alliage contenant 52,5%). Comme on pouvait s'y attendre, aucune anomalie de ρ_o n'apparaît aux basses concentrations en Hf (15,5 at%). Pour la concentration intermédiaire 35,5 at% Hf, il est difficile de conclure en raison du manque de précision dû à des irrégularités du diamètre des fils mesurés.

Une étude systématique des courbes ρ (T) entre la température critique T_c et 300K[15], a été effectuée sur les échantillons contenant 48 at% Hf. Il ressort de l'analyse des variations des coefficients thermiques de la résistivité idéale en fonction de la température de traitement thermique, que des modifications structurales ont lieu dès 300°C, c'est-à-dire à des températures nettement inférieures aux températures de précipitation de la phase α , qui sont comprises, d'après le comportement de ρ_o, entre 500 et 600°C. Nous verrons plus loin que ces résultats sont confirmés par le comportement de la température critique.

---

*Les valeurs numériques sont données dans le tableau n°7.

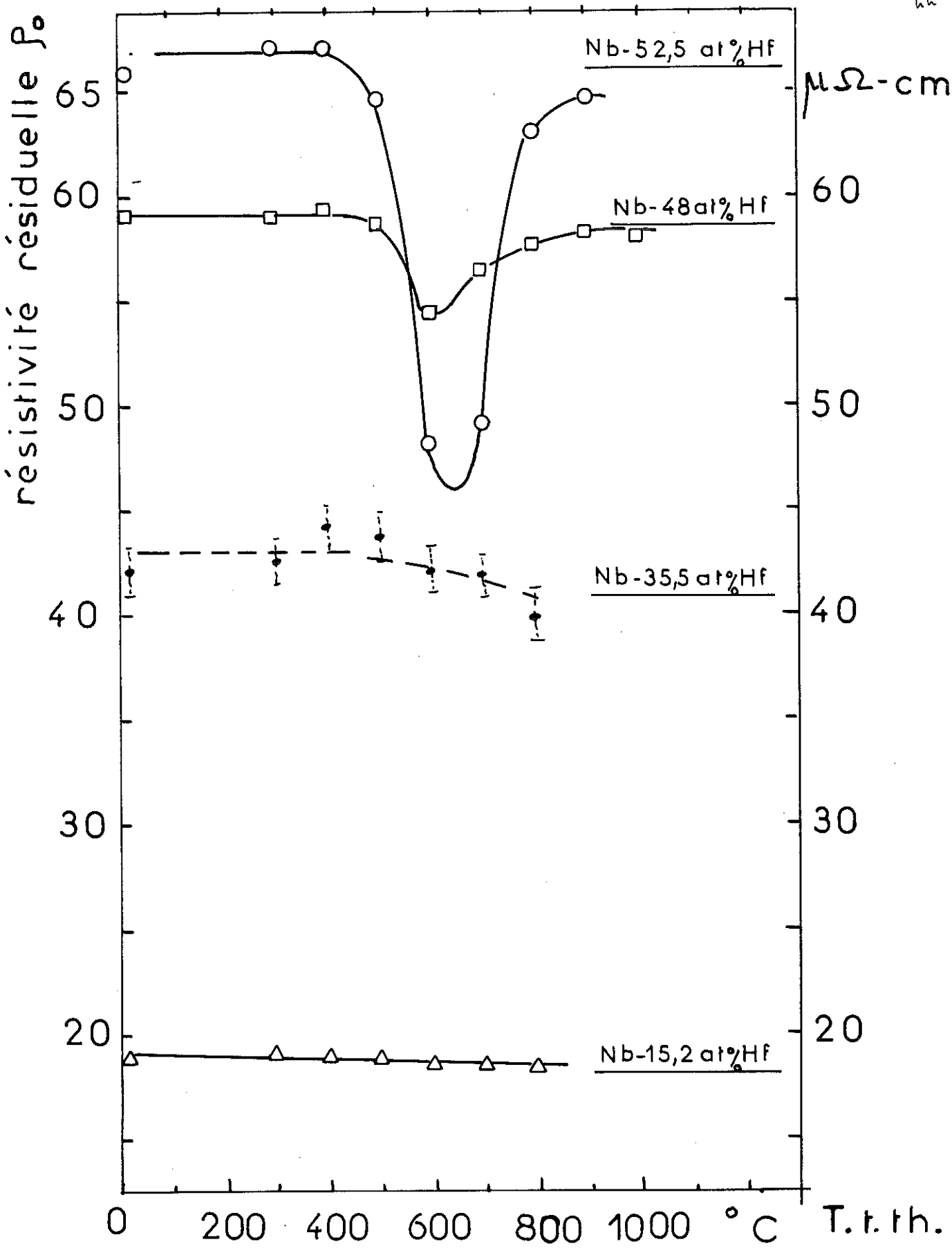


Fig.7-2-Evolution de la résistivité résiduelle en fonction de la température de traitement thermique(T.t.th.).

VII.2. SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE A L'ETAT NORMAL, χ_n

Déterminée à partir de la pente de la courbe d'aimantation à l'état normal en champ magnétique supérieur à H_{cs} et rapportée en u.e.m/g, la susceptibilité paramagnétique totale à 4,2K est représentée graphiquement sur la figure 7-3 en fonction de la concentration en Hafnium. On peut voir que χ_n décroît de façon continue lorsque la concentration en Hafnium augmente. Sa variation avec les traitements mécaniques ou thermiques n'est pas significative et entre dans les erreurs de mesure (3 à 4%).

VII.3. PARAMETRE DE MAKI, κ_2

Les κ_2, à 4,2K, calculés à partir de la pente des courbes d'aimantation au voisinage de H_{c2} pour les échantillons les plus réversibles, ont, comme on pouvait s'y attendre, des valeurs élevées comprises entre 15 et 55 dans la gamme de concentration étudiée. Leur variation avec la concentration en Hf est représentée sur la figure 7-4.

Pour les alliages supraconducteurs dans lesquels le paramagnétisme n'est pas négligeable, ce qui est le cas des alliages Nb-Hf, $\kappa_2(T)$ est en général inférieur au paramètre de Ginzburg-Landau, κ_G, vers lequel il tend pour $T \to T_c$. Les paramètres α *) et λ_{so} **) dont dépend la variation thermique de $\kappa_2(T)$ ne peuvent être déterminés qu'expérimentalement à partir de mesures en fonction de la température T [25][26]. En l'absence de ces mesures nous ne pouvons pas déterminer κ_G ; néanmoins, on peut d'après les mesures effectuées sur des alliages semblables aux nôtres [26][32][33] estimer l'écart entre $\kappa_2(4,2K)$ et κ_G à 20 ou 30%.

---

*) $\alpha = 3\hbar / 2m\ell v_F = 2,36 \times 10^{-6} \cdot \rho_0 \cdot \gamma$. (γ est le coefficient de chaleur spécifique électronique)

**) $\lambda_{so} = \hbar (3\pi k_B T_c \tau_{so})^{-1}$ où τ_{so} est la constante de temps de diffusion spin-orbite.

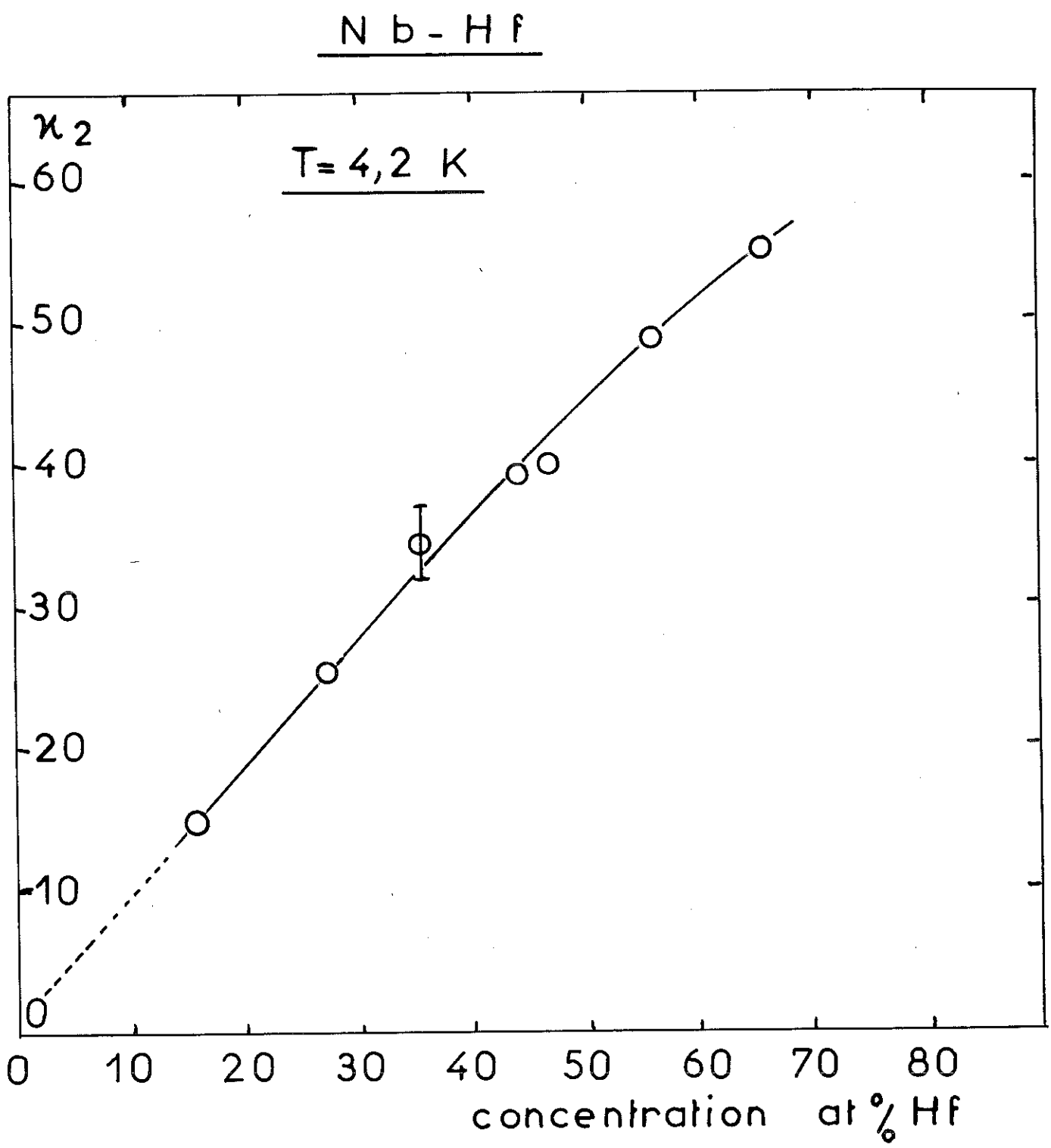


Fig. 7.4. Paramètre de Maki κ_2 à T = 4,2K en fonction de la concentration en Hf.

VII.4. TEMPERATURE CRITIQUE, T_c

a/ Influence de la concentration

Les valeurs des températures critiques mesurées sur tous les échantillons écrouis (E1) et recuits à 1000°C (E2) sont données dans le tableau n°6. On peut y constater que, pour une même concentration, les valeurs de T_c varient parfois sensiblement d'un état métallurgique à l'autre. Nous avons aussi mesuré les températures critiques de quatre alliages bruts de fusion de concentration différente.

Sur la figure 7.5, ont été reportées, en fonction de la concentration, les températures critiques des échantillons possédant les plus faibles largeurs de transition, et, qui ont corrélativement, à concentration égale, les plus faibles valeurs de T_c. Ce sont en effet les échantillons les plus homogènes puisque toute inhomogénéité de concentration conduit à une température critique mesurée plus élevée que la température critique correspondant à la concentration moyenne. On peut voir sur cette figure que nos résultats sont un peu plus faibles que ceux de Siemens et al[13], probablement pour les raisons évoquées plus haut.

On peut y voir également que T_c passe par un maximum au voisinage de 10 at% Hf, puis décroît régulièrement avec la concentration. La discontinuité entre 85,5 et 86,3 at%Hf provient de la précipitation de la phase α Hf, comme cela a déjà été constaté sur les mesures de ρ_0. Si l'on admet que la température critique mesurée pour les échantillons contenant 86,3 et 89at% Hf correspond à la température critique de la solution solide β restante (puisque T_c de la phase α Hf est inférieur à 1K), on déduit des valeurs de T_c que la concentration de la phase β dans ces échantillons est voisine de 80 at%Hf. Ceci est en assez bon accord avec la limite de solubilité du Hafnium dans la phase β, aux environs de 900°C (voir diagramme, fig.1.2), température à laquelle ont été forgés les alliages et où la phase α a dû précipiter.

En utilisant l'expression proposée par Goodman et al[34] :

$$T_c = 0,855\,\Theta_D \exp\left(-1/N(0)V\right) \qquad [7.1]$$

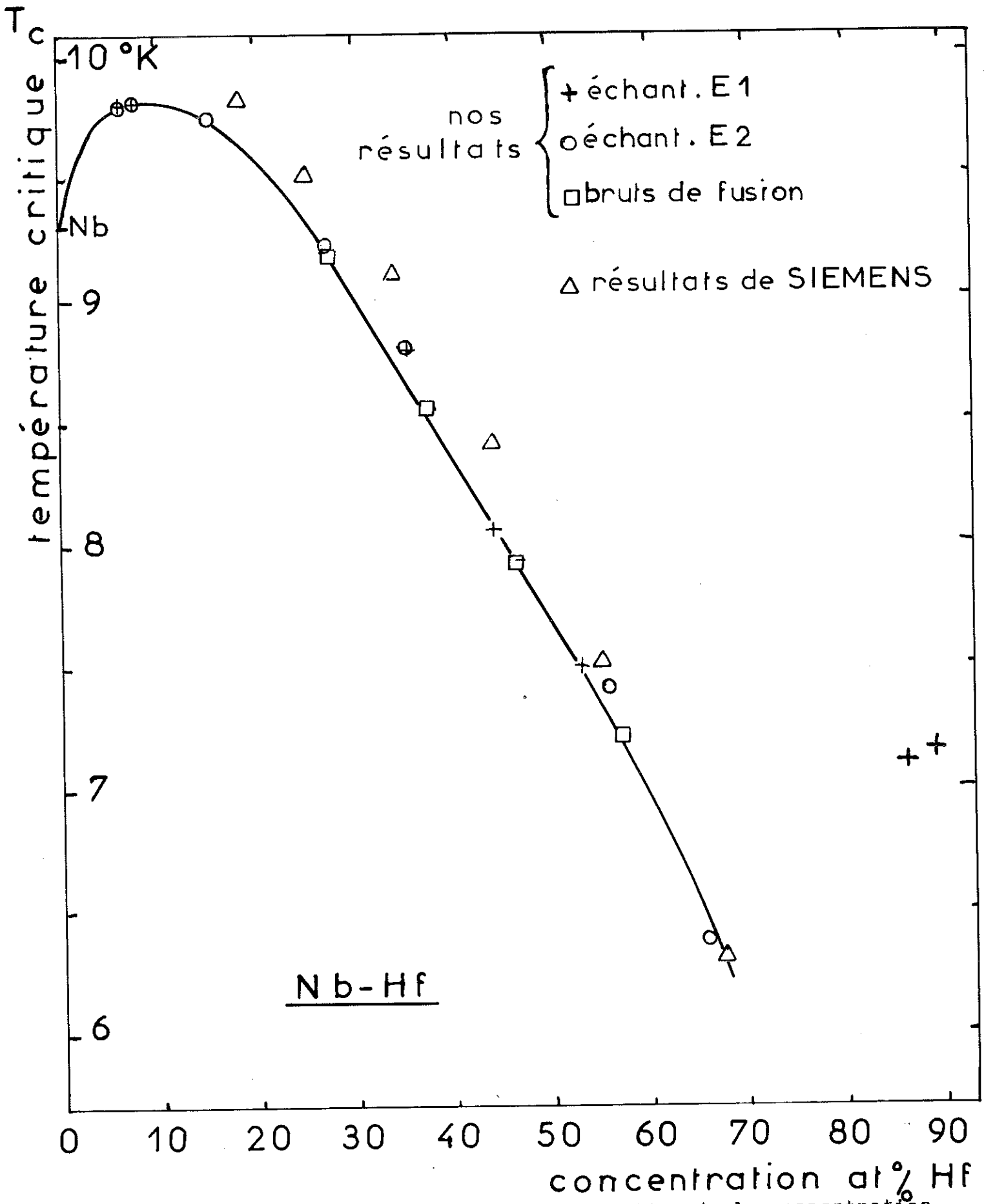


Fig. 7-5. Température critique en fonction de la concentration.

et les valeurs de Θ_D déduites par Teixeira[15] des mesures de résistivité, nous avons calculé N(0).V, pour nos alliages, puis la densité d'états au niveau de Fermi, N(0), en supposant que le paramètre d'interaction V ne variait pas avec la concentration en Hf et restait égal à celui du Niobium, soit V = 0,1865 eV.atome.

Les valeurs ainsi trouvées pour N(0) ont été reportées sur la figure 7-6 ainsi que les valeurs déduites des mesures de chaleur spécifique effectuées sur des alliages Nb-Zr[35][36] et V-Ti[37], proches des alliages Nb-Hf du point de vue électronique. Les variations de N(0) avec la concentration, en particulier pour les faibles concentrations sont tout à fait comparables, comme on pouvait s'y attendre pour des métaux solvants et solutés appartenant aux mêmes colonnes du tableau périodique (VB et IV B). En conséquence, pour ces alliages, la position du maximum de T_c (concentration) va essentiellement dépendre de la variation de Θ_D avec la concentration, et, donc de la différence de masse entre le soluté et le solvant. Sur la figure 7.7., nous avons porté la concentration en soluté correspondant au maximum de T_c en fonction de la différence de masse solvant-soluté pour quelques systèmes d'alliages entre métaux du groupe IVB et VB. On peut voir que le système Nb-Hf s'inscrit bien dans la corrélation, et, que la position du maximum de T_c vers les faibles concentrations en Hafnium (10at%) est donc bien due à la décroissance rapide de Θ_D résultant de la masse élevée des atomes de Hf dissous.

