

Inscrit aux archives  
originales du Centre de  
documentation du C.N.R.S.  
sous le N°A.O. 6625

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

le grade de Docteur-Ingénieur

par

Gérard Schumacher

---

REALISATION DE PHASES DISPERSÉES DANS UN SUPRACONDUCTEUR  
DE DEUXIEME ESPECE - APPLICATION A L'ETUDE DE L'ANCRAGE  
DES LIGNES DE VORTEX.

---

Soutenue le 4 Février 1972 devant la Commission d'Examen

MM. A. LACAZE

Président

O. BETHOUX

M. RENARD

J. WINTER

Examineurs

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	AUBERT Guy	Physique
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique

MM.	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

#### PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie

MM.	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Melle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
Melle	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique

MM.	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSTI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire

MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (JUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Cette étude, réalisée dans le cadre d'un contrat de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique a été effectuée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble, où Monsieur le Professeur B. DREYFUS a bien voulu m'accueillir. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur qu'a bien voulu m'accorder Monsieur le Professeur LCAZE, en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur RENARD pour le temps précieux qu'il m'a accordé en discussions fructueuses et amicales, ainsi que Monsieur J. WINTER pour son appui constant et efficace.

Monsieur BETHOUX a dirigé mon travail de recherche. Ses nombreux conseils, sa grande bienveillance et sa patience toujours intacte m'ont été d'un grand secours. Ce travail lui doit beaucoup et je voudrais lui exprimer ici une profonde gratitude.

Je remercie également tous mes camarades du laboratoire pour l'aide précieuse qu'ils ont bien voulu m'accorder. Je pense tout particulièrement à M<sup>lle</sup> AMIOT, à MM. BATTUZ, FAURE, GENESTE, NEMOZ, PALLEAU, TUR et VALLIER, ainsi qu'à tout le personnel technique.

Je remercie enfin Madame JULLIEN et Monsieur ROUX qui ont assuré avec dévouement la dactylographie et l'exécution des figures de ce mémoire.

Ce mémoire est présenté sous la forme de trois projets de publications et traite essentiellement des aspects suivants :

- la préparation des échantillons par une méthode particulière qui fait l'objet d'une première publication,
- l'étude expérimentale, relative à ces échantillons, des mécanismes d'ancrage des vortex qui constitue la deuxième publication,
- la troisième publication traite de certains aspects particuliers de l'ancrage des vortex sur des précipités d'alliages ternaires.

Si ce mode de présentation possède des avantages évidents, il a aussi certains inconvénients. En effet, les textes d'introduction des différentes parties présentent des analogies, et les répétitions sont inévitables.

D'autre part, il est impossible de mentionner tous les détails expérimentaux qui constituent une base technique précieuse pour un laboratoire. Il est difficile de parler de tous les critères qui justifient certaines options, ou de développer suffisamment les documents bibliographiques nécessaires à la compréhension du texte.

Pour toutes ces raisons, nous avons pensé qu'il était nécessaire de joindre quelques annexes à la fin de ce mémoire, afin de permettre au lecteur de situer ce travail dans un contexte plus général.

## TABLE DES MATIERES

### PREMIERE PARTIE :

Dispersion de particules dans un alliage supraconducteur à bas point de fusion par une technique ultra-sonore.

I- <u>INTRODUCTION</u> .....	2
II- <u>TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u> .....	3
I/ Méthode de préparation.....	3
2/ Appareillage.....	3
III- <u>ESSAIS ET RESULTATS</u> .....	6
I/ Fraction de volume dispersée.....	6
2/ Distribution des particules dispersées.....	6
IV- <u>CONCLUSION</u> .....	11
- Références.....	12
- Tableaux.....	13
- Figures.....	15

### DEUXIEME PARTIE

Etude expérimentale de l'ancrage des lignes de vortex par des particules isolantes dispersées dans un alliage Pb-In.

I- <u>INTRODUCTION</u> .....	22
II- <u>LES ECHANTILLONS</u> .....	23
III- <u>MESURES D'AIMANTATION ET CALCUL DE LA FORCE D'ANCRAGE</u> ...	26
IV- <u>RESULTATS</u> .....	28
- Echantillons vierges.....	28
- Dispersion de billes de verre.....	29

V- <u>DISCUSSION</u> .....	30
-Variation linéaire de $F_p(H)$ .....	30
-Variation de $F_p$ avec les paramètres structuraux.....	31
VI- <u>CONCLUSION</u> .....	33
- Références.....	34
- Tableau.....	35
- Figures.....	36

### TROISIEME PARTIE

Effet de pic structural dans un supraconducteur Pb-In-Na.	
INTRODUCTION.....	47
I-LES ECHANTILLONS.....	47
II-LES MESURES D'AIMANTATION.....	48
III-DISCUSSION.....	49
1/ Structure métallurgique.....	49
2/ Courant critique $J_c$ .....	49
3/ Essai d'interprétation.....	50
a/ Effet de résonance.....	51
b/ Transition "supraconducteur-normal" des centre d'ancrage.....	51
c/ Effet de proximité.....	52
CONCLUSION.....	53
- Références.....	54
- Figures.....	55

QUATRIEME PARTIE

ANNEXES.....60

A - Techniques générales de dispersion dans les métaux..62

- Références.....65

B - Les ultra-sons dans les liquides.....67

- Références.....69

C - Documents annexes.....72

- Tableau.....72

- Figures.....74

PUBLICATION I

DISPERSION DE PARTICULES DANS UN ALLIAGE SUPRACONDUCTEUR  
A BAS POINT DE FUSION PAR UNE TECHNIQUE ULTRA-SONORE.

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

Les propriétés mécaniques remarquables que présentent les matériaux renforcés ont suscité ces dernières années un intérêt considérable (1). Par rapport aux matériaux classiques, les caractéristiques mécaniques à haute température et, en particulier, la résistance et la stabilité à chaud, sont nettement améliorées.

Par analogie entre l'ancrage des dislocations sur les particules dispersées et celui des lignes de vortex présentes dans les supraconducteurs de 2e espèce, on peut envisager d'utiliser une phase dispersée pour augmenter les performances critiques d'un matériau supraconducteur.

Néanmoins, il convient d'étudier d'abord l'ancrage des lignes de vortex sur les particules dispersées, et c'est dans ce but qu'a été entreprise la présente étude. Le choix des matériaux, matrice et dispersoïde, ainsi que celui de la technique de préparation, ont été dictés par des considérations propres à l'étude des propriétés supraconductrices irréversibles des dispersions. Pour cela, il fallait obtenir une matrice aussi exempte que possible d'inhomogénéités structurales de façon à éviter que l'ancrage des lignes de vortex sur ces inhomogénéités ne masque l'action des particules dispersées. Toute technique de métallurgie des poudres étant exclue de ce fait, nous avons fait appel à une technique de dispersion en phase liquide. Pour éviter toute précipitation à l'état solide, la matrice devait être une solution solide stable; nous avons choisi, pour des raisons de commodité évidentes, un alliage à bas point de fusion, l'alliage Pb-In 50%at dont les propriétés supraconductrices d'équilibre sont par ailleurs bien connues (2)(3). En ce qui concerne le dispersoïde, il convenait d'utiliser au moins au départ des particules chimiquement inertes par rapport à la matrice, de façon à ne pas modifier sa composition chimique et par là ses propriétés supraconductrices d'équilibre. Le choix s'est donc porté sur des oxydes, alumine notamment, et du verre, matériaux qui sont

assez aisément disponibles sous forme de poudre de granulométries variées. Nous traiterons ici de la technique de préparation des dispersions et des résultats obtenus. L'étude des propriétés supraconductrices des dispersions fera l'objet d'une publication ultérieure.

## TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### 1 - METHODE DE PREPARATION

Williams et al (4) ont montré qu'il est très difficile de mélanger mécaniquement une poudre chimiquement inerte avec un métal liquide. Ceci semble dû au fait que dans la plupart des cas la poudre est très mal mouillée par le métal liquide. La tension de surface des métaux liquides étant relativement élevée, il en résulte une énergie interfaciale très importante (5)(6)(7)(8) qu'il est pratiquement impossible de vaincre par les techniques habituelles d'agitation mécanique. Seemann et Staats (9) ont essayé de vaincre cette énergie interfaciale à l'aide de la cavitation produite dans le métal en fusion par une source d'ultra-sons de forte puissance. Ils ont réussi par érosion d'un barreau d'alumine frittée, à disperser jusqu'à 1% en volume d'alumine dans l'aluminium. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de contrôler la taille des particules dispersées, et nous avons dû l'adapter pour pouvoir disperser des poudres de granulométries bien déterminées dans l'alliage Pb-In.

### 2 - APPAREILLAGE

Un schéma de principe de l'appareillage est représenté sur la figure 1. Le "coeur" est constitué par un creuset en acier inoxydable dans lequel sont déposés les constituants de l'alliage ainsi qu'une petite couche de la poudre à disperser. Dans le fond du creuset, un trou de coulée, normalement obturé par un système de soupape à commande électrique permet de couler la dispersion liquide dans une lingotière en cuivre refroidie à l'eau. Les lingots obtenus ont un diamètre de 10mm et une longueur de 100mm. Sur les côtés du creuset deux ouvertures permettent le passage de deux sonotrodes en titane. L'étanchéité est assurée par deux joints constitués de rondelles diamantées comprimées entre le corps du

creuset et les sonotrodes par un système de presse-étoupe. Outre l'étanchéité, l'amiante assure un amortissement convenable des vibrations acoustiques entre les sonotrodes et le creuset. L'acier inoxydable a été utilisé pour la confection du creuset, en raison de sa bonne résistance mécanique lorsqu'il est soumis aux ultra-sons, de son usinabilité pour la réalisation des presse-étoupes, et de sa très faible solubilité dans l'alliage liquide Pb-In à des températures de l'ordre de 400°. Ultérieurement, nous avons vérifié par spectrographie d'absorption atomique que les éléments constitutifs du creuset et des sonotrodes n'étaient pas présents en quantité appréciable dans les échantillons fabriqués ( $Ti < 50ppm$ ,  $Fe < 50ppm$ ,  $Ni < 50ppm$ ,  $Cr < 50ppm$ ).

Le creuset est chauffé par des résistances électriques et la température du bain qui peut atteindre 500°C est mesurée par un thermo-couple vissé sur le creuset (un thermocouple directement dans le bain est détruit par action de la cavitation).

Les sonotrodes sont des outils en titane utilisés normalement sur les perceuses à ultra-sons. Elles sont excitées indépendamment par des émetteurs électrostrictifs en zirconate de plomb, eux-mêmes alimentés par deux générateurs haute fréquence délivrant chacun 600W électriques à 20KHz.

Lors du fonctionnement des sonotrodes, les pertes par frottement interne dans le titane donnent lieu à une élévation de température suffisante pour nuire au rendement des émetteurs. Nous avons pu constater que, malgré les turbines de refroidissement prévues par le constructeur, la température mesurée à l'aide de thermocouples placés sur les émetteurs, tend à dépasser la température de fonctionnement tolérable (80°C). Pour pallier cet inconvénient, nous faisons fonctionner les 2 sonotrodes de façon alternée. Notons qu'en raison de la forme des sonotrodes, le flux de chaleur provenant du métal en fusion produit une élévation de température négligeable au niveau des émetteurs. Les sonotrodes ont été disposées horizontalement pour qu'elles produisent dans le bain métallique un violent courant ou "streaming" (10)(11) qui

entraîne les particules dans la région où la cavitation est produite en avant de l'extrémité des sonotrodes.

Pour éviter l'oxydation du bain et l'introduction de bulles dans le métal, le cœur de l'appareil comprenant le creuset, les résistances chauffantes, l'obturateur du trou de coulée et la lingotière, est placé dans une enceinte à vide fermée à sa partie supérieure par un hublot de verre. Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à diffusion de fort débit et d'un piège à azote liquide de grande capacité.

La préparation d'un échantillon comprend les séquences suivantes : dégazage préliminaire de l'appareil (amiante en particulier), mise en place des métaux constitutifs et de la poudre dans le creuset, pompage et dégazage à chaud des métaux et de la poudre, fusion des métaux et dégazage à l'état liquide, application des ultra-sons pendant quelques minutes jusqu'au moment où la poudre, qui en général surnage sur le métal liquide, semble être au moins partiellement incorporée au métal, et enfin coulée de la dispersion dans la lingotière. Notons que le niveau du métal liquide doit être situé quelques millimètres au dessus des sonotrodes pour obtenir un fonctionnement correct ; s'il est trop bas, le métal liquide est projeté hors du creuset ; s'il est trop haut, le "streaming" n'est pas suffisant en surface pour entraîner les particules.

## ESSAIS ET RESULTATS

L'appareillage qui vient d'être décrit, a permis de fabriquer jusqu'ici, une centaine d'échantillons de dispersions diverses.

### I°/ FRACTION DE VOLUME DISPERSÉE

Au cours d'une première série d'essais nous avons étudié comment variait la fraction de volume  $f_v$  de particules dispersées en fonction de nombreux paramètres :

- composition et densité de la matrice métallique (alliage Pb-In 50%at de densité 9,5, Sn pur de densité 7,3, alliage Pb-In 50%at avec addition d'éléments susceptibles de modifier l'énergie interfaciale métal-particules comme Na, Ca, S, Se, Te).

- Nature, densité, taille des particules dispersées (le tableau I donne les caractéristiques des poudres utilisées).

- puissance et durée d'application des ultra-sons (30 secondes à 30 minutes), température du métal liquide (de 350 à 550°C), pression dans l'enceinte (de quelques  $10^{-6}$  Torr à 760 Torr d'Argon), distance entre les sonotrodes (de 5 à 35mm), mode d'introduction de la poudre (préalablement comprimée à  $10 \text{ t/cm}^2$  sous forme de plaquette immergée dans le bain ou simplement déposée dans le creuset).

La fraction de volume de particules dispersées a été déterminée dans tous les cas par dissolution en milieu nitrique de la matrice métallique, filtration, calcination et pesée de la phase dispersée. Dans le cas des particules de verre, l'analyse gravimétrique a été confirmée par une détermination par spectrographie d'absorption atomique du Sodium contenu dans le verre. L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette série d'essais montre :

I°/ Que la fraction de volume de phase dispersée varie aléatoirement d'un échantillon à l'autre lorsqu'ils sont fabriqués strictement dans les mêmes conditions.

2°/ Que  $f_v$  est généralement inférieure à 1%, pour des particules non métalliques, le maximum que nous ayons obtenu étant de 5% dans le cas de billes de verre de 45µm de diamètre dispersées dans l'alliage Pb-In.

3°/ Que  $f_v$  ne varie de manière appréciable (supérieure à la dispersion générale des résultats) avec aucun des paramètres cités plus haut, sauf la taille des particules. On peut voir sur la figure II que  $f_v$  décroît statistiquement avec le diamètre des particules dispersées.

Il convient de remarquer, en ce qui concerne la puissance ultra-sonore, que nous avons fait varier la tension d'entrée des générateurs après avoir vérifié que l'amplitude de vibration des sonotrodes à vide était proportionnelle à cette tension. Cela n'implique pas que la puissance ultra-sonore effectivement transmise au bain métallique soit proportionnelle à la tension d'entrée des générateurs et donc que cette puissance soit sans effet sur  $f_v$ . D'ailleurs, l'élévation négligeable de la température du bain métallique lorsque les ultra-sons sont appliqués, montre que la puissance ultra-sonore effectivement transmise au métal liquide est très faible vis-à-vis de la puissance électrique des générateurs (600 W chacun).

Un seul essai de dispersion de particules métalliques a été fait ; il s'agit de particules de Zr de 11µm de diamètre moyen pour lesquelles nous avons obtenu une valeur relativement élevée de  $f_v$  (2,5%). Ce résultat laisse penser que la dispersion de particules métalliques, même très peu solubles, puisse être plus facile que celle de particules non métalliques.

## 2 - DISTRIBUTION DES PARTICULES DISPERSÉES

Des observations métallographiques ont été effectuées sur les échantillons contenant les particules d'alumine 1600 Å et les billes de verre triées par élutriation de diamètres compris entre 7,9 et 19,9 µm (voir tableau I). L'observation des échantillons bruts de coulée à matrice de Pb-In s'étant révélée extrêmement difficile en raison du caractère dendritique de la structure de solidification qui masque les particules dispersées, toutes les observations ont été effectuées sur des échantillons recuits sous vide, 11 jours à 200°C, où toute structure de solidification a disparu. Les échantillons contenant les particules d'alumine ont été observés après découpe à l'ultra-microtome de façon à éviter toute confusion avec l'alumine de polissage.

Les échantillons contenant des billes de verre ont été observés après polissage mécanique à l'alumine puis au diamant de 1 µm.

Sur la figure 3, on peut voir un certain nombre d'échantillons observés au microscope électronique à balayage ; en a) un échantillon "vierge" sans particules préparé sous vide dans les mêmes conditions que les échantillons avec particules ; en b) un échantillon préparé sous atmosphère d'Argon dans lequel on distingue très nettement la présence de bulles de quelques microns de diamètre ; en c) et d) un échantillon contenant de l'alumine 1600 Å à des grossissements différents. On peut voir sur ces photos qu'une partie de l'alumine se trouve sous forme d'amas dont les dimensions varient entre quelques µm et quelques dizaines de µm.

La distribution des amas qui ne laisse apparaître aucune figure particulière en rapport avec une structure de solidification, laisse penser que les amas ne se sont pas formés à la solidification du métal mais préexistent dans le

métal liquide. Aucune des observations effectuées ne permet de savoir si les amas proviennent d'une mauvaise désagglomération de la poudre initiale ou d'une coalescence des particules au sein du métal liquide.

Les conditions d'observation métallographique des billes de verre sont bien meilleures que celles de l'alumine en raison de la taille des billes, de leur forme sphérique et des figures de diffraction caractéristiques obtenues en lumière polarisée (figure 4a). En conséquence une étude plus détaillée de la répartition des particules a pu être effectuée sur ces échantillons.

Il ressort des observations effectuées sur 18 échantillons aussi bien sur des coupes perpendiculaires que parallèles à l'axe des lingots, que la distribution des billes n'a aucun rapport apparent avec la structure de la matrice.

Comme on peut le voir sur la figure 4b, on ne trouve pas plus de billes sur les joints de grains qu'ailleurs. De même, sur les sections perpendiculaires à l'axe des lingots, on n'observe ni alignements de billes dirigés suivant le rayon, ni gradients radiaux de concentration de billes qui puissent faire songer à une ségrégation ou un entraînement des billes au moment de la solidification du métal.

Une étude plus quantitative de la distribution des billes a été effectuée par comptage des billes sur des micrographies perpendiculaires et parallèles à l'axe des lingots. Les surfaces étudiées ( $25\text{mm}^2$  environ par direction et par échantillon) ont été photographiées par plages de  $2,6\text{mm}^2$  avec un grandissement de 60. La figure 4c montre l'une des 300 photographies étudiées. Sur chaque photographie ont été comptés : le nombre total de billes, le nombre de billes isolées, le nombre de billes disposées en groupes de moins de 5 billes, le nombre de billes disposées en groupes de 5 à 20 billes, le nombre de billes disposées en groupes de plus de 20 billes.

Le tableau II donne la répartition en % des billes isolées et des billes disposées en groupes, comptées sur les sections parallèles et perpendiculaires aux axes des lingots. On peut voir que la tendance à l'agglomération des billes est un peu plus forte perpendiculairement que parallèlement à l'axe des lingots. Quoique la fraction des billes isolées soit plus faible que ce que l'on pourrait attendre d'une répartition totalement aléatoire (de l'ordre de 90%), l'agglomération des billes de verre est considérablement plus faible que celle des particules d'alumine de  $1600 \text{ \AA}$  et les dispersions de billes de verre peuvent être considérées comme particulièrement bonnes de ce point de vue. L'homogénéité des lingots en ce qui concerne la concentration des billes peut être illustrée par la figure 5 où ont été portées les densités de billes relevées sur les micrographies ( $d_{\text{obs}}$ ) en fonction de la densité de billes calculée à partir de la concentration moyenne des billes ( $d_{\text{cal}}$ ). Si nous admettons que sont comptées sur les micrographies toutes les billes contenues dans une tranche d'échantillon d'épaisseur égale au diamètre  $D$  des billes, nous avons :

$$d_{\text{cal}} = \frac{D \times f_v}{v}$$

où  $v$  est le volume d'une bille, et  $f_v$  la fraction de volume occupée par les billes déterminées par analyse gravimétrique des lingots. Nous avons distingué sur la figure 5,  $d_{\text{obs} //}$  et  $d_{\text{obs} \perp}$  qui sont les densités de billes relevées sur les micrographies de sections parallèles et perpendiculaires à l'axe des lingots : l'écart entre les points de mesure et la diagonale représente la variation de concentration par rapport à la concentration moyenne. On peut voir que les fluctuations de concentration sont inférieures à 50%, à l'exception des 3 échantillons les moins concentrés. Bien que les fluctuations de concentration observées soient nettement plus fortes que les fluctuations statistiques (quelques %), l'homogénéité peut être considérée comme satisfaisante, compte tenu des difficultés de réalisation de telles dispersions.