Dans une étude générale des températures critiques des alliages d'éléments de transition des groupes IVB, VB et VIB, Hulm et Blaugher[10] avaient constaté que les maxima des courbes T_c (concentration) étaient situés vers 4,7 électrons de valence par atome pour les alliages entre éléments d'une même ligne du tableau, et, qu'ils étaient déplacés de part et d'autre de cette valeur pour les alliages entre éléments diagonaux (dont les alliages Nb-Hf). A l'époque, les auteurs n'avaient pas proposé d'explication à cet effet qui, à la lueur de nos résultats et de la figure 7.7, apparaît comme essentiellement

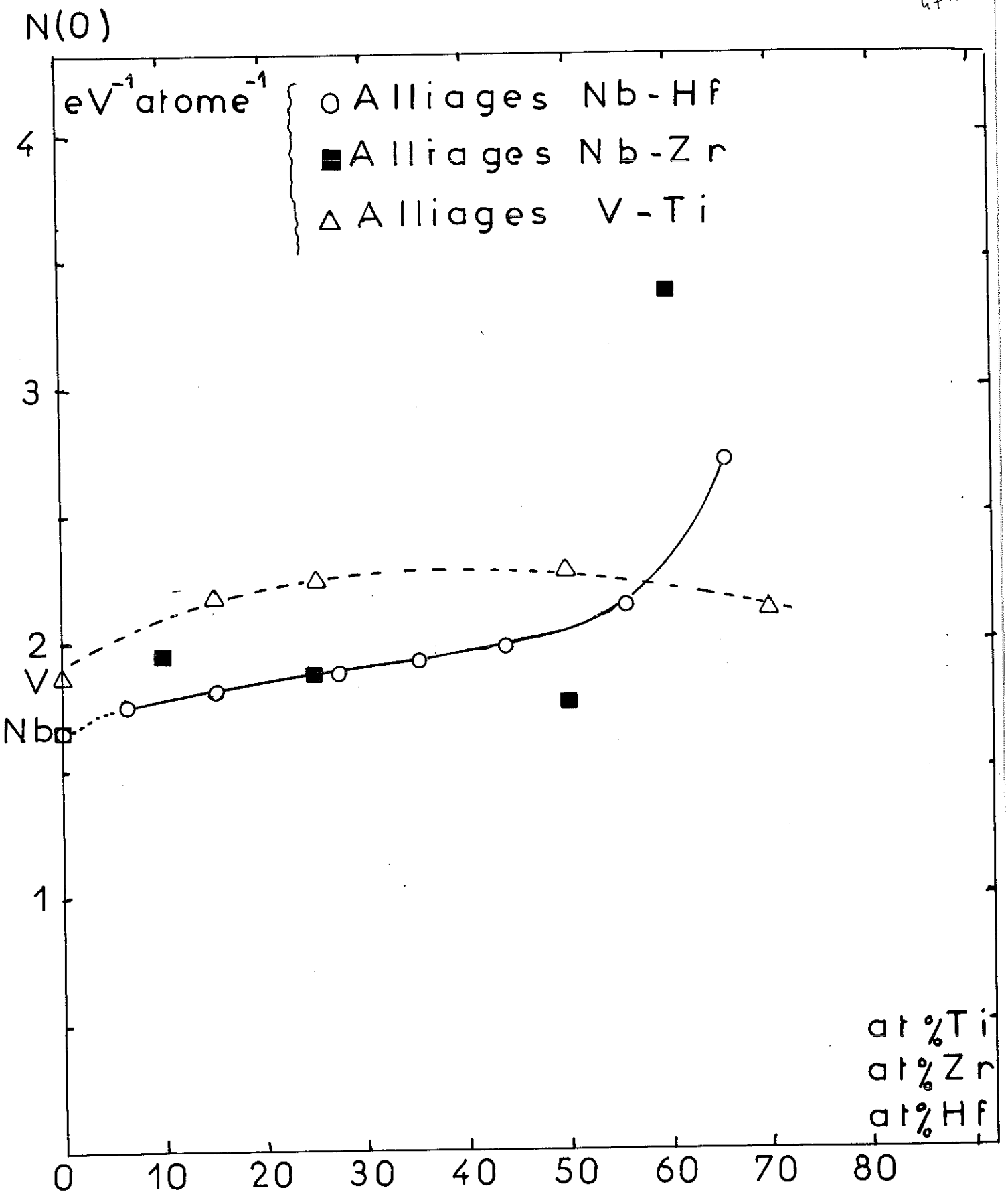


Fig.7-6-Densité d'états, N(O), au niveau de Fermi pour différents alliages de métaux de transition.

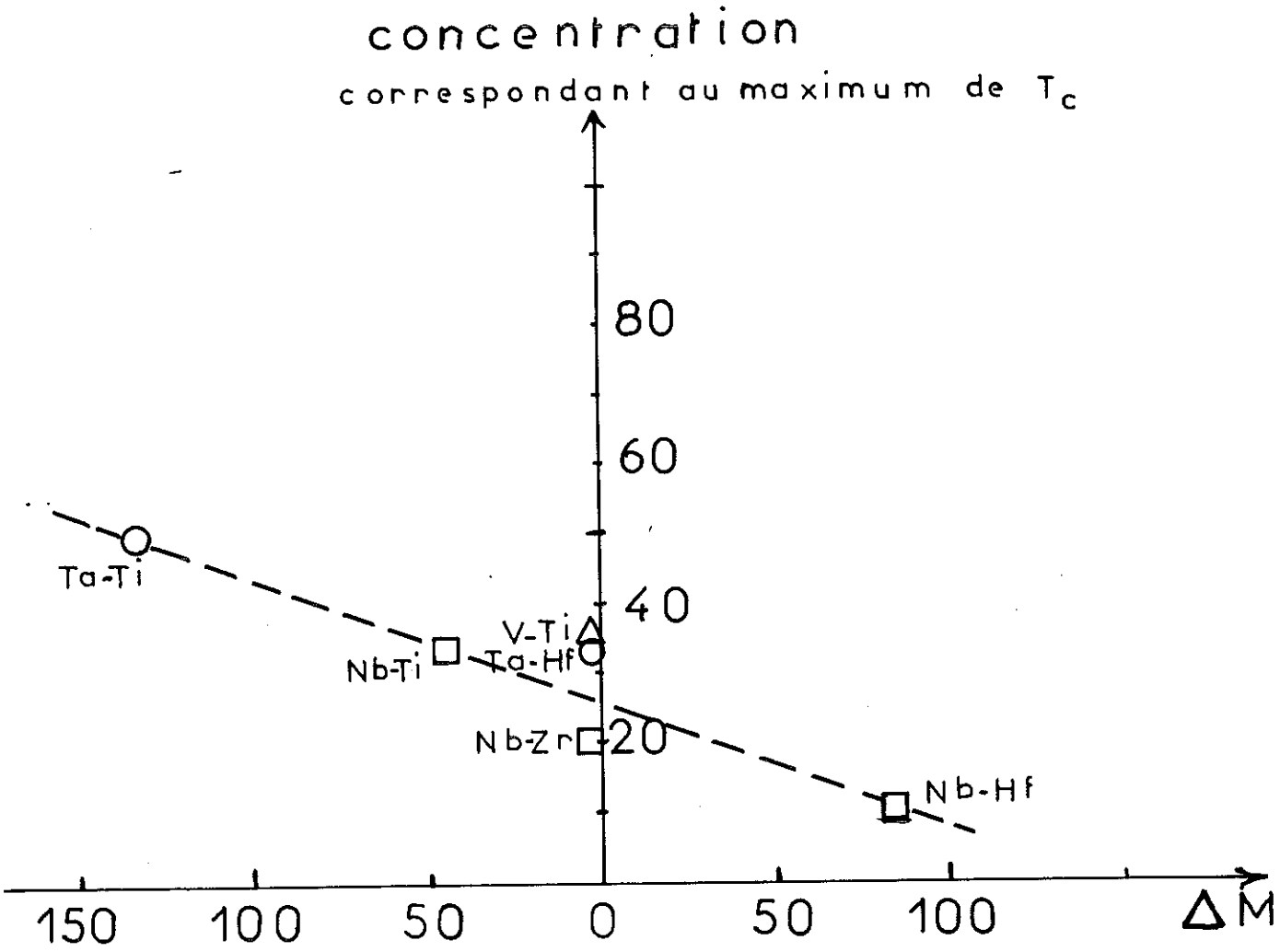


Fig. 7-7. Concentration du soluté correspondant au maximum de T_c en fonction de la différence des masses atomiques solvant-soluté.

dû à la différence de masse des éléments diagonaux, agissant sur la position du maximum de T_c par l'intermédiaire de la variation de Θ_D avec la concentration.

b/ Influence des traitements thermiques

Nous avons porté sur la figure 7-8 les variations de T_c *) avec la température de traitements thermiques effectués pendant 24 heures sur des échantillons de concentrations différentes préalablement écrouis de la même façon. Quelques points (cerclés sur la figure) correspondent à des traitements thermiques de 3h seulement. Signalons que pour les échantillons contenant 48at% Hf, la température critique a été déterminée par la méthode magnétique décrite au chapitre IV, tandis que pour les autres alliages T_c est déterminée par la méthode résistive classique.

Les barres verticales représentent les largeurs de transition résistives ; pour l'échantillon contenant 48 at% Hf mesuré par méthode magnétique, nous avons reporté à la place de la largeur de transition l'intervalle de température $T'_o - T_o$ défini précédemment (§ IV-1).

On peut voir également que, mise à part la concentration la plus basse en Hf (15,2 at%), le comportement de T_c est qualitativement le même pour toutes les autres concentrations : décroissance aux basses températures de traitement thermique, puis maximum aux températures de recuit plus élevées ; corrélativement, les transitions qui sont étroites dans la région où T_c est minimum deviennent beaucoup plus larges dans la région du maximum.

---

*) Les valeurs numériques sont données dans le tableau n°7

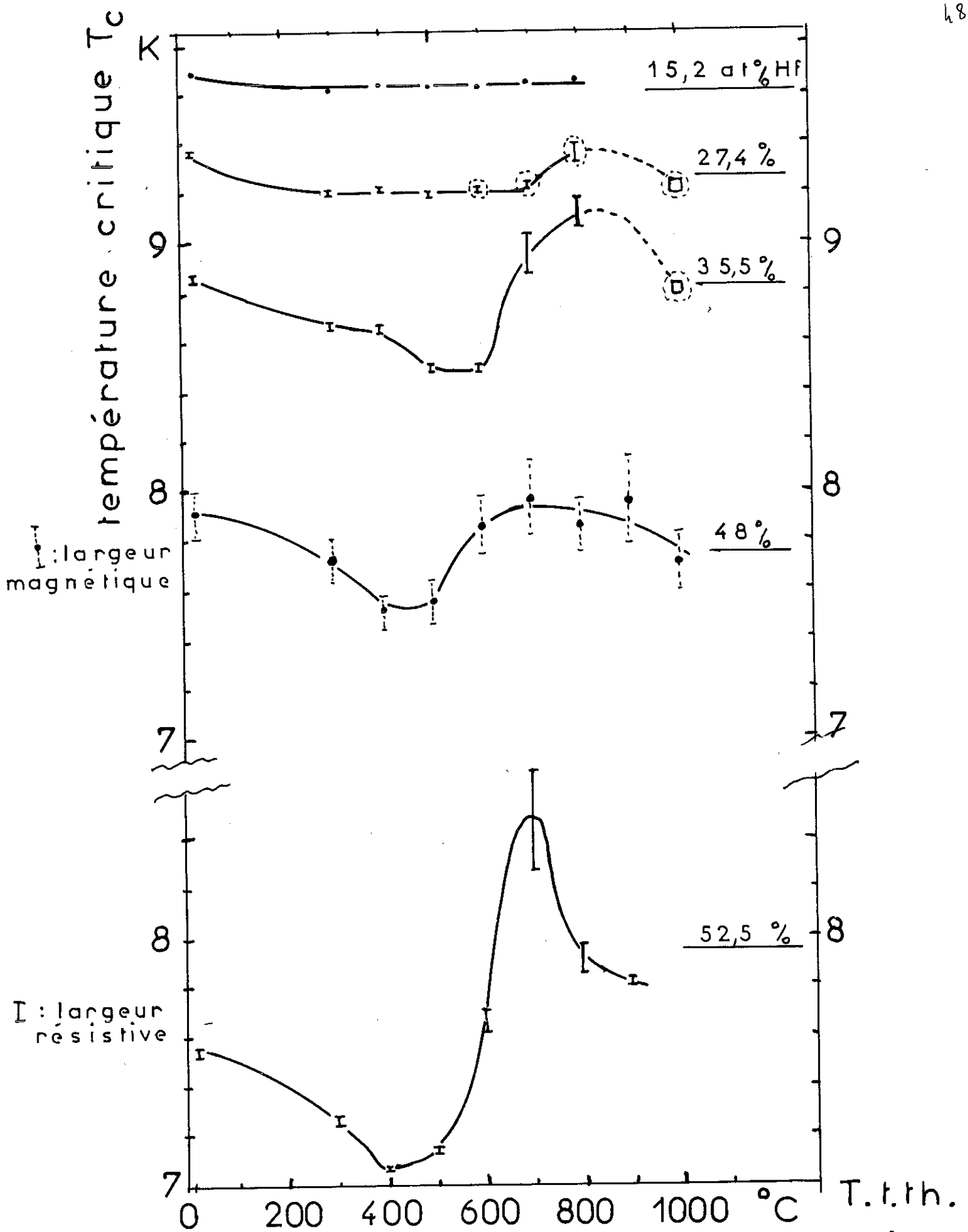


Fig. 7-8 : Evolution de la température critique T_c avec la température de traitement thermique (T_c t. th.).

Si l'on compare la figure 7-8 avec la figure 7-2 où sont portées les variations de ρ_o avec la température de traitement thermique, il apparait que le maximum de T_c, pour les alliages contenant 52,5 et 48 at% Hf, correspond à la dépression de ρ_o et peut donc être associée à la précipitation de la phase α Hf.

Un maximum de T_c associé à la précipitation de la phase α Hf peut s'expliquer de la manière suivante : la température critique de la phase α Hf composée de Hafnium presque pur est très basse, de l'ordre de 1K ; si bien qu'en l'absence d'effets de proximité la température critique mesurée est celle de la phase β en équilibre avec la phase α précipitée. Lorsqu'on chauffe la phase β métastable, sa concentration doit chuter brusquement à la température où la précipitation α commence, pour devenir égale à la concentration d'équilibre à cette température, conformément au diagramme d'équilibre (fig. 1-2). Par la suite, la concentration de la phase β d'équilibre croit avec la température pour devenir égale à la concentration moyenne de l'échantillon à la température où toute précipitation de phase α Hf a disparu. Puisque T_c varie à l'inverse de la concentration de la phase β (fig. 7-5), on doit observer un maximum à la température de précipitation de la phase α, suivi d'une décroissance jusqu'aux hautes températures de recuit où T_c doit retrouver sa valeur initiale.

Ce comportement ne peut s'appliquer en toute rigueur qu'à des alliages où les phases en présence sont en équilibre, ce qui ne semble pas être le cas pour nos échantillons où les fortes largeurs de transition dénotent la présence de "spectres" de concentration importants. Malgré cette réserve, ce comportement de T_c est qualitativement suivi.

Néanmoins, un simple écart à l'équilibre ne peut expliquer que les concentrations de la phase β, déduites des valeurs de T_c pour les différentes températures de recuit,

soient systématiquement plus faibles que les valeurs déduites du diagramme d'équilibre, et surtout que les températures où la phase α précipite soient nettement plus élevées (de 200 à 300°C) que la limite de stabilité du domaine $\alpha + \beta$ établie par J.P. Givord.

Par ailleurs, toujours d'après le diagramme d'équilibre établi à partir des observations aux Rayons X, on ne peut attribuer à la précipitation de phase α Hf, le maximum de T_c observé pour l'alliage à 35,5 at% Hf, malgré la similitude de comportement avec les alliages contenant 48 et 52,5 at% Hf.

Il faut donc admettre la présence dans les alliages d'une autre transformation dépendant de la température et susceptible d'affecter les valeurs de T_c et de se superposer à la précipitation de la phase α Hf. D'après la température à laquelle cette transformation intervient (de l'ordre de 800°C), et, sa relative insensibilité à la concentration en hafnium, il est fortement probable qu'il s'agit de la précipitation de la deuxième phase observée en métallographie par J.P. Givord, et, attribuée, faute d'une caractérisation plus précise, à la précipitation de carbures, nitrures ou oxydes en très faible quantité (voir § II-5).

La présence de cette deuxième phase et son influence sur T_c, permet aussi de comprendre les dispersions que nous avons observées dans les valeurs de T_c des alliages écrouis (E1) et recuits 3H à 1000°C (E2) (Cf tableau n°6). En effet, J.P. Givord a observé que cette phase qui précipite vers 800°C se dissout partiellement à 1000°C. Ces températures étant précisément celles entre lesquelles le forgeage à chaud des alliages a eu lieu, il est logique de penser qu'une quantité variable de cette 2e phase puisse être présente dans les échantillons E1. Ainsi le traitement thermique de 3H à 1000°C a pu avoir pour effet, soit d'accroître, soit de diminuer la quantité de phase précipitée, ce qui conduit à des variations

de T_c positives ou négatives suivant les échantillons (comme on peut le constater dans le tableau n°6).

La dépression de T_c aux faibles températures de traitement thermique est plus difficile à interprêter. Le fait que les transitions soient étroites, et, que ρ_o ne ne varie pas dans la même région de température, permet d'exclure une transformation structurale inhomogène. Afin de vérifier si cette dépression de T_c correspond à une situation d'équilibre, nous avons effectué des traitements thermiques isothermes à 400°C de 1, 5 et 25 H sur deux échantillons écrouis contenant 42,3 et 52,5 at % Hf. On peut voir sur la figure 7-9 que la variation de T_c, acquise dès une heure de traitement, reste pratiquement constante par la suite, indiquant par là qu'il peut s'agir d'un effet indépendant de la diffusion thermique ou impliquant des distances de diffusion très courtes.

Par ailleurs, comme nous l'avons signalé au sujet de la résistivité électrique, les coefficients thermiques de la résistivité idéale, pour l'alliage à 48 at% Hf, varient de manière continue en fonction de la température de traitement thermique jusqu'à 600°C, température pour laquelle la précipitation de la phase α commence. Enfin, on peut constater sur la figure 7-8 la similitude du comportement de T_c à partir de 35,5 at% Hf, avec un minimum dont l'amplitude croît avec la concentration en Hafnium. Il est notable que ce minimum n'existe qu'aux concentrations et aux températures où la phase β est métastable d'après le diagramme d'équilibre.

L'ensemble de ces observations nous conduit à penser qu'il puisse s'agir d'une transformation liée à l'état métastable de la solution solide β (structure transitoire, décomposition spinodale, pré-précipitation, etc...). Il n'est pas exclu non plus que ce comportement de T_c soit lié à l'évolution du système de dislocations, plus ou moins en interaction d'ailleurs avec les impuretés interstitielles.

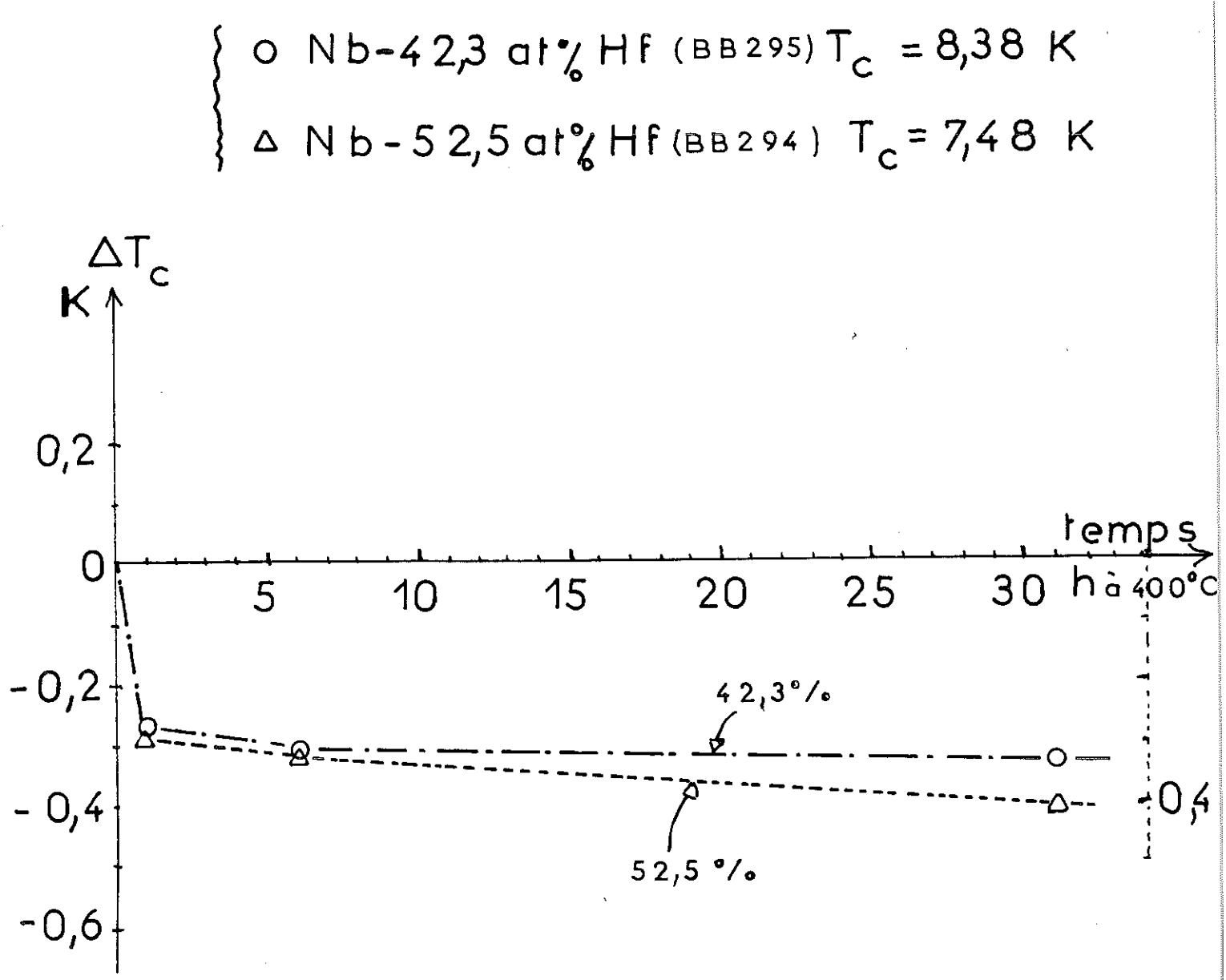


Fig. 7.9 : Evolution de la température critique en fonction du temps de maintien à 400°C.

Pour éliminer l'effet des dislocations et lever le doute à ce sujet, il conviendrait de reprendre l'étude sur des alliages préalablement bien recristallisés à haute température.

VII-5 - CHAMP CRITIQUE SUPERIEUR

Pour les raisons indiquées plus haut (voir § VI.I), nous désignons par H_{c2} le champ critique supérieur des échantillons recuits (E2), et, H_{cs}, celui des échantillons écrouis (E1).

a/ Variation avec la concentration

Les valeurs des champs critiques supérieurs mesurées à 4,2K sont indiquées dans le tableau n°6, et, représentées graphiquement en fonction de la concentration sur la figure 7-IO. H_{c2} et H_{cs} sont maxima pour les concentrations situées entre 40 et 50 at% Hf, et leurs valeurs respectives sont alors de 6I et 68 KOe. Nous discuterons plus loin l'origine des différences constatées entre H_{c2} et H_{cs}.

Notons que nos valeurs de champs critiques sont inférieures aux valeurs extrapolées de Siemens et al[13], et que la comparaison avec les résultats de Berlincourt[11] obtenus à 1,2K n'est pas possible, faute de connaître la variation thermique exacte de H_{c2}.

D'après la théorie de G.L.A.G.[24] et compte-tenu des effets de paramagnétisme[27][38], le champ critique supérieur $H_{c2}(t)$ est donné par la relation :

$$H_{c2}(t) \propto \rho_o \cdot \gamma \cdot T_c \cdot A(\alpha, \lambda_{so}, t) \cdot (1-t^2) \qquad [7.2]$$

où γ est le coefficient de la chaleur spécifique électronique, α et λ_{so} des paramètres définis plus haut (§ VII.3) et $t = \frac{T}{T_c}$ la température réduite.

Faute de valeurs expérimentales pour γ et λ_{so}, il n'est pas possible de comparer nos résultats à l'expression

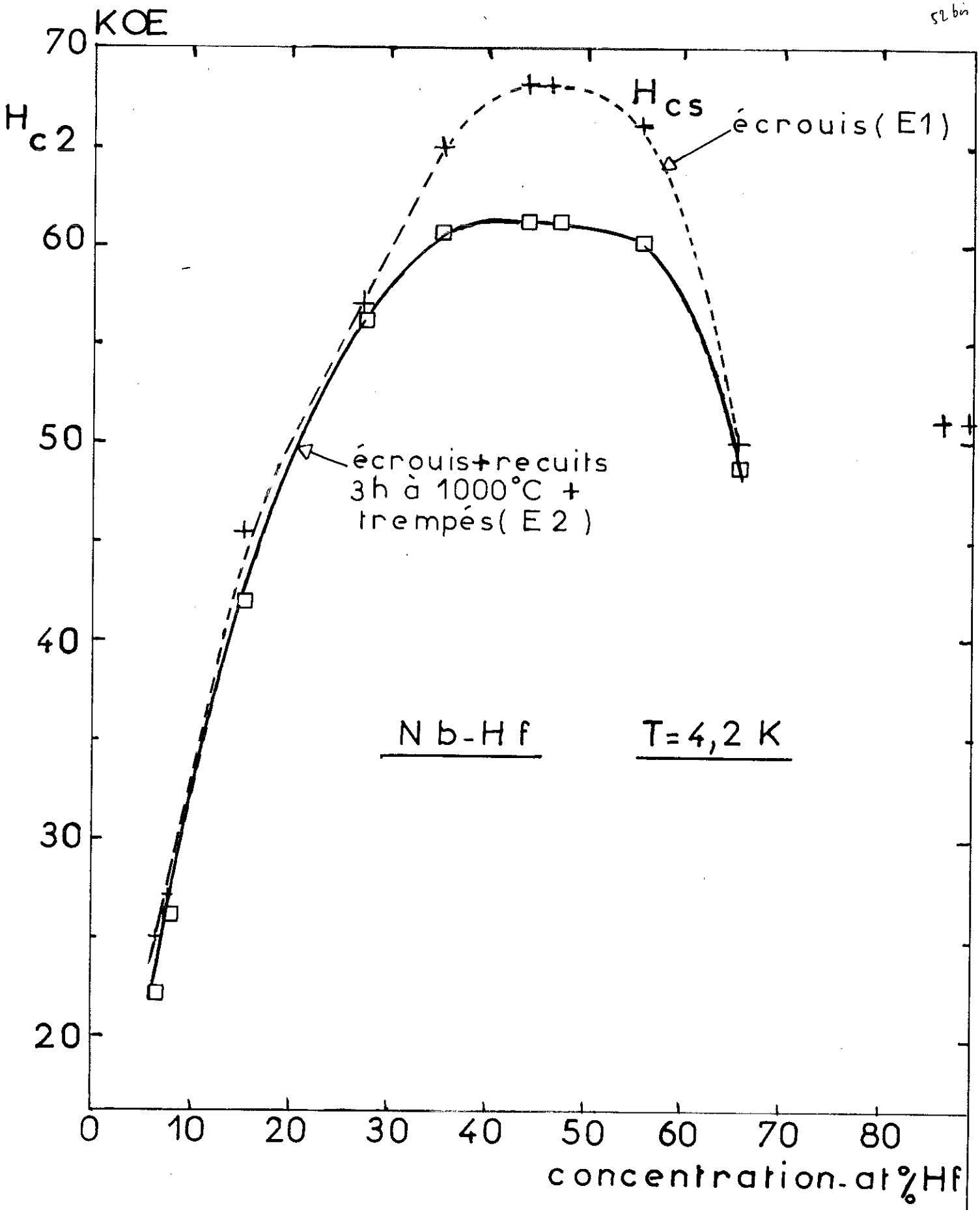


Fig. 7-IO : Champs critiques supérieurs en fonction de la concentration en Hafnium.

(7-2). Néanmoins, si on effectue le produit $\rho_o . \gamma . T_c$ à partir de nos valeurs de ρ_o et T_c, et des valeurs approximatives de γ déduites des évaluations de N(0) effectuées précédemment (cf. § VII.4.a), on constate qu'il ne passe par un maximum en fonction de la concentration en Hafnium. Le maximum de H_{c2} en fonction de la concentration provient donc essentiellement du terme en $(1-t^2)$, $A(\alpha, \lambda_{so}, t)$ n'étant qu'un terme correctif. Il en résulte que la position du maximum va dépendre de la température de mesure.

b/ Variation avec les traitements mécaniques et thermiques

Nous avons vu précédemment (fig. 6-2 et 7-10) que le champ critique supérieur H_{c2} des échantillons recuits à 1000°C (E2) est toujours inférieur au champ critique H_{cs} des échantillons écrouis (E1).

Afin de vérifier que cette différence était bien liée à l'écrouissage, nous avons mesuré le champ critique supérieur d'un échantillon brut de fusion de 5mm de diamètre, contenant 48 at% Hf. Nous avons ensuite martelé cet échantillon aux diamètres de 3, 2 et 1mm (c.f. tableau n°4). Entre chaque opération de martelage nous avons mesuré son champ critique supérieur, et, les résultats obtenus sont reportés sur la figure 7-11. On peut voir que H_{cs} se sature en fonction de l'écrouissage vers 70 à 80%.

Par ailleurs, la forme de la courbe d'aimantation au voisinage de H_{cs} (fig. 6-2), nous permet de comprendre comment l'écrouissage augmente le champ critique supérieur. En effet, la pente de la courbe $M_s(H)$, au voisinage de H_{cs}, décroît régulièrement lorsqu'on approche de H_{cs}. Puisque cette pente dépend de κ_2, cela implique que ce paramètre n'est pas constant, et, qu'il existe dans l'échantillon tout un éventail de régions où κ_2 est plus grand qu'ailleurs. Il peut s'agir des régions à forte densité de dislocations constituant les parois de la structure cellulaire

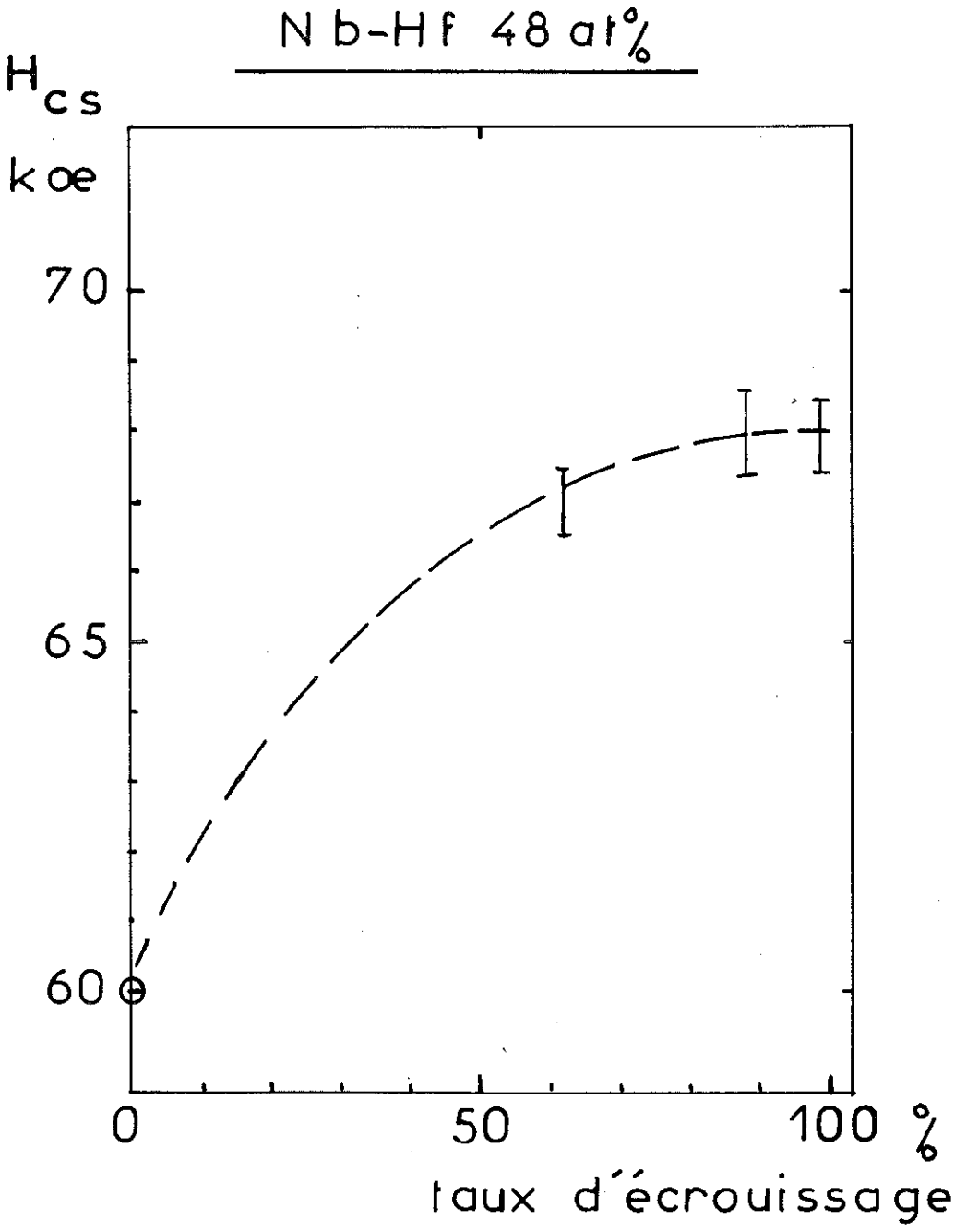


Fig. 7-11 : Variation du champ critique supérieur H_{cs} avec l'écrouissage.

observée sur des métaux et alliages cubiques centrés semblables aux nôtres (c.f. §.I.3). En effet, dans ces régions, le libre parcours moyen électronique ℓ doit être plus petit, et par conséquent K_ℓ ($\propto 1/\ell$) plus grand, que dans les régions à plus faible densité de dislocations. Notons aussi que les interstitielles, en venant se ségréger sur les dislocations, peuvent renforcer cet effet.

A partir de la différence $H_{cs}-H_{c2}$, on peut calculer la varation de ρ_0 correspondante:

$$\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0} \# \frac{H_{cs}-H_{c2}}{H_{c2}} \approx 10\%$$

pour les alliages de concentration voisine de 45 at%Hf. On en déduit : $\Delta\rho_0 \# 4\ \mu\Omega.cm$,

et en utilisant l'expression donnée par Basinski et al[39] :

$$\frac{\Delta\rho_0}{N} = \alpha . b^2 . V^{2/3} . M . \theta_D^2 \frac{\rho_i(T)}{T} \qquad [7.3]$$

N=densité de dislocations

où α est une constante, b le module du vecteur de Burgers, V le volume atomique, M la masse atomique, θ_D la température de Debye, et ρ_i (T) la résistivité idéale à la température T, on trouve approximativement :

$$N \approx 10^{12} \text{ dislocations par cm}^2$$

Cet ordre de grandeur pour la densité de dislocations dans les parois des cellules correspond tout à fait aux observations de Pfeiffer[9] et Narlikar[7] et aux calculs de Barbee[40], sur du Niobium et des alliages de Nb écrouis de manière semblable aux nôtres.