C O N C L U S I O N

La technique que nous venons de décrire, est la seule, à notre connaissance, qui permette de disperser dans un métal liquide, une quantité appréciable de particules non mouillées par le métal liquide. Les résultats obtenus montrent que la coulée de la dispersion liquide en lingotière refroidie à l'eau, permet de solidifier la dispersion sans en altérer de manière appréciable les qualités essentielles, l'homogénéité et la distribution des particules. Cette technique est donc particulièrement intéressante lorsqu'on veut obtenir une matrice "propre" et exempte de défauts, ce qui n'est pas le cas pour les techniques de métallurgie des poudres. De plus, elle semble être tout à fait générale puisque la nature de la matrice et des particules n'intervient pas, tout au moins dans les essais que nous avons effectués. Par contre, elle reste limitée dans son état actuel aux fractions de volume dispersées de quelques pour cent et ne permet d'obtenir des dispersions satisfaisantes en ce qui concerne la distribution des particules, qu'avec des particules de diamètre supérieur au  $\mu\text{m}$ , le taux d'agglomération restant élevé pour les particules submicroniques.

REFERENCES

- (1) C.L. KOBRIN - Iron Age (1964) 194 n°22 p. 69
- (2) D.E. FARWELL, B.S. CHANDRASEKHAR and H.V. CULBERT  
Phys. Rev. 177 n°2 p.694 (1969)
- (3) J.E. EWETTS and J.M.A. WADE, J. Phys. Chem. Solids (1970)  
Vol. 31 p. 973
- (4) P.N. WILLIAMS, J.V. ROBERTS and R.I. JAFFEE, Trans. Met.Soc.  
AIME, 218, p. 574 (1960)
- (5) J.W. TAYLOR, Progr. Nucl. Energy série V tome 2 p. 398 (1959)
- (6) LIVEY and MURRAY - 2 Planses Seminar
- (7) KOZAKEVITCH, Soc. Chem. Ind. - Symposium held on sept. 67  
at Brunel University, Acton - London.
- (8) ZADUMKIN and ZVYAGINA - Russ. Métal and Fwel 4 p. 20 (1966)
- (9) H.J. SEEMANN and H. STAATS - Zeitschrift für Metallkunde  
59 N°5 p.347 (1968)
- (10) A. MEISSNER, Z. Tech. Phys. 7, p. 585 (1926)
- (11) C. ECKART, Phys. Rev. 73 p. 68 (1948).

Nature	Diamètre moyen	Densité g/cm <sup>3</sup>	Forme des particules	Surface Spécifique BET m <sup>2</sup> /g	Provenance
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	150 Å	3,98	granulaire	100	Ugine-Kuhlman
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	1600 Å	3,98	granulaire	6	Ugine-Kuhlman
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	5500 Å	3,98	granulaire	1,5	Ugine-Kuhlman
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	1 - 50 μm	4	granulaire	-	Microphysics
Hf O <sub>2</sub>	45 μm	9,68	granulaire	-	Ugine-Kuhlman
Si O <sub>2</sub>	530 Å	2,20	sphérique	50	Francil
Si O <sub>2</sub>	1000 Å	2,4	sphérique	-	Sovirel
Si O <sub>2</sub>	1000 Å	3,1	sphérique	-	S <sup>t</sup> Gobain
Verre*	5-100 μm	2,5	sphérique	-	Microbead Div.
Ti O <sub>2</sub>	800 Å	4	granulaire	-	CNRS catalyse Villaurbanne
WC	20 μm	18,3	sphérique	-	Microphysics
Zr	12 μm	6,45	granulaire	-	Ugine-Kuhlman

Tableau I

Caractéristiques des poudres

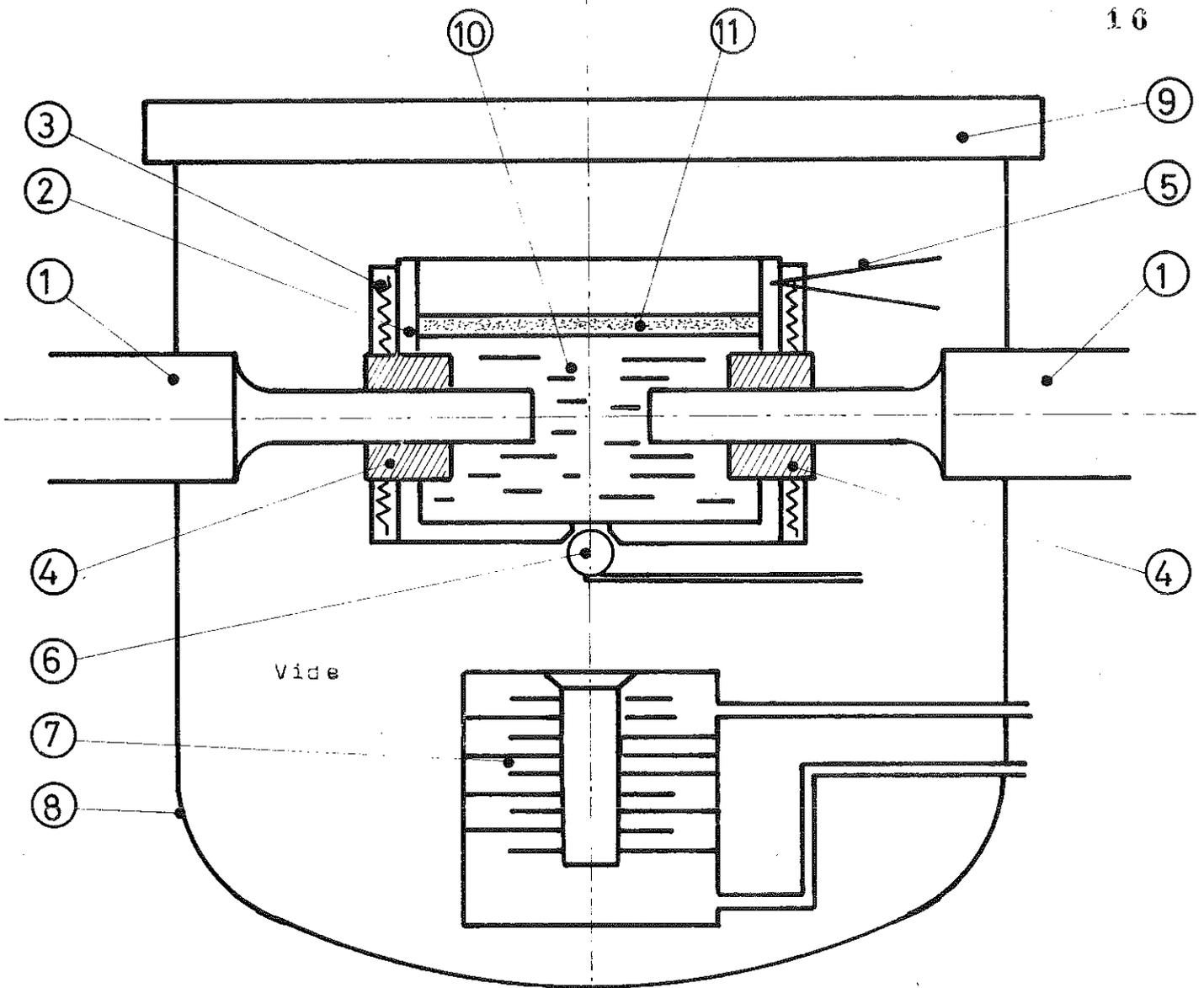
\* La poudre de verre a été triée par élutriation pour obtenir des diamètres moyens de 7,9 - 11,1 - 12,3 - 13,5 - 15,9 et 19,9 μm.

Tableau II

	Répartition en % des billes comptées		
	Section I	Section //	Moyenne
Billes isolées	54,1	65,8	60,00
Groupes de 2 à 4 billes	32,3	29,8	32,00
Groupes de 5 à 20 billes	11,1	4,2	7,7
Groupes supé- rieurs à 20 billes	2,5	0,2	1,3

LEGENDE DES FIGURES

- Figure 1 - Schéma de principe de l'appareillage
- Figure 2 - Nous avons reporté sur cette figure la fraction de volume dispersées pour les différents échantillons contenant les poudres dont les diamètres moyens sont portés en abscisse.
- Figure 3 - Micrographie au microscope électronique à balayage de dispersions d'alumine 1600Å dans une matrice d'alliage Pb-In 50% at. Les échantillons ont été coupés à l'ultra-microtome.
- a/ Echantillon préparé sous vide sans particules.
  - b/ Echantillon préparé sous atmosphère d'argon.  
On peut remarquer les nombreuses bulles de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre.
  - c/ et d/ Dispersions d'alumine à deux grandissements différents. Les rayures proviennent de l'entraînement des particules d'alumine par le couteau de diamant du microtome.
- Figure 4 - Micrographies au microscope optique de dispersions de billes de verre.
- a/ Billes de 12  $\mu\text{m}$  de diamètre ; lumière polarisée ;
  - b/ Macrophotographie d'une section parallèle à l'axe du lingot ; billes de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre ;
  - c/ Billes de 7  $\mu\text{m}$  de diamètre.
- Figure 5 - Comparaison entre les densités observées par microscopie et les densités calculées d'après les concentrations moyennes obtenues par gravimétrie, dans les sections parallèles et perpendiculaires à l'axe du lingot.



Vide

- |  |  |
|--|--|
| ① Sonotrode en titane                  | ⑦ Lingotière en cuivre refroidie à l'eau |
| ② Creuset en acier inoxydable          | ⑧ Cloche à vide                          |
| ③ Résistances électriques de chauffage | ⑨ Hublot en verre                        |
| ④ Presse-étoups en amiante             | ⑩ Métal en fusion                        |
| ⑤ Thermo-couple                        | ⑪ Poudre de particules à disperser       |
| ⑥ Soupape à commande électromagnétique |  |

fig 1

Matiere : ● Pb In 50%  
○ Sn pur

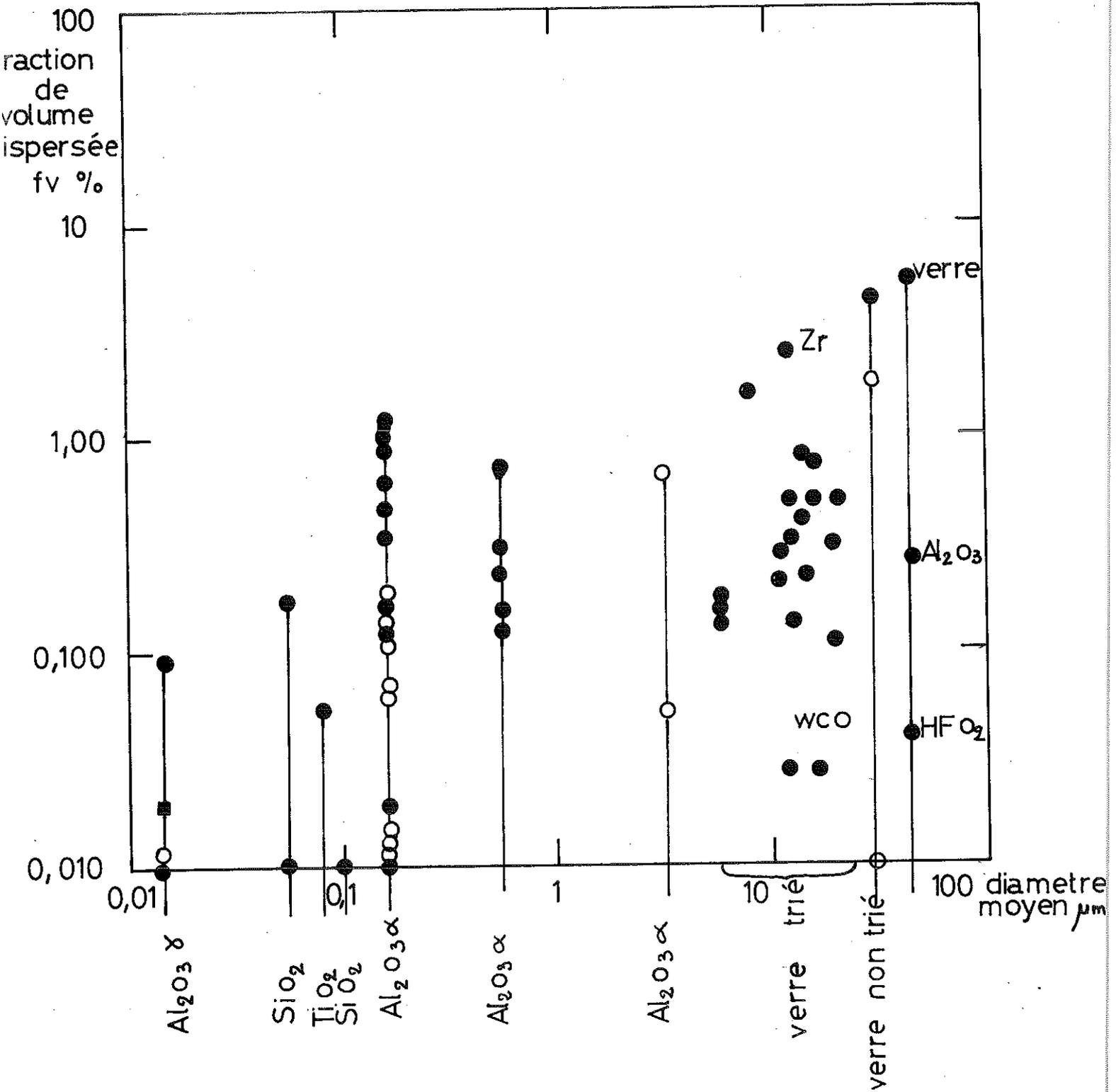
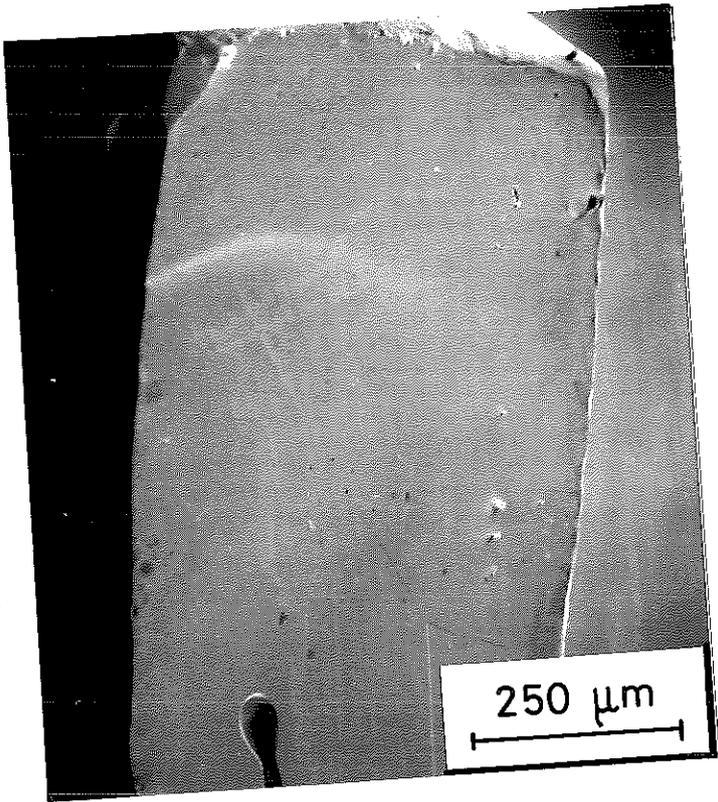
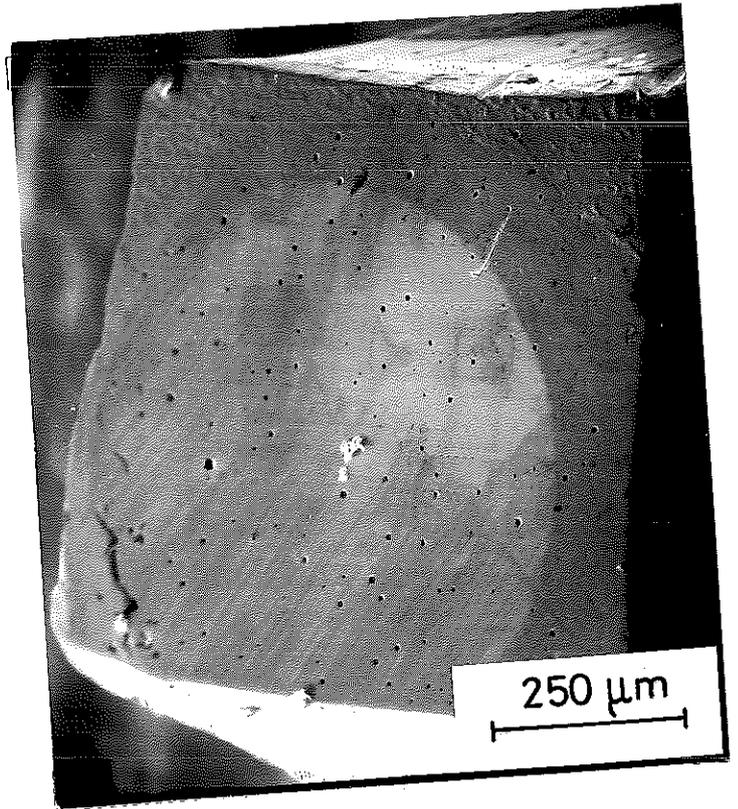