La variation du champ critique supérieur avec la température de traitement thermique est représentée sur la

figure 7-I2 pour deux concentrations, 27,2 et 48 at% Hf. Dans les deux cas les variations de H_{cs} sont conformes aux variations de T_c et ρ_o comme on peut s'y attendre d'après la relation (7-2). A ces variations vient s'ajouter, surtout pour l'échantillon à 48 at% Hf, une décroissance due à la disparition partielle des dislocations aux températures de recuit élevées.

Comme conclusion à l'étude des proprietés supraconductrices peu sensibles à la microstructure, nous pouvons dire que l'ensemble des résultats obtenus confirme les études et observations métallurgiques effectuées à Venthon par J.P. Givord.

Seule la décroissance de T_c aux basses températures de traitement thermique pose encore des problèmes d'interprétation qui ne pourront être résolus qu'à l'aide d'expériences supplémentaires.

champ critique
supérieur à 4,2 K

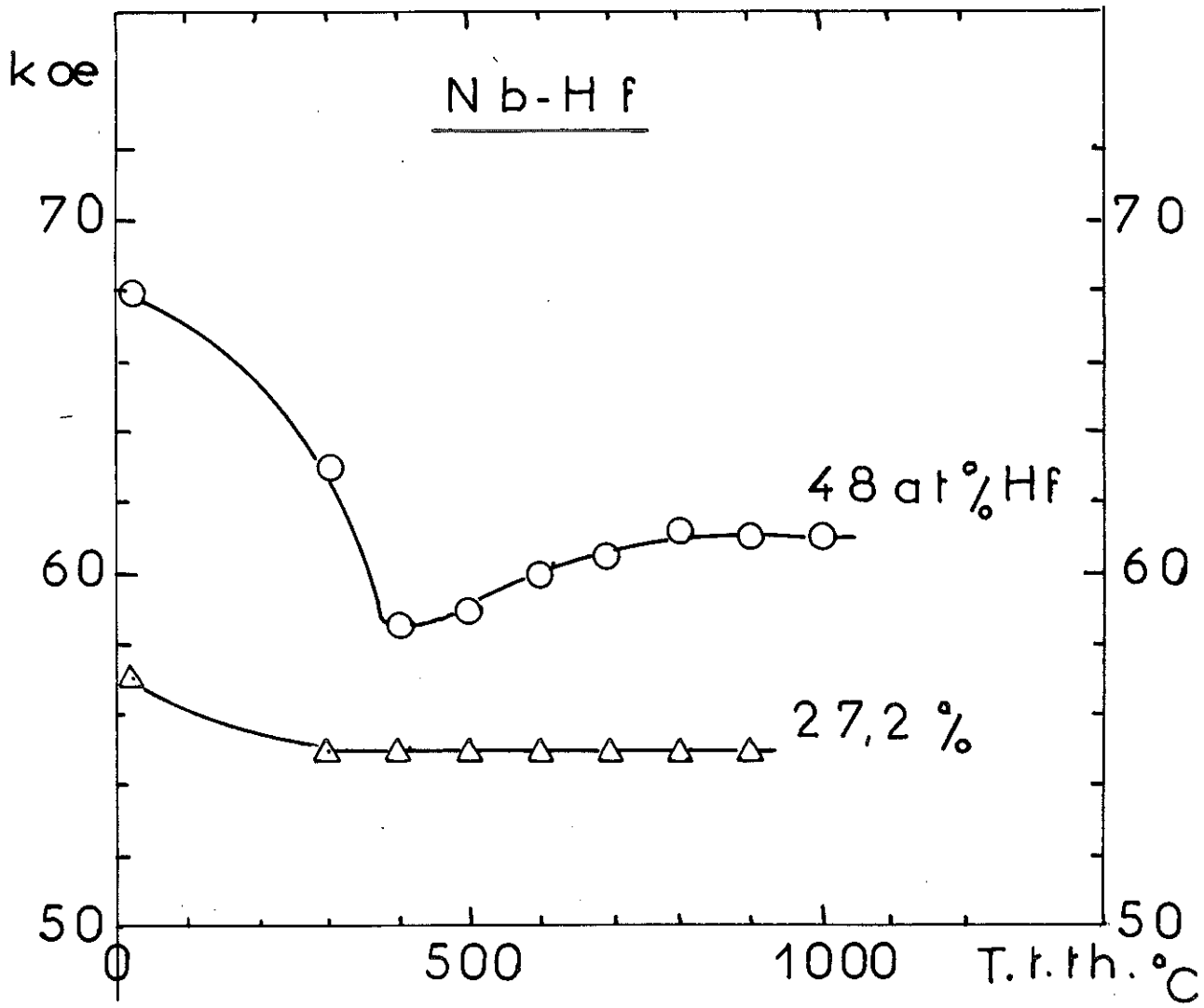


FIG.7-12-Evolution du champ critique supérieur avec la température de traitement thermique (I.t.th.).

CHAPITRE VIII : FORCE D'ANCRAGE DES VORTEX

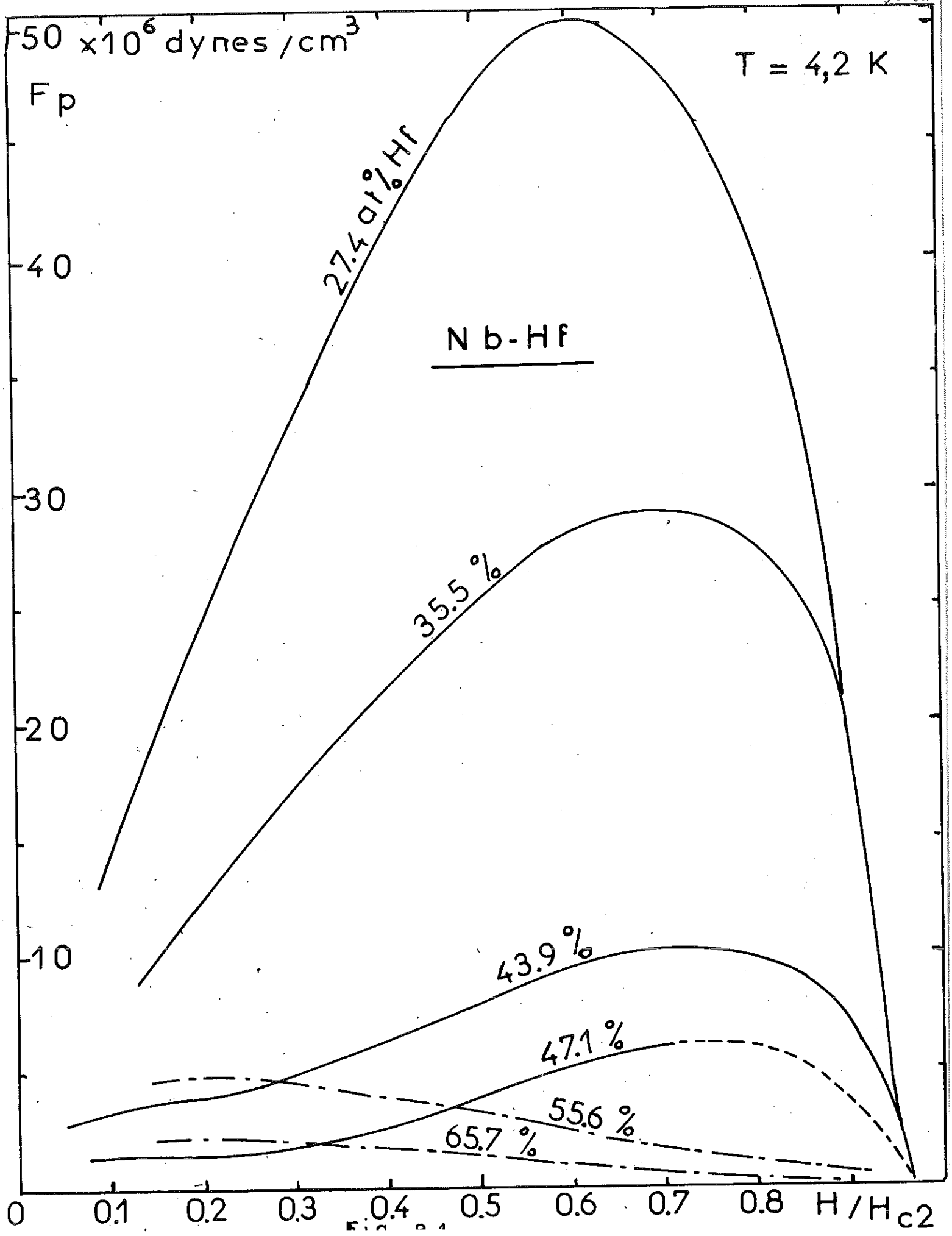
VIII.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

a/ Evolution avec la concentration

Déduite des courbes d'aimantation irréversibles des échantillons écrouis (E1) d'après le modèle décrit au § VI.3, la force d'ancrage par unité de volume, F_p, est représentée graphiquement sur la figure 8.1. en fonction du paramètre réduit H/H_{c2}, pour différentes concentrations. Les alliages contenant 6,3, 7,6 et 15,2 at% Hf ne sont pas représentés sur cette figure car leurs courbes d'aimantation présentent trop de sauts de flux pour qu'il soit possible d'en déduire F_p. Signalons toutefois que les aimantations sont encore plus irréversibles (et donc que F_p est plus grande) que celle de l'alliage à 27,4 at% Hf.

Pour tous les alliages dont la concentration reste inférieure à 50 at% Hf, les courbes F_p (H/H_{c2}) présentent un maximum entre $H/H_{c2} = 0,6$ et $H/H_{c2} = 0,7$, puis une décroissance rapide en champ élevé au voisinage de H_{c2}. Notons que la position du maximum varie légèrement avec la concentration des alliages. Par contre, le comportement de F_p est totalement différent pour les alliages de concentration supérieure à 50 at% Hf, où le maximum vers $H/H_{c2} = 0,6 - 0,7$ a disparu. Enfin l'étagement des différentes courbes $F_p(H/H_{c2})$ pour les diverses concentrations étudiées, révèle une forte décroissance de F_p lorsque la concentration en Hafnium augmente.

Nous avons représenté sur la figure 8-2 en fonction du champ appliqué, la densité de courant critique J_c^* calculée à partir des courbes d'aimantation pour les différentes concentrations. De même que Siemens et al[13] nous constatons


50 x10⁶ dynes /cm³
Fp
T = 4,2 K
27.4 at% Hf
Nb-Hf
35.5 %
43.9 %
47.1 %
55.6 %
65.7 %
40
30
20
10
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
H/Hc2

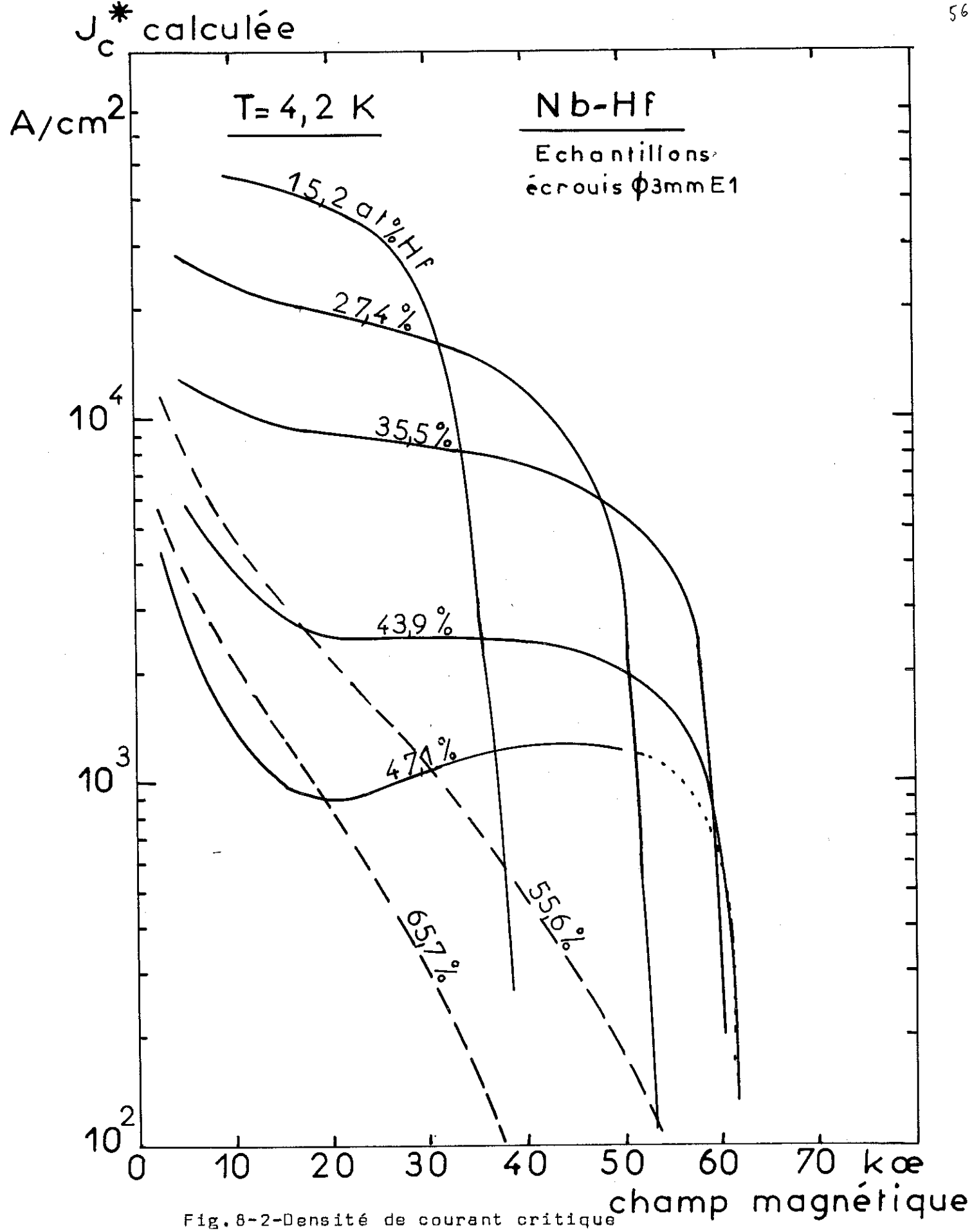


Fig. 8-2-Densité de courant critique calculée en fonction de H.

que J_c^* décroît lorsqu'on augmente la concentration en Hafnium. Nous n'avons pu effectuer de comparaison entre J_c^* calculée et J_c mesurée, car une telle mesure directe n'est pas possible sur nos échantillons. Néanmoins, nous avons mesuré J_c directement sur des fils de 0,3mm de diamètre; les résultats obtenus pour deux concentrations 27,4 et 48 at% Hf sont donnés sur la figure 8-3.

b/ Evolution avec les traitements thermiques

Nous avons étudié $F_p(H)$ en fonction des températures de traitement thermique pour deux concentrations :

- l'une, 27,2 at% Hf (n°BB 243), correspond à un alliage monophasé à toutes températures.
- dans l'autre, 48 at% Hf (n°VB 272), la phase α Hf précipite entre 500 et 800°C.

Les figures 8-4 et 8-5 montrent comment évoluent les courbes F_p (H/H_{c2}) avec la température de traitement thermique. On peut voir que les courbes $F_p(H/H_{c2})$ présentent un maximum qui se déplace avec la température de traitement thermique puis disparaît aux températures de recuit élevées.

Nous avons représenté sur les figures 8-6 et 8-7 la variation de F_p en fonction de la température de traitement thermique pour différentes valeurs de H/H_{c2}. On constate que F_p présente un minimum vers 300-400°C puis un maximum vers 600 - 700°C. Enfin sur les figures 8-8 et 8-9 ont été portées les valeurs de J_c^* en fonction du champ appliqué.

VIII.2. DISCUSSION

a/Introduction

Toute région discrète dans un matériau où les propriétés supraconductrices varient localement, en particulier λ et ξ, peut constituer un centre d'ancrage. En effet, l'énergie du Vortex dépendant de λ et ξ, tout gradient dans le matériau

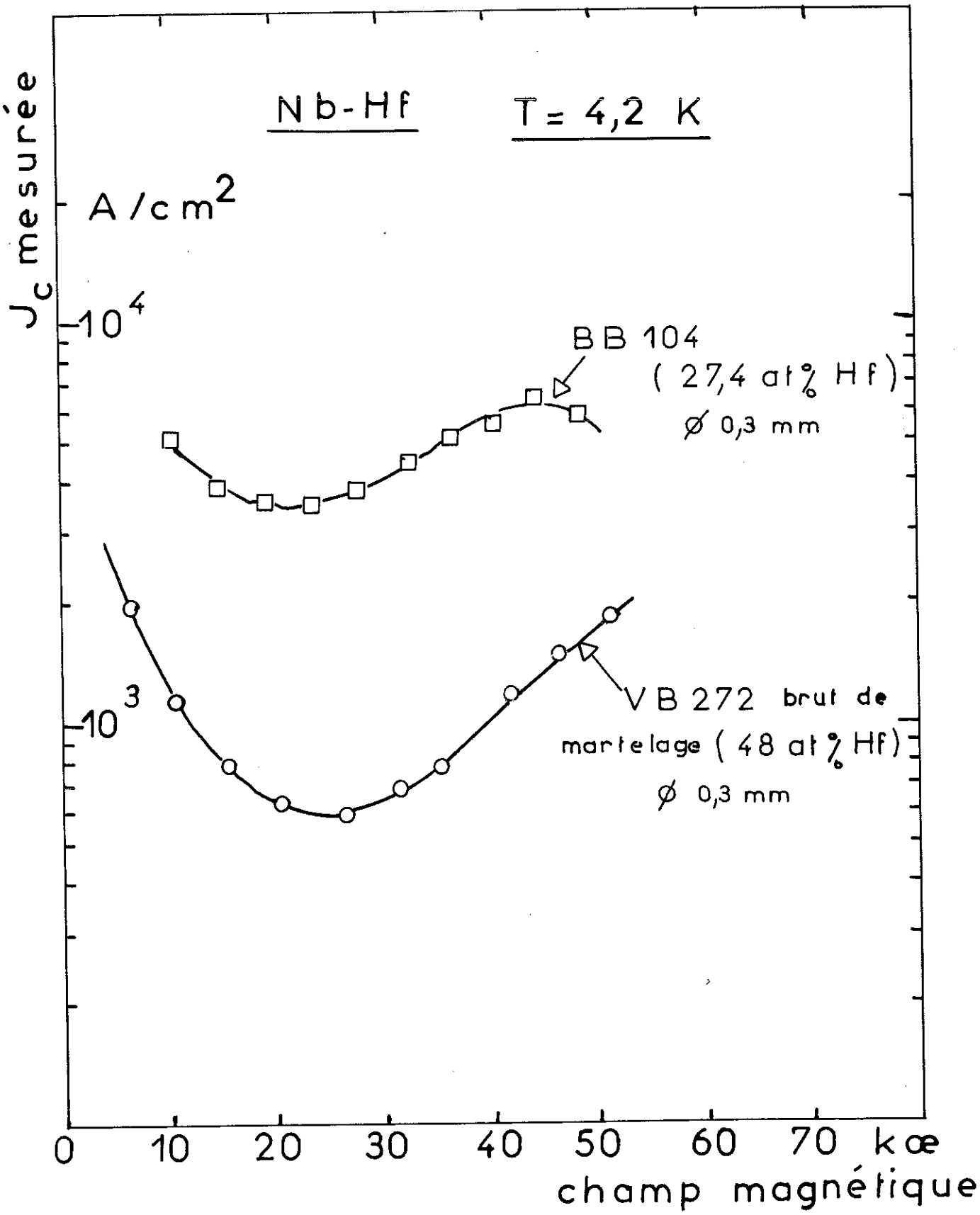
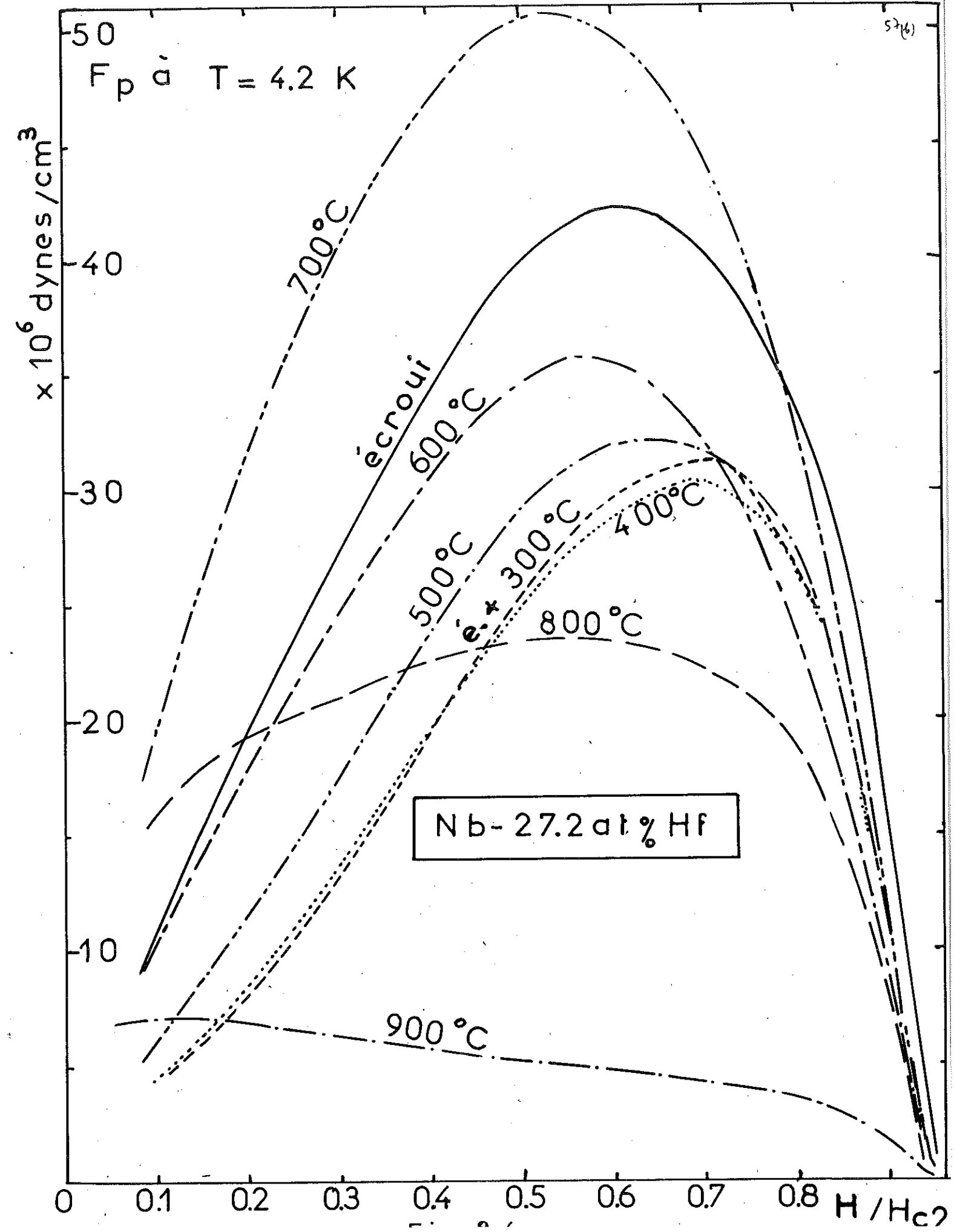


Fig.8-3-Densité de courant critique mesurée en fonction du champ magnétique .


50
40
30
20
10
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
H / Hc2
x 10^6 dynes / cm^3
Fp à T = 4.2 K
700°C
écroui
600°C
500°C
400°C
300°C
800°C
900°C
Nb - 27.2 at % Hf

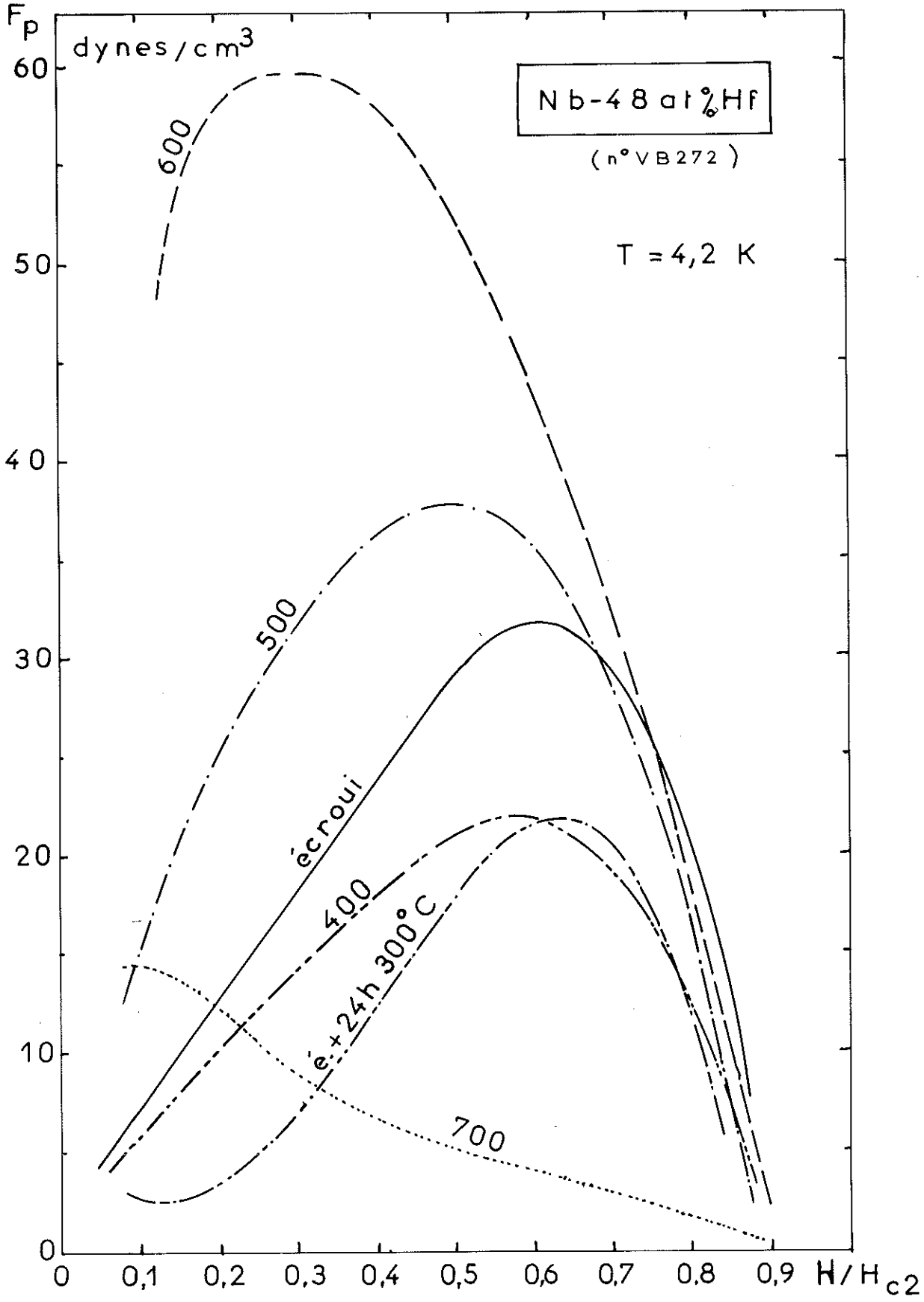


Fig.6-5- Force d'ancrage en fonction de H / H_{c2} pour pour différents traitements thermiques(alliage à 48 at%Hf)

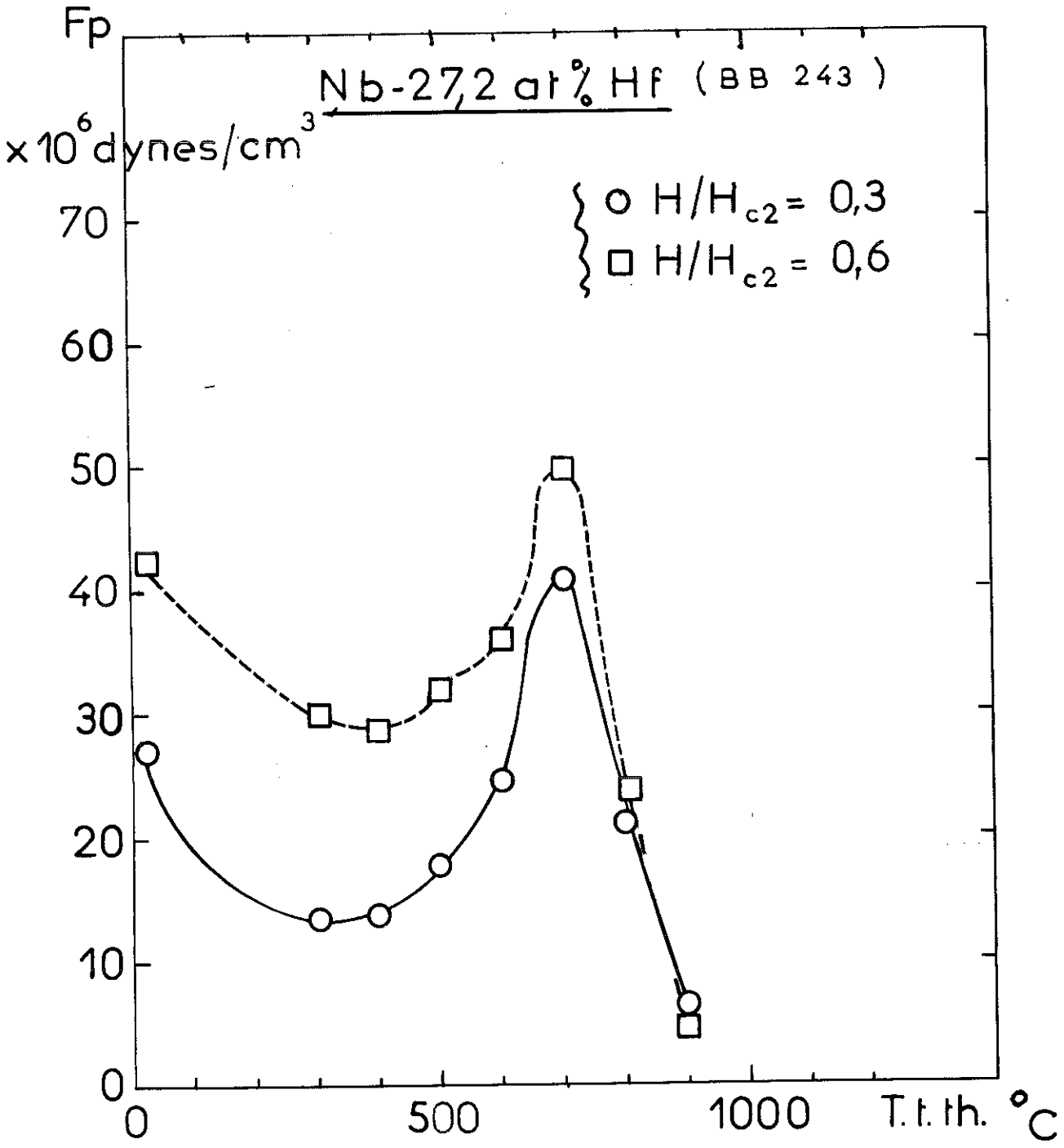


Fig.8-6-Variation de F_p dans un alliage à27,2 at%Hf en fonction de la température de traitement thermique (T.t.th.) pour différentes valeurs de H/H_{c2}

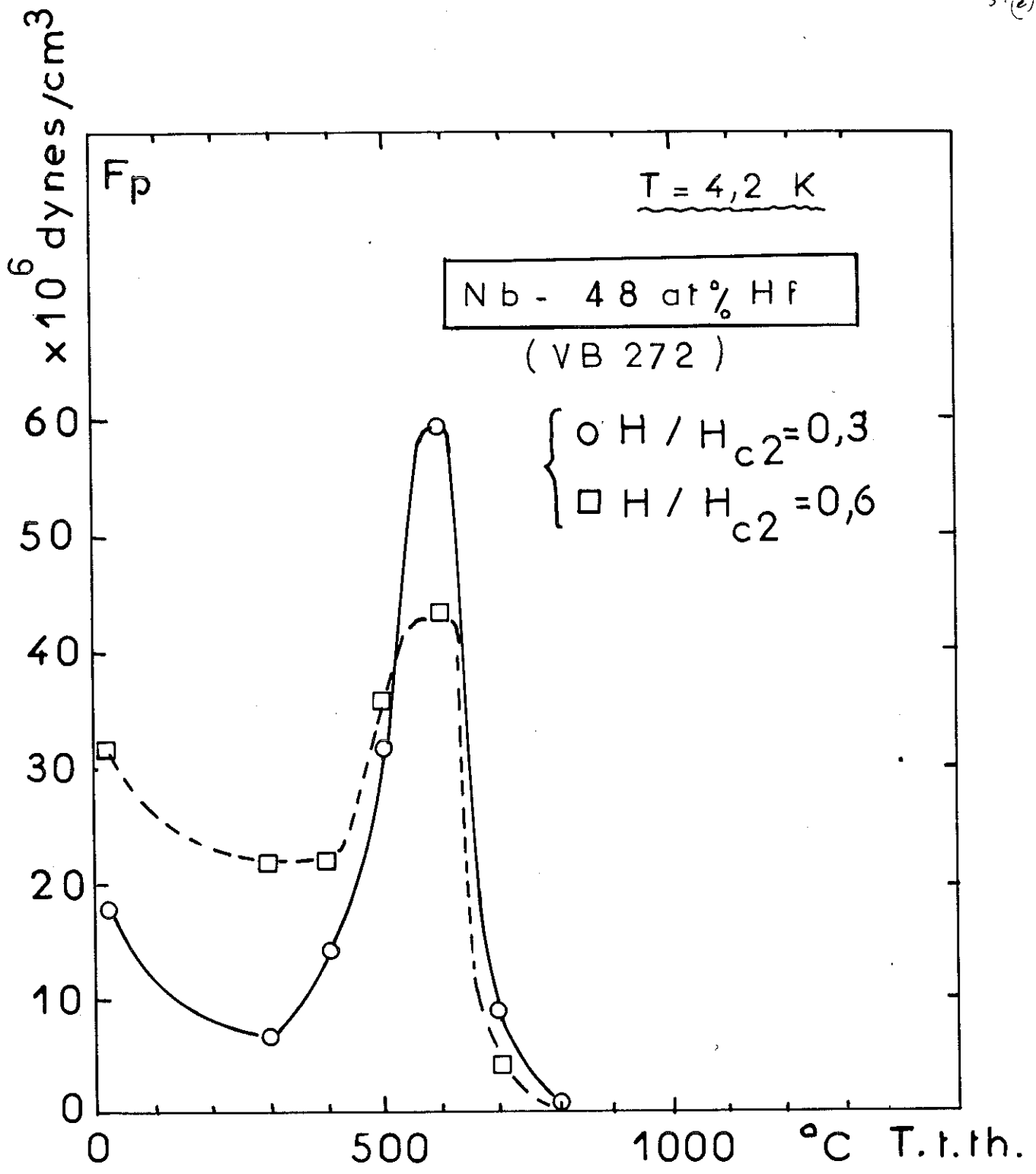
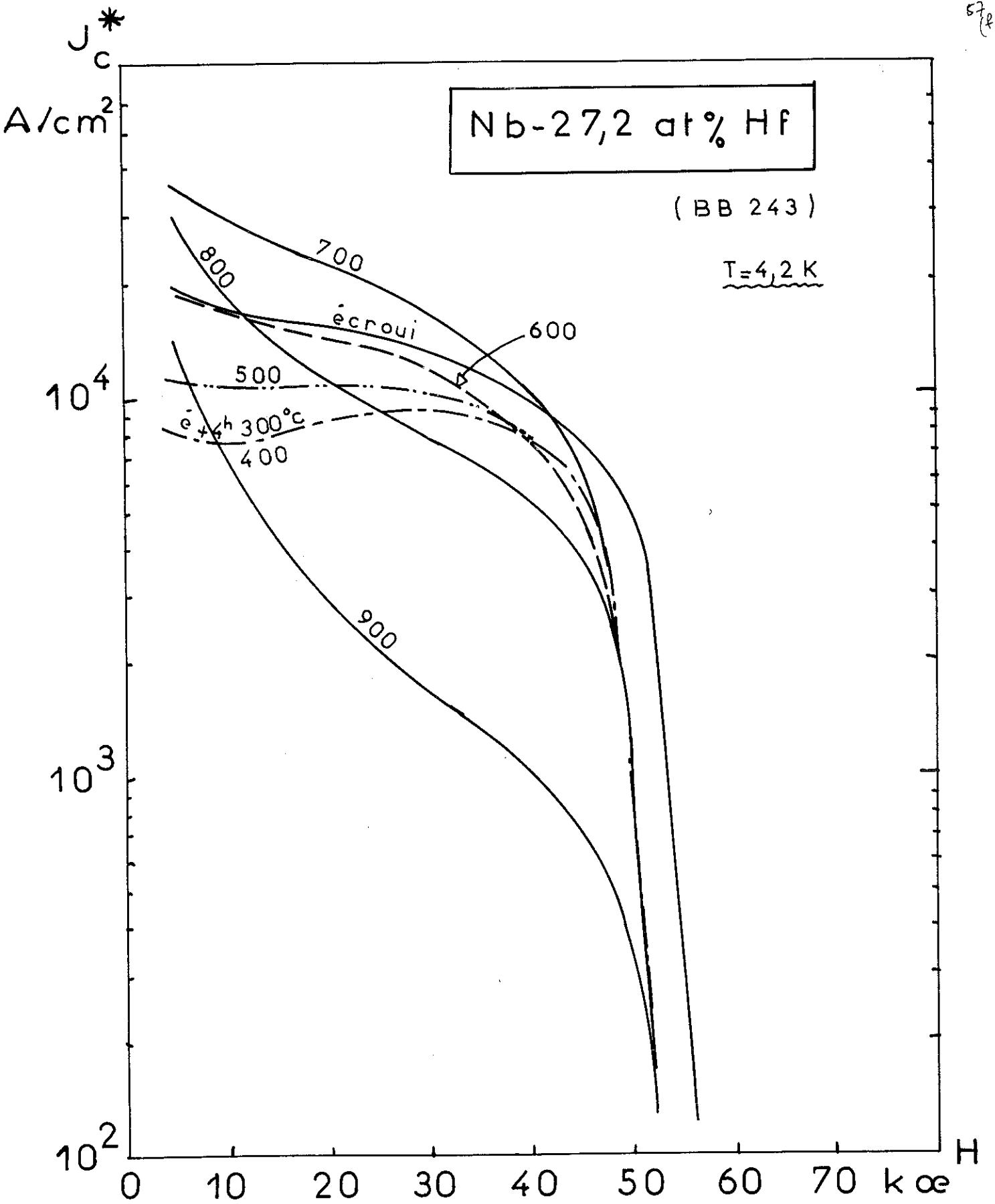