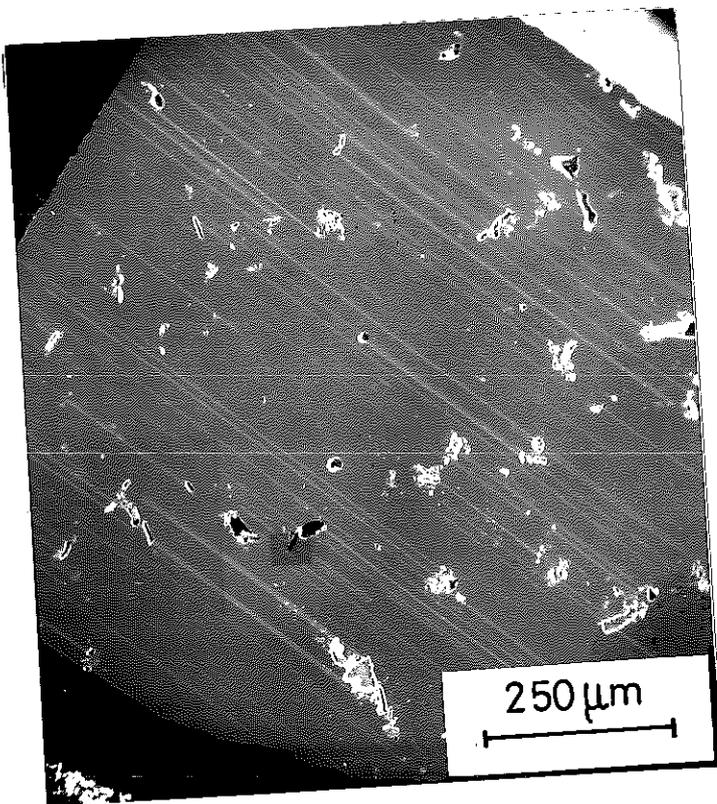
fig 2



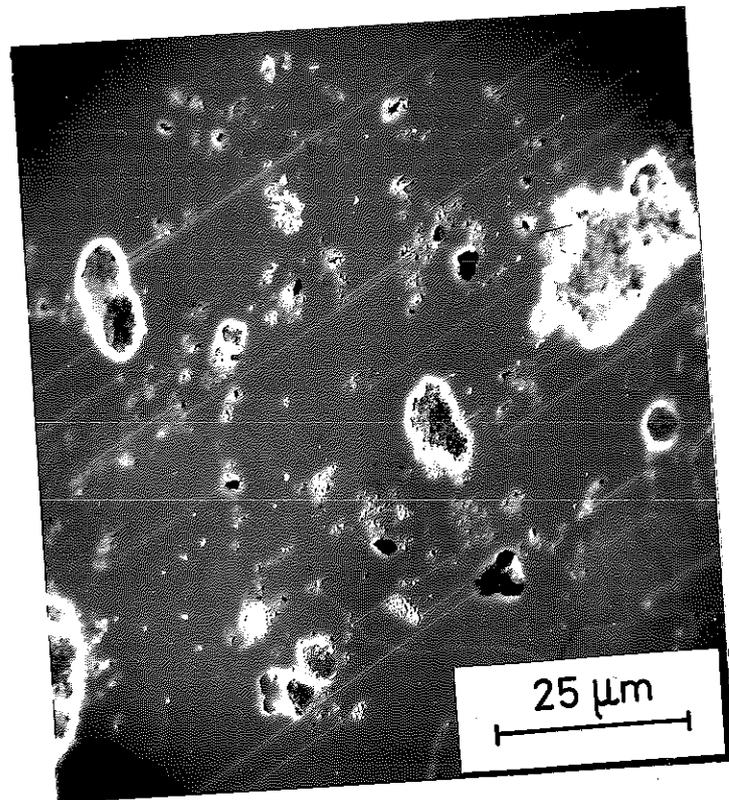
a



b

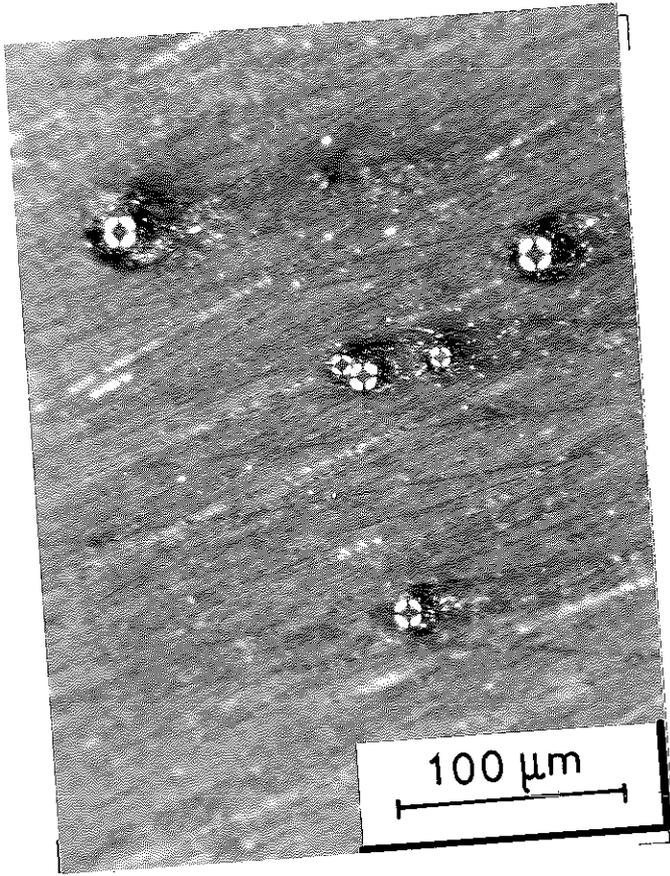


c

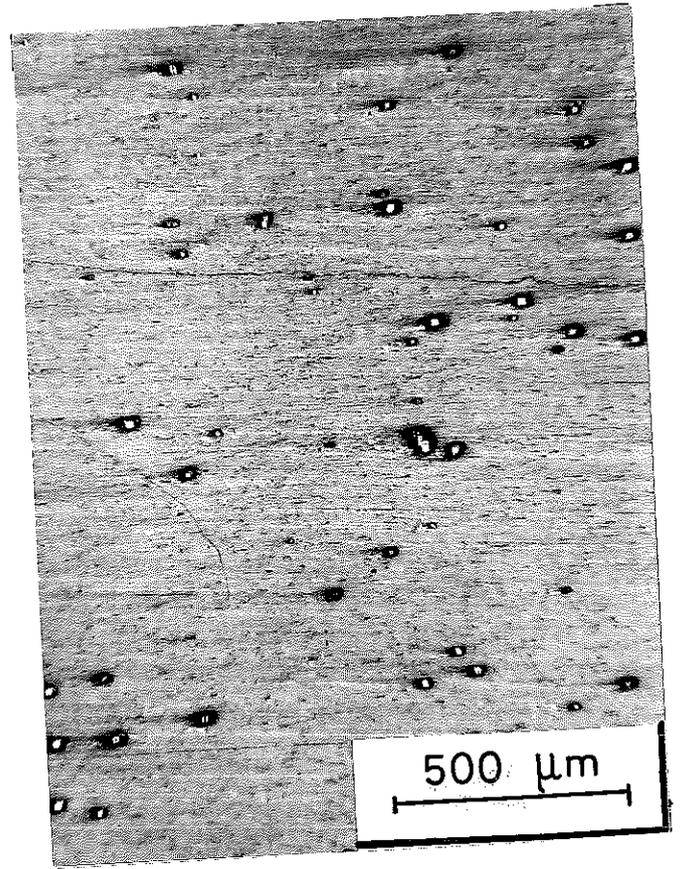


d

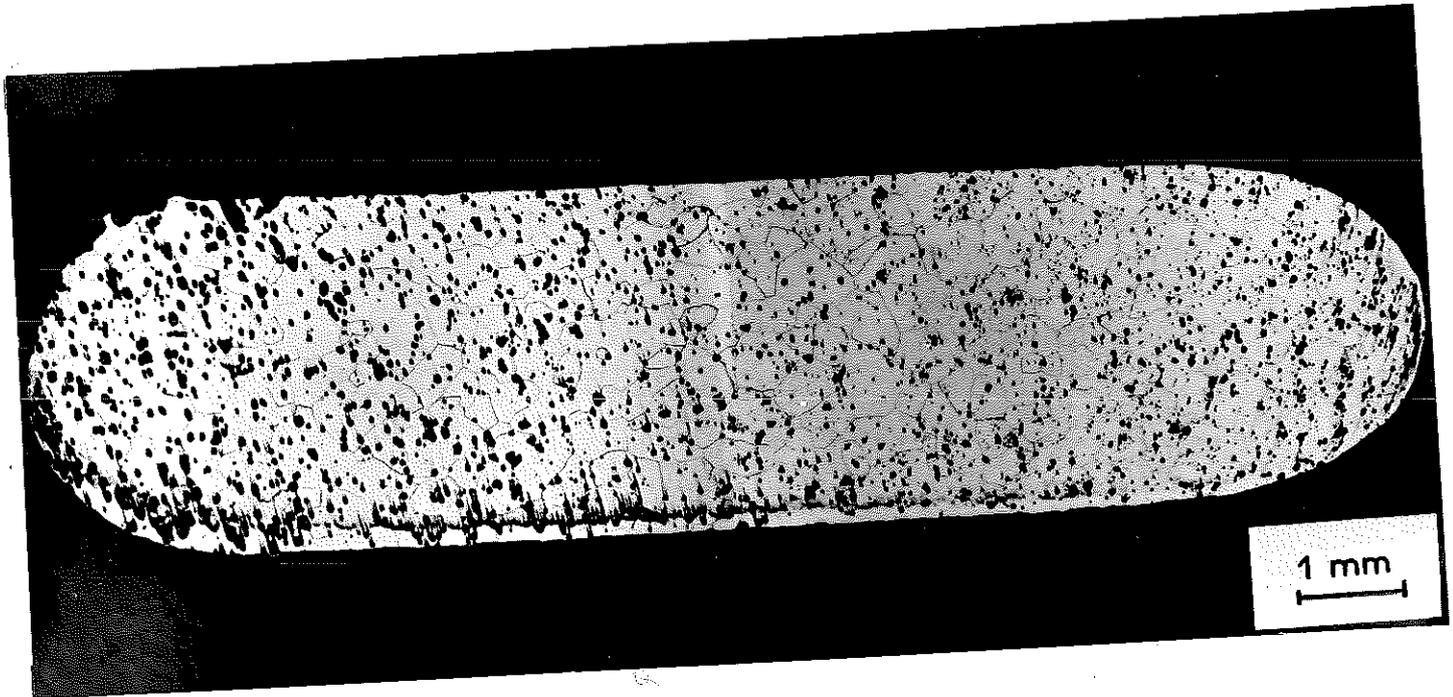
fig.3



a



c



b

fig.4

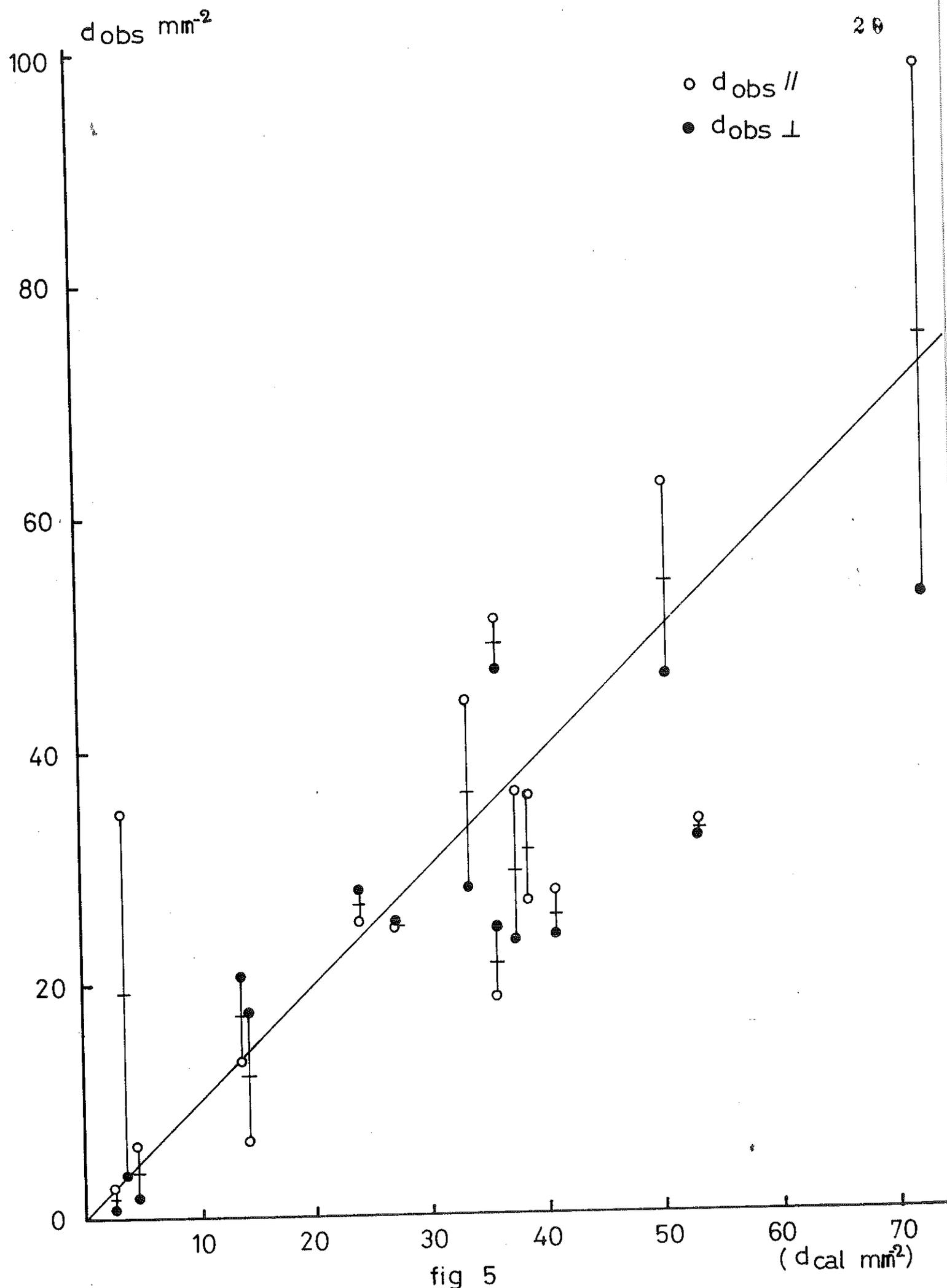


fig 5

PUBLICATION II

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ANCRAGE DES LIGNES DE  
VORTEX PAR DES PARTICULES ISOLANTES DISPERSEES  
DANS UN ALLIAGE Pb-In

## I - INTRODUCTION

On ne connaît pas avec certitude à l'heure actuelle, quels sont les mécanismes d'ancrage des lignes de vortex sur les diverses inhomogénéités structurales des matériaux supraconducteurs. De nombreux modèles théoriques ont été proposés (1) mais aucun n'a pu, jusqu'ici, recevoir de confirmation expérimentale indiscutable, en raison du fait qu'il est extrêmement difficile de connaître ou de contrôler avec une précision suffisante la microstructure des matériaux étudiés. En effet, les traitements métallurgiques classiques permettant de faire varier la microstructure d'un matériau donné (traitements thermiques ou mécaniques divers), entraînent toujours la variation simultanée de plusieurs paramètres structuraux dont peut dépendre la force d'ancrage. Il n'est donc pas possible par ce moyen de déterminer expérimentalement quels sont les paramètres structuraux qui interviennent dans les mécanismes d'ancrage et de quelle manière ils interviennent.

Dans le cas de l'ancrage des lignes de vortex par des particules d'une autre phase que la matrice supraconductrice qui les contient, les paramètres structuraux principaux dont peut dépendre la force d'ancrage sont la composition chimique de la matrice et des particules, le nombre de particules, leur taille, leur forme et la distance entre elles.

C'est dans le but d'étudier indépendamment l'influence de ces divers paramètres, que nous avons entrepris de préparer des dispersions mécaniques de particules dans une matrice supraconductrice et d'en étudier les propriétés irréversibles.

Dans un premier temps, il convient d'étudier le cas apparemment le plus simple en ce qui concerne l'ancrage :

celui de particules isolantes de granulométrie aussi bien déterminée que possible dispersées dans une matrice supraconductrice possédant le plus fort  $\kappa$  possible. Par ailleurs, il était indispensable que la technique de dispersion choisie nous permette d'obtenir une matrice aussi exempte que possible de défauts structuraux de tous ordres susceptibles de masquer l'effet des particules dispersées. Pour cela, nous avons utilisé, après divers essais, une technique ultra-sonore de dispersion des particules dans la matrice à l'état liquide, suivie d'une solidification rapide. Les difficultés de mise en oeuvre d'une telle technique croissant avec la température, nous avons choisi comme matrice, la solution solide stable Pb-In 50% at. dont la température de fusion est relativement basse (240°C) le  $\kappa_2$  relativement élevé (6,3) et les propriétés supraconductrices d'équilibre bien connues (2)(3).

Pour la détermination de la force d'ancrage, nous avons utilisé des mesures d'aimantation effectuées sur des échantillons massifs de façon à ne pas avoir à faire subir aux échantillons de mesure, comme c'est le cas pour des mesures de courant critique, un travail mécanique susceptible de modifier l'état des dispersions préparées.

La technique utilisée pour la préparation des dispersions, ainsi que les résultats obtenus avec cette technique en ce qui concerne les quantités de particules dispersées et leur distribution, ont fait l'objet d'une publication séparée (4).

## II - LES ECHANTILLONS

---

Les dispersions ont été réalisées par action directe d'une source d'ultra-sons de forte puissance sur l'alliage fondu, les particules à disperser étant déposées sur la surface du métal liquide (4). La cavitation produite par les ultra-sons permet la dispersion d'une partie des particules dans le métal liquide qui est alors coulé rapidement dans une lingotière refroidie à l'eau. Toute l'opération est menée sous vide

poussé (quelques  $10^{-6}$  à quelques  $10^{-5}$  Torr). Les lingots cylindriques obtenus ont un diamètre de 10mm et une longueur de 100mm. Les échantillons cylindriques destinés aux mesures d'aimantation sont alors prélevés, par tournage dans les lingots aux 2/3 de leur longueur environ ; ils mesurent 5mm de diamètre et 15mm de long et ont des extrémités hémisphériques pour réduire les effets de champ démagnétisant. A côté de chaque échantillon de mesure est prélevé dans le lingot une rondelle pour les observations métallographiques. Le reste du lingot est alors dissous en milieu acide; les particules insolubles sont filtrées, calcinées et pesées pour déterminer leur concentration. Nous avons préparé de la sorte une vingtaine d'échantillons contenant des particules d'alumine de  $1600 \text{ \AA}$  de diamètre moyen. Les examens métallographiques effectués sur quelques échantillons (4) montrent qu'une partie importante des particules se retrouve sous forme d'amas dont les dimensions varient de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Ces amas se présentent comme des cavités remplies de particules comme on peut le voir sur la figure 1 a. Il n'est plus possible dans ces conditions, de définir ces échantillons comme des dispersions de particules de même diamètre et seules quelques mesures qualitatives ont été effectuées sur eux.

Des essais ultérieurs ayant montré qu'il était possible d'obtenir de bonnes dispersions avec des billes de verre de 5 à 30  $\mu\text{m}$  de diamètre, nous avons préparé, à partir de la poudre de verre brute initiale ("Glass Shot" MS-XL fabriquée par Microbeads Division, U.S.A.), six poudres de granulométrie plus serrée. Le triage de la poudre brute a été effectué par élutriation et la répartition granulométrique des poudres triées (figure 2) a été déterminée au microscope optique. Sur le tableau I ont été reportées quelques caractéristiques essentielles des poudres, calculées à partir des courbes de répartition granulométrique. Le verre utilisé a une densité de  $2,5 \text{ g/cm}^3$  et les billes sont parfaitement sphériques.

Avec ces six poudres, seize lingots ont été préparés et découpés comme indiqué plus haut. Les échantillons de mesure d'aimantation et les rondelles destinées à la métallographie ont été recuits à 200°C sous vide pendant 11 jours pour assurer l'homogénéité de l'alliage Pb-In et faire disparaître toute trace de la structure dendritique de solidification (4). Nous avons vérifié par des mesures d'aimantation effectuées à divers stades du recuit, que les propriétés supraconductrices n'évoluaient plus en fonction du temps de recuit. Le tableau I donne les concentrations volumiques de verre ( $f_v$ ) des lingots dont sont issus les échantillons de mesure et les concentrations de bille correspondantes ( $N_v$ ).

La qualité des dispersions obtenues a été étudiée par métallographie sur chaque rondelle prévue à cet effet et sur chaque échantillon de mesure. Pour cela, une fois les mesures d'aimantation effectuées, les échantillons ont été découpés par électro-érosion parallèlement à leur axe et observés au microscope.

La figure 1 b montre l'une des nombreuses métallographies effectuées sur les échantillons de mesure et les résultats détaillés des observations et comptages de billes effectués sur les métallographies sont donnés dans la référence (4). Les lingots se sont avérés suffisamment homogènes pour que la concentration des billes dans les échantillons de mesure puisse être considérée comme très voisine de la concentration moyenne des lingots déterminée par analyse gravimétrique. Par ailleurs, l'agglomération des billes est faible, 60% en moyenne des billes étant isolées. Des essais préliminaires ayant semblé indiquer que de faibles additions de sodium très inférieures à la limite de solubilité du sodium dans le plomb (5) augmentaient la concentration des billes dispersées, certains échantillons marqués par un astérisque sur le tableau I, ont été préparés avec de telles additions (quelques dizaines à quelques centaines de p.p.m). Enfin, sept échantillons ne contenant pas de billes de verre, dont deux avec addition de sodium, ont été préparés dans les mêmes conditions que les dispersions, de façon à servir de témoins ; les mesures effectuées sur ces échantillons

(dénommés "vierges" par la suite) ont montré, comme nous le verrons plus loin, que les additions de sodium n'apportent pas d'ancrage parasite, leur effet étant simplement d'élever légèrement le  $H_{c2}$  de l'alliage.

### III - MESURES D'AIMANTATION ET CALCUL DE LA FORCE D'ANCRAGE

Les mesures d'aimantation ont été effectuées à 4,2K dans l'hélium 4 bouillant par une méthode classique d'extraction de l'échantillon dans un champ magnétique uniforme. Le champ est produit par une bobine en cuivre refroidie à l'azote liquide. L'appareillage de mesure utilisé a été décrit par ailleurs (6). Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique sont tracées par points en champ croissant puis décroissant, entre 0 et  $H_{c2}$ . La figure 3 donne un exemple des courbes d'aimantation obtenues ; l'une ( $f_v = 0$ ), est relative à un échantillon vierge recuit, l'autre est celle d'un échantillon contenant des billes de verre de 20 $\mu$ m de diamètre, également recuit.