Fig.8-7- Variation de F_p dans un alliage à 48 at%Hf en fonction de la température de traitement thermique (T.t.th.) pour différentes valeurs de H/H_{c2} .



- Fig.8-8- $J_c^*(H)$ calculée pour différentes températures de recuit sur un alliage à 27,2 at%Hf .

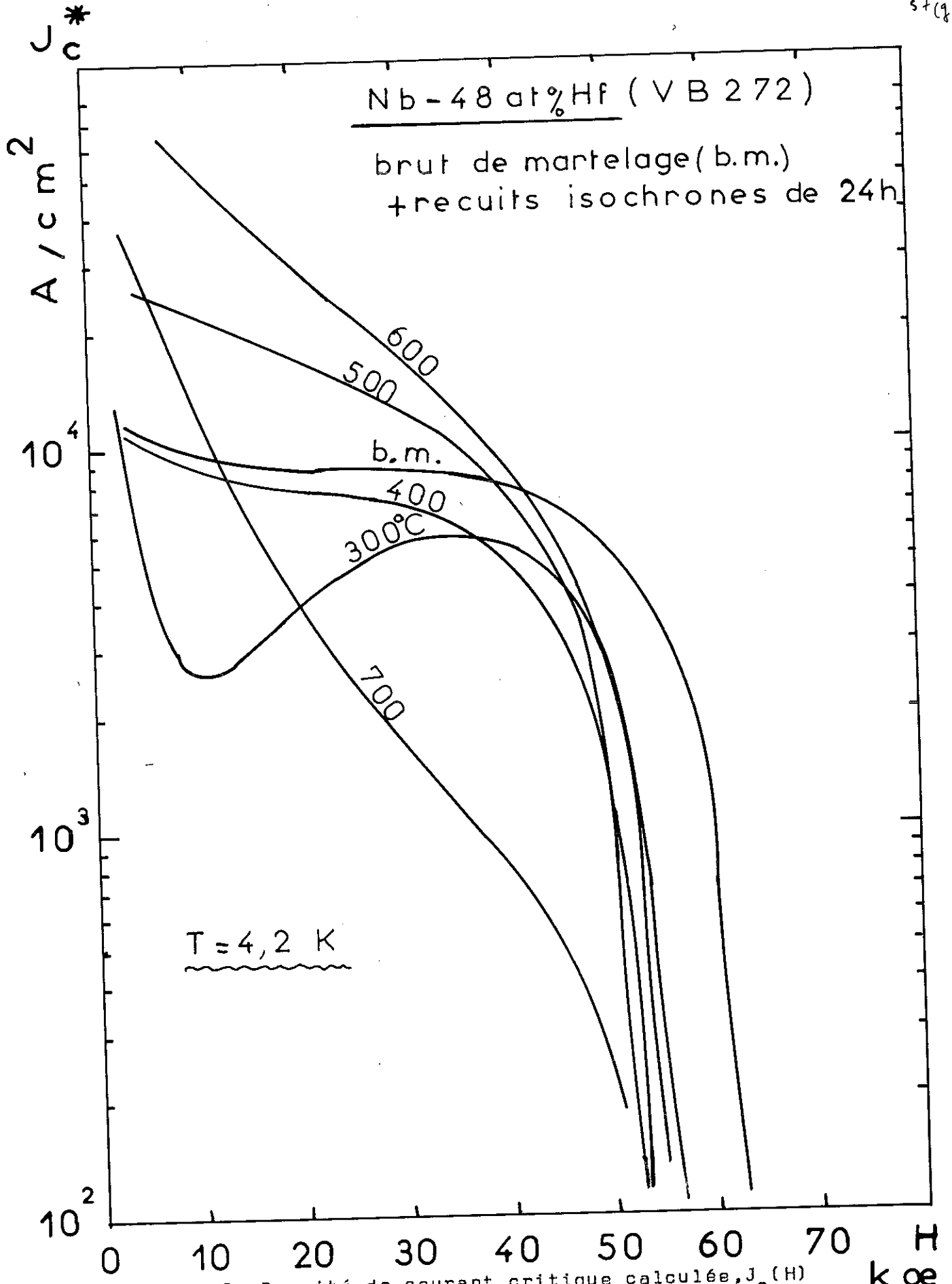


Fig.8-9- Densité de courant critique calculée, $J_c(H)$ pour différentes températures de recuit (alliage à 48 at%Hf).

de ces deux paramètres (ou de l'un deux) va constituer pour le vortex un gradient de potentiel d'où une force résultante qui sera attractive ou répulsive suivant le signe du gradient. Il en résulte que les dimensions des centres d'ancrage doivent être au moins de l'ordre de grandeur de ξ , le plus petit de ces deux paramètres (quelques dizaines à quelques centaines d'Å), ce qui exclut les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) et les très petits défauts. Les centres d'ancrage sont donc constitués en général par des défauts structuraux étendus (précipités, dislocations, ségrégations....). Leurs interactions avec les lignes de vortex ne sont pas indépendantes les unes des autres, mais couplées par l'élasticité du réseau de vortex.

Ainsi, la force d'ancrage par unité de volume, F_p, force globale qui peut être appliquée au réseau des vortex sans les décrocher des centres d'ancrage, va dépendre :

- d'une part du champ magnétique par l'intermédiaire de l'élasticité du réseau de vortex et de la densité de vortex.
- d'autre part de la microstructure par l'intermédiaire de la densité des centres d'ancrage, de leur répartition et de la force élémentaire d'interaction entre un centre et un vortex.

Nous discuterons successivement ces deux aspects de la variation de F_p.

b/ Variation de F_p avec H

Après de nombreuses approches qualitatives proposées par divers auteurs[41][42], Labusch[43] a récemment élaboré une théorie statistique reliant les différents paramètres dont dépend F_p, dans le cas où la distance d'interaction entre un vortex et un centre d'ancrage est plus petite que la distance entre vortex. Cette théorie peut s'appliquer à l'ancrage par des dislocations, ce qui semble bien être le cas dans nos échantillons, comme nous le verrons plus loin. Elle conduit à une expression explicite de F_p, uniquement dans le cas

où $\alpha / 4\pi C_{66} << 1$ ("approximation de réseau"), C_{66} étant le module de cisaillement du réseau de vortex dans le plan perpendiculaire aux vortex, et, $\alpha = \langle \nabla\nabla U \rangle$, U étant le potentiel d'interaction entre centre d'ancrage et vortex. L'expression obtenue s'écrit :

$$F_p = N_c \cdot K_o^2 \cdot G \qquad (8\text{-}1)$$

avec la fonction

$$G = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{H}{\phi_o}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\sqrt{C_{11} C_{44}}} + \frac{1}{\sqrt{C_{66} C_{44}}} \right) \qquad (8\text{-}2)$$

Dans ces expressions N_c est la densité de dislocations, K_o la force maximum d'interaction entre un centre et un vortex, C_{11}, C_{44} et C_{66} les modules de rigidité du réseau de vortex, et, ϕ_o le quantum de flux.

La variation de F_p avec H s'obtient en remplaçant les modules de rigidité par leurs expressions en fonction de H, H_{c2} et κ.

Les quantités C_{11}, C_{44} et C_{66} ont été calculées par Labusch[44][45] et par Brandt[46] dans des intervalles de champ magnétique bien déterminés:

-Pour tout l'intervalle compris entre H_{c1} et H_{c2}

Labusch[44] donne :

$$\begin{cases} C_L = C_{11} - C_{66} = \dfrac{B^2}{4\pi} \dfrac{\partial H_e(B)}{\partial B} & (8\text{-}3) \\ C_{44} = \dfrac{B\, H_e(B)}{4\pi} & (8\text{-}4) \end{cases}$$

où $H_e(B)$ est la courbe réversible à l'équilibre.

- Pour $H << H_{c2}$ Labusch[45] donne :

$$C_{66} = \frac{1}{8\pi} \int_0^B x^2 \, H''(x) \, dx \; . \qquad (8\text{-}5)$$

et Brandt[46] donne :

$$C_{66} = \frac{B H_{c2}}{4\pi \kappa^2} \left(0,118 - \frac{2\pi H_{c2}}{B \kappa^2} \cdot 0,007 \right) \qquad (8\text{-}6)$$

$$\text{pour } B \gtrapprox \frac{0,6\, H_{c2}}{\kappa^2}$$

- Au voisinage de H_{c2}, en utilisant les équations de Ginzburg-Landau, linéarisés, Labusch[44] obtient :

$$C_{66} = \frac{H_c^2}{4\pi} \cdot \frac{\kappa^2}{(2\kappa^2 - 1)\beta^2} \cdot 0,48 \left(1 - \frac{H}{H_{c2}}\right)^2 \qquad (8\text{-}7)$$

$\beta = 1,16$

Ne connaissant pas les courbes d'aimantation réversibles de nos échantillons, il n'est pas possible d'utiliser l'expression (8-5) pour calculer C_{66}. Nous avons alors utilisé l'expression (8-6) proposée par Brandt[46].

A l'aide de ces expressions, et, en assimilant l'induction magnétique B au champ magnétique H ($-4\pi M \ll H$), nous avons calculé, pour nos échantillons de différentes concentrations, les fonctions G en champs faibles et en champs forts que nous désignons respectivement par G_1 et G_2. Leurs variations avec H/H_{c2} sont données sur la figure 8-10. On peut remarquer que les courbes G_1 et G_2 se coupent pour $H/Hc_2 \approx 0,3$.

En utilisant d'une part G_1 pour $H/H_{c2} < 0,3$ et G_2 pour $H/H_{c2} > 0,3$, et, d'autre part nos résultats expérimentaux sur F_p, nous avons calculé à partir de l'expression (8-1) la quantité $K_o\sqrt{N_c}$ pour nos échantillons écrouis (E1). Les résultats obtenus sont reportés en fonction du champ réduit H/H_{c2} sur la figure 8-11. Les calculs effectués pour les échantillons contenant 27,2 et 48 at% Hf recuits à différentes températures donnent des courbes d'allure très semblable que nous n'avons pas reportées ici.

$$\times \frac{1}{2\phi_0}\sqrt{\frac{\pi}{\phi_0}} = G$$

$$\begin{cases} G_1 = \dfrac{1}{2\phi_0}\sqrt{\dfrac{\pi}{\phi_0}}\ \dfrac{1}{\sqrt{H_{c2}}}\left(\dfrac{1}{\sqrt{x}} + 2{,}92\ \kappa\right) \\ G_2 = \dfrac{1}{2\phi_0}\sqrt{\dfrac{\pi}{\phi_0}}\ \dfrac{1}{\sqrt{H_{c2}}}\left(\dfrac{1}{\sqrt{x}} + 3{,}35\ \dfrac{\sqrt{x}}{1-x}\ \kappa\right) \end{cases}$$

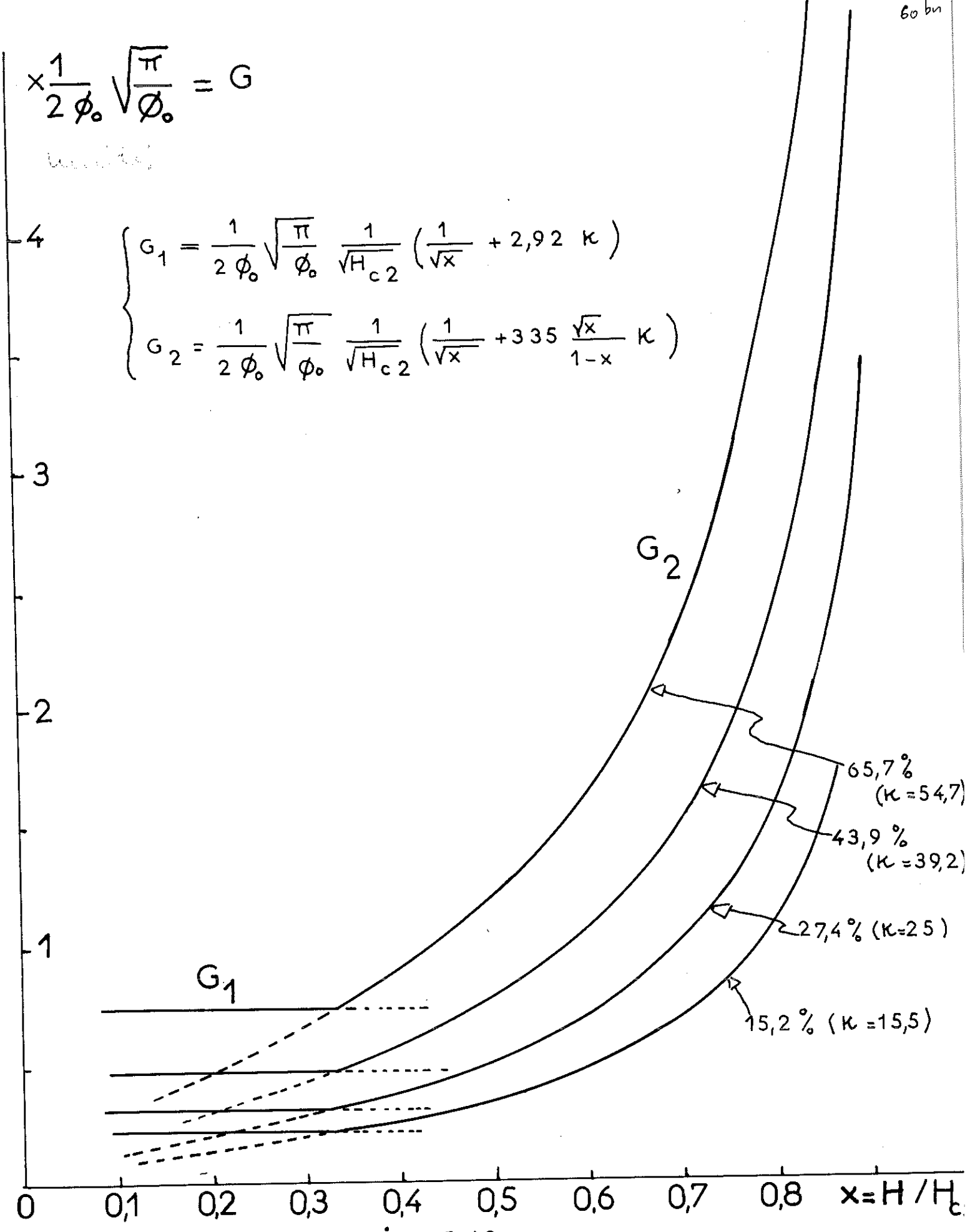
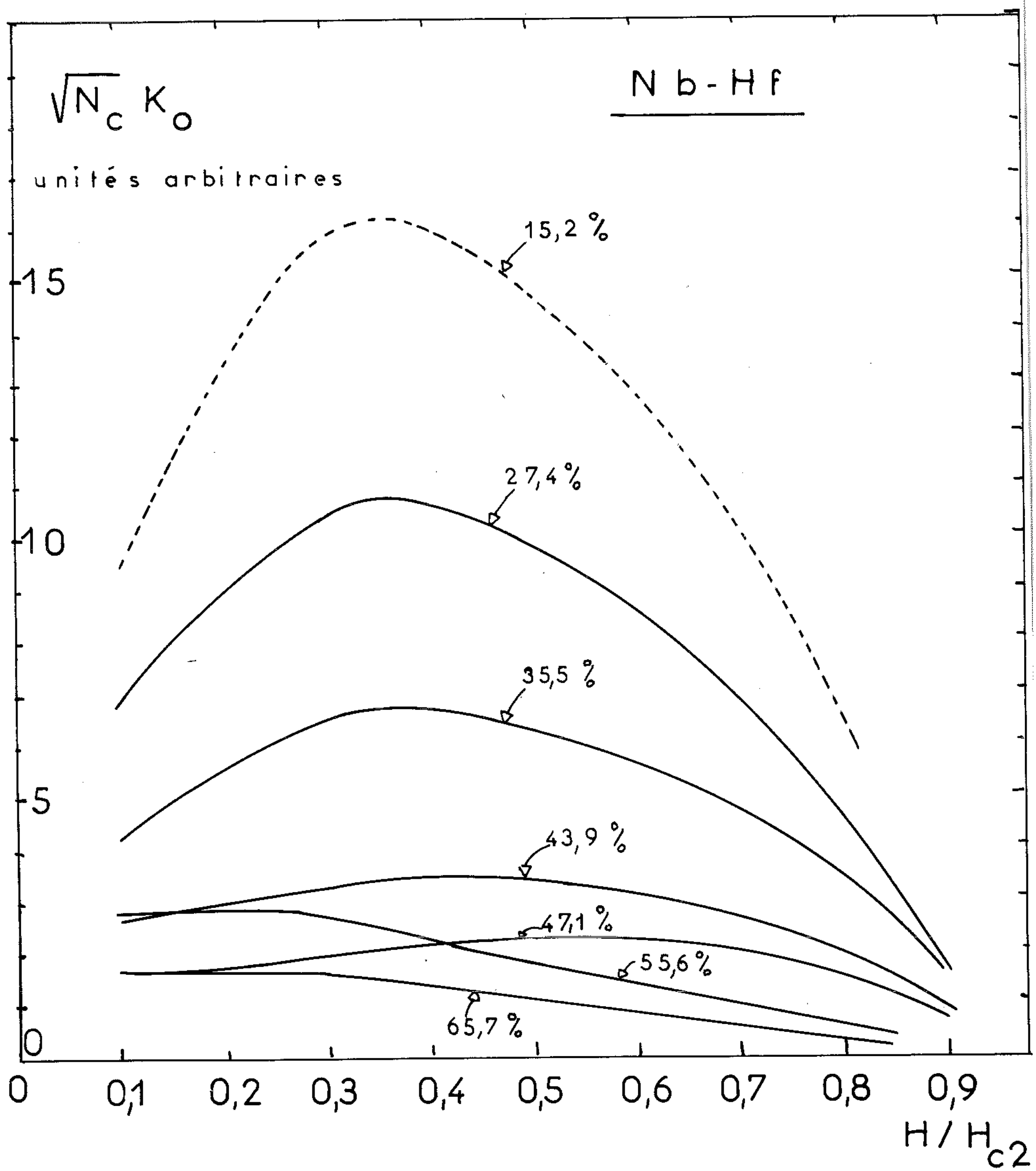