Pour calculer la force d'ancrage,  $F_p$ , par unité de volume, nous avons utilisé l'expression (1) (7) :

$$F_p = \frac{H}{4\pi} \cdot \frac{3}{2R} \Delta(-4\pi M)_H \quad (1)$$

qui s'applique à un échantillon cylindrique de rayon R, soumis à un champ magnétique H parallèle à son axe et suffisamment élevé. Cette expression, dans laquelle  $\Delta(-4\pi M)_H$  est la différence des valeurs de  $(-4\pi M)$  en champ croissant et décroissant pour la même valeur de H, a été calculée grâce à certaines approximations (1) qui doivent être vérifiées pour qu'elle soit applicable. En premier lieu, il faut que  $\Delta(-4\pi M)$  soit petit devant H. On peut voir sur la courbe  $f_v = 0,53$  de la figure 3 qui correspond au cas le plus défavorable, que pour  $H > 1000$  oe,  $\Delta(-4\pi M) < 0,07H$ . En second lieu, il faut que  $(dH/dB)_{rev}$ , qui est la pente de la courbe réversible B(H), soit très voisine de 1. En remarquant que  $(dH/dB)_{rev} = (1 + \pi^4 dM/dH)^{-1}$ , cette condition est équivalente à  $4 dM/dH \ll 1$ . On peut voir

sur la courbe  $f_v = 0$  de la figure 3 (courbe presque réversible) qu'au dessus de 1000 oe,  $4\pi \text{ dm/dh}$  est de l'ordre de  $10^{-2}$ . Enfin, l'expression (1) n'est valable que pour les champs supérieurs à  $H^*$ , champ pour lequel le flux commence à pénétrer jusqu'à l'axe de l'échantillon. En utilisant le modèle de Bean (8), on trouve

$$H^* = 3 (-4\pi M)_{H=0}$$

où  $(-4\pi M)_{H=0}$  est l'aimantation rémanente. En prenant à nouveau le cas le plus défavorable (figure 3, courbe  $f_v = 0,53$ ), on a  $(-4\pi M)_{H=0} = 200 \text{ G}$  et  $H^* = 600 \text{ oe}$ . On peut voir ainsi que l'expression (1) est bien applicable à nos échantillons pour  $H > 1000 \text{ oe}$ .

#### IV - RESULTATS

##### Dispersion d'alumine.

Sur la figure 4 ont été reportées les courbes d'aimantation d'un échantillon vierge ( $f_v=0$ ) et de diverses dispersions d'alumine. Les mesures reportées ici ont été effectuées sur des échantillons bruts de coulée qui n'ont subi aucun recuit. On remarquera, en comparant les courbes des échantillons vierges des figures 3 et 4, que le recuit a pour effet de réduire d'un facteur 4 à 5 l'hystérésis de l'aimantation et par là, l'ancrage des lignes de vortex qui lui est proportionnel d'après l'expression (1). Sachant d'après les observations métallographiques que le recuit a pour effet de faire disparaître la structure dendritique de solidification et les fluctuations locales de concentration chimique qui lui sont associées, on peut considérer que l'ancrage des lignes de vortex dans les échantillons vierges bruts de coulée, est dû à ces fluctuations de concentration. On peut voir sur la figure 4 que l'effet des particules d'alumine est beaucoup plus considérable que celui des fluctuations de concentration, puisqu'on relève un facteur 30 à 40 entre les hystérésis de l'échantillon vierge et de la dispersion la plus irréversible. Néanmoins, il n'existe pas de relation apparente entre l'hystérésis et la fraction de volume d'alumine dispersée. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'on sait, d'après les observations métallographiques (figure 1a) que la plupart des particules d'alumine sont agglomérées en amas pouvant contenir jusqu'à  $10^6$  particules.

##### Echantillons vierges

Les échantillons vierges recuits ne sont pas complètement réversibles en champ faible ( $H < 2500$  oe). La force d'ancrage  $F_p$ , calculée à l'aide de l'expression (1) est donnée sur la figure 5. On peut voir sur cette figure que si les courbes des échantillons contenant du sodium (en pointillé) se situent légèrement au dessus des autres, l'écart reste suffisamment faible pour ne pas être significati-

Dispersions de billes de verre.

Les  $H_{c2}$  des échantillons sont donnés sur le tableau I ; on peut voir que ceux des échantillons contenant du sodium sont plus élevés en moyenne que ceux des échantillons sans sodium. Dans les deux cas, les  $H_{c2}$  mesurés sur les dispersions sont les mêmes, à la précision des mesures près, que ceux des échantillons vierges. Comme on pouvait s'y attendre, la présence des billes de verre ne modifie pas les propriétés d'équilibre de la matrice. Les forces d'ancrage, calculées à l'aide de l'expression (1) à partir des courbes d'aimantation, sont données sur la figure 6. Les courbes en pointillé se rapportent aux échantillons contenant du sodium. Il est remarquable de constater sur cette figure que pour tous les échantillons, sauf un,  $F_p$  décroît linéairement avec  $H$ , sur presque toute la gamme de champ étudiée et tend vers zéro pour un champ  $H_0$  nettement inférieur à  $H_{c2}$ .  $F_p(H)$  peut donc s'exprimer par :

$$F_p = \alpha(H_0 - H) \quad (2)$$

pour  $1000 \text{ oe} < H < 0,9 H_0$ .

Le tableau I donne pour chaque échantillon, les valeurs de  $H_0$ , de  $\alpha$  et de  $F_p(0) = \alpha H_0$ ,  $F_p(0)$  étant la valeur de  $F_p$  extrapolée pour  $H=0$ .

Sur la figure 7, ont été reportés les rapports  $H_0/H_{c2}$  en fonction de la fraction de volume de billes dispersées  $f_v$ . On peut voir que  $H_0/H_{c2}$  est indépendant de  $f_v$  donc de la concentration des billes et de leur diamètre. On a alors  $H_0 = 0,77 H_{c2}$  et l'expression (2) devient :

$$F_p = \alpha(0,77 H_{c2} - H) \quad (3)$$

Les valeurs de  $F_p(0)$  et de  $\alpha$  ont été reportées en fonction de  $f_v$  sur les figures 8 et 9. On peut voir sur ces figures qu'il n'y a pas de relation apparente entre  $F_p(0)$  ou  $\alpha$ , et  $f_v$ . En particulier, si l'on considère les points correspondant à un même diamètre de bille, on voit que

non seulement  $F_p(0)$  ou  $\alpha$  ne sont pas proportionnelles à  $f_v$ , donc à la concentration des billes, mais qu'elles ne sont même pas des fonctions régulières de  $f_v$ . Il convient de rappeler ici que ce curieux résultat ne peut provenir d'écartés aléatoires entre la concentration moyenne des billes dans le lingot ( $f_v$ ) et la concentration moyenne des billes dans les échantillons de mesure, comme l'ont prouvé les comptages effectués sur les métallographies des échantillons de mesure (4).

## V - DISCUSSION

Aucun modèle théorique d'ancrage proposé jusqu'ici (1) ne permet d'expliquer nos résultats expérimentaux. Nous nous bornerons donc à les comparer aux autres résultats expérimentaux similaires et à faire quelques suggestions qualitatives.

### Variation linéaire de $F_p$ (H)

Parmi les nombreux résultats expérimentaux que l'on peut trouver dans la littérature sur la variation de  $F_p$  ou de la densité de courant critique  $J_c$ , avec le champ appliqué, les résultats les plus proches des nôtres sont ceux d'Urban (9) qui trouve :

$$J_c = \frac{\alpha(H_{c2} - B)}{B_0 + B} \quad \text{pour des échantillons d'alliage Nb-Zr 25\%}$$

Dans cette expression  $B_0$  est une constante arbitraire destinée à éviter la divergence de  $J_c$ . En considérant que  $B$  est peu différent de  $H$  et, dans le cas où  $B$  est grand vis à vis de  $B_0$ , il vient :

$$J_c H = \alpha(H_{c2} - H) = F_p$$

Sous cette forme, l'expression de Urban est proche de la nôtre où  $H_{c2}$  est remplacé par  $H_0$ . Il est possible que pour certains types de centres d'ancrage (Urban ne donne aucune précision sur la microstructure de son échantillon),  $H_0$  soit très proche

de  $H_{c2}$ . En effet, dans nos échantillons, où un seul type de centre d'ancrage (les billes de verre) domine largement,  $H_0$  ne dépend pas de la concentration des billes, ni de leur distribution. Nous avons vu qu'il dépend par contre de la matrice par l'intermédiaire de  $H_{c2}$ . Si l'on considère qu'il existe également un  $H_0$ , de valeur différente, pour les échantillons vierges qui ont la même matrice que les dispersions (figure 5), on peut admettre que  $H_0$  ne dépend que de la matrice et de la nature des centres d'ancrage. Ainsi, un échantillon contenant divers types de centres d'ancrage auxquels sont associés des  $H_0$  différents, n'aura-t-il plus une variation linéaire de  $F_p(H)$  mais une variation quelconque dépendant des divers types de centres d'ancrage présents. Cette suggestion pourrait expliquer les diverses formes trouvées dans la littérature pour  $F_p(H)$  ou  $J_c(H)$  mesurées habituellement sur des échantillons dont la microstructure est très mal définie.

#### Variation de $F_p$ avec les paramètres structuraux

Tous les modèles et théories sur l'ancrage des lignes de vortex conduisent à une force d'ancrage proportionnelle à la concentration des centres d'ancrage dans le cas d'une distribution statistique de centres (1). Beaucoup de résultats expérimentaux, s'ils ne montrent pas la proportionnalité de  $F_p$  à la concentration des centres, indiquent au moins qualitativement que ces deux grandeurs varient dans le même sens. S'il en était encore besoin, la comparaison des résultats obtenus pour les dispersions d'alumine et de billes de verre, en donnerait qualitativement la preuve. Dans certains cas néanmoins, des relations linéaires ont pu être trouvées entre  $F_p$  et le nombre moyen d'interphases par unité de longueur  $\langle N_L \rangle$  dans des alliages eutectiques (10)(11) ; de même,  $F_p$  varie comme  $\langle N_L \rangle$  dans des alliages à durcissement structural au cours de la précipitation (12). Il convient aussi de rapprocher de ces résultats, les relations linéaires qui ont été trouvées entre  $F_p$  et l'inverse du diamètre moyen des grains dans des alliages supraconducteurs monophasés (13)(14)(15). Tous ces résultats expriment le fait que  $F_p$

est proportionnelle à la concentration linéaire moyenne des centres d'ancrage le long des vortex, et par là, proportionnelle à la concentration volumique des centres d'ancrage.

Les figures 8 et 9 montrent qu'il n'en est pas ainsi pour nos échantillons et que, par conséquent, la distribution des billes qui est le seul paramètre structural non contrôlé, joue un rôle suffisamment important pour masquer l'effet de la concentration moyenne des billes. On peut voir ainsi que, contrairement à l'hypothèse qui a présidé à l'établissement d'un certain nombre de modèles d'ancrage (1),  $F_p$  n'est pas la simple somme des forces d'interaction entre centres d'ancrage et lignes de vortex.

La différence essentielle entre les résultats cités plus haut et les nôtres, est qu'ils portent d'une part sur des échantillons dont les concentrations linéaires de centres d'ancrage sont beaucoup plus grandes que dans nos échantillons (quelques  $10^2$  à  $10^4$  centres par cm contre quelques centres par cm) et d'autre part, sur des échantillons où la distance entre les centres d'ancrage varie peu d'un point à un autre alors qu'elle peut varier très fortement dans les nôtres.

Nous pouvons donc associer la dispersion des résultats présentés sur les figures 8 et 9, soit à des fluctuations locales de la concentration linéaire des billes (importantes en raison de la faible concentration volumique des billes), soit à des fluctuations de la distance entre les billes, distance qui peut jouer un rôle physique dans la déformation des lignes de vortex nécessaire à la notion de force d'ancrage (16)(17).

#### IV - CONCLUSION

Si la présente étude expérimentale de l'ancrage des lignes de vortex dans des dispersions de billes de verre, n'a pu atteindre le but ambitieux fixé au départ, à savoir de dégager les relations pouvant exister entre la force d'ancrage par unité de volume, la concentration moyenne et le diamètre des billes, elle a permis de dégager quelques aspects intéressants de l'ancrage par des particules isolantes de gros diamètre :

- une variation de la force d'ancrage du type :

$$F_p = \alpha(H_0 - H)$$

avec  $H_0 = 0,77 \times H_{c2}$ , la constante ne dépendant apparemment que du type de centre d'ancrage présent ;

- une forte dépendance de  $F_p$  avec la distribution des billes, masquant sa variation avec la concentration moyenne des billes.

Si la variation de  $F_p$  avec le champ magnétique ne peut être expliquée à l'aide des théories et modèles existants, la dépendance de  $F_p$  avec la distribution des centres d'ancrage, montre que dans le cas des faibles concentrations, les interactions entre vortex sont incapables de "moyenner" les forces d'ancrage élémentaires dans l'ensemble de l'échantillon. Cette constatation est cohérente avec le concept de lignes de vortex déformables.

Sur le plan expérimental, il ressort de cette étude que le but recherché initialement n'a des chances d'être atteint qu'en préparant des dispersions au moins dix fois plus concentrées que celles que nous avons étudiées tout en conservant un aussi faible taux d'agglomération que celui des billes de verre utilisées. Il nous semble qu'un tel résultat ne pourra être obtenu qu'avec des particules bien mouillées par la matrice métallique liquide.

REFERENCES

- (1) O. BETHOUX, Communication faite au Colloque d'Aussois (France) sur la supraconductivité (1971)  
( à paraître au J. Physique )
- (2) D.E. FARWELL, B.S. CHANDRASEKHAR and H.V. CULBERT  
Phys. Rev. 177 n°2 p. 694 (1969)
- (3) J.E. EWETTS and J.M.A. WADE, J. Phys. Chem. Solids  
31, 973 (1970)
- (4) G. SCHUMACHER, O. BETHOUX, à publier.
- (5) M. HANSEN and K. ANDERKO. Mc GRAW-HILL BOOK COMPANY, Inc. (1958)
- (6) G. BON MARDION, Rapport C.E.A.-R 2616 (1965)
- (7) W.A. FIETZ and W.W. WEBB - Phys. Rev. 178, 657 (1969)
- (8) C.P. BEAN, Rev. Mod. Phys. 36, 31 (1964)
- (9) E.W. URBAN, J. Appl. Phys. 42, 115 (1971)
- (10) LEVY, KIM and KRAFT - J. Appl. Phys. 37, 3659 (1966)
- (11) CAMPBELL, EWETTS and DEW-HUGUES, Phil. Mag. 18, 313 (1968)
- (12) BLANC, GENESTE and NEMOZ - Compte-Rendu du Colloque Franco-Russe  
BAKOURIANI - Géorgie - URSS (1968)
- (13) J. HANAK and R. ENSTROM - Proceeding of the X<sup>th</sup> Inter. Conf.  
Low Temp. Phys. Moscow (1966)
- (14) J. GIFKINS, G. MALSEED and W. RACHINGER, Scripta Metall.  
2, 141 (1968)
- (15) Mc. GINLEY, B. NETHERCOTT and W. RACHINGER, Scripta Metall.  
3, 197 (1969)
- (16) W.W. WEBB, J. Appl. Phys. 42, 107 (1971)
- (17) R. LABUSCH - Cryst. Lattice defects 1, 1, (1969)

TABLEAU I -  
(CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS)

Ech. N°	Poudre utilisée	fv gr. %	N <sub>V</sub> billes/cm <sup>3</sup>	H <sub>c2</sub> Oe	α dynes/cm <sup>3</sup> .Oe	H <sub>0</sub> Oe	Fp(0) dynes/cm <sup>3</sup>
80 91*	a { dp=7,0 d <sub>a</sub> <sup>-</sup> =7,9 S <sub>a</sub> <sup>-</sup> =215 V <sub>a</sub> <sup>-</sup> =336	0,17 0,16	5,2 10 <sup>6</sup> 4,8 "	3690 3740	6,33 11,11	3000 2880	1,90 10 <sup>4</sup> 3,22 "
81 92* 100	b { dp=11,8 d <sub>a</sub> <sup>-</sup> =11,1 S <sub>a</sub> <sup>-</sup> =407 V <sub>a</sub> <sup>-</sup> =821	0,28 0,20 0,03	3,5 " 2,4 " 0,3 "	3630 3800 3640	8,05 14,66 14,50	2820 2960 2400	2,27 " 4,32 " 3,48 "
82 85 93*	c { dp=13,8 d <sub>a</sub> <sup>-</sup> =12,3 S <sub>a</sub> <sup>-</sup> =504 V <sub>a</sub> <sup>-</sup> =1155	0,33 0,50 0,13	2,9 " 4,3 " 1,2 "	3660 3650 3650	7,29 9,12 12,14	2700 3180 3030	1,98 " 2,90 " 3,68 "
83 84*	d { dp=14,8 d <sub>a</sub> <sup>-</sup> =13,5 S <sub>a</sub> <sup>-</sup> =609 V <sub>a</sub> <sup>-</sup> =1511	0,40 0,81	2,6 " 5,4 "	3630 3840	12,32 11,12	2840 3110	3,50 " 3,46 "
94* 95* 101	e { dp=15,8 d <sub>a</sub> <sup>-</sup> =15,9 S <sub>a</sub> <sup>-</sup> =824 V <sub>a</sub> <sup>-</sup> =2329	0,49 0,74 0,03	2,1 " 3,2 " 0,1 "	3650 3710 3600	11,89 13,60 9,68	2910 2940 2210	3,46 " 4,00 " 2,14 "
96* 97*	f { dp=20,1 d <sub>a</sub> <sup>-</sup> =19,9 S <sub>a</sub> <sup>-</sup> =1275 V <sub>a</sub> <sup>-</sup> =4395	0,53 0,10 0,30	1,2 " 0,2 " 0,7 "	3730 3700 3630	16,86 14,43 /	3000 2980 /	5,06 " 4,29 "

\* : Echantillon avec

addition de sodium  
dp=diamètre le plus probable

d<sub>a</sub><sup>-</sup>=diamètre arithmétique moyen =  $\frac{1}{n} \sum di$  en  $\mu m$   
S<sub>a</sub><sup>-</sup>=surface " " =  $\frac{1}{n} \sum (di)^2$  en  $\mu m^2$   
V<sub>a</sub><sup>-</sup>=volume " " =  $\frac{1}{n} \sum (di)^3$  en  $\mu m^3$

H<sub>c2</sub> = champ critique supérieur  
Pour Fv, N<sub>V</sub>, F<sub>p</sub>(0) et H<sub>0</sub> voir le texte.

- Fig.(1) - Micrographies de dispersions dans l'alliage Pb-In 50% at :  
a) dispersion de particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $1600 \text{ \AA}$  ;  
observation au microscope électronique à balayage  
d'une coupe effectuée à l'ultra-microtome.  
b) dispersion de billes de verre de  $11 \mu\text{m}$  de  
diamètre ; observation au microscope optique en  
lumière polarisée ; l'échantillon a subi un  
polissage mécanique à l'alumine et au diamant.
- Fig.(2) - Courbes de répartition granulométrique des poudres  
de verre utilisées.
- Fig.(3) Courbes d'aimantation d'un échantillon vierge ( $f_v=0$ )  
et d'une dispersion de billes de verre de  $20 \mu\text{m}$  de diamètre  
( $f_v = 0,53$ )
- Fig.(4) - Courbes d'aimantation de dispersions de particules  
d'alumine  $1600 \text{ \AA}$  dans l'alliage Pb-In 50% at ;  $f_v$  est  
la fraction de volume occupée par les particules dispersées.
- Fig.(5) - Force d'ancrage en fonction du champ magnétique appliqué  
pour des échantillons témoins ne contenant pas de  
particules dispersées. Les courbes en pointillés corres-  
pondent aux échantillons contenant du sodium en solution.
- Fig.(6) - Force d'ancrage en fonction du champ magnétique appliqué  
pour des dispersions de billes de verre ;  $f_v$  est la  
fraction de volume occupée par les billes. Les courbes  
en pointillés se rapportent aux échantillons contenant  
du sodium.
- Fig.(7) - (voir texte)
- Fig.(8) - Force d'ancrage extrapolée en champ nul en fonction de la  
fraction de volume occupée par les billes de verre.
- Fig.(9) -  $dF_p/dH$  en fonction de la fraction de volume occupée par  
les billes de verre.

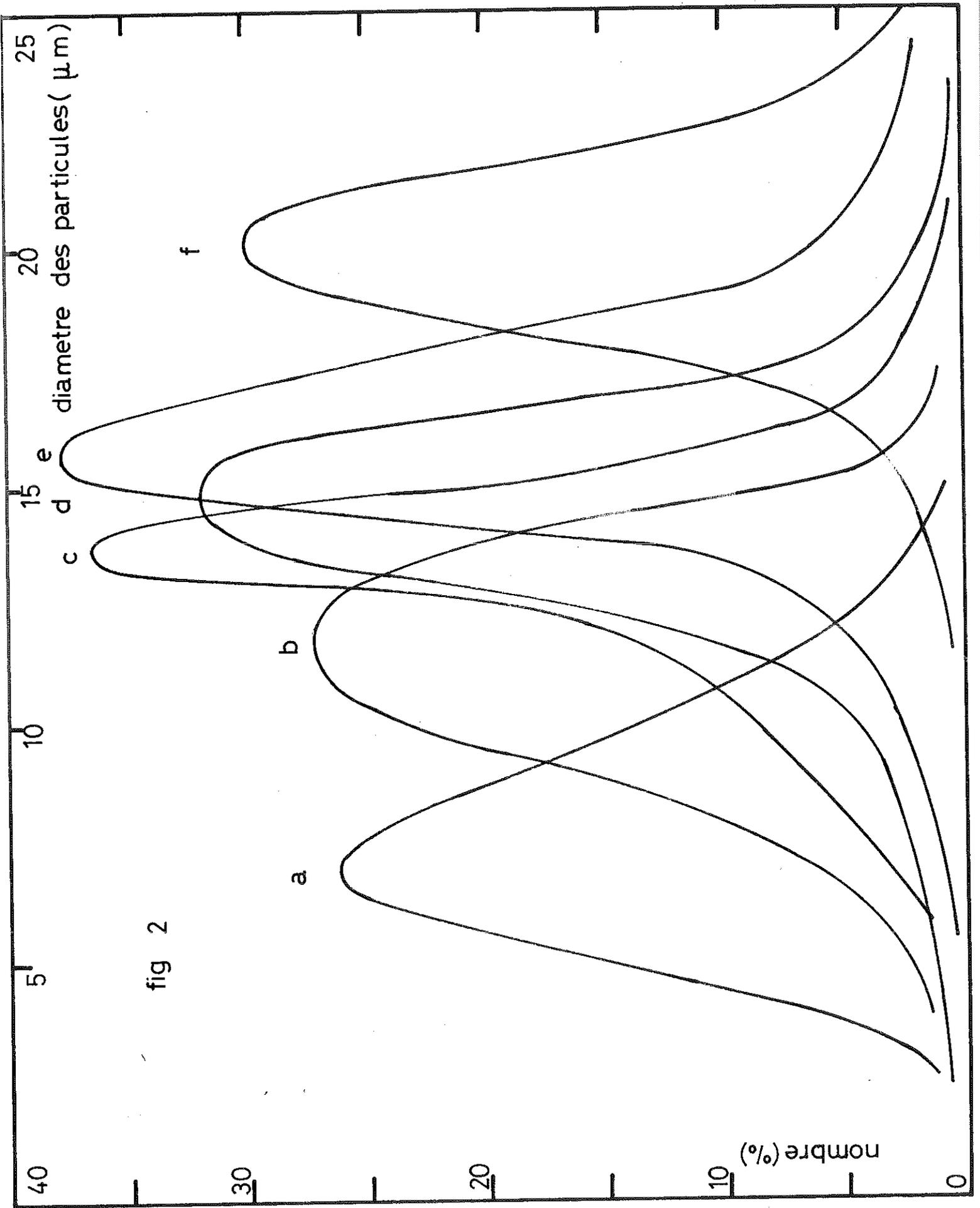


fig 2

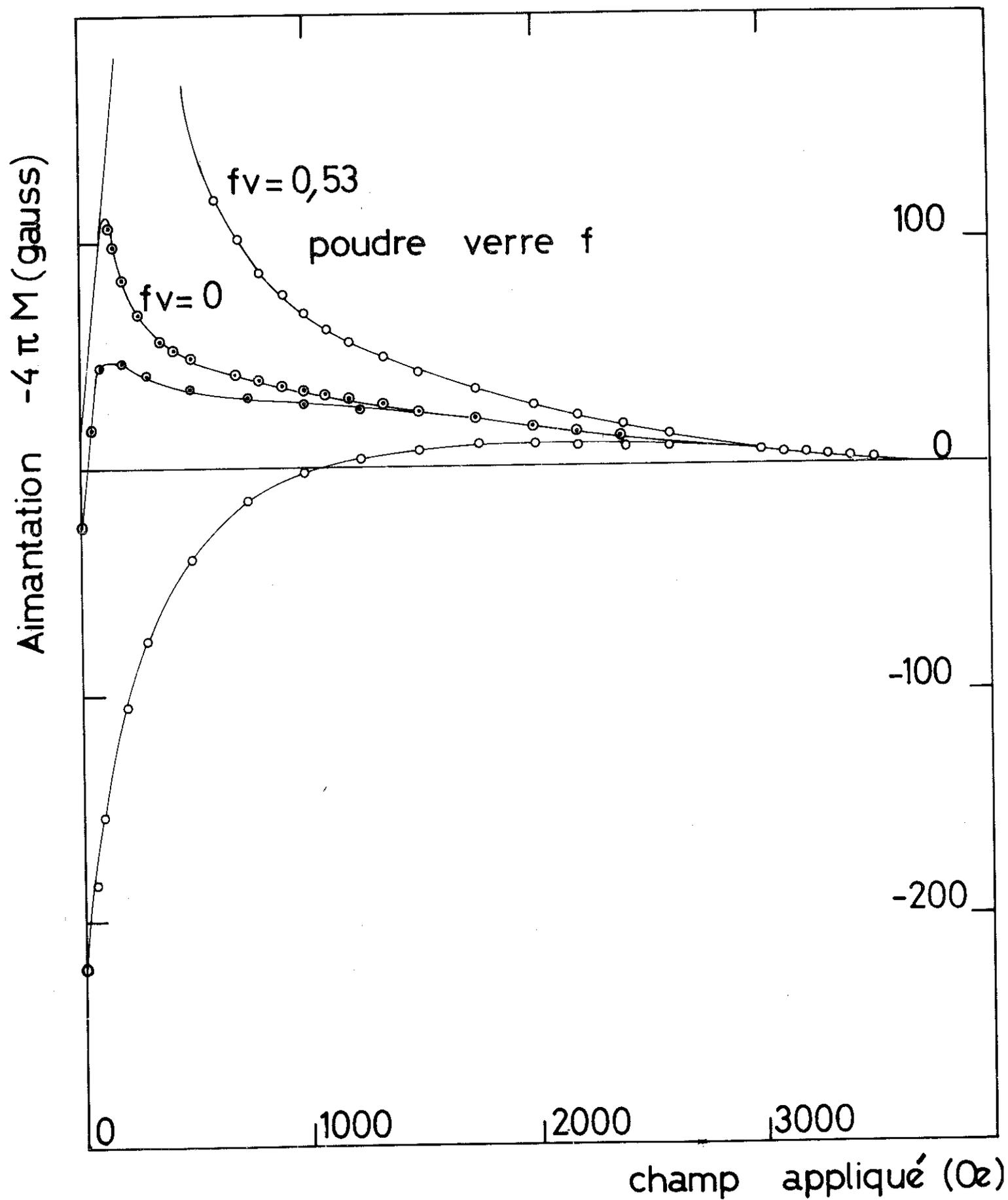


fig 3

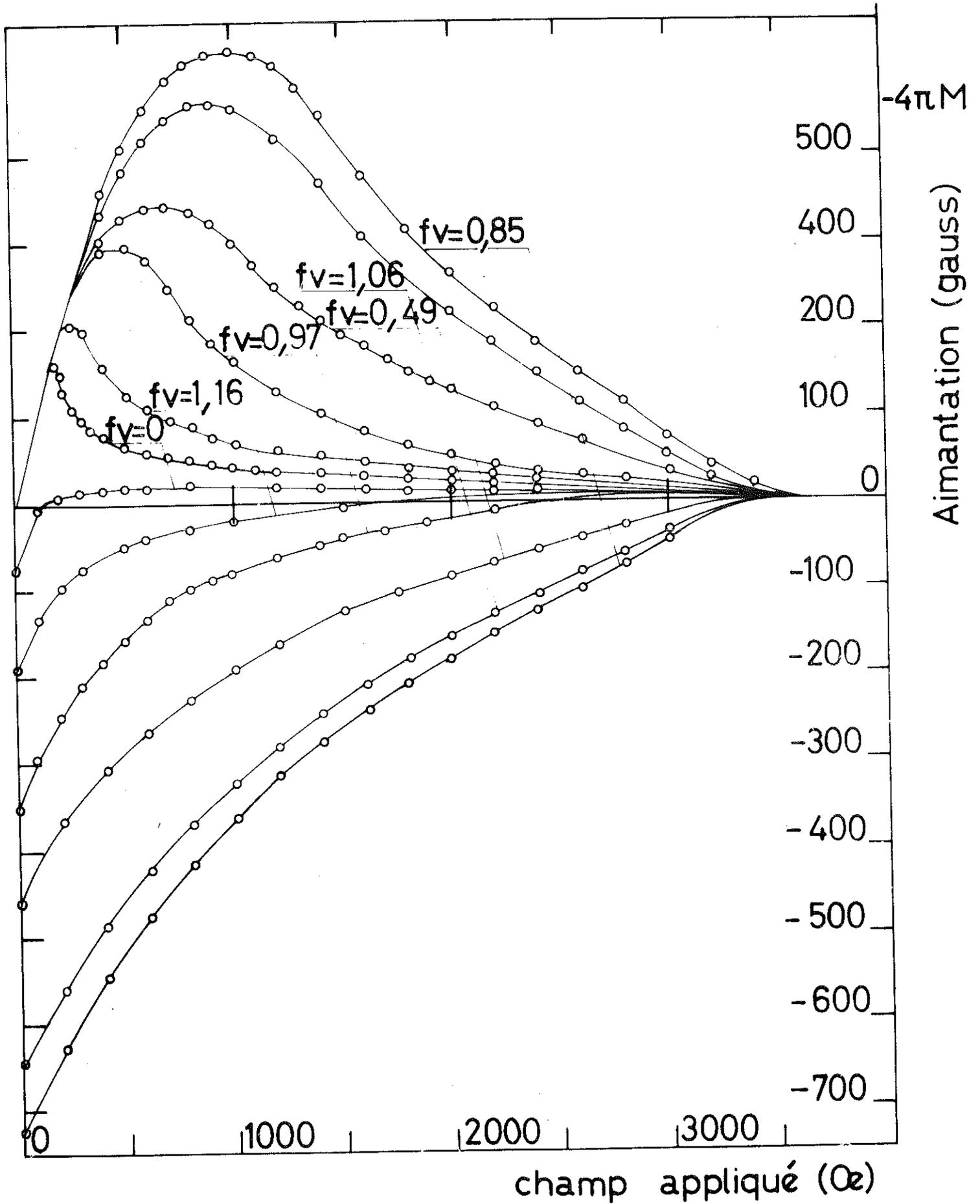


fig 4

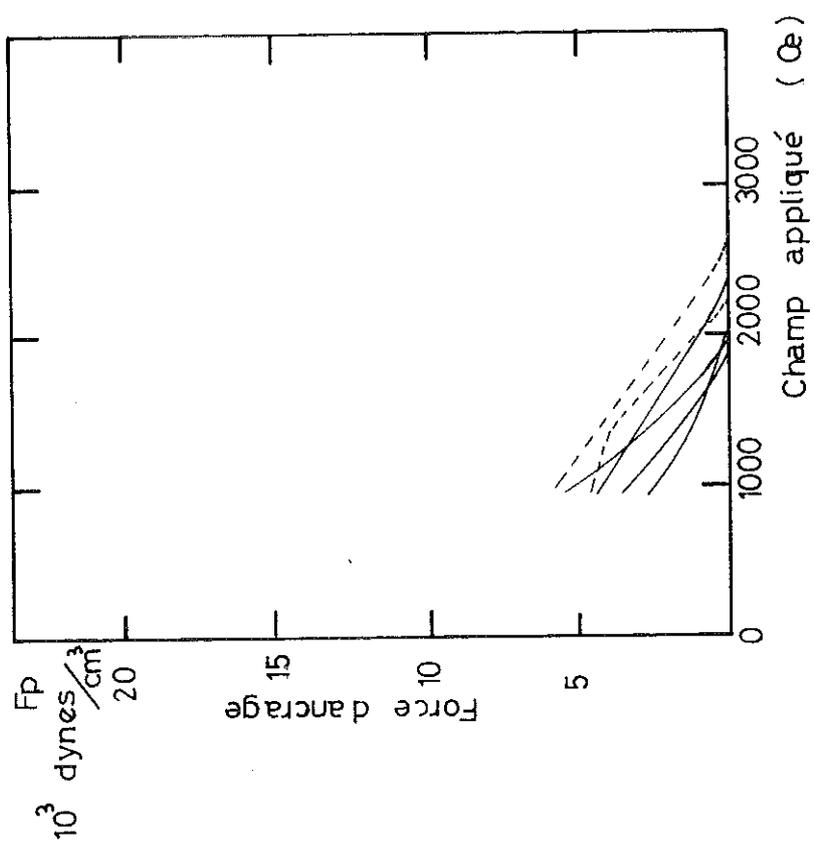


fig 5

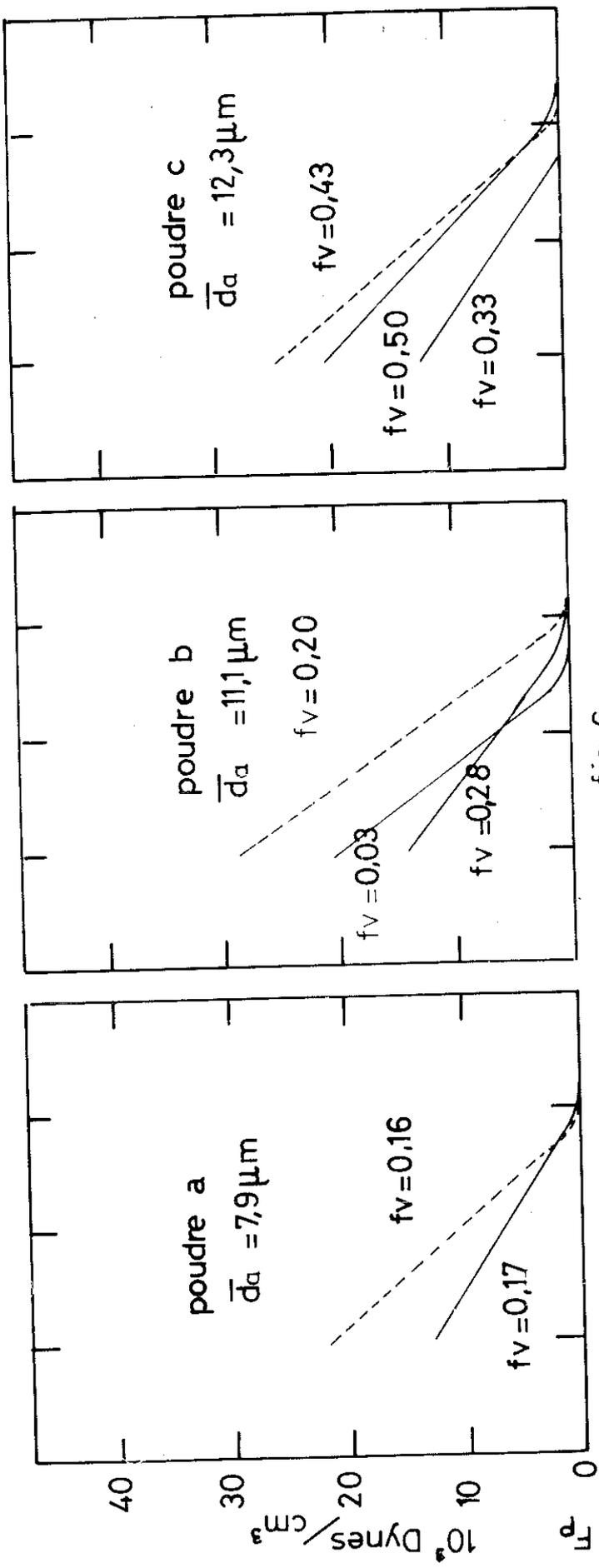
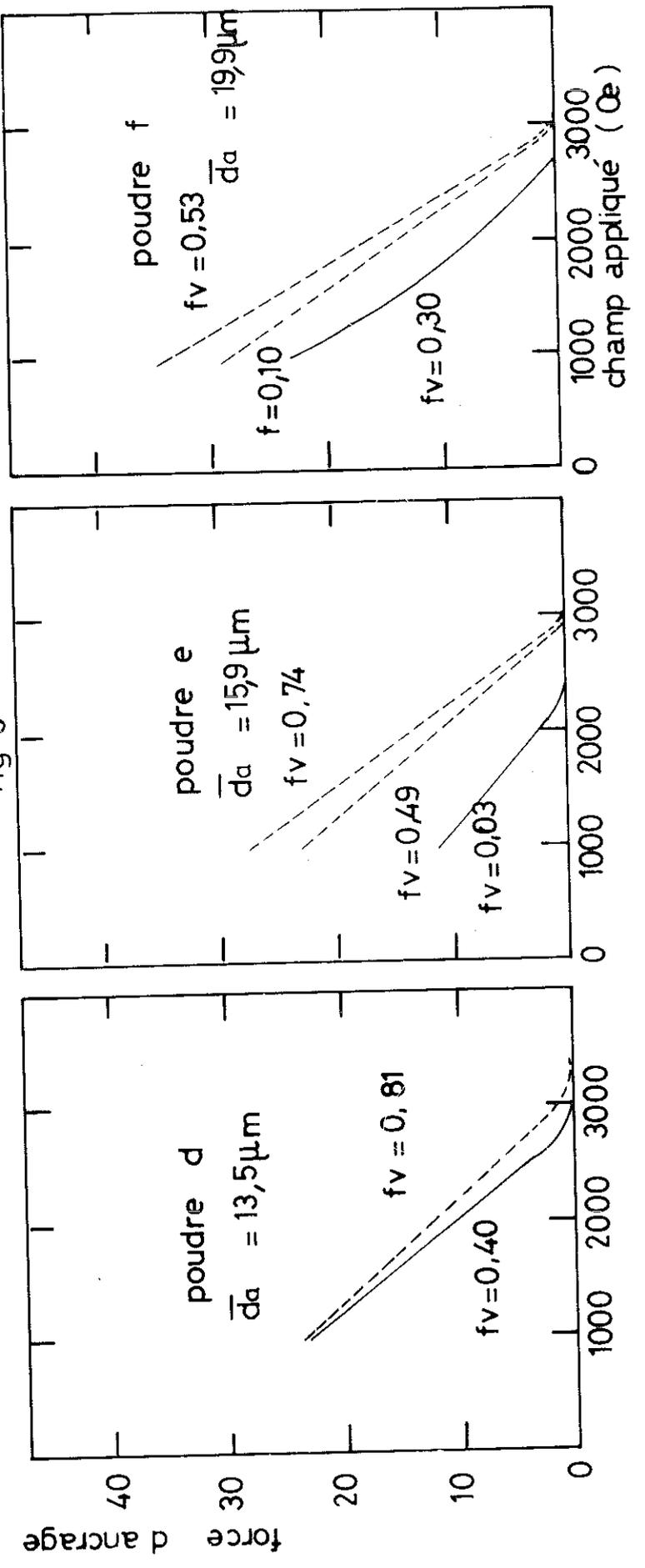


fig 6



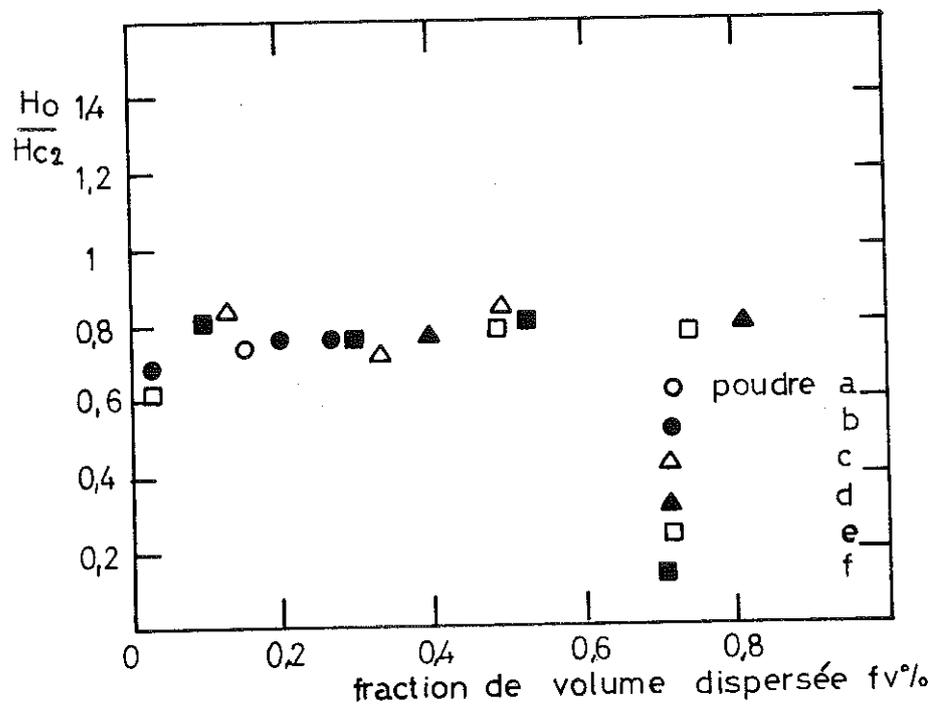


fig 7

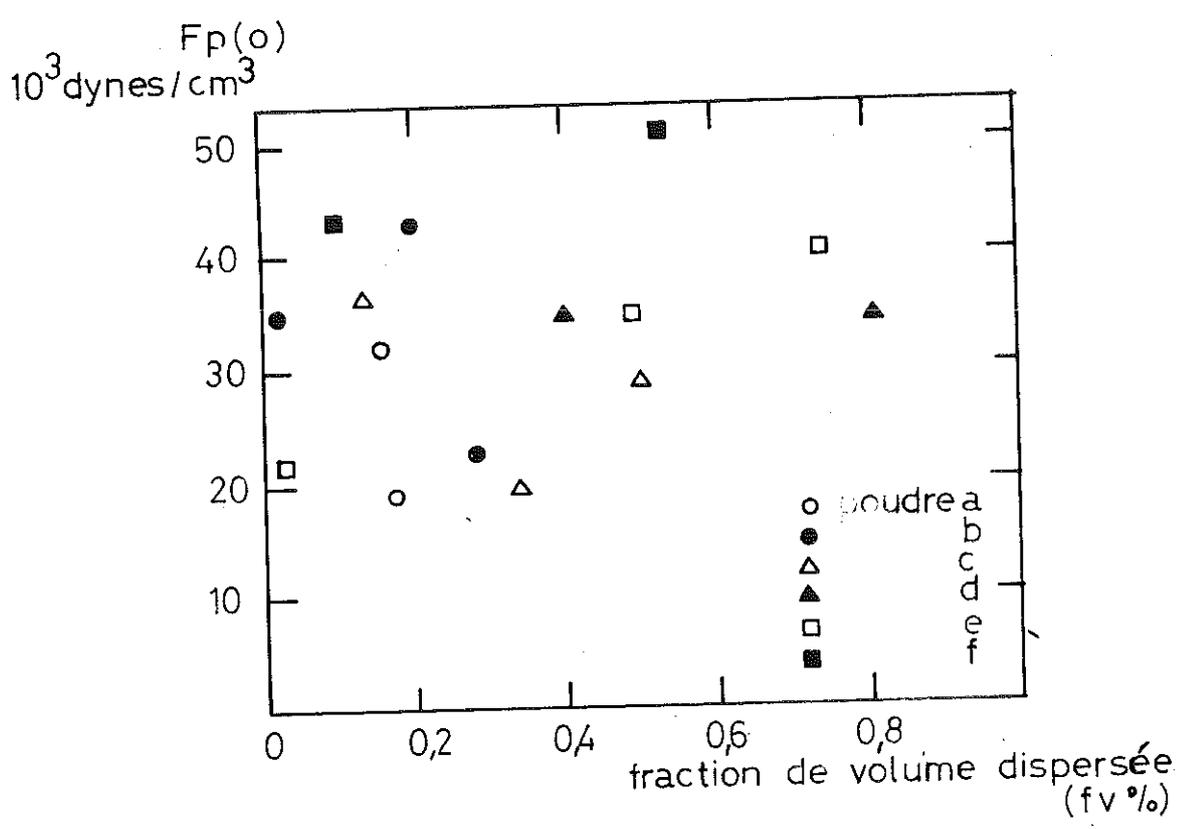


fig 8

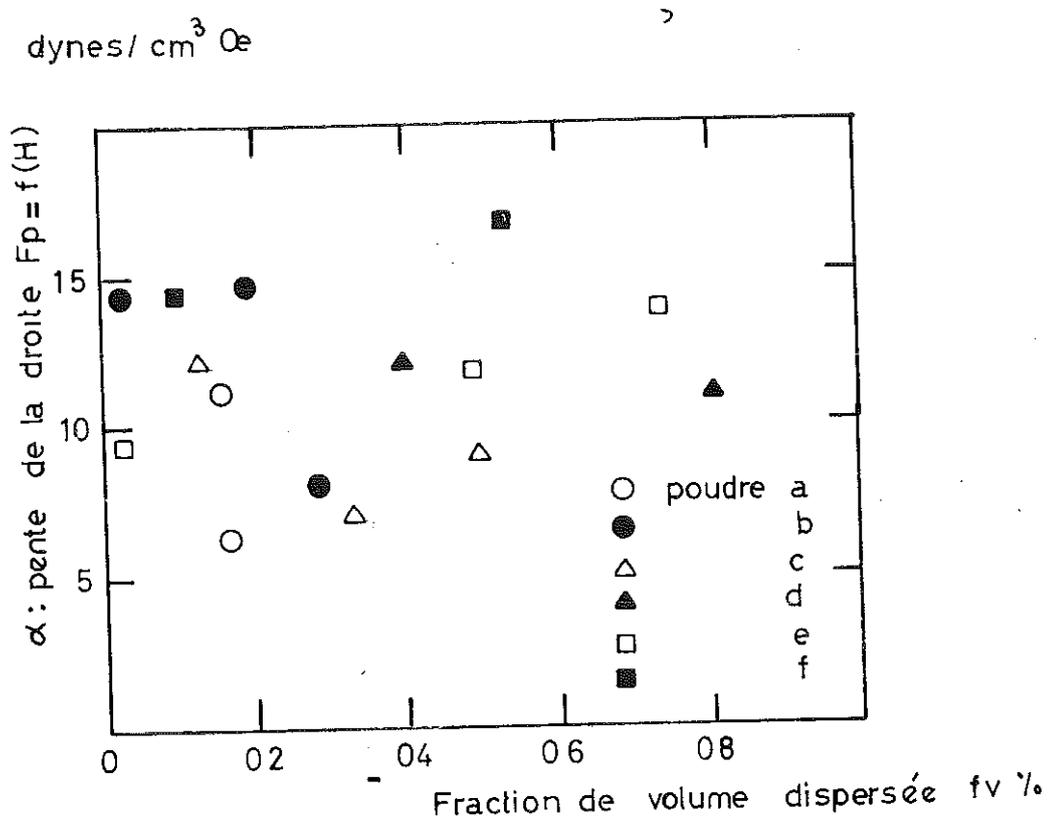


fig 9

PUBLICATION III

EFFET DE PIC STRUCTURAL DANS UN SUPRACONDUCTEUR Pb-In-Na

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

L'ancrage des vortex par précipitation de phase dans un alliage supraconducteur de type II a été étudié par de nombreux auteurs. Freyhardt a étudié récemment (1) le comportement des alliages Pb-Na et a trouvé un léger pic vers le champ critique supérieur  $H_{c2}$  sur les courbes d'aimantation. Ce pic se déplace lorsque la température varie et l'on obtient, dans un certain domaine de champ et de température, une force d'ancrage qui augmente avec la température. Cela permet de penser à une auto-stabilisation du matériau.

Cependant, cette étude est rendue difficile par le fait que la concentration en sodium du reste de la matrice varie lorsque les précipités de  $Pb_3Na$  apparaissent, puis grossissent. Le paramètre de Ginzburg-Landau  $\kappa$ , ainsi que les autres propriétés supraconductrices de la matrice, varient donc très rapidement.

Pour éliminer cet inconvénient, nous avons choisi d'étudier un alliage ternaire de Pb-In-Na avec des concentrations en sodium assez faibles, les propriétés supraconductrices étant déterminées essentiellement par la présence de l'indium dans le plomb.

### I - LES ECHANTILLONS

La composition de l'alliage utilisé pour nos échantillons est environ de 48,2% at. de plomb, 48,2% at. d'indium et de 3,5% at. de sodium. Les métaux ont été fondus sous vide ( $10^{-6}$  Torr) dans un creuset en acier inoxydable, à la température de 400°C. L'alliage a ensuite été coulé dans une lingotière en cuivre refroidie par circulation d'eau.

Dans le lingot, qui mesure 10mm de diamètre, on a taillé deux échantillons pour les mesures d'aimantation. Ce sont des cylindres à bouts hémisphériques de 5mm de diamètre et de 15mm de longueur totale. L'échantillon n°1 a été recuit pendant 11 jours à 200°C. Après refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, une mesure d'aimantation a été faite à 4,2K. Ensuite nous avons laissé cet échantillon pendant 4 semaines à l'ambiante avant de faire les autres mesures d'aimantation. Ce détail est important, car nous nous sommes aperçus par la suite que l'alliage se recuit à la température ambiante et qu'il faut le conserver dans l'azote liquide.

L'échantillon n°2 n'a pas été recuit à 200°C mais, brut de coulée, il est resté 3 semaines à la température ambiante avant d'avoir été mis dans l'azote liquide, puis mesuré.

## II - LES MESURES D'AIMANTATION

Sur ces deux échantillons, nous avons fait des mesures d'aimantation par extraction dans un cryostat où la température peut varier de 1,4 à 10K et qui a été décrit par ailleurs (2).

Les courbes donnant l'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures sont données par les figures (1) et (2). Sur la figure (3) nous avons porté, à une échelle différente de celle de la figure (1), la courbe d'aimantation de l'échantillon n°1 à 3K. Cette courbe présente une anomalie due à un saut de flux. A température plus basse, les sauts de flux sont si nombreux qu'il n'est plus possible de tracer une courbe, et nous n'avons pas représenté les résultats des mesures correspondantes.

La figure (4) montre l'évolution de l'échantillon N°1 au cours du recuit à l'ambiante. La courbe (a) a été tracée peu après le refroidissement lent consécutif au recuit à 200°C. La courbe (b) est celle qui correspond à un recuit supplémentaire de 4 semaines à la température ambiante.

### III - DISCUSSION

#### 1 - STRUCTURE METALLURGIQUE

La structure métallurgique exacte de ces échantillons n'est pas encore connue car l'observation métallographique présente des difficultés particulières par suite de leur aptitude à se recuire à l'ambiante.

Pour l'échantillon n°1, on peut supposer que tous les constituants de l'alliage se trouvant à l'état entièrement dissous après le recuit à 200°C. Lors du refroidissement, il appaîrait une précipitation qui ensuite évolue par coalescence à l'ambiante. Ce sont ces précipités qui seraient responsables de l'ancrage des vortex et de l'effet de pic. La figure 4, montre que l'amplitude et la largeur du pic augmentent considérablement lorsque les précipités grossissent. Le diagramme de phase des alliages sodium-indium n'est pas connu, mais on connaît bien le comportement du sodium dans le plomb (3), et en particulier l'existence d'une phase ordonnée riche en sodium:  $Pb_3 Na$ . Cette phase peut donner lieu à des réactions de précipitation différentes au coeur des cristaux et aux joints de grains.

Pour l'échantillon n°2, la structure est encore plus compliquée car la précipitation ne se fait pas en milieu homogène. En effet, d'autres expériences ont montré qu'un alliage de Pb-In 50% at. réalisé dans les mêmes conditions donne lieu à une structure dendritique due à de la surfusion structurale.

#### 2 - COURANT CRITIQUE $J_c$

La notion de courant critique est difficile à définir car ce n'est pas une grandeur intrinsèque pour un matériau donné. En effet, le courant critique dépend non seulement des propriétés supraconductrices irréversibles du matériau, mais aussi de ses propriétés thermiques,

des propriétés thermiques du milieu environnant, et de la géométrie de l'ensemble. Commercialement, on s'intéresse surtout au courant critique du matériau dans les conditions de travail les plus courantes, c'est à dire un fil plongé dans l'hélium liquide et soumis à un champ magnétique. Pour une étude de la stabilisation, il serait intéressant de connaître le comportement de  $J_c$  en fonction de la température. Or, pour les raisons que nous venons de voir, cette étude ne peut se faire par mesure de  $J_c$  dans un fil au-dessus de 4,2K, donc dans l'hélium gazeux. Par ailleurs, il n'est pas possible de déterminer  $J_c$  d'après l'irréversibilité de la courbe d'aimantation (4) :

$$J_c = \frac{30}{4\pi} \frac{\Delta(-4\pi M)}{2R} \text{ en ogs} \quad (1)$$

$\Delta(-4\pi M)$  est la différence de l'aimantation en champ montant et en champ descendant,  $R$  est le rayon de l'échantillon cylindrique supposé de longueur infinie). En effet, les approximations faites dans ce calcul ne sont plus valables ici car dans la région du pic, l'induction dans l'échantillon est très différente de celle qui correspond à l'équilibre thermodynamique dû au champ extérieur.

### 3 - ESSAI D'INTERPRETATION

Faute de pouvoir faire des mesures de courant critique, on peut tout de même exploiter les courbes d'aimantation. Celles-ci montrent clairement que la position du pic se déplace vers les champs plus faibles lorsque la température augmente. D'autre part, on a vu que les dimensions du pic augmentent lorsque les précipités grossissent. En plus, et uniquement pour l'échantillon n°2, ce pic disparaît complètement vers 5K. Plusieurs types d'explication ont été proposées pour l'interprétation des effets de pic :

### a/ Effet de résonance

Les précipités sont répartis statistiquement dans la matrice, mais on peut définir une distance moyenne  $d_m$  entre précipités. La densité de vortex ne dépend que de l'induction :

$$B = N \phi_0 \quad \phi_0 = 2.10^{-7} \text{ gauss/cm}^2.$$

Lorsque le champ appliqué atteint une valeur telle que la maille du réseau de vortex est égale à  $d_m$ , la probabilité pour un vortex d'être sur un précipité est maximum et il y a "résonance" entre le réseau de vortex et la distribution des précipités. La force d'ancrage augmente alors rapidement. Ce modèle a été utilisé par Sutton et Baker (5) pour expliquer un effet de pic en courant critique sur des alliages de Nb-Ti. Mais ce raisonnement n'est valable que dans un plan perpendiculaire au champ, et lorsque l'on considère l'échantillon en volume, on ne peut pas avoir d'effet de résonance dans l'hypothèse où les vortex sont pratiquement rigides. D'autre part, le champ auquel se produit l'effet de pic ne dépend pas de la température, ce qui n'est manifestement pas notre cas, malgré les effets d'épaisseur qui font que l'induction varie beaucoup entre la surface et le centre de l'échantillon, ce qui a pour effet d'élargir le pic.

### b/ Piégeage dû à la transition "SN" des centres d'ancrage

Dans ce modèle, proposé par Livingston (6), les précipités sont un supraconducteur dont la température critique  $T_{CN}$  est inférieure à la température critique  $T_{CS}$  de la matrice et dont les dimensions sont assez grandes pour que l'on puisse négliger les effets de proximité. Si l'on admet que l'ancrage est plus efficace pour une particule normale que pour une particule supraconductrice, la force d'ancrage doit augmenter brutalement au champ critique  $H_{CN}$  de la deuxième phase. Mais ce modèle n'explique ni la diminution importante de  $H_{CN}$

lorsque la taille des particules augmente (fig.4), ni la disparition du pic pour l'échantillon n°2 (fig.2) lorsque la température augmente.

### c/ Effet de proximité

La théorie faite par le groupe d'Orsay sur la supraconductivité (7), montre que sous certaines conditions (précipités "propres" ( $\kappa_N(0) < 1$ ) et de dimensions faibles ( $d_N \ll \xi_N$ ) et pour  $T_{CN} < T < T_{CS}$ , le champ est d'abord "écranté" dans le précipité normal N par effet de proximité, puis sa pénétration dans N augmente de façon régulière jusqu'à un champ de basculement  $H_B$ . Il se produit alors une transition et la pénétration devient complète dans N : il n'y a plus d'effet de proximité. On peut donc admettre que le volume de précipité normal et donc la force d'ancrage augmentent brusquement pour le champ  $H_B$ , et que le pic apparaît pour cette même valeur du champ.

Or  $H_B$  diminue lorsque la température augmente et lorsque les dimensions des régions normales augmentent. (voir réf. 7). Ceci peut expliquer pourquoi le pic se déplace vers les champs faibles lorsque la température augmente (figures 1 et 2) et lorsque l'échantillon n°1 se recuit (figure 4). D'autre part,  $H_B$  est défini dans un certain domaine au-dessous d'une température  $T^*$  (réf.7). La courbe de  $T^*$  en fonction de l'épaisseur  $d_N$  des parties normales présente un maximum. Si l'on admet que les précipités de l'échantillon n°1 sont de dimensions telles que l'on se trouve dans la région du maximum de  $T^*$ , on peut expliquer le fait que le pic de la courbe d'aimantation subsiste jusqu'à des températures proches de  $T_{CS}$ . Par contre l'échantillon n°2, dans cette hypothèse, doit avoir des précipités plus grands ou plus petits et  $T^*$  est donc plus faible, ce qui pourrait expliquer la disparition du pic vers 5K. On peut même penser que les précipités sont plus petits pour l'échantillon n°2 car  $H_B$  est plus élevé que pour le n°1.

CONCLUSION

Toute la discussion qui vient d'être faite est fondée sur des considérations purement qualitatives. Cependant elles permettent dans un premier temps, en particulier dans l'hypothèse des effets de proximité, d'expliquer dans le bon sens les variations de certaines grandeurs caractéristiques. Un travail important reste à faire, en ce qui concerne la caractérisation précise de la nature des précipités, et ensuite la détermination des grandeurs supraconductrices associées.

Toutefois, on peut envisager raisonnablement l'existence, sous certaines conditions, de supraconducteurs auto-stables tels que les définissent Swartz et Bean (8) et plus récemment Burger et Deutscher (9). Le fait remarquable est que cet effet de stabilisation intrinsèque semble lié à la transition d'une particule normale rendue supraconductrice par effet de proximité, ce qui peut rendre son existence assez générale.

REFERENCES

- (1) FREYHARDT - Thèse - Université de Göttingen (RDA) 1970
- (2) J-Y. GUERIN - Thèse - Université de Grenoble (1970)
- (3) J. PETERMANN und E. HORNBOGEN ; Z. Metallkde. 59, 814 (1968)
- (4) D. BROCHIER, P. CARDINNE et M. RENARD, Journal de Physique 29, 953 (1968)
- (5) J. SUTTON and C. BAKER, Phys. Letters, 21, 601 (1966)
- (6) J.D. LIVINGSTON, Appl. Phys. Letters 8, 319 (1966)
- (7) Orsay Group on Superconductivity, Phys. Kondens. Materie 6, 307 (1967)
- (8) P.S. SWARTZ and C.P. BEAN, J. Appl. 39, 11, p. 4991 (1968)
- (9) J.P. BURGER et G. DEUTSCHER, Communication faite au Colloque d'Aussois (France) sur la supraconductivité (1971).

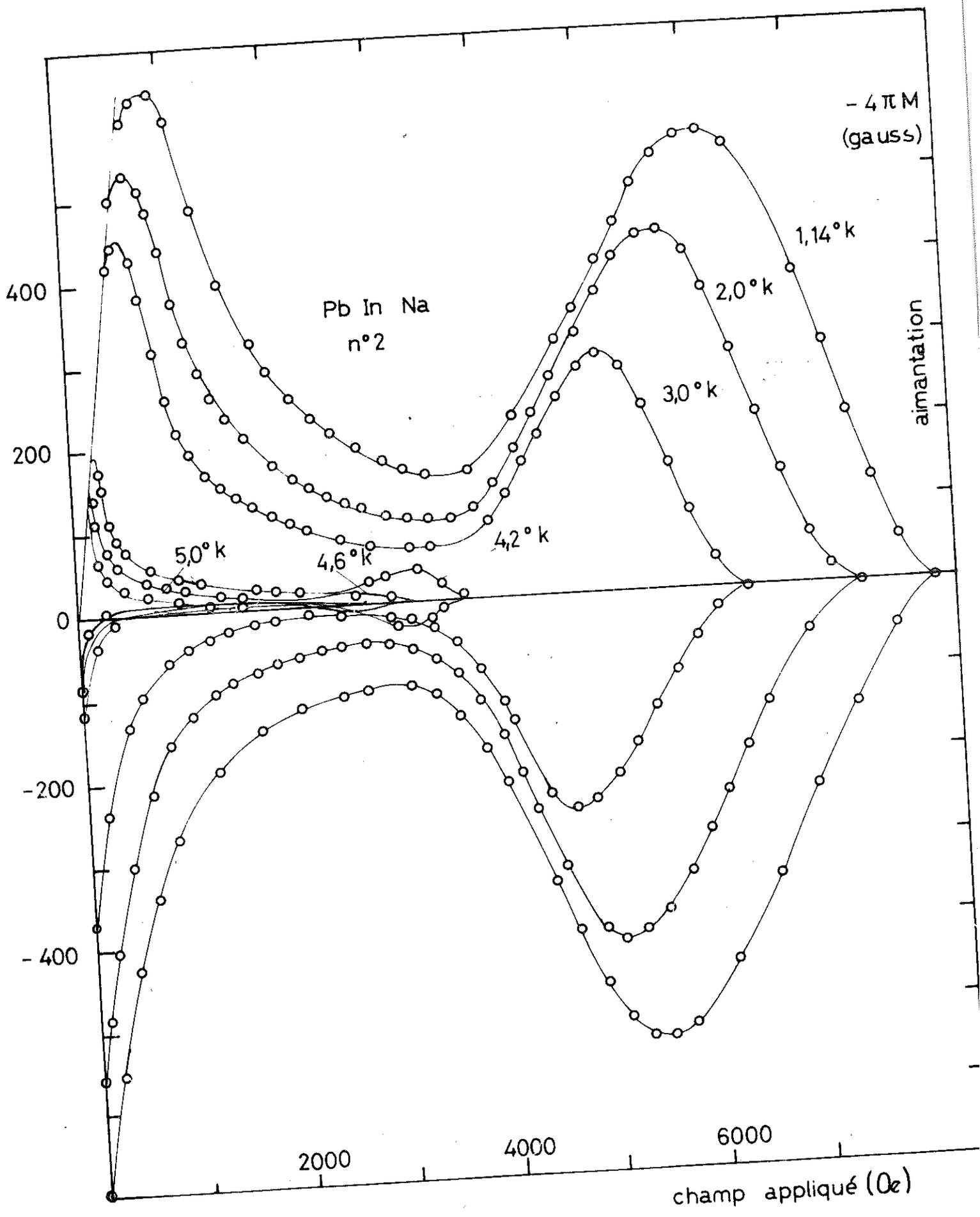


fig 2

LEGENDE DES FIGURES

- Figure 1 - Courbes d'aimantation à différentes températures de l'échantillon n°1 recuit 11 jours à 200°C et 4 semaines à la température ambiante.
- Figure 2 - Courbes d'aimantation à différentes températures de l'échantillon n°2 recuit 3 semaines à la température ambiante après trempe.
- Figure 3 - Courbes d'aimantation à 3K de l'échantillon n°1 (11 jours à 200°C et 4 semaines à 20°C). L'anomalie sur la courbe est due à un saut de flux.
- Figure 4 - Courbes d'aimantation de l'échantillon n°1 recuit à 200°C (courbe a) puis après un recuit supplémentaire de 4 semaines à 20°C (courbe b).

-4πM  
(gauss)

Fb in Na  
n°1

200

100

0

-100

-200

4,61°k

4,23°k

4,83°k

5,00°k

5,20°k

5,40°k

6°k

5,80°k

5,68°k

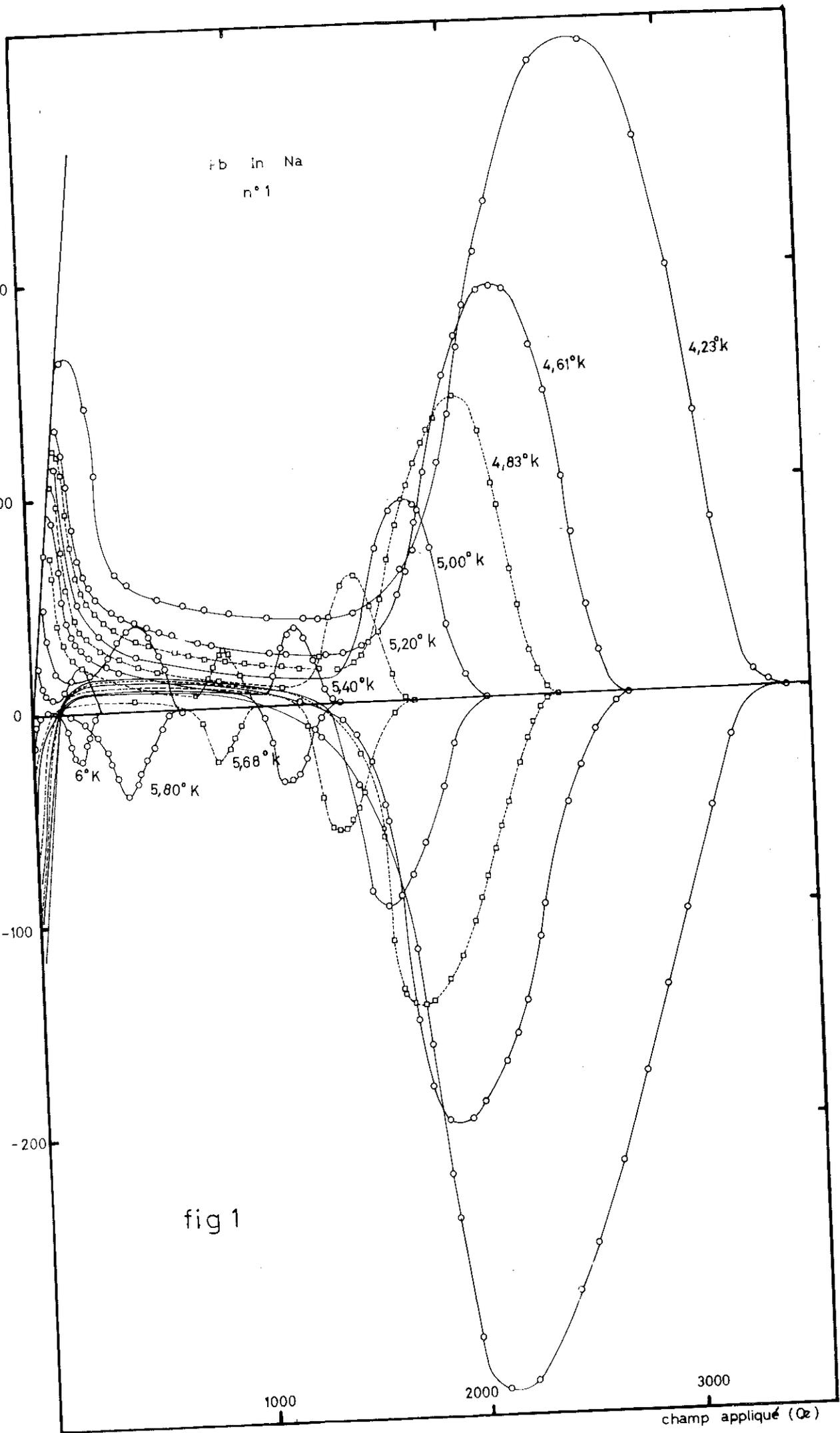
fig 1

1000

2000

3000

champ appliqué (Oe)



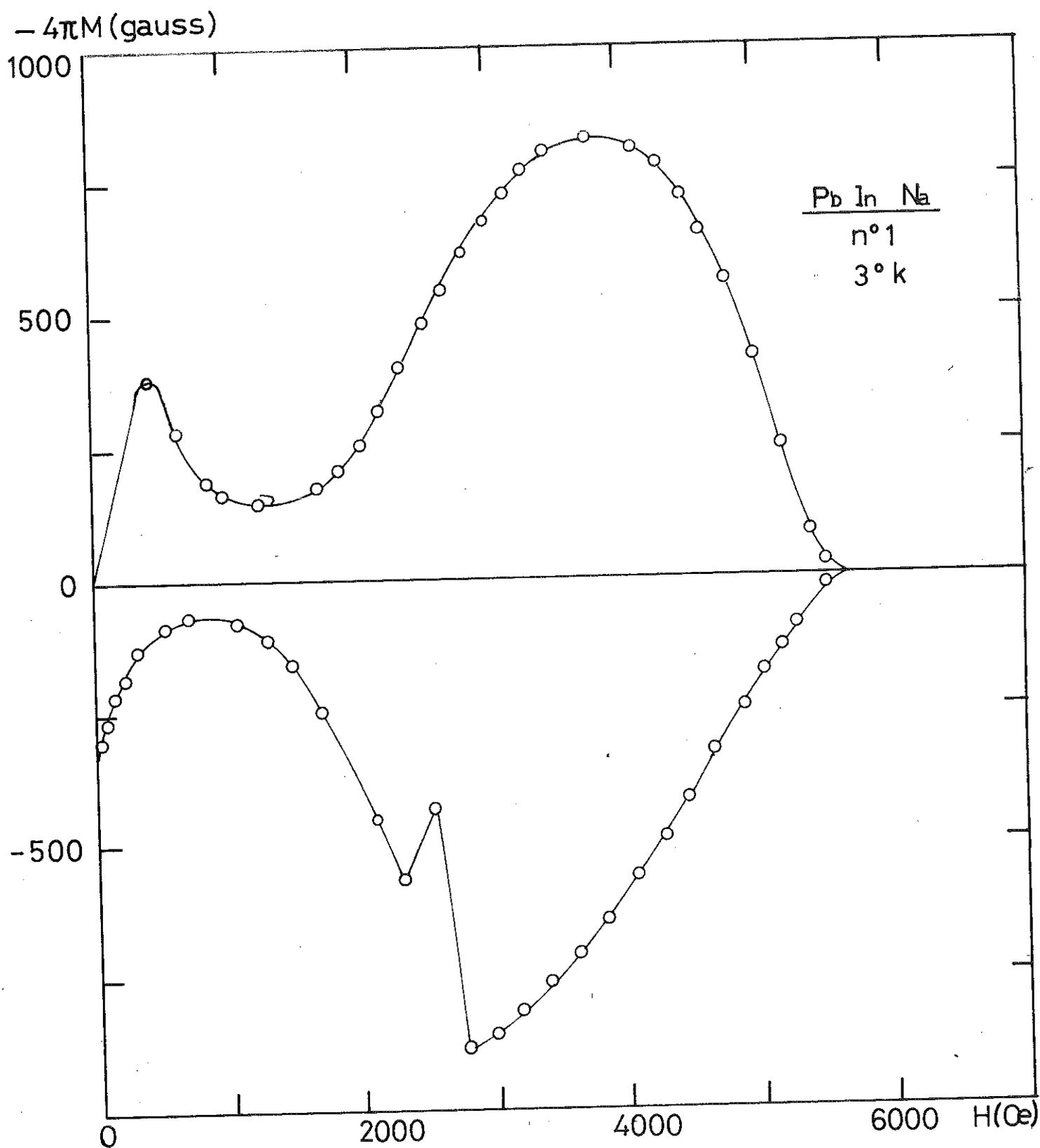


fig 3

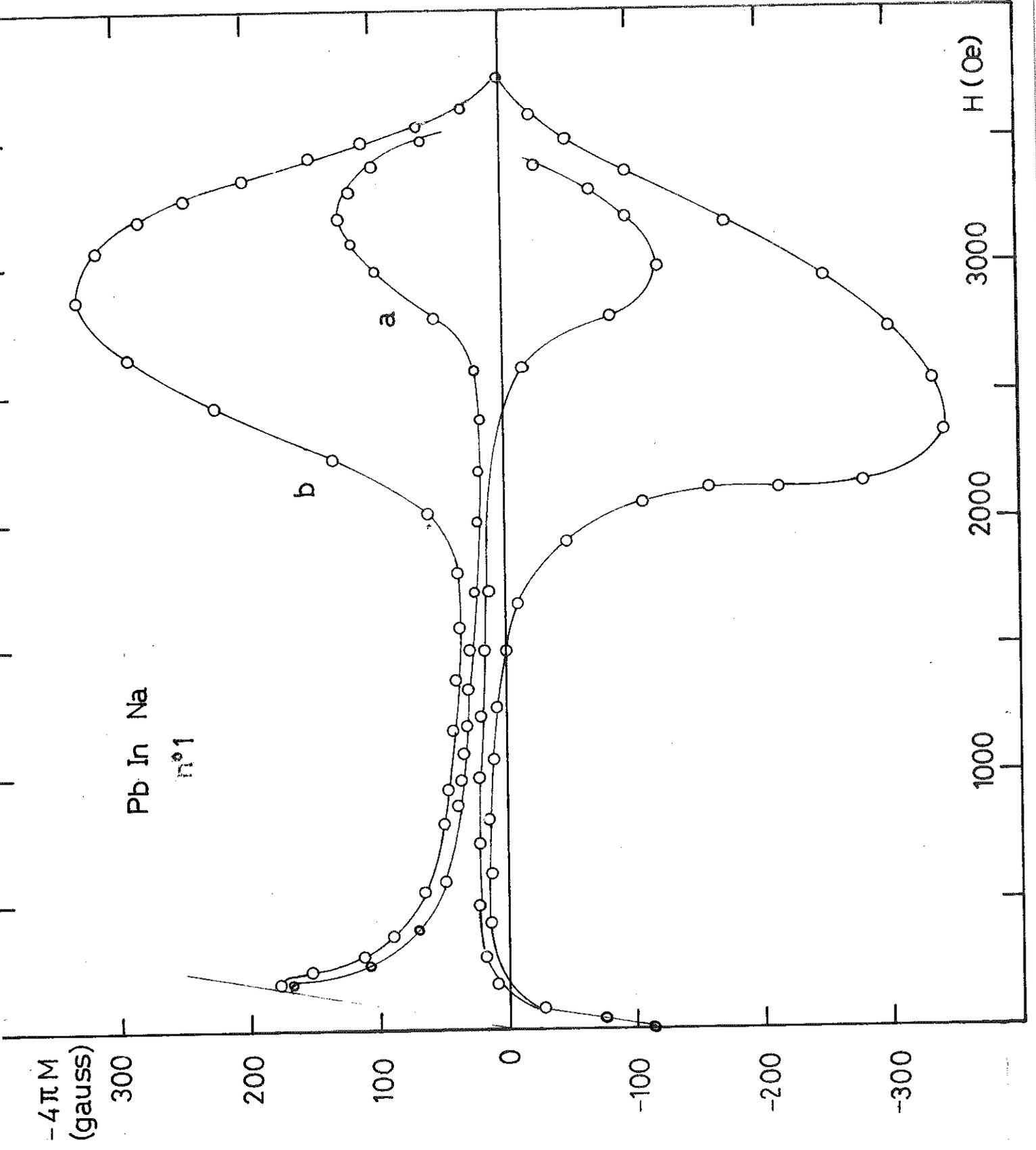


fig 4

A N N E X E S

A - TECHNIQUES GENERALES DE DISPERSION DANS LES METAUX

## A

Les techniques de préparation des matériaux composites à phase dispersée ont connu un développement récent et pourtant les différentes méthodes sont déjà nombreuses et variées. Chaque procédé conditionne les caractéristiques de la dispersion obtenue (homogénéité, dispersion des particules, etc...). Le tableau suivant, dû à KOBRIN (1) décrit 11 méthodes de préparation différentes.

<u>Technique</u>	<u>Description du procédé</u>
I - Mélange mécanique et frittage	Mélange des poudres fines du métal ou de l'alliage de la matrice et des particules d'oxyde. Le mélange est ensuite fritté et densifié.
II- Oxydation } Réduction } sélec- } tive	L'oxygène diffuse dans un alliage constitué par une solution solide diluée, oxyde sélectivement et précipite l'élément dissous, plus oxydable que la matrice.
III- Oxydation } Réduction } super- } ficielle	La poudre de métal est recouverte d'un film d'oxyde. Au cours de la compression, de l'agglomération et de l'extrusion, l'oxyde se fractionne et se disperse dans la matrice.

- IV- Atomisation du métal liquide L'élément mineur est soluble dans le métal liquide, mais insoluble à l'état solide. L'atomisation du métal liquide donne directement une poudre composite. Cette opération est suivie de compression et d'extrusion.
- V- Décomposition thermique Le deuxième constituant est déposé sous forme de sels minéraux sur les grains de poudre de la matrice. La décomposition de ces sels laisse un mélange intime des deux phases.
- VI- Covaporisation Les composants sont incorporés dans une anode d'arc électrique, vaporisés sous l'action de l'arc et recueillis par condensation.
- VII- Dépôt électrolytique Les particules chargées électriquement sont codéposées avec le métal de base par combinaison d'électrolyse et d'électrophorèse.
- VIII - Coprécipitation Un carbonate métallique est précipité dans un aquasol submicronique de particule. Le mélange est ensuite réduit par une phase gazeuse et on obtient le mélange métal-oxyde de composition désirée.
- IX - Précipité stabilisé Le précipité obtenu durant le vieillissement d'un alliage est stabilisé.
- X - "Splat Cooling" Une trempe ultra-rapide suivant immédiatement la fusion à l'arc empêche la formation d'un alliage homogène et l'on peut obtenir une structure biphasée.
- XI - Réaction en milieu liquide Mélange des deux bains de la matrice contenant chacun des constituants de la phase dispersée.

Dans toutes les techniques on utilise de nombreux artifices pour assurer une bonne répartition des particules de la deuxième phase ou un bon mélange des diverses poudres nécessaires à la préparation des alliages. Le mélange mécanique suivi de frittage des poudres est la méthode la plus simple et qui permet le plus de combinaisons. Mais les risques de ségrégation pour les poudres très fines et surtout la porosité résiduelle après frittage peuvent présenter de graves inconvénients. Les autres méthodes ont toutes des avantages et des inconvénients mais chacune s'adapte plus spécialement à tel ou tel cas particulier de combinaison matrice-phase dispersée.

Les techniques de l'état liquide qui consistent à mélanger directement une poudre à un métal en fusion ont, comme dans le cas du frittage, l'avantage de permettre une détermination préalable et rigoureuse de certains des paramètres de la dispersion, tels que nature, forme ou dimensions des particules, composition de la matrice, etc..

Williams et al (2) ont essayé de mélanger directement des poudres d'oxydes divers avec du cuivre en fusion, mais sans grand succès. Ceci s'explique par le fait que le métal liquide mouille très mal la poudre d'oxyde. Les problèmes d'énergie interfaciale entre métaux liquides et surfaces solides sont étudiés actuellement de façon plus ou moins empirique. La plupart des métaux ont, à l'état liquide une tension de surface assez élevée qui varie relativement peu avec la température (figure I) et (3). Par ailleurs, l'énergie interfaciale liquide-solide dépend de la réactivité réciproque et diminue lorsque celle-ci augmente : par exemple, un métal liquide mouille assez bien un autre métal solide lorsqu'il se forme à l'interface un composé intermétallique ou simplement un alliage. Par contre un oxyde métallique, inerte vis à vis du métal liquide est très mal mouillé par celui-ci, même si c'est un oxyde du métal lui-même (3).

Cette énergie dépend plus faiblement de la température, de la pression et de la nature du gaz ambiant et parfois aussi du temps de contact (4).

On peut diminuer la tension de surface du métal liquide par addition de métaux ayant une basse tension superficielle comme par exemple les alcalins (5), ou diminuer l'énergie d'interface liquide-solide par addition d'agents actifs se fixant sur la surface solide sur une épaisseur de quelques couches atomiques. C'est le cas des éléments électro-négatifs tels que le soufre ou l'oxygène (4) et (6).

Citons enfin les travaux de Seemann et Staats (7) qui dispersent de l'alumine dans l'aluminium fondu en utilisant le phénomène de cavitation consécutif à une irradiation ultrasonore de forte puissance. Mais la taille de leurs particules n'est pas contrôlable car celles-ci proviennent de la désagrégation par érosion d'un barreau d'alumine fritté au sein du métal liquide.

C'est une méthode semblable que nous avons choisie pour préparer nos échantillons, mais en introduisant dans le métal une poudre préalablement préparée.

#### REFERENCES

- (1) C.L. KOBRIN, Iron Age (1964) 194 n°22 p. 69
- (2) D.N. WILLIAMS, J.V. ROBERTS and R.I. JAFFEE,  
Trans. Met. Soc. AIME (1960) 218, p. 574
- (3) J.W. TAYLOR, Progr. Nucl. Energy, série V, tome 2 (1959),  
p. 398
- (4) LIVEY and MURRAY, 2 Plansee Seminar
- (5) KOZAKEVITCH, Soc. Chem. Ind. Symposium held on sept.67  
at Brunel University, Acton London
- (6) ZADUMKIN and ZVYAGINA, Russ. Metal and Fuels, 1966, 4  
p. 20
- (7) H.J. SEEMANN and H. STAATS - Zeitschrift für Metallkunde  
59, N°5 p. 347 (1968)

B - LES ULTRA-SONS DANS LES LIQUIDES

## B

Les effets produits par les ultrasons dans les liquides ont fait l'objet de nombreuses recherches. En 1917, Lord Rayleigh (1) a le premier, étudié le phénomène de cavitation qui résulte directement de la non-linéarité du régime acoustique d'une onde ultrasonore de forte énergie. Il en résulte également le phénomène de "streaming" mis en évidence par Meissner (2) en 1926 à propos duquel Eckart (3) proposa un modèle qui présente actuellement encore un grand intérêt.

Rosenberg et Sirotyuk (4) et (5), ont mis au point un appareillage permettant de concentrer l'onde ultrasonore et d'obtenir des énergies de l'ordre de  $60 \text{ à } 70 \text{ kW/cm}^2$ . Ces auteurs pensent que l'énergie ultra-sonore induite dans le liquide est transformée en chaleur et en énergie de cavitation. Cette dernière produit une énergie mécanique sous forme d'ondes de choc élastiques qui peuvent atteindre des pressions de l'ordre de  $4 \cdot 10^3 \text{ atm}$ . d'après Minnaert (16), une énergie chimique sous forme d'activation (formation de radicaux), une énergie électrique qui provoque la sonoluminescence et finalement une génération de bruits. Frenkel (7) a montré que les contraintes exercées sur une bulle de cavitation peuvent donner lieu à une ionisation anisotrope et le champ électrique résultant peut atteindre  $600 \text{ v/cm}$ . La luminescence se produit lorsque la pression dans la bulle devient assez faible pour provoquer une décharge électrique.

Noltingk et Neppiras (8) ont calculé que l'augmentation brutale de pression dans la bulle donne lieu à une élévation locale de température qui peut atteindre  $2000^\circ$ .

Chincholle (9) a montré que les bulles sont soumises au sein du liquide à des accélérations très importantes. Cet "effet fusée" met en jeu des densités d'énergie cinétique très grandes et serait responsable de l'érosion par cavitation.

D'un point de vue plus fondamental, Akulichev (10)(11) et (12) et Lauterborn (13) résolvent numériquement l'équation de Noltingk-Neppiras et étudient les rapports entre le diamètre des bulles et le temps d'implosion. Ils concluent à la possibilité d'un effet de résonance de la pulsation des bulles soumises à un champ de pression alternatif. Ils remarquent aussi que la densité d'énergie diminue lorsque le diamètre des bulles augmente.

Mednikov (14) s'intéresse à la microstructure du phénomène et en particulier, pense que l'énergie dissipée dans le milieu irradié dépend fortement de "l'état d'agrégation" de celui-ci. Elle est par exemple bien plus importante dans un gaz que dans un liquide. Boguslavskii et Korets (15) ont montré que le seuil de cavitation dépend bien sûr de l'amplitude de l'onde induite, mais aussi de sa fréquence, ainsi que de la viscosité et de la tension de surface du milieu.

Les travaux de Sirotiyuk (16)(17) montrent d'abord que la dégradation par érosion d'une surface métallique augmente linéairement avec l'intensité de la source ultrasonore, puis que l'énergie des ondes de choc de cavitation dans l'eau augmente lorsque l'on diminue le pourcentage d'air dissous ou bien la température, et lorsque la pression hydrostatique sur le bain augmente. Cet auteur développe alors un modèle de réaction en chaîne pour la création des bulles de cavitation (18).

Citons aussi les travaux de Statnikov et Shirokova (19) qui étudient le rôle du "streaming" dans l'interaction des particules sous forme d'aérosol avec l'onde ultrasonore ainsi que ceux de Mathieu-Sicaud et Lavasseur (20) qui constatent une amélioration de l'homogénéité de la répartition des particules par action des ultra-sons sur les suspensions aqueuses.

Parmi les auteurs qui se sont plus particulièrement intéressés aux ultra-sons dans les métaux liquides, Gitis et Mikhailov (21) donnent les vitesses et les coefficients d'absorption du son pour la plupart des métaux. De nombreux travaux (22) (23) (24) ont mis par ailleurs en évidence l'affinement des grains lors de la cristallisation des métaux soumis aux ultra-sons. Enfin, Griesshammer (25) a détecté et mesuré la cavitation à l'interface solide-métal liquide.

#### REFERENCES

- (1) RAYLEIGHT, Phil. Mag. (1917) vol. 34, p. 34
- (2) A. MEISSNER, Z. Tech. Phys. 7, 585 (1926)
- (3) C. ECKART, Phys. Rev. 73, 68 (1948)
- (4) L.D. ROZENBERG and M.G. SIROTYUR, Sov. Phys. Acous.  
Vol.5, p. 206 (1959)
- (5) L.D. ROZENBERG, Sov. Phys. Acous Vol.11 n°1 p. 100 (1965)
- (6) M. MINNAERT, Phil. Mag. (1933), Vol. 16, p. 235.
- (7) FRENKEL, Zhur. Friz. Khim (1940) Vol. 14 n°3, 305
- (8) NOLTINGK and NEPIRAS, Proc. Phys. Soc. (1951), Vol.  
Vol. 64B n°384, p. 1032
- (9) CHINCHOLLE, Rev. Phys. Appl. (1969), 4, p. 75
- (10) V.A. AKULICHEV, Sov. Phys. Acous. Vol. 11 n°1 p. 15 (1965)
- (11) " " " " Vol. 13 n°2 p.149 (1967)
- (12) " " " " Vol. 13 n°4 p.455 (1968)
- (13) W. LAUTERBORN, Acoustica, Vol. 20 p. 14 (1969)
- (14) E.P. MEDNIKOV, Sov. Phys. Acous. Vol. 12 n°4 p. 364 (1967)
- (15) BOGUSLAVSKII and KORETS, Sov. Phys. Acous. Vol.12 n°4,  
p. 364 (1967)
- (16) H.G. SIROTYUK, Sov. Phys. Acous., Vol.12 n°1 p. 67 (1966)
- (17) " " " " Vol.12 n°2 p.199 (1966)
- (18) " " " " Vol.13 n°2 p.226 (1967)
- (19) STATNIKOV and SHIROKOVA, Sov. Phys. Acous. Vol.24 n°1,  
p.118 (1968)
- (20) A. MATHIEU-SICAUD and G. LEVASSEUR, Compte-Rendu de  
l'Acad. des Sc. 2e semestre 1946,  
Tome 227 n°3 p. 196
- (21) GITIS and MICKHAILOV, Sov. Phys. Acous. Vol. 12 n°2  
p. 131 (1966)

- (22) ABRAMOV, NEYMARK and TEUMIN, Fiz. Metal. Metalloved,  
13, n°6 p. 875 (1962)
- (23) SEEMANN, STAATS and PRETOR, Arch. Eisenhüttenwes,  
38 (1967) p. 257.
- (24) BELYAEV and RESHETNYAK, Sov. Phys. Acous. Vol.12 n°3  
p. 312 (1967)
- (25) GRIESSHAMMER, Ultrasonics, October 1967 p. 229.

C - DOCUMENTS ANNEXES

TABLEAU I

REVUE DES DIFFERENTS MODELES DE DENSITE DE COURANT CRITIQUE  
(Extrait de la publication de E.W. URBAN)

AUTEURS	MODELE $J_c$
BEAN-LONDON (1)	$\alpha$
KIM (2)	$\alpha / (B_0 + B)$
ANDERSON-FRIDEL-SILCOX (3)	$\alpha / B$
YASUKOCHI (4)	$\alpha / B^{1/2}$
IRIE (5)	$\alpha / B^{\gamma-1}$
FIETZ (6)	$\alpha \exp (-B/\beta) + \gamma$
GOEDEMOED (7)	$\alpha (\mu_0 H_{c2} - B)$
ALDEN-CAMPBELL-COFFEY (8)	$\alpha [(\mu_0 H_{c2} - B) / B^{1/2}]$
URBAN (9)	$\alpha [(\mu_0 H_{c2} - B) / (B_0 + B)]$

- (1) C.P. BEAN, Phys. Rev. Lett. 8, 250 (1962)  
H. LONDON, Phys. Lett. 6, 162 (1963)
- (2) Y.B. KIM, HEMPSTEAD and STRNAD, Phys. Rev. 129, 528 (1963)
- (3) P.W. ANDERSON, Phys. Rev. Lett. 9, 309 (1962)  
J. FRIEDEL, P.G. De GENNES and J. MATRICON,  
Appl. Phys. Lett. 2, 119 (1963)  
J. SILCOX and R.W. ROLLINS, Appl. Phys. Lett. 2, 231 (1963)
- (4) K. YASUKOCHI, T. OGASAWARA, N. USUI and S. USHIO  
J. Phys. Soc. Japan 19, 1649 (1964)
- (5) F. IRIE and K. YAMAFUJI, J. Phys. Soc. Japan 23, 255 (1967)
- (6) W.A. FIETZ, M.R. BEASLEY, J. SILCOX, and W.W. WEBB,  
Phys. Rev. 136, A 335 (1964)
- (7) S.H. GOEDEMOED, P.H. KES, F. Th. A. JACOBS and D. DE KLERK  
Physica 35, 273 (1967)
- (8) T.H. ALDEN and J.D. LIVINGSTON, Appl. Phys. 37, 3551 (1966)  
A.M. CAMBELL, J.E. EVETTS and D. DEW HUGHES, Phil. Mag.  
18, 313 (1968)  
H.T. COFFEY, Phys. Rev. 166, 447 (1968)
- (9) E.W. URBAN, J. Appl. Phys. 42, 115 (1971).

LEGENDE DES FIGURES

- Figure 1 - Energie de surface des métaux à leur température de fusion (Handbook 47th Edition).
- Figure 2 - Alliage Pb-In 12% at. coulé dans une lingotière en cuivre refroidie par circulation d'eau. Analyse faite au spectrographe d'absorption atomique par Palleau (C.R.T.B.T. - Grenoble).
- Figure 3 - Figures extraites de la publication du "Groupe d'Orsay sur la Supraconductivité" (Phys. Kondens. Materie 6, 307 (1967)).
- a/ Représentation schématique des deux modes de pénétration du potentiel de paires  $f$  et du champ magnétique  $h$ , dans un métal normal d'épaisseur finie dans le cas  $\chi_N(0) \ll 1$
- figure de gauche  $H < H_B$
  - figure de droite  $H > H_B$
- b/ Dépendance en température du champ de basculement  $H_B$  pour différentes épaisseurs  $d_N$  de la couche normale, dans le cas  $T > T_{CN}$
- c/ Température  $T^*$  en fonction de l'épaisseur  $d_N$  de la couche normale. Au-dessus de  $T^*$ , le phénomène de basculement disparaît.

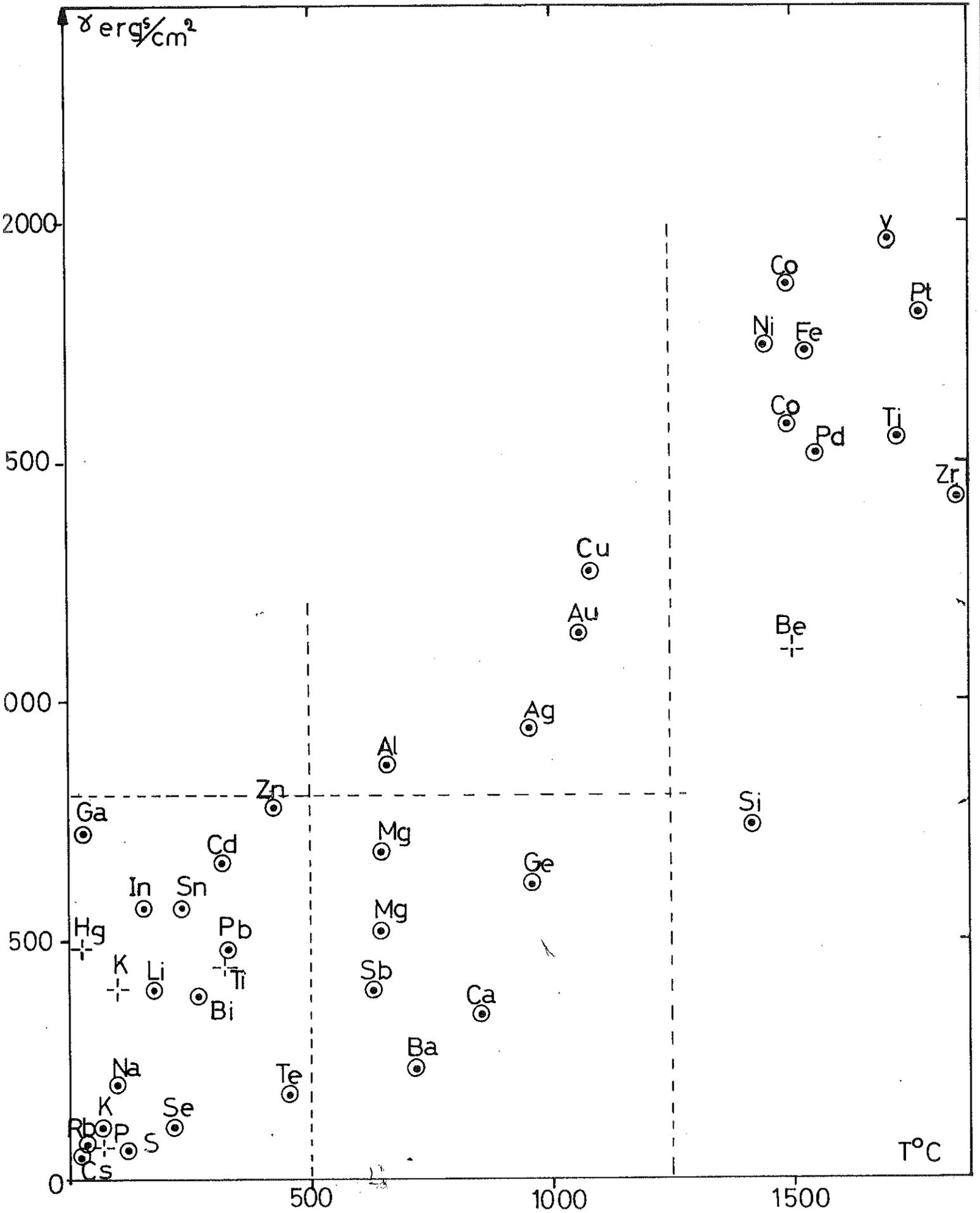


fig 1

Variation de concentration  $\frac{\Delta C}{C}$   
de l'In en % par rapport à  
la concentration nominale

Pb.In. 12% at.

Concentration  
nominale

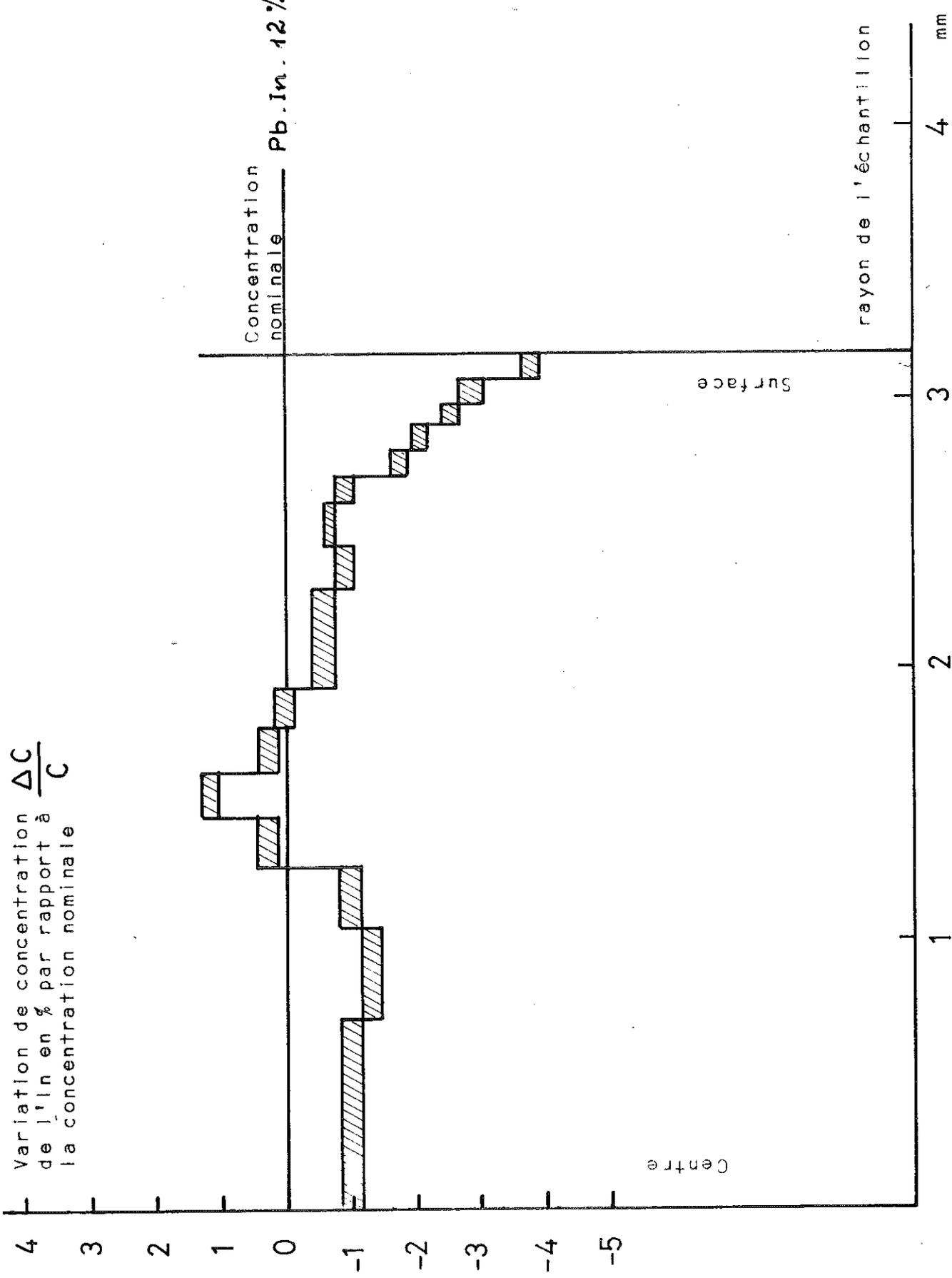


fig 2

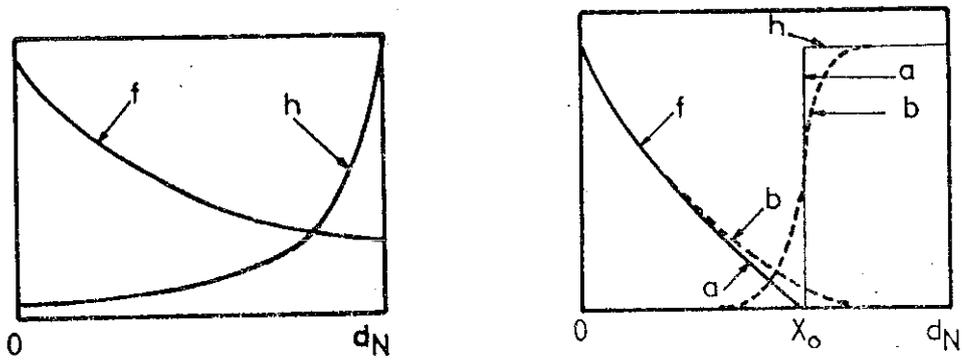


FIGURE 3 a

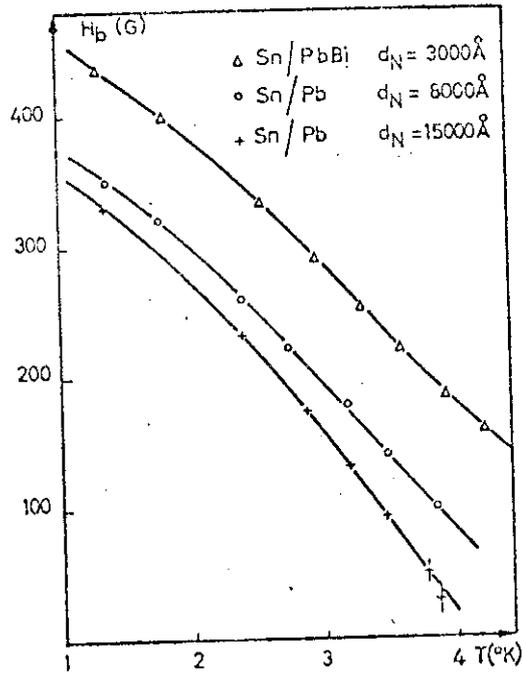


FIGURE 3 b

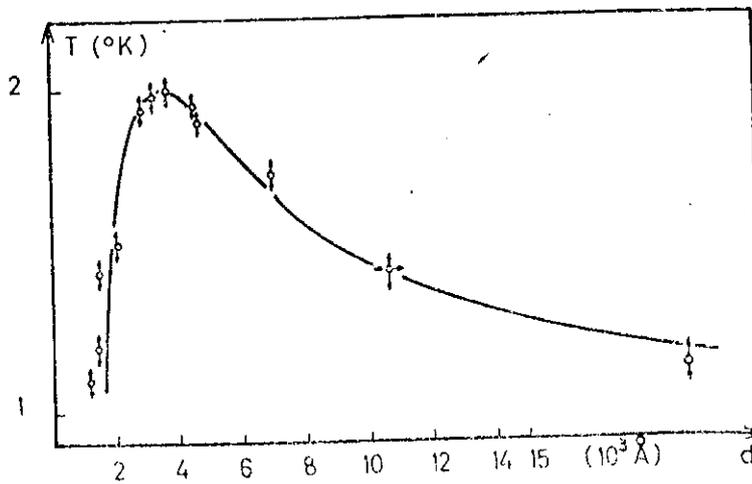


FIGURE 3 c

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse,

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,