Fig. 8-10



$\sqrt{N_c}\,K_o$
unités arbitraires
Nb-Hf
15,2 %
27,4 %
35,5 %
43,9 %
47,1 %
55,6 %
65,7 %
15
10
5
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
H/H_{c2}

Fig. 8-11

L'examen de ces courbes montre que:

-En champs faibles, $(K_o\sqrt{N_c})$ ne tend pas vers une valeur constante comme on pourrait vraisemblablement s'y attendre. En effet, dans ce cas où les vortex sont suffisamment distants les uns des autres pour que les interactions entre eux soient négligeables, on conçoit mal que la force d'ancrage élémentaire puisse varier avec leur nombre donc avec le champ magnétique, et, on devrait avoir K_o=cte.

-En champs forts, $K_o\sqrt{N_d}$ ne décroit pas linéairement avec le champ, comme on pourrait s'y attendre d'après la variation en $(I-H/H_{c2})$ de la valeur moyenne du carré du paramètre d'ordre, $\langle\psi^2\rangle$.

Ce comportement prévu de $K_o\sqrt{N_c}$ (partie constante, puis décroissante linéaire avec le champ) a été effectivement observé par H.Freyhardt(47) sur des alliages Pb-Na où le paramètre κ est relativement faible, de l'ordre de 4 à 5.

Il est possible que la théorie de Labusch ne puisse être appliquée à nos alliages en raison:

I) de leurs forts κ. En effet, dans nos alliages, λ est toujours très grande (quelques milliers d'Å) et les vortex se recouvrant dès les faibles inductions (quelques centaines de gauss) il est alors possible que la distance d'interaction entre les centres d'ancrage et les vortex ne soit pas inférieure à la distance entre vortex, comme le suppose la théorie.

2) de la répartition non-statistique des centres d'ancrage. En effet, dans nos alliages l'ancrage des vortex est dû essentiellement aux dislocations qui, comme nous l'avons dit plus haut, ne sont pas distribuées au hasard mais forment plutôt un réseau cellulaire plus ou moins régulier (cf. §I-3).

Si la théorie de Labusch ne semble pas pouvoir s'appliquer à nos alliages , on peut tirer de nos mesures quelques conclusions qualitatives en ce qui concerne la variation de F_p avec H .

Il résulte du déplacement du maximum des courbes $F_p(H/H_{c2})$ avec les traitements thermiques que la forme de la fonction $F_p(H/H_{c2})$ dépend de la microstructure , c'est à dire de l'un des paramètres K_o , N_c et éventuellement de la répartition des centres d'ancrage , ou de plusieurs d'entre eux.

N_c et la répartion des centres ne dépendent que de la microstructure ; par contre K_o dépend à la fois de la structure des centres d'ancrage et de celle des vortex . En conséquence , si la forme de $F_p(H/H_{c2})$ dépend de K_o , on doit pouvoir observer une corrélation entre la force moyenne d'ancrage par vortex $f_p=F_p.(\Phi_o/B)$ et la position du maximum de la fonction $F_p(H/H_{c2})$, quelle que soit la façon dont on fait varier K_o ; soit en modifiant les centres d'ancrage (par traitement thermique) , soit en modifiant les vortex eux-mêmes (par la concentration des alliages) . Pour cela nous avons porté f_p correspondant à F_p maximale pour chaque courbe $F_p(H/H_{c2})$ en fonction des valeurs de H/H_{c2} correspondant au maximum , aussi bien pour les échantillons de concentrations différentes que pour les échantillons de même concentration recuits à différentes températures . On peut voir sur la figure 8-12 qu'il semble bien exister une telle corrélation et par conséquent que la forme de la fonction $F_p(H)$ dépend de K_o [48]. Il en résulte que , soit K_o est de la forme $\mathcal{F}(K_o,H)$, soit la fonction traduisant le couplage entre les vortex (fonction G de Labusch) est de la forme $\mathcal{G}(K_o,H)$.

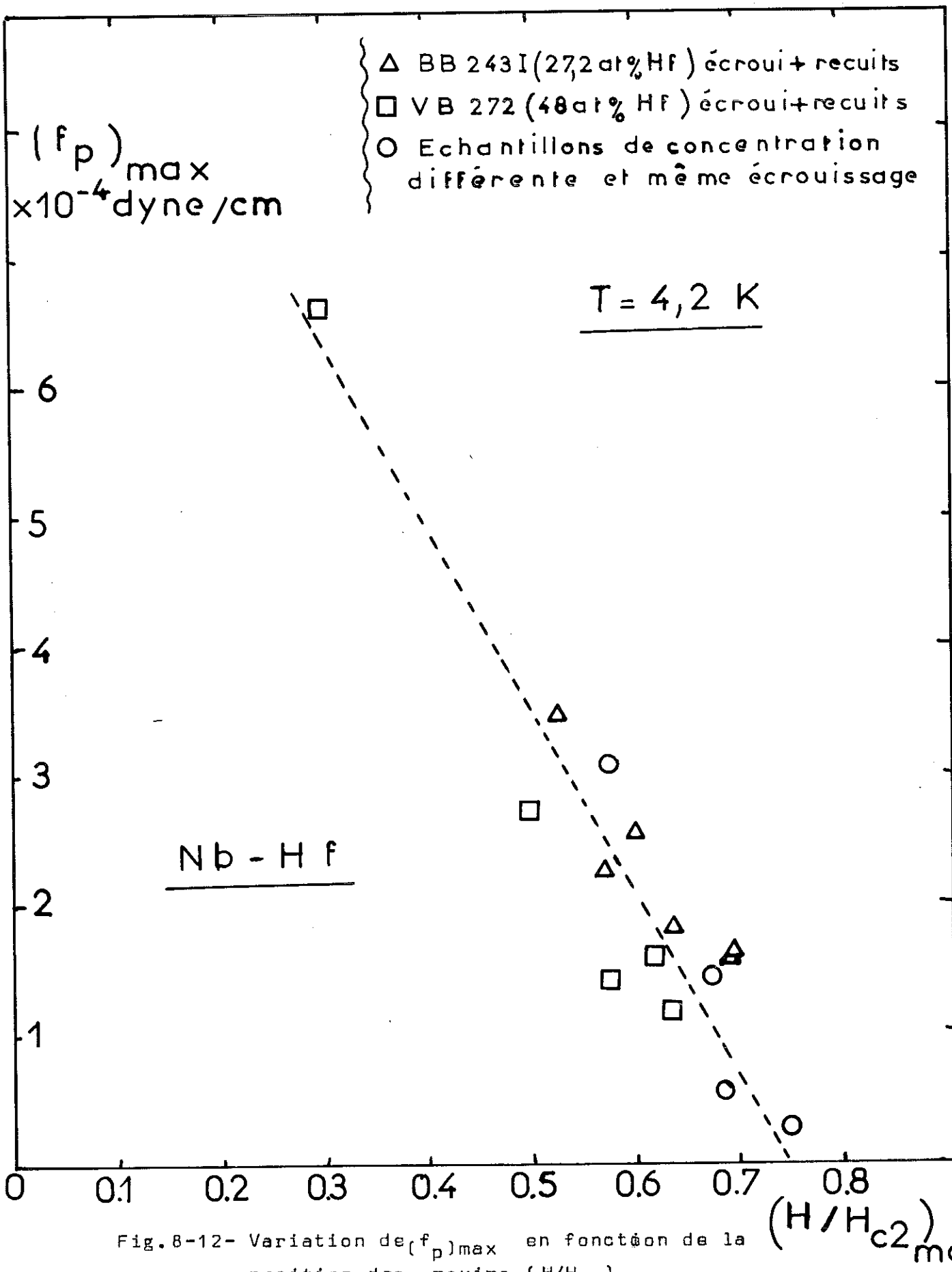


Fig. 8-12- Variation de $(f_p)_{max}$ en fonction de la position des maxima $(H/H_{c2})_{max}$.

c/ Influence de la microstructure et de la concentration en Hf .

En l'absence , comme nous venons de le voir , d'une théorie satisfaisante applicable à nos alliages , et , permettant de séparer la force élémentaire d'interaction des autres paramètres (en particulier du champ magnétique) , il n'est guère possible de discuter quantitativement l'influence de la microstructure et de la concentration en Hf sur F_p . Nous nous contenterons donc de discuter qualitativement nos résultats.

L'écrouissage à froid est manifestement la cause de l'ancrage des vortex dans nos échantillons , puisque F_p décroit fortement aux hautes températures de recuit où la recristallisation élimine progressivement l'effet de l'écrouissage .

On peut voir sur les figures 8-4 à 8-7 que le comportement de F_p en fonction des traitements thermiques est qualitativement le même pour les concentrations 27,2 et 48 at% Hf , et ,que par conséquent , la précipitation de la phase α Hf qui apparait entre 500 et800°C dans l'alliage à 48% n'a pas une influence considérable sur F_p .

Le fait que F_p augmente avec la température de traitement thermique suggère que les dislocations isolées , dont le nombre ne peut que décroitre avec les traitements thermiques , ne sont pas responsables de l'ancrage . Avec Narlikar[7] nous admettrons que l'ancrage est dû aux regroupements des dislocations dans les parois de la structure cellulaire observée à plusieurs reprises (c.f. §I-3) dans les métaux et alliages cubiques centés .

En effet , comme nous l'avons vu à propos des variations du champ critique supérieur avec l'écrouissage , ces régions où la densité de dislocations peut être de 10 à 20 fois supérieure à celle du centre des cellules [40], possèdent des κ plus élevés que le reste de l'alliage et constituent donc des puits de potentiel pour les vortex . Comme cela a été observé [49], les traitements thermiques aux températures modérées ont pour effet de renforcer la structure cellulaire , la densité de dislocations augmentant dans les parois des cellules . Il en résulte un accroissement de $\Delta\kappa$ et une augmentation de F_p avec la température de traitement thermique . Aux températures de recuit élevées , la recristallisation élimine progressivement cette structure en même temps que les dislocations, et, F_p décroit .

Notons que la ségrégation des impuretés interstitielles sur les dislocations peut aussi contribuer à renforcer $\Delta\kappa$ et à accroître F_p .

On a pu voir sur la figure 8-1 que pour les échantillons E1 , F_p décroit lorsque la concentration en Hf augmente . Nos échantillons ayant été tous été soumis au même taux d'écrouissage et possédant tous la même structure cristallographique , on peut admettre que la nature et la concentration des centres d'ancrage sont très voisines d'un échantillon à l'autre .

On peut donc considérer en première approximation , que le $\Delta\kappa$ entre les centres d'ancrage et la matrice métallique est constant , et , évaluer la profondeur du puits de potentiel correspondant , à partir de l'expression de l'énergie d'un vortex [50] :

$$E = \left(\frac{\phi_0}{4\pi\lambda}\right)^2 \text{Log}\,\kappa = \frac{\phi_0}{8\pi}\,\frac{H_{c2}}{\kappa^2}\,\text{Log}\,\kappa \qquad (8\text{-}8)$$

et :

$$\Delta E = -\frac{\phi_0}{8\pi}\cdot\frac{H_{c2}}{\kappa^3}\,(2\,\text{Log}\,\kappa - 1).\Delta\kappa \qquad (8\text{-}9)$$

On peut voir sur la figure 8-13 où sont comparées en fonction de la concentration les valeurs de F_p mesurées dans 20 koe et la variation de la fonction $(H_{c2}/\kappa^3).(2.\log\kappa - 1)$, que compte tenu des nombreuses et importantes approximations faites ce simple modèle rend assez bien compte de la variation de F_p avec la concentration .

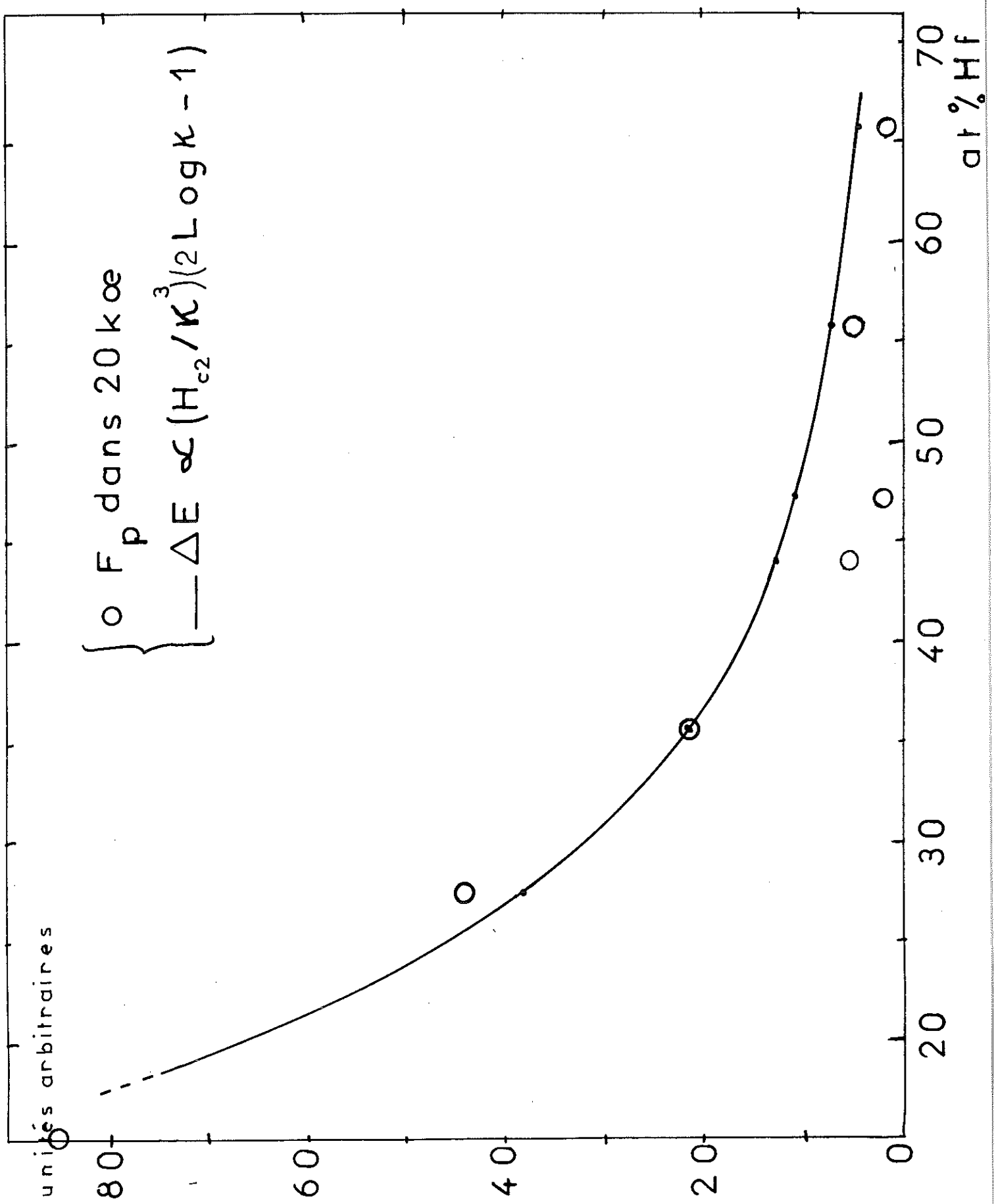


Fig. 8-13- Force d'ancrage F_p mesurée dans 20 koe comparée à la varation de $(H_{c2}/\kappa^3)\cdot(\log\kappa - 1)$, en fonction de la concentration en Hf

-- C O N C L U S I O N --

L'étude des propriétés supraconductrices des alliages Niobium-Hafnium en fonction des "variables" métallurgiques telles que la concentration, l'écrouissage et les traitements thermiques nous a permis :

- de confirmer les études et observations métallurgiques effectuées par ailleurs sur ces alliages et sur des alliages homologues et de montrer en particulier l'extrême sensibilité de la température critique aux modifications structurales situées à la limite de détection des moyens classiques ;

- d'interprêter les variations du champ critique supérieur en fonction de l'écrouissage ;

- de discuter la dépendance fonctionnelle de la force d'ancrage avec le champ magnétique et de tester dans le cas des alliages à grands κ une théorie statistique récemment proposée pour son calcul ;

- de constater que ces alliages sont moins intéressants du point de vue des applications que leurs homologues déjà commercialisés en raison de leurs champs critiques plus faibles et de leur densité de courant critique qui, bien que nous n'ayons pas cherché à l'optimiser, semble devoir être moins élevée.

-- R E F E R E N C E S --

(1) J.D. LIVINGSTONE and H.W. SCHADLER - Prog. Mat. Sci. Vol. 12, n°3 (1964)

(2) J.P. GIVORD, R.T. N° 69C09. Rapport final à la D.G.R.S.T. (3 Mars 1969)

(3) A. TAYLOR and N.J. DOYLE - The constitution of the Nb-Hf system. J. Less Common Metals 7, 31 (1964)

(4) M.A. TYLKINA, I.A. ISYGANOVA and E.M. SAVITSKII - The Nb-Hf System. Russian Journal of Inorg. Chem. Vol 9, n°7, pp. 893-895 (July 1964)

(5) H. KATO, R.E. SIEMENS, H.R. BABITZKE. Cb-Hf Equilibrium diagram. USBM, Rep. of Invest. 6492 (1964)

(6) A.V. NARLIKAR and D. DEW HUGHES, Phys. Stat. Sol. 6, 383 (1964)

(7) A.V. NARLIKAR and D. DEW-HUGHES, Journ. of Mater. Sci. 1, 317 (1966)

(8) A.C. BARBER - Second House Colloquium on Superconductivity held at the University of Erlangen - Nürnberg (25April 1969

(9) I. PFEIFFER and H. HILLMANN. Acta Metall. 16, 12, pp. 1429 - 1439 (1968)

(10) J.K. HULM and R.D. BLAUGHER, Phys. Rev. 123, 1569 (1961)

(11) T.G. BERLINCOURT and R.R. HAKE, Phys. Rev. 131, 140 (1963)

(12) R.E. SIEMENS, H.R. BABITZKE and H. KATO - Phase relations and superconducting properties of the Cb-Hf system. USBM-U-1094 (1964)

(13) R.E. SIEMENS, L.L. ODEN and D.K. DEARDOFF, Bureau of Mines Report of Investigations - 7258, (May 1969)

(14) Ces diagrammes de Rayons X ont été effectués par M^elle SAYETAT du L.E.P.M. (C.N.R.S.)

(I5) J.M. TEIXEIRA - Thèse : Faculté des Sciences de Grenoble (I970). "Appareil de mesure et analyse numérique de la résistivité électrique entre 4 et 300°K. Application aux alliages Niobium-Hafnium".

(I6) D.J. COMETTO, G.L. HOUZE and R.F. HEHEMANN - Trans. of Met. Soc. of AIME- Vol. 233, p.30 (I965)

(17) J.O. STIEGLER, J.T. HOUSTON and M.L. PICKLESIMER Journ. of Nucl. Mater. 11, 1, pp 32-40 (1964)

(18) R.F. HEHEMANN and S.T. ZEGLER, Trans. of Met.Soc. of AIME - Vol. 236, p. I594 (Nov. I966)

(19) W.G. BRAMMER and C.G. RHODES - Phil. Mag. I6, p.477 (I967)

(20) D. KRAMER and C.G. RHODES - Trans. of Met. Soc. of AIME 236, p. I6I2 (Octobre I967)

(21) B.A. HATT and V.G. RIVLIN - Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) Ser. 2, Vol. 1, p.1145 (1968)

(22) G. BON MARDION - Thèse : Faculté des Sciences de Grenoble (I965)

(23) P. MARGOTIN et R. DURAND - Mémoires Scientifiques Rev. Metallurg. LIX N°4, p. 255-262 (I962)

(24) D. SAINT-JAMES and G. SARMA - Type II Superconductivity Pergamon Press. Ltd. (I969)

(25) J.A. CAPE - Phys. Rev. I48, 257 (I966)

(26) R.R. HAKE - Phys. Rev. I58, 356 (I967)

(27) K. MAKI - Phys. Rev. I48, 362 (I966)

(28) J. FRIEDEL, P.G. de GENNES and J. MATRICON, Appl. Phys. Letters 2, 119 (1963)

(29) C.B. BEAN - Phys. Rev. Letters, 8, 250 (1962)

(30) P.W. ANDERSON - Phys. Rev. Letters, 9, 309 (1962)

(31) Y.B. KIM, C.F. HEMPSTEAD and A.R. STRNAD - Phys. Rev. Letters 9, 306 (1962)

(32) Y. SHAPIRA and L.J. NEURINGER, Phys. Rev. I40, AI638 (I965)

(33) A.R. STRNAD and Y.B. KIM, in Proceedings of the Symposium on Quantum Fluids, University of Sussex (I965)

(34) B.B. GOODMAN, J. HILLAIRET, J.J. VEYSSIE et L. WEIL, Compt. Rend. Ac. Sci. 250, 542 (I960)

(35) F. HEINIGER, E. BUCHER and J. MULLER - Phys. Kondens Materie, 5, pp 243-284 (I966)

(36) F.J. MORIN and J.P. MAITA - Phys. Rev. I29,1115 (I963)

(37) C.H. CHENG, K.P. GUPTA, E.C. VAN REUTH and P.A. BECK Phys. Rev. I26, 2030 (I962)

(38) N.R. WERTHAMER, E. HELFAND and P.C. HOHENBERG, Phys. Rev. I47, 295 (I966)

(39) Z.S. BASINSKI, J.S. DUGDADE and H. HOWIE - Phil. Mag. Vol. 8, p. I989 (I963)

(40) T.W. BARBEE - Phys. Stat. Sol. 3I, 535 (I969)

(4I) W.A. FIETZ and W.W. WEBB, Phys. Rev. I78, 657 (I969)

(42) H.T. COFFEY - Phys. Rev. I66, 447 (I968)

(43) R. LABUSCH - Cryst. Lattice Defects, Vol.I pp.I-I6 (I969)

(44) R. LABUSCH - Phys. Stat. Sol. 32, 439 (I969)

(45) R. LABUSCH - Phys. Stat. Sol. I9, 7I5 (I967)

(46) E.H. BRANDT - Phys. Stat. Sol. 35, I027 (I969).

(47) H. FREYHARDT - Thèse . Gottingen (I970) .

(48) O. BETHOUX et J.Y. GUERIN . Publication LTI2 , KYOTO (I970).

(49) G.R. LOVE and C.C. KOCH - Appl. Phys. Letters .Vol.I4 n°8 p.250 (April I969) .

(50) P.G. DE GENNES - Superconductivity of Metals and Alloys (W.A. Benjamin , Inc. , New-York , I966) .

-- TABLEAU N°1 --

PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES METAUX DE DEPART

(les teneurs sont en p.p.m.)

Eléments	HAFNIUM	NIOBIUM			
		Kawecki	Stark	Ciba	U.K.
O_2	10	240	25	310	
N_2	1		250	63	42
H_2	2				
C		60	250	292	40
Ti	< 50	10	20	< 20	< 20
Ta		3500	2200	420	20-45
W		160	1700	< 20	< 20
Fe	45		40	< 20	< 20
Si	< 50			8	16
B	< 0,5				
Co	< 2				
Cr	< 10				
Cu	< 10				
Mo	< 10			< 20	< 20
Ni	< 10			< 10	< 10
P	< 75				
V	< 10				
Al				< 50	< 50
Sn				< 20	< 20
Zr	0,63%			< 65	< 65

TABLEAU N°2 : Echantillons "écrouis" E1

Echantillons N°	teneur visée at% Hf	Teneurs analysées Hf at%	O_2 ppm	N_2 ppm	teneur en poids % Hf	Traitement métallurgique	Phases en présence (RX)	Nb de départ
BB 99 E1	10	6,3	50	20	11,4		β	
BB 102 E1	10	7,6	"	"	13,6	Fusion sous forme de boutons Ø50mm épaisseur 15mm	β	KAWECKI + refondu par bombardement electr.
BB 103 E1	20	15,2	"	"	25,6		β	
BB 104 E1	30	27,4	"	"	42	+ Forgeage à 1000°C du bouton jusqu'au carré de 12mm de coté	β	
BB 107 E1	40	35,5	"	"	51,4		β	
BB 106 E1	50	43,9	"	"	60,0		β	
BB 100 E1	50	47,1	"	"	63,1	+ après usinage martelage à froid depuis Ø 9,5mm jusqu'au rond Ø3mm	β	
BB 105 E1	60	55,6	"	"	70,6		β	
BB 108 E1	70	65,7	"	"	78,6		β	
BB 101	90	86,3	"	"	92,4	Réduction de section à froid : 87,5%	α + β	
BB 110	90	89	"	"	93,9		α + β	
BB 243 E1	30	27,2	"	45	42,0		β	UGINE KUHLMANN
BB 245 E1	50	46,3	"	21	62,3		β	
BB 294 E1	55	52,5	-	38	67,8		β	
BB 295	45	42,3	-	25	58,3		β	

Echantillon N°	Teneur analysée at% Hf	Traitement métallurgique	Phases en présence (R.X.)
BB 99 E2	6,3	Etat écroui E1 + recuit 3h à 1000°C sous vide + trempés à l'huile	β
BB I02 E2	7,6		β
BB I03 E2	I5,2		β
BB I04 E2	27,4		β
BB I07 E2	35,5		β
BB I06 E2	43,9		β
BB I00 E2	55,6		β
BB I08 E2	65,7		β

TABLEAU N°3 : Echantillons recuits 3h à 1000°C (E2)

Etat métallurgique.	Diamètre mm	Taux d'écrouissage %	Concentration
brut de fusion (b.f)	5	-	48at% Hf repère n° VB 272
(b.f + martelé à froid à Ø3mm	3,084	62	
b.f + martelé à Ø2	1,922	85,2	
b.f. + martelé à Ø1	1,005	96	

TABLEAU N°4 : Echantillons de même concentration écrouis différemment.

<table>
<tr><th rowspan="2">Etat Metallurgique</th><th colspan="5">CONDITIONS DE TRAITEMENT</th><th rowspan="2">NIOBIUM de Départ VB272(48at%)</th></tr>
<tr><th>BBI03 (I5,2%)</th><th>BBI04(27,4%)</th><th>BBI07(35,5%)</th><th>BB294(52,5%)</th><th>VB272(48%)</th></tr>
<tr><td>brut martelage (b.m.)</td><td colspan="4">Etat El (Ø3mm) puis martelage à froid jusqu'à Ø 0,6mm environ</td><td>Réduction à froid :98,2% Ø3mm</td><td rowspan="9">CIBA + 5 fusions par bombardement électronique</td></tr>
<tr><td>b.m.+ maintien à 300°C</td><td></td><td>24H sous vide</td><td></td><td>24 H sous</td><td></td></tr>
<tr><td>b.m+ maintien à 400°C</td><td></td><td>puis refroidissement normal</td><td>24H sous vide puis refroidissement normal du four</td><td>vide puis refroidissement normal</td><td>24 H sous vide puis refroidissement normal</td></tr>
<tr><td>b.m.+ maintien à 500°C</td><td>24H sous vide puis</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>b.m.+ maintien à 600°C</td><td>arrêt par refroidissement naturel du four</td><td>3H sous vide puis arrêt par refroidissement naturel du four</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>b.m.+ maintien à 700°C</td><td></td><td></td><td></td><td>24H sous vide + trempe à l'huile</td><td></td></tr>
<tr><td>b.m.+ maintien à 800°C</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>24 H sous vide + trempe à l'huile</td></tr>
<tr><td>b.m+maintien à 900°C</td><td colspan="3" rowspan="2"></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>b.m +maintien à 1000°C</td><td></td><td></td></tr>
</table>

TABLEAU N°5 : Alliages recuits à différentes températures

Echantillon N°		concentration at % Hf	H_{cs} (4,2 K) / H_{c2} KOE	T_c °K	ρ_o μΩ-cm	χ_n 10^{-6} uem/g	κ_2 (4,2 K)
BB 99	E1	6,3	25	9,80	7,84	2,25	
	E2		22	9,78	7,54	2,23	
BB 102	E1	7,6	27	9,81	8,83	2,05	
	E2		26	9,81	8,47	2,04	
BB 103	E1	15,2	45,6	9,80	17,83	1,92	
	E2		41,8	9,75	18,02	1,86	15,5
BB 104	E1	27,4	58,0	9,37	29,88	1,54	25
	E2		55,0	9,22	30,62	1,56	
BB 107	E1	35,5	65,0	8,79	41,69	1,27	
	E2		60,5	8,80	41,48	1,24	34
BB 106	E1	43,9	68,0	8,05	54,88	1,13	
	E2		61,0	8,44	55,07	1,07	39,2
BB 100	E1	47,1	-	7,93	60,6		
	E2		61,0	8,15	56,1	1,06	39,9
BB 105	E1	55,6	66,0	7,72	70,00	0,92	
	E2		60,0	7,40	71,92	0,89	49
BB 108	E1	65,7	50,0	6,92	90,94	0,77	
	E2		48,7	6,37	92,29	0,76	54,7
BB 101	E1	86,3	51,0	7,10	14,97	0,52	
BB 110	E1	89	51,0	7,15	15,81	0,49	
BB 245	E1	46,3	68	-	-	0,97	

- TABLEAU N°6 -

N°	BB I03		BB I04		BB I07		VB 272		BB 294	
Concentration at% Hf	I5,2		27,4		35,5		48		52,5	
forme des échantillons	fil Ø 0,6		fil Ø 0,6		fil Ø 0,6		Ø 3		fil Ø 0,6	
	T_c K	ρ_o $\mu\Omega$.cm	T_c K	ρ_o $\mu\Omega$.cm	T_c K	ρ_o $\mu\Omega$.cm	T_c K	ρ_o $\mu\Omega$.cm	T_c K	ρ_o $\mu\Omega$.cm
brut martelage (b.m)	9,63	I8,8I	9,36		8,77	4I,90	7,9I	59,05	7,54	65,95
b.m. +24H 300°C	9,53	I9,06	9,20		8,66	42,56	7,72	58,89	7,26	67,I8
b.m. +24H 400°C	9,55	I9,00	9,2I		8,65	44,I3	7,52	59,I8	7,07	66,99
b.m. +24H 500°C	9,55	I8,82	9,I9		8,49	43,72	7,55	58,67	7,I4	64,53
b.m. +24H 600°C	9,54	I8,60	(3H à 600°C) 9,2I		8,49	4I,92	7,86	54,48	7,66	48,I2
b.m. +24H 700°C	9,57	I8,50	(3H à 700°C) 9,23		8,95	4I,79	7,97	56,38	8,47	49,II
b.m. +24H 800°C	9,58	I8,42	(3H à 800°C) 9,36		9,I2	39,63	7,86	57,65	7,9I	63,00
b.m. +24H 900°C	-	-	-	-	-	-	7,96	58,I9	7,82	64,58
b.m. +24H I000°C	-	-	-	-	-	-	7,7I'	57,83	-	-

TABLEAU N°7 : Température critique et résistivité résiduelle pour différents traitements thermiques et plusieurs concentrations.

- ANNEXE -

	NIOBIUM	HAFNIUM	Unités
Nombre atomique	4I	72	
Poids atomique	92,906	178,49	
Densité à 20°C	8,57	13,29	g/cm^3
Point d'ébullition	4927	5400	°C
Point de fusion	2468	2150	°C
Diamètre atomique	2,94	2,884	Å
Température Debye θ_D	277(1)	252(1)	°K
Chaleur spécifique électronique γ	7,8(1) / $7,2 \times 10^3$	2,16(1) / $1,61 \times 10^3$	$mJ\ mole^{-1} deg^{-2}$ / $erg\ cm^{-3}\ deg^{-2}$
Susceptibilité magnétique à 20 K	$2,34 \times 10^{-6}$ (2)	$0,46 \times 10^{-6}$ (3)	uem /g
Structure	Cubique corps centré a = 3,30 Å	Hexagonal compact jusqu'à I750°C a=3,188 Å c=5,042 Å Cubique corps centré au-dessus de I750°C; a=3,50 Å	

- PROPRIETES PHYSIQUES DU NIOBIUM ET DU HAFNIUM -

(1) F. HEINIGER et al. Phys. Kondens. Materie 5 243 (1966)

(2) H. SUZIKI, S.MAYAHARA, J. Phys. Soc. Japan - Vol.20n°11 pp.2I02-4 (Nov.I965)

(3) C.G. KREISSMAN and T.R. Mc GUIRE - Phys. Rev. 98, 936 (1955)

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble