

**ETUDE DE LA MOBILITE INTRINSEQUE  
DES DISLOCATIONS  
DANS LE NIOBIUM DE HAUTE PURETE**

**THÈSE N° 406 (1981)**

**PRESENTÉE AU DEPARTMENT DE PHYSIQUE**

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE**

**POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES**

**PAR**

**LUIZ FILIPE CARVALHO PEDROSO DE LIMA**

**Master of Science  
Institut de Physique  
de l'Université de São Paulo**

**Lausanne EPFL  
1981**

A MES PARENTS,  
A MA FEMME

QUE DIEU ME DONNE LA SÉRÉNITÉ POUR ACCEPTER  
CE QUI NE PEUT ÊTRE CHANGÉ, LE COURAGE POUR  
CHANGER CE QUI PEUT L'ÊTRE, ET LA SAGESSE  
POUR DISTINGUER L'UN DE L'AUTRE.

MARC-AURÈLE

INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO NUCLEARES  
I P E N

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
AVANT-PROPOS	
Chapitre 1 INTRODUCTION	
1.1. Contrainte de Peierls	1
1.1.1. Décrochements géométriques et doubles décrochements	1
1.1.2. Mouvement des dislocations	2
1.2. Cas des métaux c.c.	2
1.2.1. Dissociation des dislocations vis	2
1.2.2. Modèles atomistiques	5
1.3. Observations par microscopie électronique	7
1.3.1. Après déformation à basse température	7
1.3.2. Après déformation à haute température	7
1.4. Essai de déformation (traction)	8
1.4.1. Courbe contrainte-déformation	8
1.4.2. Courbe de la limite élastique macroscopique en fonction de la température	9
1.5. Frottement intérieur	10
1.5.1. Relaxation de Bordoni	10
1.5.2. Caractéristiques de la relaxation de Bordoni	10
1.5.2.1. Caractéristiques primaires	10
1.5.2.2. Caractéristiques secondaires	11
1.5.3. Modèles théoriques	11
1.5.4. Correspondance dans les métaux c.c.	12

	1.5.4.1.	Spectre attendu	12
	1.5.4.2.	Observations expérimentales	13
	1.5.4.2.1.	Métaux du Groupe V (V,Nb,Ta)	14
	1.5.4.2.2.	Métaux du Groupe VI (Cr,W,Mo)	15
	1.5.4.2.3.	Métaux du Groupe VIII (Fe- $\alpha$ )	15
	1.5.5.	Etude de la formation des doubles décrochements FDD sur les dislocations vis	16
	1.5.5.1.	Plan de la thèse	16
Chapitre 2		PARTIE EXPERIMENTALE	
	2.1.	Anélasticité et frottement intérieur	17
	2.2.	Description de la technique expérimentale	20
	2.2.1.	Choix du dispositif expérimental	20
	2.2.1.1.	Avantages	20
	2.2.1.2.	Désavantages	20
	2.2.2.	La mesure du frottement intérieur et de la fréquence (anomalie du module) au KHz	21
	2.3.	Description du dispositif expérimental	22
	2.3.1.	Le dispositif mécanique	22
	2.3.2.	Partie électronique de l'installation	25
	2.3.2.1.	Excitation et détection du mouvement	25
	2.3.2.2.	Chauffage et mesure de la température de l'échantillon	28
	2.3.2.3.	Unité de mesure et d'acquisition de données	29
	2.3.2.4.	Performances de l'installation	29
	2.4.	Utilisation d'une installation fonctionnant au Hz	30
Chapitre 3		PURIFICATION ET MESURES A MOYENNE FREQUENCE	
	3.1.	Objectif	32
	3.1.1.	Echantillons de niobium	32
	3.1.2.	Interaction des dislocations avec les impuretés	32
	3.2.	Impuretés	34
	3.2.1.	Impuretés interstitielles	34
	3.2.2.	Impuretés substitutionnelles	35

3.3.	Purification	36
3.3.1.	Installation à ultra-vide	37
3.3.2.	Préparation des échantillons	38
3.3.2.1.	Fil de 1,2 mm de diamètre	38
3.3.2.2.	Fil de 3 mm de diamètre	38
3.3.2.3.	Concentration des impuretés après purification	39
3.4.	Déformation des échantillons	40
3.5.	Expériences de frottement intérieur	40
3.5.1.	Echantillons utilisés à moyenne fréquence	40
3.5.2.	Recuit linéaire	40
3.5.3.	Principaux résultats	41
3.5.3.1.	Echantillon Nb 1	41
3.5.3.2.	Echantillon Nb 2	42
3.5.3.3.	Echantillon Nb 3	43
3.5.3.4.	Echantillon Nb 4	45
3.5.4.	Stades de restauration	46
3.5.4.1.	Comparaison avec des mesures de résistivité électrique	46
3.5.4.2.	Influence des stades de restauration sur le pic $\alpha_1$	47
3.5.5.	Interprétation des résultats	48
3.6.	Conclusion	49
3.6.1.	Proposition pour les mesures à basse fréquence	49
Chapitre 4	RELAXATION $\gamma$	
4.1.	Résultats du frottement intérieur à basse fréquence	50
4.1.1.	Après dégazage	50
4.1.2.	Après déformation à la température ambiante	50
4.1.2.1.	En torsion	50
4.1.2.2.	En traction	50
4.1.3.	Déformation à basse température	51
4.1.3.1.	Après dégazage	51
4.1.3.2.	Après une prédéformation à température ambiante	52

	4.1.4.	Influence des recuits linéaires	53
4.2.		Etablissement d'un critère pour développer le pic $\gamma$	55
	4.2.1.	Influence de la température de déformation	55
	4.2.2.	Influence du taux de déformation	58
4.3.		Caractéristiques de relaxation du pic $\gamma$	60
	4.3.1.	Energie d'activation	61
	4.3.2.	Temps de relaxation	62
Chapitre 5 STADES DE RESTAURATION			
5.1.		Etudes des stades de restauration	63
	5.1.1.	Stade W	63
	5.1.1.1.	Caractéristiques de restauration	63
	5.1.1.2.	Fluage associé au stade W	63
	5.1.1.3.	Effet de ce stade sur les pics $\alpha_1$ , $\alpha_2$ et $\gamma$	64
	5.1.2.	Stade X	65
	5.1.2.1.	Caractéristiques de restauration	65
	5.1.2.2.	Effet de ce stade sur les pics $\alpha_1$ , $\alpha_2$ et $\gamma$	65
5.2.		Synthèse des résultats	66
5.3.		Interprétation probable des stades de restauration	67
	5.3.1.	Stade W	67
	5.3.2.	Stade X	68
5.4.		Conclusion	69
Chapitre 6 ROLE DE L'HYDROGENE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE			
6.1.		Discussion du rôle de l'hydrogène	70
	6.1.1.	Concentration probable après purification	70
	6.1.2.	Influence de l'hydrogène et de l'hydrogène combiné à d'autres impuretés (O,N) sur les phénomènes de relaxation	70
	6.1.2.1.	Influence de l'hydrogène sur la relaxation due aux dislocations	70

	6.1.2.2.	Influence des impuretés (O,N) sur les interactions entre l'hydrogène et les dislocations	71
	6.1.3.	Pic $\delta$ et pic $\alpha_1$	72
6.2.		Modèle général des pics	73
	6.2.1.	Pic $\alpha_1$	73
	6.2.2.	Pic $\alpha_2$	73
	6.2.3.	Pic $\gamma$	74
6.3.		Observation par microscopie électronique	75
	6.3.1.	Préparation des échantillons	75
	6.3.2.	Déroulement des mesures et résultats	75
	6.3.3.	Conclusion des observations par MET	77
6.4.		Conclusion	78
Chapitre 7		CONCLUSION	
	7.1.	Mobilité des dislocations dans les métaux c.c.	79
	7.2.	Propositions pour des travaux futurs	80
	7.2.1.	Etude des défauts ponctuels créés par déformation à basse température	80
	7.2.2.	Etude des phénomènes de relaxation observés dans ce travail, mais en utilisant la méthode récemment développée par Gremaud	80
	7.2.3.	Etude par microscopie électronique	80
		REFERENCES	81
		REMERCIEMENTS	86
		CURRICULUM VITAE	87



## AVANT-PROPOS

Le durcissement des métaux c.c. à basse température est intimement lié à la mobilité intrinsèque des dislocations, en particulier, des dislocations vis. Le mécanisme responsable de cette mobilité est la formation thermiquement activée des doubles décrochements. Plusieurs techniques expérimentales différentes peuvent être utilisées pour étudier ce phénomène, parmi elles les mesures de frottement intérieur sont particulièrement bien adaptées comme l'ont montré les observations de la relaxation de Bordoni. Le but de ce travail est donc l'étude de la mobilité des dislocations dans le niobium et, plus particulièrement, de la formation thermiquement activée des doubles décrochements sur les dislocations vis par des mesures de frottement intérieur. Cependant, cette étude demande des matériaux de haute pureté et les métaux c.c. sont difficiles à purifier par les méthodes conventionnelles. Ces métaux, principalement ceux du groupe du niobium (groupe V), dissolvent des quantités importantes d'impuretés, telles que hydrogène, oxygène, carbone et azote, et exigent l'utilisation de méthodes sophistiquées pour leur purification. La description des méthodes de purification et leur utilisation constituent la première partie de ce travail. Par la suite, on désire chiffrer l'influence de ces impuretés sur la mobilité des dislocations. Une fois maîtrisée cette influence, c.à.d., après avoir vérifié que le rôle des impuretés est connu, il faut définir les traitements thermomécaniques optima pour observer les dislocations dont on veut étudier le mouvement. Ces traitements ont donc pour objectif la création et la stabilisation du réseau de dislocations, qui permettront d'obtenir les caractéristiques de relaxation due à la formation thermiquement activée des doubles décrochements. Il faut donc étudier d'une part, les mécanismes de déformation et, d'autre part, les divers stades de restauration qui font évoluer la structure du réseau. La technique du frottement intérieur se prête bien à ce type d'étude, mais la multitude des phénomènes observés peut rendre difficile leur interprétation. Il est intéressant, dans ce cas, de faire appel aux observations de microscopie électronique. Ces observations nous permettront de confirmer l'interprétation de nos résultats.

## CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

## 1.1. CONTRAINTE DE PEIERLS

1.1.1. Décrochements géométriques et doubles décrochements

Lorsqu'une dislocation se déplace dans son plan de glissement, son énergie (l'énergie potentielle  $U$  du cristal) est une fonction périodique de sa position  $x$ .

$$\Delta U(x) = \frac{W_p}{2} \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{a} \right) \quad (1.1)$$

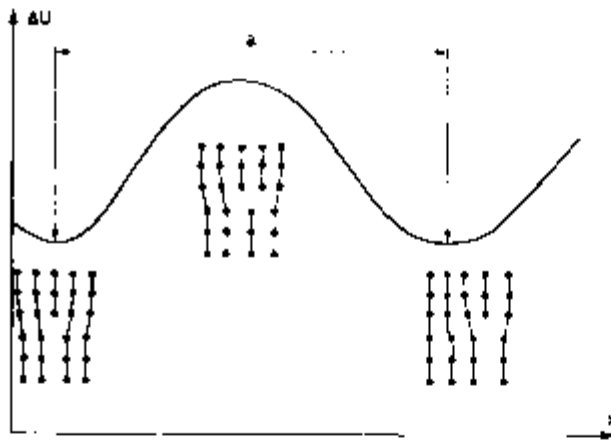


Figure 1.1. Section transversale de la surface d'énergie potentielle d'une ligne de dislocation perpendiculaire au plan de la figure

A cette énergie potentielle, on peut associer une contrainte périodique de résistance du réseau:

$$\sigma = \frac{1}{b} \frac{d(\Delta U)}{dx} \quad (1.2)$$

qui peut être considérée comme la contrainte nécessaire au glissement. Ainsi, la contrainte maximum  $\tau_p$  est donnée par

$$\tau_p = \frac{1}{b} \left. \frac{d(\Delta U)}{dx} \right|_{\max} \quad (1.3)$$

Ce paramètre phénoménologique appelé contrainte de Peierls varie de  $\sim 10^{-4}$  à  $10^{-2}\mu$  ( $\mu$  étant le module de cisaillement), pour les métaux à empilement compact et les cristaux covalents, respectivement.

Afin de minimiser  $U$ , la dislocation demeure le long des directions de faible énergie (dans les métaux c.f.c. direction  $\langle 110 \rangle$  et dans les c.c. direction  $\langle 111 \rangle$ ): les vallées de Peierls. Pour des raisons énergétiques, les dislocations forment des décrochements géométriques (figure 1.2) et, à haute température, des doubles décrochements.

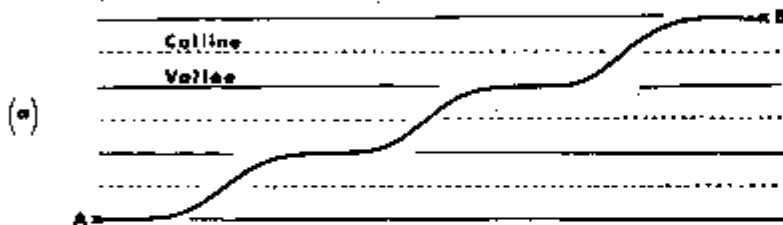


Figure 1.2. Forme des décrochements dans le potentiel de Peierls

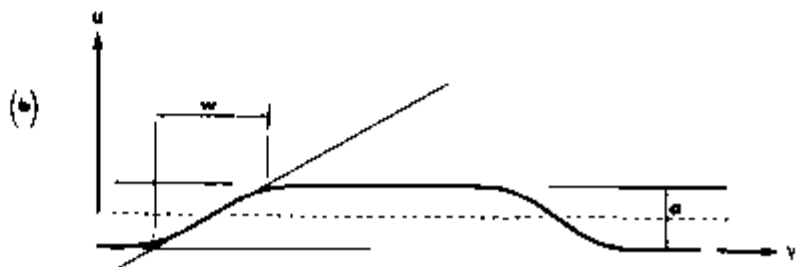


Figure 1.3. Décrochements sur une ligne de dislocation parallèle à une direction compacte du cristal (direction  $y$ ).  $w$  est la largeur des décrochements

### 1.1.2. Mouvement des dislocations

Le mouvement d'une dislocation peut se faire par migration des décrochements géométriques et le passage d'une vallée de Peierls à la suivante, par création des doubles décrochements et migration de ces décrochements. Le premier processus doit se produire à basse température étant donné la faible barrière de potentiel pour la migration des décrochements (Potentiel de Peierls de deuxième ordre). Le passage d'une vallée à l'autre exige plus d'énergie. L'énergie pour ces processus peut être fournie soit par activation thermique, soit par les contraintes (internes ou appliquées).

## 1.2. CAS DES METAUX C.C.

### 1.2.1. Dissociation des dislocations vis

Les plus petits vecteurs de translation dans le réseau cubique centré (les vecteurs de Burgers des dislocations parfaites) sont parallèles aux directions  $\langle 111 \rangle$ , c.à.d., à des axes de symétrie d'ordre trois.

Les vecteurs correspondants dans le réseau c.f.c. sont parallèles aux directions  $\langle 110 \rangle$ , donc à des axes de symétrie d'ordre deux. La dislocation vis de cette structure se dissocie dans un plan  $\{111\}$  et elle peut donc se déplacer facilement dans son plan de glissement. Cette situation est modifiée si la direction de la dislocation admet une symétrie d'ordre trois. Différentes tentatives ont été effectuées afin de déterminer la géométrie du coeur de ces dislocations. Les premiers modèles ont suivi la suggestion de Hirsch (1) suivant laquelle le coeur des dislocations vis se dissocie dans plusieurs plans cristallographiques de la zone  $\langle 111 \rangle$  et doit subir des modifications internes substantielles avant que la dislocation puisse se mouvoir. Une séquence de transformations sessile-glissile-sessile (figure 1.4) doit permettre le mouvement de la dislocation vis.

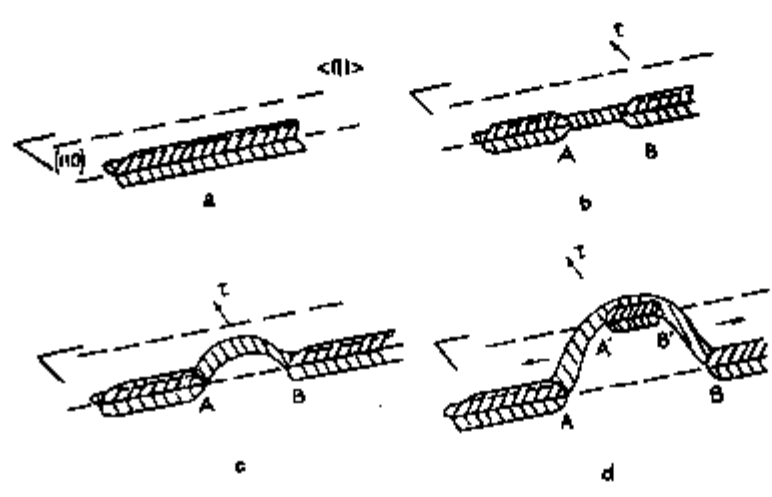


Figure 1.4. Différents stades du déplacement d'une dislocation vis.  
 a) contrainte nulle  
 b) recombinaison des partielles  
 c) arc critique  
 d) redissociation

Les plans de dissociation les plus probables sont les plans  $\{110\}$  et  $\{112\}$ . Les plans  $\{110\}$  étant les plans denses d'une structure cubique centrée et les plans  $\{112\}$  les plans de maillage. La dissociation d'une dislocation vis, de vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$  dans trois plans  $\{110\}$  a été proposée par Kroupa et Vitek (2) et peut s'effectuer selon la réaction (figure 1.5):

$$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle = \frac{1}{8} \langle 110 \rangle + \frac{1}{8} \langle 101 \rangle + \frac{1}{8} \langle 011 \rangle + \frac{1}{4} \langle 111 \rangle \tag{1.4}$$

où les dislocations partielles  $\frac{1}{8} \langle 110 \rangle$ ,  $\frac{1}{8} \langle 101 \rangle$  et  $\frac{1}{8} \langle 011 \rangle$  sont dans les plans  $(1\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1})$  et  $(01\bar{1})$ , respectivement. La dislocation partielle  $\frac{1}{4} \langle 111 \rangle$  est à l'intersection des trois plans  $\{110\}$ . Une dissociation dans les plans  $\{112\}$  a été proposée par Cottrell et Bilby (3) et correspond à la réaction suivante (figure 1.6):

$$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle = \frac{1}{6} \langle 111 \rangle + \frac{1}{6} \langle 111 \rangle + \frac{1}{6} \langle 111 \rangle \tag{1.5}$$

Cette dissociation peut être accomplie avec les trois partielles  $\frac{1}{6} \langle 111 \rangle$  dans divers plans  $\{112\}$  (figure 1.6a), ou bien, avec deux partielles dans

ces plans et la troisième à leur intersection (figure 1.6b). Un autre type

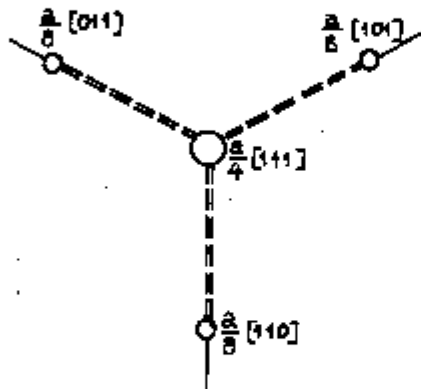


Figure 1.5. Dissociation sessile de la dislocation vis dans trois plans  $\{110\}$  en accord avec l'équation (1.1)

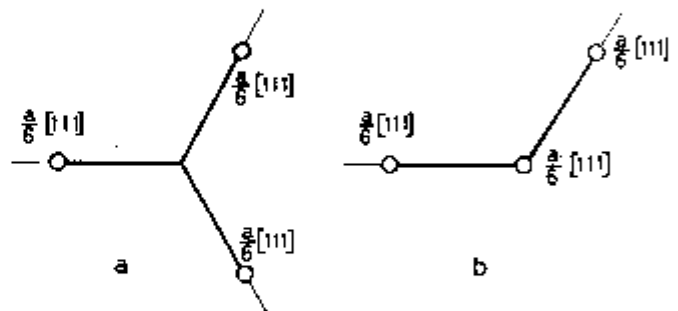


Figure 1.6. Dissociation sessile d'une dislocation vis  $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$  dans les plans  $\{112\}$  en accord avec l'équation (1.5). (a) Dissociation symétrique avec symétrie d'ordre trois. (b) Dissociation avec une dislocation partielle dans la ligne d'intersection des plans  $\{112\}$ .

de dissociation a été proposé par Foxall, Duesbery et Hirsch (4) afin de rendre compte des valeurs différentes de la limite élastique macroscopique lors des observations en compression et en traction. Ces auteurs proposent une dissociation de la dislocation avec formation de trois partielles dans les plans  $\{110\}$  et  $\{112\}$ , figure 1.7.

Les modèles de dissociation qui expliquaient avec un certain succès la dépendance de la limite élastique macroscopique en fonction de la température et de la géométrie du glissement, admettaient des fautes d'empilement dont l'existence n'était pas confirmée du point de vue théorique. L'énergie de faute étant élevée dans les métaux de transition c.c. (5), la dissociation est attendue avec une largeur de l'ordre du paramètre du réseau.

En effet, les modèles qui supportaient l'existence de ces fautes ne rendaient pas le réseau c.c. stable. Une autre faiblesse de ces modèles était l'application de la théorie de l'élasticité linéaire continue, utilisée pour calculer la distance entre des partielles (de l'ordre du paramètre du réseau). Ces limitations ont mis en évidence la nécessité de faire des calculs atomistiques.

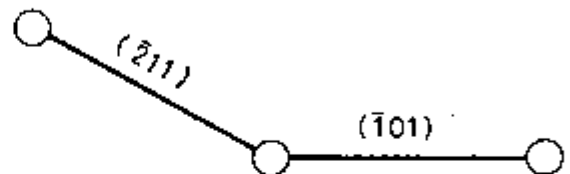


Figure 1.7. Exemple d'une dislocation vis  $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$  dissociée en trois partielles.

## 1.2.2. Modèles atomistiques

Une méthode couramment utilisée pour le calcul de la structure atomique des défauts du réseau consiste à diviser le cristal en deux parties: une région interne où on suppose une interaction entre les atomes du réseau, et une région externe qui est supposée suffisamment éloignée du défaut pour que les positions atomiques soient décrites par une approximation élastique continue. On trouve la configuration du défaut en minimisant l'énergie totale. Ce modèle implique le choix d'un potentiel interatomique, ce qui, dans le cas des métaux c.c. de transition, n'est pas facile. La plupart des calculs ont été effectués en utilisant des forces centrales dans l'approximation harmonique. Une telle approximation n'est pas valable lorsque les atomes s'éloignent de leurs positions d'équilibre, par exemple dans le coeur des dislocations ou dans les fautes d'empilement.

Les calculs de la stabilité des fautes d'empilement ont montré que les dissociations avec des bandes de fautes d'empilement entre les dislocations partielles ne doivent pas exister dans les plans  $\{110\}$  et  $\{112\}$ , par contre des fautes multicouches peuvent exister dans les plans  $\{112\}$ , ainsi que des dislocations dites fractionnaires (6) associées à des fautes d'empilement instables. Des calculs atomistiques ont été faits aussi pour étudier la structure de coeur des dislocations vis et leur mouvement sous contrainte appliquée, en utilisant plusieurs types de potentiel. Les calculs de structure de coeur ont confirmé, d'une part les modèles de dissociation, le coeur s'étendant dans plusieurs plans  $\{110\}$  et  $\{112\}$  non parallèles de la zone  $\langle 111 \rangle$ , d'autre part, qu'à défaut d'une tension appliquée, la ligne de dislocation est localisée aux centres des triangles (A), figure 1.8, les triangles (B) correspondant aux sites de plus haute énergie, comme suggéré par Suzuki (7). Ainsi les vallées de Peierls voisines sont dans des plans

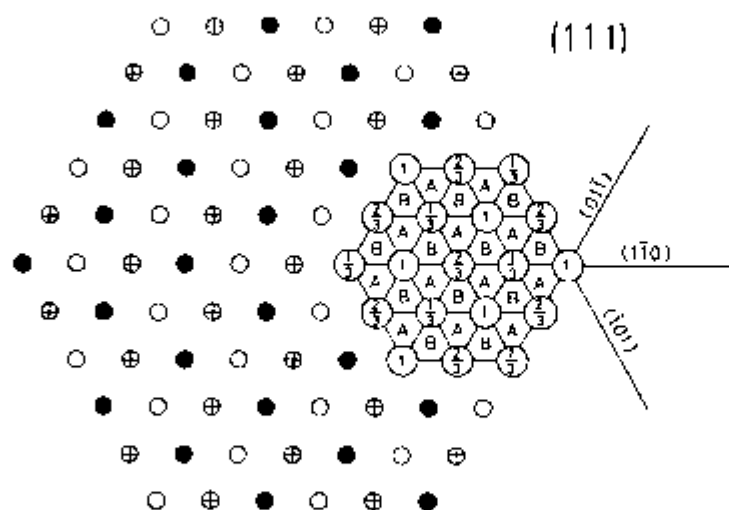


Figure 1.8. Disposition des colonnes atomiques dans la direction  $[111]$  dans un cristal c.c. Le plan du papier est le plan  $(111)$ .

voisines sont dans des plans  $\{110\}$  distancés de  $\sqrt{3}/2$ . Ces calculs ont montré aussi que le coeur des dislocations fractionnaires présente une caractéristique particulière: bien qu'il s'étende dans les plans  $\{110\}$ , afin d'accommoder les fautes instables, il n'est pas vraiment plan et s'étend aussi en zigzag dans une série de plans  $\{110\}$ . Cette extension est équivalente à une faute multicouche dans les plans  $\{112\}$  avec des déplacements relatifs dans le sens du maillage. Cette caractéristique est à l'origine de l'importante asymétrie du coeur qui est intimement liée avec l'asymétrie de

maclage-antimaclage du cisaillement dans les plans  $\{112\}$ .

L'examen du comportement du coeur de la dislocation sous application d'une contrainte extérieure a pour but le calcul de la contrainte de Peierls et l'étude de la géométrie du glissement. Cette étude a montré que la structure du coeur présente des modifications importantes lorsque la dislocation se déplace. Le coeur non soumis à une tension peut être considéré comme sessile en accord avec les suppositions des modèles de dissociation, mais le mouvement subséquent de la dislocation peut être bien différent de celui attendu de ces modèles. Un résultat remarquable est la possibilité d'existence de deux contraintes de cisaillement critiques différentes (6). Pour une contrainte relativement faible, le coeur se déplace de manière irréversible d'une distance bien définie par rapport à sa position originale. Cette translation du coeur, qui peut être dite: identique (sans changement de la polarité (8) de la dislocation) ou équivalente, dépendra du sens de la contrainte appliquée et des potentiels utilisés dans les calculs. Le mouvement sur une plus grande distance n'est possible que lorsque la contrainte de cisaillement atteint une nouvelle valeur critique. En général, le mouvement résultant a lieu dans un plan  $\{112\}$  dans le sens du maclage.

Un autre aspect important est que la géométrie du mouvement de la dislocation semble être déterminée principalement par le mouvement des dislocations fractionnaires qui s'éloignent du centre de la dislocation. Ce mouvement peut se réaliser dans des plans  $\{110\}$  uniquement, ou dans des plans  $\{110\}$  en scie, c.à.d., en moyenne dans des plans  $\{112\}$ , dans le sens du maclage, selon le choix des potentiels utilisés.

Les calculs atomistiques qui ont été mentionnés plus haut s'appliquent au mouvement des dislocations à 0K et sans effet tunnel. A des températures différentes de zéro, le mouvement s'effectue probablement par la formation de paires de décrochements et le mouvement subséquent de ces décrochements dans la direction de la ligne de la dislocation, comme mentionné au paragraphe 1.1.2. L'étude atomistique du mouvement d'une dislocation vis possédant des décrochements a été effectuée par Gehlen (9). L'application d'une contrainte de cisaillement sur le plan  $(\bar{1}01)$  et dans la direction  $[111]$  a montré que les décrochements se déplacent sous une contrainte très inférieure à la contrainte de Peierls des dislocations vis droites. Les dislocations non vis ont généralement une mobilité beaucoup plus importante que les dislocations vis, leur contrainte de Peierls étant comparable à la contrainte nécessaire au mouvement des décrochements le long des dislocations vis (9).

### 1.3. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

#### 1.3.1. Après déformation à basse température

Les premières observations effectuées sur des métaux de transition de structure c.c. après déformation à basse température ont confirmé le point de vue de Hirsch (paragraphe 1.2.1.). En effet, un réseau de longues dislocations vis  $\langle 111 \rangle$  a été observé dans le Fe- $\alpha$  (10), Nb (11) et Mo (12). Ce réseau aurait été créé à partir de fragments de dislocations coins (ou mixtes) mobiles, qui en se déplaçant au cours de la déformation plastique, laissent derrière eux de longues dislocations vis moins mobiles. Sur la figure 1.9 on observe ce réseau particulier créé dans un essai "in situ" au microscope électronique, à la température de 40 K.

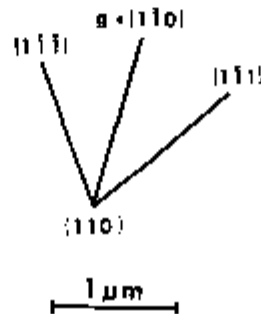
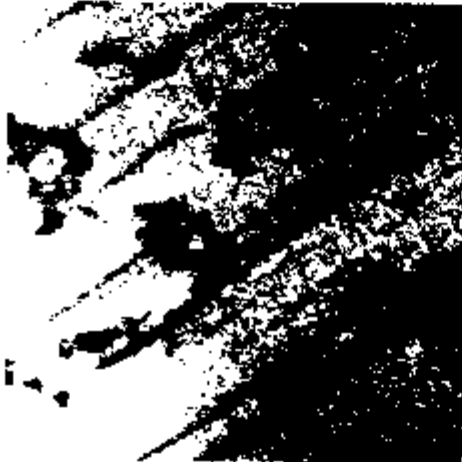


Figure 1.9. Réseau de dislocations d'un échantillon de niobium déformé en traction à 40 K

#### 1.3.2. Après déformation à haute température

Après déformation à haute température  $T > T_c$  (paragraphe 1.4.1), le réseau de dislocations est complètement différent du précédent, ne présentant plus de longues dislocations vis. A la température critique, il semble que ces dislocations acquièrent une mobilité pareille aux dislocations coins et peuvent donc se réarranger. Taylor et al. (11) ont observé que la plupart des dislocations vis créées dans le niobium à 158 K avaient disparu à la température ambiante.



#### 1.4. ESSAI DE DEFORMATION (TRACTION)

Les essais de déformation sont très importants par la richesse des informations qualitatives qu'ils peuvent fournir à travers, d'une part, l'analyse des courbes contrainte-déformation et, d'autre part, de l'évolution de la limite élastique en fonction de la température.

##### 1.4.1. Courbe contrainte-déformation

De façon schématique une courbe contrainte-déformation d'une éprouvette de métal présente, tout au début de la déformation, une partie élastique (contrainte  $\sigma$  proportionnelle à l'allongement  $\epsilon$ ) suivie d'une partie plastique, où l'allongement se produit sans augmentation notable de la contrainte. La limite élastique macroscopique est la contrainte correspondante au point de la courbe qui sépare les deux domaines. Dans le cas des métaux monocristallins c.c. à haute température et des métaux monocristallins c.f.c., cette contrainte est bien définie, figure 1.10, courbe a. Par contre, dans le cas où l'essai s'effectue à basse température sur un métal c.c., on obtient une forme parabolique (figure 1.10, courbe b) qui rend difficile la définition précise de la limite élastique macroscopique. Un des critères adopté pour déterminer cette limite

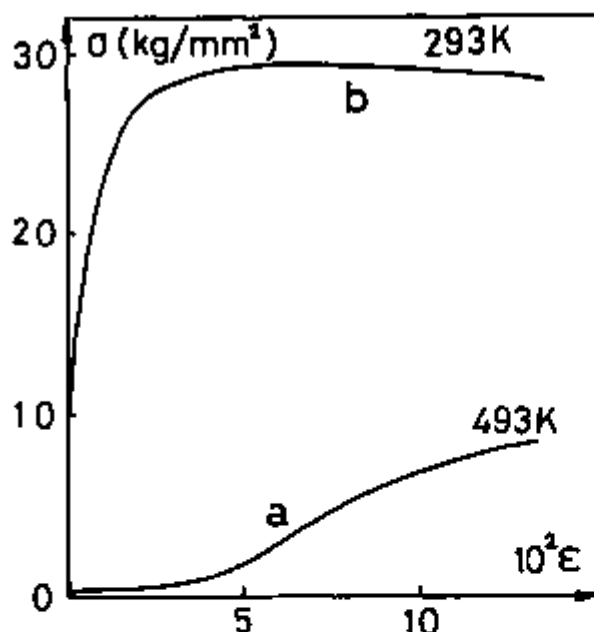


Figure 1.10. Courbes contrainte-déformation du molybdène à différentes températures (d'après (12))

est d'associer la contrainte correspondante à l'intersection de la pente "élastique" et de la pente de durcissement plastique du stade I (13).

On admet généralement que la limite élastique macroscopique correspond à la contrainte nécessaire pour mettre en mouvement les dislocations vis. Cela ne signifie pas que pour des contraintes plus faibles il n'y ait pas de mouvement de dislocations. On a signalé au paragraphe 1.2.2 que les dislocations non vis ont une plus grande mobilité que les dislocations vis et sont donc responsables d'un stade 0 situé au-dessous de la limite

élastique macroscopique. Pour mettre en évidence le mouvement de ces dislocations non vis, on doit effectuer des mesures de microdéformation en utilisant des appareils de haute sensibilité. Dans ce travail, on s'intéresse plutôt au mouvement des dislocations vis, donc à la mesure de la limite macroélastique.

#### 1.4.2. Courbe de la limite élastique macroscopique en fonction de la température

Chaque courbe contrainte-déformation fournit une valeur de la limite élastique macroscopique pour la température à laquelle l'essai a été réalisé. En faisant varier la température des essais, on peut obtenir une courbe de la limite élastique macroscopique en fonction de la température, figure 1.11. Cette figure met en évidence l'existence de deux domaines de

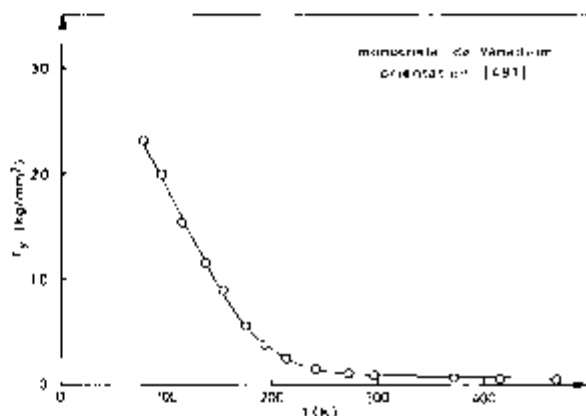


Figure 1.11. Dépendance de la limite élastique macroscopique avec la température pour un monocristal de Vanadium (d'après [14])

température. Au-dessous d'une température critique ( $\sim 250$  K), la limite élastique dépend fortement de la température. Au-dessus de  $T_C$ , la limite élastique est indépendante de la température. Ces deux domaines ont été observés sur le vanadium [14], le niobium [14,15], le tantale [14,16], le chrome [17], le molybdène [12], le tungstène [17] et le fer [18]. Les observations au microscope électronique (paragraphe 1.3) permettent d'associer à ces deux régions des structures de dislocations différentes: au-dessous de la température critique la plupart des dislocations sont des longues dislocations vis de direction  $\langle 111 \rangle$ , tandis qu'au-dessus de cette température prédomine un enchevêtrement de dislocations coins et mixtes. Il semble donc qu'à la température de transition les dislocations vis acquièrent une mobilité qui leur permet de se réarranger.

## 1.5. FROTTEMENT INTERIEUR

### 1.5.1. Relaxation de Bordoni

La technique du frottement intérieur qui sera présentée au chapitre II est très sensible à l'existence de défauts de structure dans les solides. Il a été reconnu, il y a longtemps, que la déformation plastique d'un solide a une forte influence sur son frottement intérieur et module d'élasticité. Cependant, ce n'est qu'après le développement du concept de dislocation dans le cristal que la recherche systématique de cette influence a eu lieu. Un des premiers à faire des recherches sur un tel effet a été Read en 1940 [19], en faisant des mesures sur le plomb déformé plastiquement. Les modèles théoriques développés depuis ce temps étaient plutôt des modèles de désancrage qui essayaient d'expliquer la dépendance amplitudinale de l'amortissement. Quand, en 1949, Bordoni [20,21] a publié des résultats obtenus sur des métaux c.f.c. déformés plastiquement, quelques caractéristiques tout à fait nouvelles (indépendance de l'amplitude du pic observé dans un large intervalle d'amplitudes de mesure et sa forme bien définie et reproductible) ont attiré l'attention des chercheurs. Quelques années plus tard, en 1956, Niblett et Wilks [22] ont observé sur le cuivre un autre pic situé à une température légèrement inférieure à celle du pic de Bordoni. On appellera relaxation de Bordoni l'ensemble du pic de Bordoni et du pic de Niblett et Wilks.

### 1.5.2. Caractéristiques de la relaxation de Bordoni

Les caractéristiques expérimentales des phénomènes de relaxation de Bordoni dans les métaux c.f.c., énumérées et interprétées par Seeger [23], et passées en revue par Fantozzi et al. [24], sont les suivantes.

#### 1.5.2.1. Caractéristiques primaires

a) La relaxation de Bordoni est observée aussi bien dans les monocristaux que dans les polycristaux. Dans les métaux de pureté moyenne, ces pics sont absents après des recuits à haute température. Ils réapparaissent cependant après déformation plastique. Dans les métaux de haute pureté, ils sont toujours présents après recristallisation, mais leur amplitude dépend fortement de l'amplitude de mesure.

b) Par rapport à d'autres pics de frottement intérieur, dans lesquels il y a aussi participation des dislocations, les pics de la relaxation de Bordoni sont stables pour des recuits à des températures inférieures à celle de la recristallisation.

c) Dans un large domaine de fréquence de mesure (1 Hz à 1 MHz) et à condition d'avoir des états microstructuraux semblables et une amplitude de déformation identique, la température  $T_p$  du maximum du pic obéit à une relation d'Arrhenius:

$$f = f_0 \exp - \frac{W}{kT_p}$$

### 1.5.2.2. Caractéristiques secondaires

a) La largeur à mi-hauteur des pics de la relaxation Bordoni est deux à quatre fois plus élevée que celle d'un processus de relaxation simple.

b) La partie haute température du pic de Bordoni est très sensible à l'état microstructural qui affecte la longueur des dislocations.

c) Dans certains cas (contraintes internes faibles, dislocations longues), la hauteur et la forme des pics dépendent de l'état de contrainte (contrainte statique et/ou contrainte de mesure).

d) La température  $T_p$  varie (faiblement) avec l'état microstructural (teneur en impuretés, taux de déformation plastique, conditions de recuit) et les conditions de vibration; ainsi, dans le diagramme  $\log(f, 1/T_p)$ , il y a une forte dispersion des points expérimentaux.

### 1.5.3. Modèles théoriques

La première théorie quantitative du pic de Bordoni fut proposée par Mason (25), qui considère que le frottement intérieur est dû au déplacement global d'un segment de dislocation d'une rangée dense à une autre. Weertmann (26) a modifié l'idée de Mason, en admettant que tout le segment de dislocation peut franchir la barrière de Peierls en ne créant qu'un double décrochement. Simultanément, Seeger (27) et Seeger, Donth et Pfälf (28) ont développé quantitativement la théorie de la formation thermiquement activée des doubles décrochements pour expliquer les caractéristiques essentielles de la relaxation de Bordoni (paragraphe 1.5.2.). Les premiers calculs n'expliquaient pas toutes les caractéristiques expérimentales observées, notamment le phénomène de relaxation prévu était moins large que le pic expérimental et le déplacement du pic vers les basses températures avec la contrainte de mesure, n'était pas observé. Paré (29) a expliqué cette apparente contradiction en mettant en évidence le rôle essentiel des contraintes statiques (internes ou externes); la condition de Paré, contrainte critique  $\sigma$  nécessaire pour observer un pic de Bordoni, est donnée par

$$\sigma a b \ell \geq 2 G_k = 2 W_k \quad (1.6)$$

où  $\sigma$  est la contrainte appliquée aux dislocations

$a$ , la distance entre deux rangées denses dans le plan de glissement

$\ell$ , la longueur moyenne des dislocations

$2G_k$ , l'énergie libre de formation d'un double décrochement et

$W_k$ , l'énergie d'un décrochement.

La condition de Paré est satisfaite dans les métaux déformés, par les contraintes internes, et dans les métaux bien recuits lorsque la contrainte

appliquée est supérieure à la contrainte critique ( $\sigma_c$ ). Dans le premier cas, l'amplitude des contraintes appliquées n'a pratiquement pas d'effet sur l'allure du pic (amplitude ou température). La théorie de Seeger-Paré, bien que fournissant une bonne description des caractéristiques primaires de la relaxation de Bordoni, ne permet pas d'expliquer les propriétés secondaires (élargissement important, dépendance de la hauteur du pic avec la contrainte appliquée, variation de la température du pic avec l'état microstructural). Seeger et Schiller (30) ont suggéré que la diffusion des décrochements le long de la ligne de dislocation, considérée "instantanée" dans la théorie initiale de Seeger, pouvait expliquer ces caractéristiques. En prenant en considération cette diffusion, Engelke (31) a établi une théorie plus approfondie du temps de relaxation. Cette théorie montre que le temps de relaxation est proportionnel à la longueur  $\lambda$  des dislocations et que l'intensité de relaxation varie avec  $\lambda$ , comme dans le modèle à deux puits (32). Schlipf et Schindlmayr (33) obtiennent une dépendance en  $\lambda^2$  en utilisant un modèle à n puits. La théorie de Engelke rend compte de la plupart des propriétés secondaires, mais l'élargissement obtenu est encore plus faible que celui observé expérimentalement et ne prend pas en compte les effets de la contrainte (effet non linéaire). Schlipf et Schindlmayr admettent que l'élargissement des pics de Bordoni peut être attribué essentiellement à la distribution des contraintes internes, qui ont une forte influence sur l'intensité et le temps de relaxation. Néanmoins, les effets non linéaires du modèle ne sont pas abordés dans leur étude. Un développement d'Alfeld (34), qui a modifié la condition de Paré en considérant la variation d'entropie  $\Delta S$  due à la formation d'un double décrochement, a permis, d'une part, d'expliquer la sensibilité au recuit de la partie haute température du pic de Bordoni, et d'autre part, d'interpréter l'élargissement comme étant dû à une distribution des énergies d'activation pour la formation d'un double décrochement associée aux contraintes internes et à l'interaction entre les décrochements (35). Cette interprétation n'est pas en accord avec certains résultats expérimentaux. Les limitations de tous ces modèles ont amené Esnouf (36) et Stadelmann et al. (37) à proposer des nouveaux calculs du frottement intérieur dû à la formation thermiquement activée des doubles décrochements. Ces raffinements du modèle de Seeger permettent d'expliquer l'ensemble des propriétés primaires et secondaires de la relaxation de Bordoni (en particulier l'élargissement et les effets non linéaires), sans qu'il soit nécessaire de tenir compte de la diffusion des décrochements.

#### 1.5.4. Correspondance dans les métaux c.c.

##### 1.5.4.1. Spectre attendu

Le spectre de frottement intérieur en fonction de la température des métaux de transition c.c. purs devrait présenter quatre pics. Deux pics seraient dus à la migration des décrochements géométriques sur les dislocations à  $71^\circ$  et sur les dislocations vis, et les deux autres à la formation des doubles décrochements sur ces deux types de dislocations. L'observation de la relaxation due à la migration parallèle des décrochements le long des dislocations vis devrait être possible dans un domaine de température mesurable, puisque leur énergie de migration le long des dislocations vis (barrières de Peierls du deuxième ordre) a été estimée

de l'ordre de 0,1 eV pour le fer  $\alpha$  (9). Cette proposition semble être niée par les expériences de Ritchie et al. (38), mais peut-être que des effets quantiques interviennent à très basse température. Les pics dus à la formation activée thermiquement des doubles décrochements devraient être observés dans le même domaine de température que la relaxation de Bordoni dans les métaux c.f.c., pour les dislocations à 71°, mais à une température beaucoup plus élevée, pour les dislocations vis à cause des propriétés particulières de ces dernières (cf. paragraphe 1.2). Cette forte variation des températures des pics de relaxation due aux propriétés intrinsèques des dislocations peut être considérée comme la différence fondamentale entre les spectres de frottement intérieur des métaux c.c. et c.f.c.

#### 1.5.4.2. Observations expérimentales

Dans le cas des métaux de transition c.c., plusieurs problèmes ont apporté du retard à l'étude expérimentale des phénomènes de relaxation dus aux dislocations. De façon générale, les études concernant l'effet de la déformation plastique sur le spectre de frottement intérieur ont été marquées, d'une part, par l'absence, puis la difficulté à faire apparaître des pics d'écrouissage dans le fer (39-41) et, d'autre part, par l'observation d'un nombre très élevé de phénomènes de relaxation dans les autres métaux c.c. et les très grandes divergences d'un auteur à l'autre qui rendaient difficile l'identification des mécanismes correspondants. Ces difficultés sont dues à la comparaison entre les résultats obtenus avec des métaux qui, bien que possédant la même structure cristalline, n'ont pas le même comportement vis-à-vis des impuretés et de l'effet de la température de déformation. En effet, les métaux du groupe V (V, Nb, Ta), contrairement aux métaux du groupe VI (Cr, W, Mo), dissolvent des quantités importantes d'oxygène, de carbone, d'azote et d'hydrogène. Ces impuretés sont habituellement présentes dans des concentrations qui vont de 10 à 1000 ppm at. Pour de faibles concentrations (par exemple, 1000 ppm at O dans le Nb (42)), ces atomes sont en solution solide en position interstitielle et peuvent avoir une forte interaction avec les dislocations, comme on le verra au chapitre III où on discutera également les méthodes de purification. L'influence de la température de déformation sur le réseau de dislocations dans les métaux c.c. a été associée par Louchet (43) à leur position dans la classification périodique, la structure électronique intervenant dans la structure du cœur des dislocations vis. Il semble donc qu'il est important dans une étude préliminaire de comparer les métaux appartenant à la même colonne de la classification périodique. La comparaison des métaux appartenant à des colonnes différentes exigera, d'une part, une purification importante de certains métaux et, d'autre part, la connaissance des courbes de la limite élastique en fonction de la température, qui, comme on le verra plus loin, donnent des informations importantes sur la mobilité des dislocations vis. On traitera d'abord le cas des métaux du groupe V, ensuite du groupe VI et finalement le cas du fer (groupe VIII).

#### 1.5.4.2.1. Métaux du groupe V (V, Nb, Ta)

Les métaux de ce groupe, déformés plastiquement, présentent dans de larges intervalles de température (4 K - 500 K) et de fréquence (1 Hz - 100 KHz) quatre bandes de pics de frottement intérieur: la bande  $\delta$ , la bande  $\alpha$  qui comprend les pics  $\alpha'$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , la bande  $\beta$  composée aussi de plusieurs pics et, finalement, la bande  $\gamma$  à laquelle les auteurs associent deux pics  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ .

**Pic  $\delta$**  - Ce pic a été observé par les chercheurs du groupe de Rome dans le V (18,5 K, 39 KHz)(44), Nb (27 K, 41,5 KHz) et Ta (27 K, 20,5 KHz)(45) sur des échantillons déshydrogénés et déformés. Plus récemment, ces observations ont été confirmées par Mizubayashi et al. dans le V (15 K, 6,4 Hz)(46) et Maul et al. dans le Nb (70 K, 1 KHz)(47), ces échantillons étant dégazés dans l'ultra-vide et ensuite déshydrogénés.

**Bande  $\alpha$**  - Le pic  $\alpha'$  a été observé dans le Nb par Bruner (70 K, 18 KHz)(40), Chambers (50 K, 11 Hz)(32), Igata et al. (50 K, 1 KHz)(48) et dans le Ta par Knoblauch et al. (150 K, 17-23 KHz)(49), Schaefer et al. (80 K, 0,7-34 Hz)(50) qui l'ont appelé pic  $\alpha_3$ . Le pic  $\alpha$  a été observé dans tous les métaux de ce groupe par la plupart des auteurs. Néanmoins, le groupe de Rome l'observe dans le V (44) et le Ta (45) *seulement après chargement en hydrogène*. Koiwa et al. ont dû aussi charger les échantillons en hydrogène pour observer ce pic dans le V (51) et dans le Nb (52), comme Ferron et al. (53) sur des échantillons de Niobium. Le premier à observer un pic  $\alpha$  dans le Niobium a été Bruner (40). Chambers et al.(32) ont décomposé ce pic dans le Niobium en pic  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , ce qui a été confirmé plus tard par Klam et al.(54) et par Ferron et al.(53). Dans le tantale, Schaefer et al.(52) ont aussi observé les pics  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

**Bande  $\beta$**  - Chambers et al.(32) ont observé à 11 Hz dans le Niobium déformé à basse température trois pics:  $\beta_1$  (210K),  $\beta_2$  (300K) et  $\beta_3$  (380K). Les pics  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont instables et disparaissent après un recuit de 15' à 370K, tandis que le pic  $\beta_3$  est affecté par des recuits au-dessus de 400K. Dans des expériences avec des échantillons de Niobium irradiés aux neutrons à 65°C, Stanley et al.(55) ont observé une diminution du pic  $\alpha$  et une augmentation du pic  $\beta$ . Igata et al.(48) ont aussi irradié le Niobium avec des neutrons, mais à basse température. Après un recuit dans le stade I, ils observent que les pics  $\alpha'$  et  $\alpha$  ont diminué et que les pics  $\beta$  augmentent. Sur le tantale, cette bande a été observée par Chambers et al.(56) et Chambers (57)(160K, 7 Hz).

**Bande  $\gamma$**  - Les pics correspondant à cette bande n'ont pas été observés sur le V. Sur des échantillons de Niobium déformés à basse température, Chambers et al.(32) ont observé un pic à 490K (11 Hz) qu'ils ont appelé le pic  $\gamma$ . Dans le tantale recuit 10' à 2900°C, Filloux et al.(58) travaillant au Hz observent aussi deux pics  $\gamma$  à 370K et 440K. Récemment, Schultz et al.(59) ont observé aussi sur du tantale monocristallin deux pics  $\gamma_1$  (380K) et  $\gamma_2$  (420K) à la fréquence de 1 Hz.

#### 1.5.4.2.2. Métaux du groupe VI (Cr, W, Mo)

Les métaux de ce groupe ont été moins étudiés que ceux du groupe V, spécialement le Cr. Cependant, les bandes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont présentes dans le W et le Mo après déformation plastique.

**Bande  $\alpha$**  - Les pics  $\alpha'$  et  $\alpha$  ont été observés par Rieu (60) sur des échantillons monocristallins de Mo et de W. Sur le Mo, ces deux pics à 55 KHz apparaissent à 100K et 160K, tandis que dans le W à 45 KHz, leurs températures sont 70K et 150K. Secrétan (61) a aussi observé sur des échantillons monocristallins et polycristallins de W deux pics de la bande  $\alpha$ . Grau (62) utilisant des monocristaux de Mo de haute pureté a observé un pic  $\alpha$  composé de deux pics (70K et 100K, 19 Hz).

**Bande  $\beta$**  - Cette bande a été observée sur des échantillons de W et de Mo par Rieu (60). Sur des monocristaux, il a observé à 55 KHz les pics  $\beta_1$  (350K) et  $\beta_2$  (470K), tandis que le  $\beta_3$  (550K) apparaissait seulement sur des échantillons polycristallins impurs.

**Bande  $\gamma$**  - Dans le Mo monocristallin de haute pureté, Grau (62) a observé un pic  $\gamma$  unique ( $\sim$ 480K, 19 Hz). Dans le W, il a été observé par Martinet (63).

#### 1.5.4.2.3. Métaux du groupe VIII (Fe- $\alpha$ )

Comme les métaux des autres groupes le Fe- $\alpha$  présente aussi les bandes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  quand il est déformé plastiquement. En plus, les échantillons chargés en hydrogène présentent un pic vers 120K à 0,5 Hz appelé pic d'écrouissage (CWP - cold work peak) (38).

**Bande  $\alpha$**  - Le pic  $\alpha$  a été observé par Kakegawa et al. (41) (50K, 100 KHz) sur des monocristaux de haute pureté, par Hivert et al. (64) (30K, 0,5 Hz) sur des polycristaux également de haute pureté. Ces derniers auteurs observent aussi un pic  $\alpha'$ , déjà cité par Ritchie et al. (65), et par Takita et al. (66). Ce pic a été observé aussi sur des échantillons prédéformés et chargés en hydrogène ou deutérium (67).

**Bande  $\beta$**  - Les pics appartenant à cette bande ont été observés par Hivert et al. (64),  $\beta_1$  entre 25K et 50K.  $\beta_2$  entre 230K et 285K à 0,5 Hz. Ces pics sont créés par déformation à basse température ou par déformation à basse température suivie d'une irradiation à basse température.

**Bande  $\gamma$**  - Sur des échantillons polycristallins de haute pureté, Hivert et al. (64) ont observé un pic  $\gamma$  (300K, 0,5 Hz). Ce pic a été étudié aussi par Ritchie et al. (68), Astie et al. (69).

Plusieurs interprétations de ces phénomènes ont été données. Elles seront utilisées dans le chapitre VI au fur et à mesure qu'elles peuvent nous aider à expliquer les résultats obtenus. Pour l'instant, de cette partie purement descriptive, nous retiendrons la nomenclature proposée pour les mé-



taux du groupe V, puisque nos expériences concernent essentiellement le niobium: bande  $\delta$ , bande  $\alpha$ , bande  $\beta$  et bande  $\gamma$ .

#### 1.5.5. Etude de la formation des doubles décrochements (FDD) sur les dislocations vis

Une étude de la mobilité des dislocations vis dans le niobium doit commencer par une analyse des courbes de la limite élastique macroscopique en fonction de la température. Cependant, les informations fournies par ces courbes doivent être adaptées aux conditions expérimentales des mesures du frottement intérieur, qui sont différentes des conditions dans lesquelles les expériences de contrainte-déformation ont été réalisées. Les essais de déformation réalisés sur des monocristaux de différentes orientations et à des vitesses de déformation différentes, ont une influence sur la température critique. La relaxation correspondant à la formation des doubles décrochements (FDD) thermiquement activée devrait présenter son maximum à la fréquence de 1 Hz, à une température proche de  $T_c$ . En effet, les maxima de la relaxation correspondant à ces phénomènes, observés par des mesures de frottement intérieur à la fréquence de 1 Hz dans le fer, le tantale et le molybdène, sont situés à des températures 30 degrés au-dessus des températures critiques correspondantes (67,55,61). En conséquence, la relaxation due à la FDD thermiquement activée sur les dislocations vis dans le niobium doit être observée près de la température ambiante (15).

##### 1.5.5.1. Plan de la thèse

Ce travail concernant l'étude de la mobilité des dislocations dans le niobium doit contribuer, de façon générale, à une meilleure compréhension des phénomènes de relaxation dans les métaux de transition c.c., et plus particulièrement, à l'observation et détermination des caractéristiques de la relaxation due à la FDD thermiquement activée sur les dislocations vis, comme partie fondamentale.

La conclusion du paragraphe précédent est que l'observation de la relaxation due au FDD est conditionnée par l'existence des dislocations vis à 300K. Il faut donc s'assurer que le réseau créé à basse température ne subit pas de transformations importantes (épinglage par des impuretés ou réarrangement avec disparition des dislocations vis). Ce travail consistera donc en deux parties:

- a) Etude de l'influence des impuretés sur le spectre de frottement intérieur créé par déformation à basse température et purification des échantillons
- b) Etude des conditions d'observation du phénomène de FDD activée thermiquement sur les dislocations vis (création et stabilisation du réseau de dislocations vis)

## CHAPITRE 2

## PARTIE EXPERIMENTALE

## 2.1. ANELASTICITE ET FROTTEMENT INTERIEUR

Lorsqu'on applique une contrainte faible à un solide idéal, celui-ci y répond en se déformant instantanément. Dans ce cas, la loi de Hooke définit la relation entre la contrainte et le déformation:

$$\begin{aligned} \sigma &= M \epsilon \\ \text{ou } \epsilon &= J \sigma \\ \text{avec } M &= \frac{1}{J} \end{aligned} \quad (2.1)$$

où  $M$  est le module élastique et  $J$  le module de complaisance.

Si le même type d'essai est réalisé sur un solide réel, c'est-à-dire un solide qui possède des défauts de structure, on n'observe plus seulement une déformation instantanée; à la partie purement élastique se superpose alors une déformation qui dépend du temps. Dans ce cas, la loi de Hooke est insuffisante puisqu'elle ne contient pas le paramètre temps. Il faut utiliser l'équation du solide linéaire idéal (70) qui, dans le formalisme de Nowick et Berry (71), s'écrit sous la forme:

$$J_R \sigma + \tau_\sigma J_N \dot{\sigma} = \epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon} \quad (2.2)$$

où  $J_R$  et  $J_N$  sont respectivement les complaisances relaxée et non relaxée, et  $\tau_\sigma$  le temps de relaxation.

L'équation 2.2 suppose d'une part la linéarité entre contraintes et déformations, et d'autre part l'unicité des relations d'équilibre. Ce comportement est caractéristique de l'anélasticité.

Dans le cas d'application d'une contrainte constante, la déformation peut être décrite par l'équation

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 + (\epsilon_\infty - \epsilon_0)(1 - e^{-t/\tau_\sigma}) \quad (2.3)$$

où  $\epsilon_0$  est la déformation instantanée (élastique) et  $\epsilon_\infty$  la déformation atteinte après un temps infini.

A partir de cette relation, on obtient les expressions suivantes:

$$\epsilon_0 = \sigma J_N \quad (2.4)$$

$$\epsilon_\infty = \sigma J_R \quad (2.5)$$

qui définissent les complaisances  $J_N$  et  $J_R$ .

L'intensité de relaxation  $\Delta$ , qui est intimement liée aux défauts de structure, est donnée par:

$$\Delta = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{\epsilon_0} = \frac{J_R - J_N}{J_N} = \frac{\delta J}{J_N} \quad (2.6)$$

Si, au lieu d'appliquer une contrainte statique, on sollicite le solide de façon dynamique (contrainte alternative), la réponse sera du même type (déformation alternative). Dans ce cas, la contribution anélastique se traduit par un déphasage entre la contrainte et la déformation. Ces deux quantités sont données en notation complexe par les expressions:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

$$\text{et } \epsilon = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.8)$$

$\omega$  étant la pulsation de la vibration et  $\delta$  représentant le déphasage, dont la tangente est souvent appelée frottement intérieur du matériau:

$$\text{Frottement intérieur} = \text{tg } \delta \quad (2.9)$$

On peut écrire:

$$\epsilon = J^* \sigma \quad (2.10)$$

$$\text{où } J^* = J_1(\omega) - i J_2(\omega) \quad (2.11)$$

$$\text{et } J_1(\omega) = J_N + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \quad (2.12)$$

avec  $\delta J = J_R - J_N$ .

$$J_2(\omega) = \delta J \cdot \frac{\omega \tau_\sigma}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \quad (2.13)$$

En outre  $\text{tg } \delta = \frac{J_2}{J_1} \quad \text{d'où} \quad (2.14)$

$$\text{tg } \delta = \frac{\Delta}{(1+\Delta)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\omega \tau}{1+\omega^2 \tau^2} \quad (2.15)$$

avec  $\Delta = \frac{\delta J}{J_N}$  et  $\tau = \tau_0 (1+\Delta)^{-\frac{1}{2}}$  (2.16)

En supposant  $\delta J \ll J_N$ , c.à.d.,  $\Delta \ll 1$ , alors  $\tau = \tau_0$  et

$$\text{tg } \delta = \Delta \frac{\omega \tau}{1+\omega^2 \tau^2} \quad (2.17)$$

On calcule aussi la variation du module dynamique (anomalie du module), définie par:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{J_1(\omega) - J_N}{J_N} = \Delta \frac{1}{1+\omega^2 \tau^2} \quad (2.18)$$

Les relations (2.17) et (2.18) sont les expressions fondamentales d'un mécanisme de relaxation caractérisé par un temps de relaxation  $\tau$  et une intensité de relaxation  $\Delta$ .

Fréquemment, des phénomènes thermiquement activés sont à l'origine du mécanisme de relaxation. Le temps de relaxation  $\tau$  varie alors exponentiellement avec la température

$$\tau = \tau^\infty e^{E/kT} \quad (2.19)$$

où  $E$  est l'énergie d'activation du processus et  $K$  la constante de Boltzmann.

En substituant (2.19) dans (2.17), on obtient le frottement intérieur en fonction de la température:

$$\text{tg } \delta = \Delta \frac{1}{\text{ch} \frac{E}{k} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right)} \quad (2.20)$$

où  $T_p$  est la température du maximum donnée par la relation:

$$\omega \tau^\infty e^{\frac{E}{kT_p}} = 1 \quad (2.21)$$

L'expression (2.20) correspond à un maximum de frottement intérieur en fonction de la température, appelé pic de frottement intérieur. Le processus de relaxation responsable du pic est caractérisé par une inten-

sité de relaxation  $\Delta$  (deux fois la hauteur du pic) et une énergie de relaxation  $E$ , qui peut être obtenue expérimentalement en reportant le logarithme de  $\omega$  en fonction de  $1/T_p$ .

On déduit encore la largeur du pic à mi-hauteur:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{2,633 \text{ K}}{E} \quad (2.22)$$

## 2.2. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### 2.2.1. Choix du dispositif expérimental

Le choix du dispositif expérimental a été entièrement dicté par l'obligation d'éviter la pollution de l'échantillon pendant les mesures. Il fallait donc une installation travaillant en ultra-vide, avec un système de mesure compatible. Le système le plus intéressant nous a paru être celui où la vibration de l'éprouvette s'effectue en ondes longitudinales.

#### 2.2.1.1. Avantages

a) Utilisation d'une méthode développée dans notre laboratoire (excitation, détection et mesure du frottement intérieur et de la fréquence), avec un minimum de modifications (interface de passage dans l'ultra-vide et oscillateur HF hors de l'enceinte).

b) Simplicité du porte-échantillon et du système d'excitation (élimination des bobines utilisées en basse fréquence).

#### 2.2.1.2. Désavantages

a) Du point de vue du frottement intérieur, les pics de relaxation sont observés à plus haute température qu'avec des fréquences plus basses. Il peut donc apparaître des problèmes de restauration (modification du réseau de dislocations ou migration des impuretés interstitielles).

b) L'impossibilité de refroidir le système impose d'effectuer les mesures au-dessus de la température ambiante.

Les avantages et désavantages de ce dispositif de mesure du frottement intérieur vis-à-vis d'autres appareillages qui ont le même but, ont été énumérés ailleurs (72).

### 2.2.2. La mesure du frottement intérieur et de la fréquence (anomalie du module) au KHz

Les phénomènes d'anélasticité dans les solides peuvent être étudiés de plusieurs façons. La mesure du frottement intérieur et du module élastique d'un échantillon en fonction de la température est l'une des plus répandues. Le frottement intérieur est défini comme la tangente du déphasage  $\delta$  entre une contrainte sinusoïdale appliquée et la déformation périodique qui en résulte (paragraphe 2.1). Les relations suivantes sont valables si le frottement intérieur n'est pas trop élevé:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \quad (2.23)$$

où  $W$  = énergie cinétique (ou potentielle) maximum sur un cycle de vibration

$\Delta W$  = perte d'énergie par cycle de vibration.

La notation  $Q^{-1}$  vient du fait que le frottement intérieur est égal à l'inverse du facteur de qualité  $Q$  de l'échantillon considéré comme un résonateur mécanique.

La mesure du frottement intérieur peut se faire de différentes façons: par mesures de la décroissance d'amplitude d'oscillations libres, par détermination de la largeur de la courbe de résonance en fonction de la fréquence, ou par mesure de l'énergie à fournir pour maintenir l'amplitude constante en oscillations forcées.

La deuxième de ces méthodes ne permet pas une automatisation intégrale des mesures puisqu'il est nécessaire d'ajuster constamment la fréquence de l'oscillateur extérieur, et la troisième présente le désavantage d'une précision limitée. On utilise donc la première méthode, tout en conservant la possibilité d'utiliser la deuxième méthode en cas de besoin, sans modification de l'appareillage.

En régime d'oscillations libres, le frottement intérieur  $Q^{-1}$  est calculé par la relation

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{A_i}{A_{i+n}} \quad (2.24)$$

où  $A_j$  = amplitude de la  $j^{\text{ème}}$  oscillation.

Pour déterminer le frottement intérieur, il faudrait donc mesurer les deux amplitudes  $A_i$  et  $A_{i+n}$ . Cependant, lorsqu'on travaille à fréquence élevée, il est préférable, pour des raisons techniques, de compter le nombre  $n$  d'oscillations pour passer d'une amplitude  $A_i$  à une amplitude  $A_{i+n}$ , toutes deux prédéterminées. Dans nos expériences, le rapport  $A_{i+n}/A_i$  choisi égal à 0,532 permet d'écrire une relation très simple

entre le frottement intérieur et le nombre d'oscillations:  $Q^{-1} = 1/5 n$ .

La fréquence de résonance mécanique ou fréquence propre de vibration d'un échantillon est simplement liée au module élastique du solide étudié. Pour un échantillon cylindrique de longueur  $l$ , fixé dans le plan nodal (en son centre) par trois pointes, la fréquence du mode fondamental en vibrations longitudinales est donnée par:

$$f = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.25)$$

où  $E$  est le module de Young et  $\rho$  la densité.

Quant au défaut de module, il est donné par la relation suivante:

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta f}{f_0} \quad (2.26)$$

où  $\Delta f$  représente la variation de la fréquence de vibration de l'échantillon due à l'introduction du défaut de structure, et  $f_0$  la valeur de la fréquence de vibration de l'échantillon sans la participation de ce défaut, à la même température. Cette fréquence peut être obtenue après des recuits de l'échantillon à haute température, recuits qui permettent d'éliminer ou de bloquer les défauts de structure (à condition de n'avoir pas eu de pollution de l'échantillon).

La mesure de la fréquence est faite par comptage du nombre d'oscillations pendant 1 ou 10 secondes.

### 2.3. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL (Fig. 2.1)

#### 2.3.1. Le dispositif mécanique

Le schéma de principe du dispositif mécanique de l'appareil, baptisé BONGO, est présenté à la figure 2.2.

Une canne formée de plusieurs microtubes parallèles, assemblés rigidement, sert d'une part au guidage de l'électrode, et d'autre part à fixer le porte-échantillon et le four. Le tout peut être enfermé dans une enceinte à ultra-vide ( $10^{-10}$  Torr) ou dans un cryostat connecté à un groupe de pompage classique ( $10^{-6}$  Torr).

L'échantillon, de forme cylindrique ( $\emptyset \approx 3$  mm,  $l = 40$  mm), est fixé en son centre par trois pointes (4) (figure 2.3). Ces pointes guidées par le support (3) exercent, par l'intermédiaire des ressorts (5) vissés dans ce support, une légère pression sur l'échantillon.



Figure 2.1. Installation BONGO

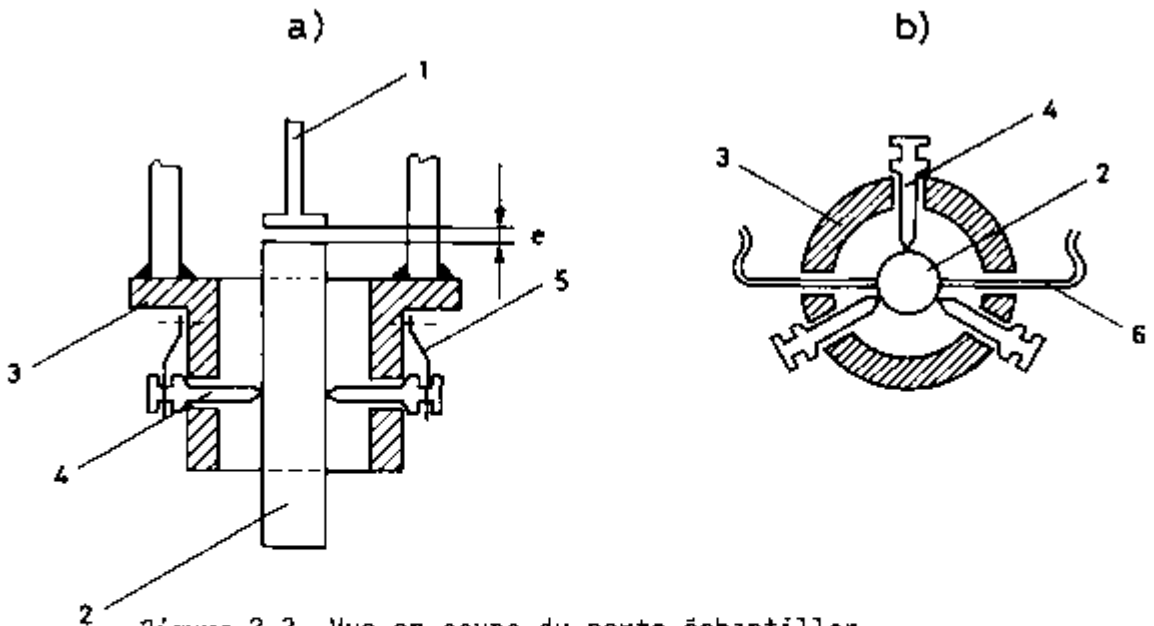


Figure 2.3. Vue en coupe du porte-échantillon.  
 Transversale (a). Longitudinale (b). (1) Electrode.  
 (2) Echantillon. (3) Support échantillon. (4) Pointe.  
 (5) Ressort en acier inoxydable. (6) Thermocouple  
 Fer-Constantan.



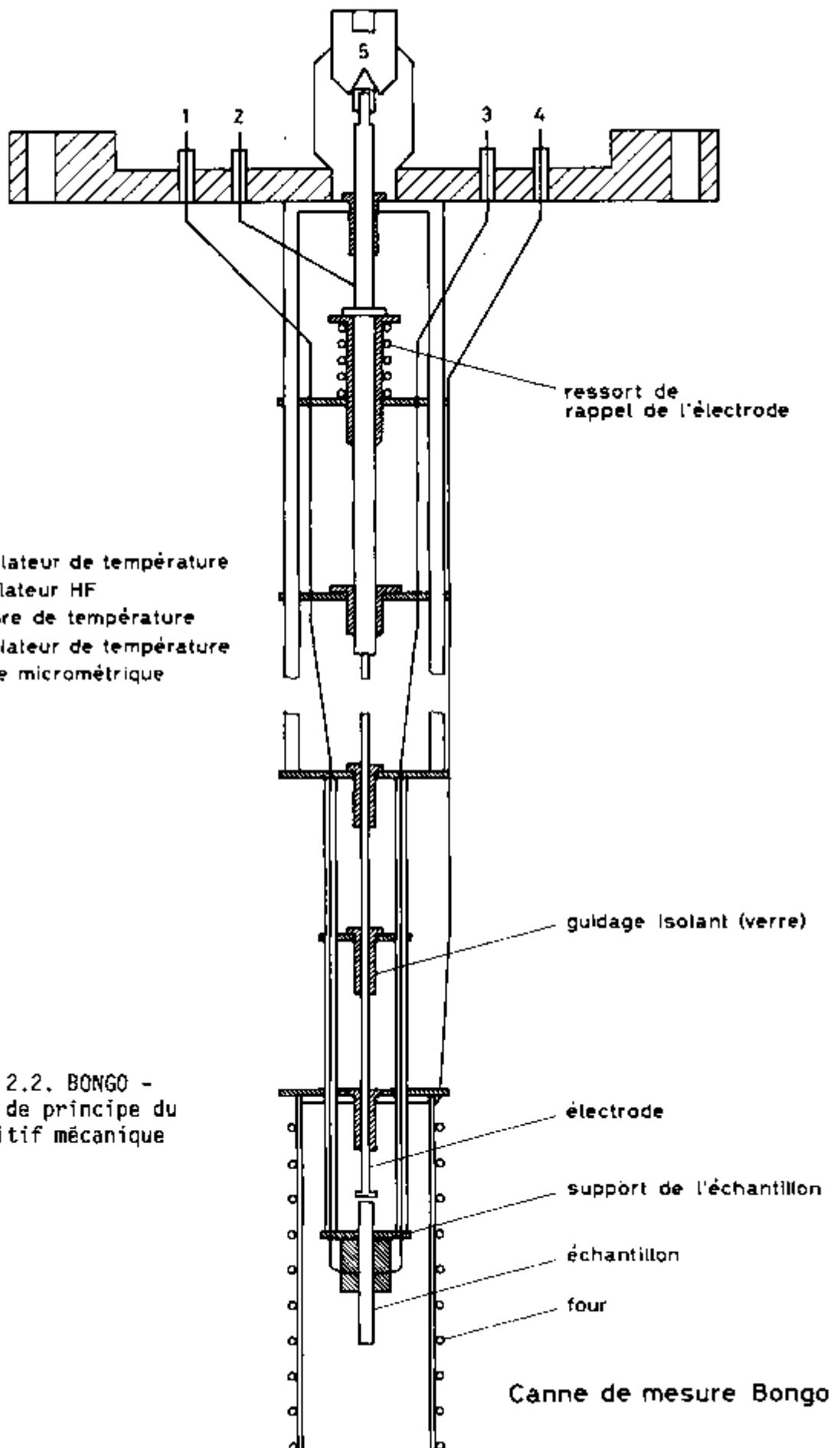


Figure 2.2. BONGO -  
 Schéma de principe du  
 dispositif mécanique

L'excitation et la détection des vibrations de l'échantillon sont faites à l'aide d'une électrode unique (1). Celle-ci est vissée à un microtube solidaire d'une vis micrométrique entraînée par un servomoteur (fig. 2.4), dont la fonction est de maintenir constante la distance entre l'électrode et l'échantillon.

Les microtubes, le support, les pointes et les ressorts sont en acier inoxydable.

### 2.3.2. Partie électronique de l'installation

#### 2.3.2.1. Excitation et détection du mouvement<sup>1)</sup>

Le schéma bloc de la boucle de mesure (figure 2.5) montre le principe de la détection et de l'excitation des vibrations de l'échantillon.

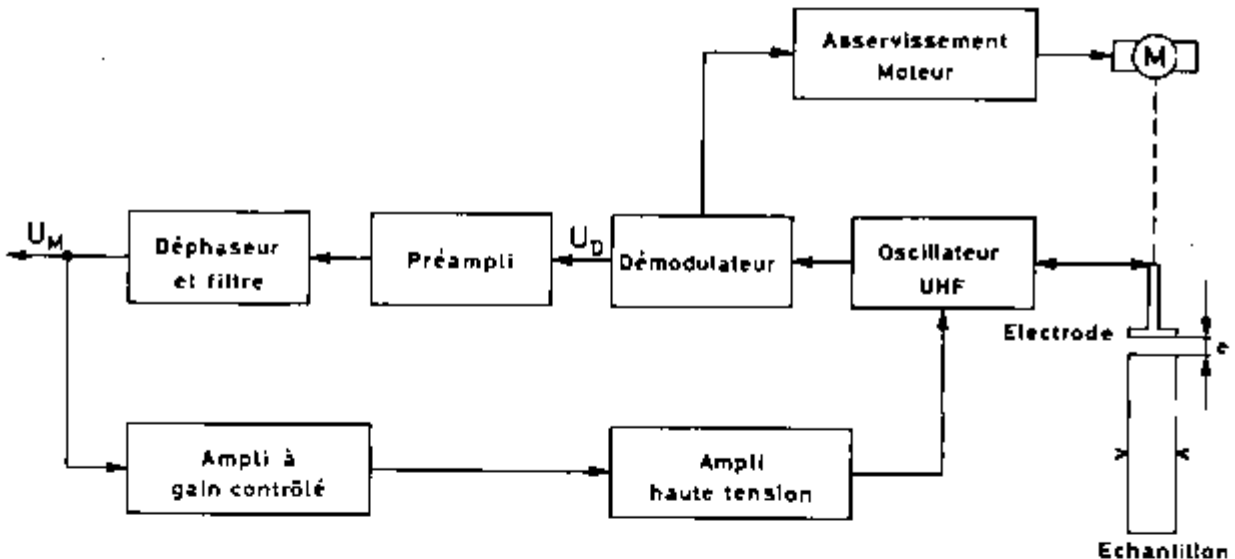


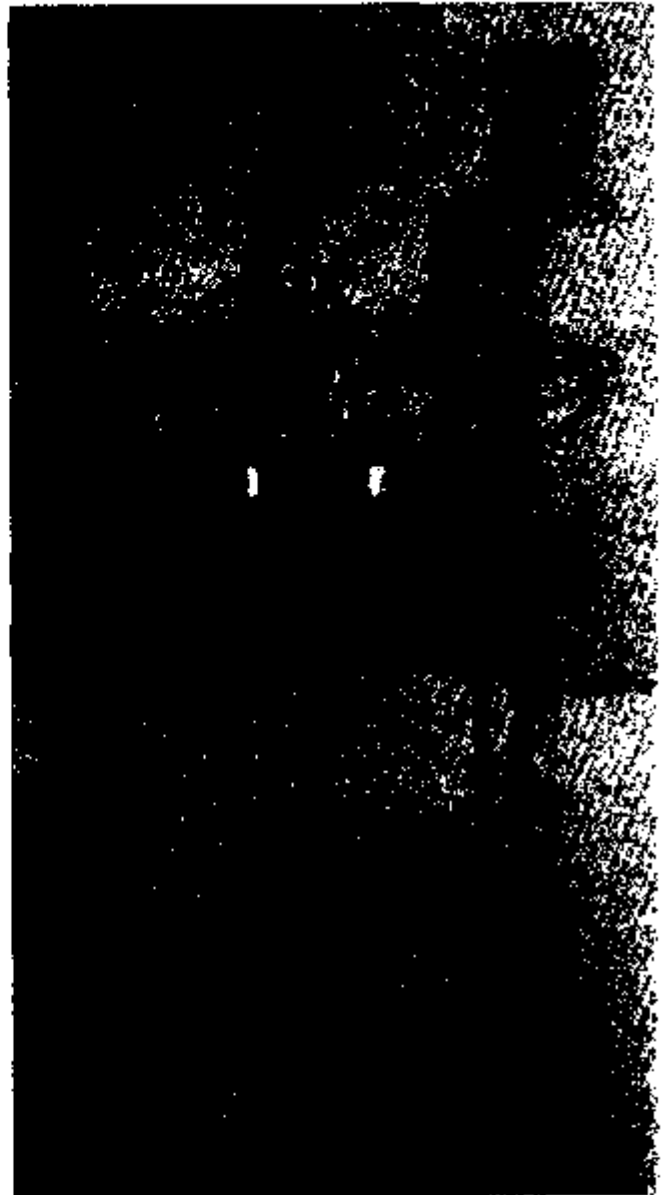
Figure 2.5. Schéma bloc de la boucle de détection et d'excitation

L'électrode et l'échantillon, séparés par une distance  $e$ , forment un condensateur dont la capacité  $C$  dépend de la distance  $e$ . La vibration de l'échantillon entraîne une variation  $\Delta e = u$  de la distance  $e$ . Comme le condensateur fait partie du circuit LC d'un oscillateur HF de fréquence de base  $\omega_0$  (40 MHz environ), la variation de la distance  $e$  provoque une modulation de la fréquence  $\omega_0$ , modulation qui sera utilisée pour la détection. En effet, si  $L$  est l'inductance d'un circuit oscillant et  $C$  sa capacité, la fréquence de résonance  $\omega_0$  est donnée par la relation

$$\omega_0^2 LC = 1 \quad (2.27)$$

1) Tectanel

*Figure 2.4.* Installation BONGO. Tête de mesure.



*Figure 2.6.* Installation BONGO. Détail porte-échantillon.

L étant constante, on obtient, par différenciation:

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta C} = - \frac{1}{2} \frac{\omega_0}{C} \quad (2.28)$$

Pour un condensateur plan, la capacité est proportionnelle à l'inverse de la distance, d'où:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{2} \frac{\Delta e}{e_0} \quad (2.29)$$

où  $e_0$  = distance moyenne.

Donc,

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \frac{\omega_0}{e_0} \Delta e = K_1 \Delta e \quad (2.30)$$

où  $K_1$  = sensibilité de l'oscillateur HF.

Le signal HF est ensuite traité par un démodulateur<sup>1)</sup>, qui fournit à sa sortie une tension  $U_D$  proportionnelle à  $\Delta\omega$ :

$$U_D = K_2 \Delta\omega = K_2 K_1 \Delta e = K \Delta e \quad (2.31)$$

où  $K_2$  = sensibilité du démodulateur.

Pour la détermination de la sensibilité de l'oscillateur HF, on procède de la façon suivante: à l'aide du micromètre, on fixe une distance  $e$  entre l'électrode et l'échantillon, puis on déplace l'électrode d'une quantité  $\Delta e$  connue. Le démodulateur affiche alors le glissement de fréquence  $\Delta\omega$  correspondant au déplacement  $\Delta e$ . Il est donc possible de dessiner une courbe  $K_1$  (sensibilité de l'oscillateur HF) en fonction de  $e$  (distance électrode-échantillon).

La valeur de la sensibilité du démodulateur,  $K_2$ , est proche de  $10^{-5}$  V/Hz.

Avec la valeur de 150 KHz/ $\mu$ m, mesurée pour  $K_1$ , on obtient une valeur de 1,5 mV/ $\mu$ m pour  $K$ .

L'amplitude de mesure est donnée par la relation

$$c_m = \frac{\pi \Delta e}{\lambda} \quad (2.32)$$

1) Démodulateur Rohde-Schwarz type FMV

En utilisant la relation 2.30, on obtient:

$$\epsilon_m = \frac{\pi \Delta \omega}{K_1 \ell} \quad (2.33)$$

où  $\Delta e$  = variation de la longueur de l'échantillon

$\ell$  = longueur de l'échantillon

$\Delta \omega$  = profondeur de modulation

$K_1$  est obtenue de la courbe  $K_1 x e$  et  $\Delta \omega$  est indiquée dans le démodulateur.

La relation 2.33 montre clairement que pour travailler à amplitude constante, il faut maintenir la valeur de  $K_1$  invariable au cours des mesures en fonction de la température. Il faut donc que la distance moyenne  $e_0$  reste constante. Ceci est réalisable par l'asservissement du moteur qui entraîne la vis micrométrique de réglage de l'électrode (figures 2.4 et 2.6). Cet asservissement est piloté par la différence entre la fréquence d'accord du démodulateur (valeur de référence) et la fréquence  $\omega_0$ .

Le principe de l'excitation des vibrations de l'échantillon en boucle fermée, décrit en détail par Grandchamp (72) et Jalanti (73), est assuré de la façon suivante: le signal  $U_D$  amplifié, filtré et déphasé de  $90^\circ$ , devient le signal  $U_M$  qui est utilisé d'une part pour la mesure du frottement intérieur et de la fréquence, et d'autre part pour l'excitation. La valeur de cette tension doit être maintenue constante pour assurer la constance de l'amplitude de vibration, ce qui est effectué par un amplificateur à contrôle de gain automatique qui fournit la tension  $U_R$ . Finalement, au travers d'un amplificateur haute tension, le signal  $U_R$ , amplifié et additionné d'une tension continue de polarisation, est appliqué sur l'électrode ( $U_E$ ).

Pour la mesure du frottement intérieur et de la fréquence, un interrupteur électronique, qui fait partie de la boucle, mais qui n'est pas indiqué sur la figure 2.6, est actionné, ce qui permet la décroissance de la vibration.  $U_M$  devient alors une tension sinusoïdale dont l'amplitude décroît.

#### 2.3.2.2. Chauffage et mesure de la température de l'échantillon

Une régulation de température permet de combiner les programmes de température et les traitements thermiques. On a choisi le système des montées linéaires, qui sont réalisées à l'aide d'un servo-mécanisme. La température de l'échantillon est une fonction linéaire croissante du temps:

$$T = \mu t \quad (2.34)$$

où la vitesse de chauffage  $\mu$  est de l'ordre du degré par minute.

Les recuits ou traitements thermiques consistent à effectuer une montée linéaire jusqu'à une température  $T(t) = T_{\max}$ , considérée comme température de recuit pour la mesure suivante. Une fois cette température atteinte, il est possible, soit de couper le courant dans le four, soit de rester un certain temps à cette température. Dans le premier cas, on parle de recuit linéaire, technique qui a été choisie pour nos mesures. Le refroidissement devrait être instantané si l'on désire faire des calculs quantitatifs. En travaillant sous ultra-vide, cette condition est difficilement réalisable, ce qui n'a guère d'importance car l'on est intéressé avant tout par des variations qualitatives du spectre de frottement intérieur.

Un four à faible inertie ( $35 \Omega$ ) (figure 2.6) constitue la partie centrale d'un élément chauffant à "extrémités froides", dont le rapport de résistance entre les parties chauffantes et les parties froides est de 20. Pour atteindre des températures proches de 800K, le four a été entouré d'une feuille mince, polie, en acier inoxydable.

La température est mesurée par la valeur de la tension aux bornes d'un thermocouple fer-constantan s'appuyant contre la surface de l'échantillon, en son centre (figures 2.3 et 2.6). Du côté opposé, est placé un thermocouple chromel-alumel qui sert d'élément sensible à la régulation de température.

#### 2.3.2.3. Unité de mesure et d'acquisition de données

Les instruments de mesure du frottement intérieur (décrémomètre), de la fréquence propre de vibration (fréquencemètre) et de la température, constituent l'unité de mesure. Une unité de commande permet d'obtenir les valeurs de ces grandeurs selon un programme déterminé. Ces valeurs sous forme digitale, sont enregistrées sur une bande papier (8 pistes). Cette bande est traitée par l'ordinateur Cyber de l'EPFL avec un programme permettant le calcul numérique et la représentation graphique (figure 2.7). Le stockage des résultats sur bande magnétique rend possible le traçage de plusieurs courbes sur un même dessin.

Les valeurs du frottement intérieur, de la fréquence et de la température, après conversion digitale-analogique, sont aussi enregistrées graphiquement dans le but de suivre le déroulement de l'expérience.

#### 2.3.2.4. Performances de l'installation

- L'intervalle de température utilisable avec l'installation à ultra-vide se situe entre la température ambiante et 800K. L'utilisation d'un cryostat avec vide secondaire permet une variation de la température entre 80 et 800K.

- L'erreur sur la mesure de la fréquence est toujours inférieure à 0,1%.

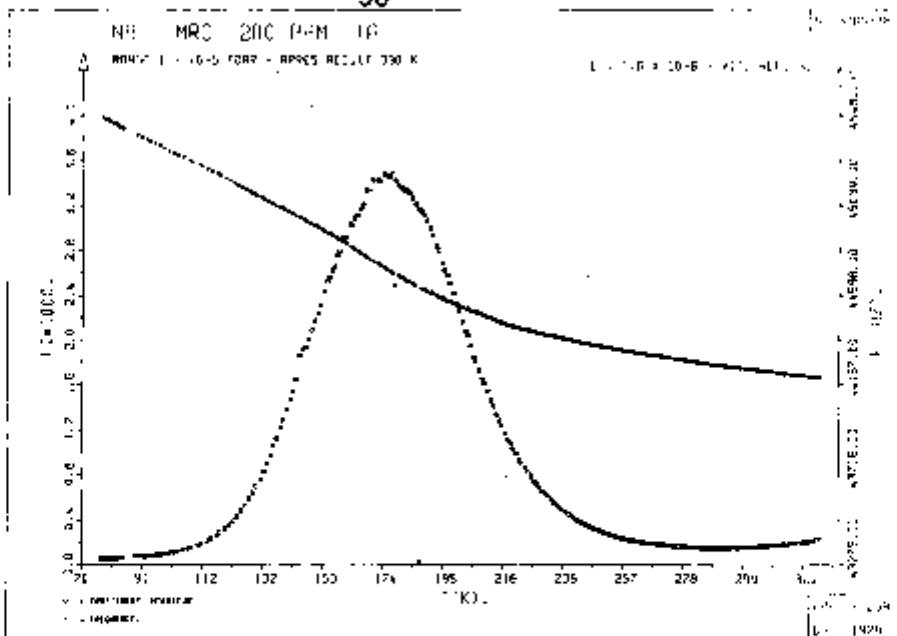


Figure 2.7. Exemple de résultats obtenus à l'installation BONGO

- La dispersion de la mesure du frottement intérieur est de 2% pour des valeurs du frottement intérieur de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$ .
- La précision de la mesure de température (thermocouple fer-constantan) est de  $\pm 1K$ .
- L'amplitude de vibration des échantillons va de  $10^{-7}$  à des valeurs maximales qui dépendent du facteur de qualité de l'échantillon. Pour une valeur de  $Q^{-1}$  de l'ordre de  $10^{-4}$ , il est possible d'atteindre une amplitude de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$ .

#### 2.4. UTILISATION D'UNE INSTALLATION FONCTIONNANT AU Hz

Les mesures effectuées à basse fréquence ont été réalisées au moyen d'un pendule de torsion inversé, construit par Bonjour (74). L'utilisation de ce dispositif expérimental a été décidée, comme on le verra par la suite, après étude des résultats obtenus à haute fréquence. Les échantillons sont des fils de 1,2 mm de diamètre et de 100 mm de longueur utile. Cette installation permet de mesurer de façon automatique le frottement intérieur et la fréquence, et de suivre un programme de température identique à celui utilisé lors des mesures à haute fréquence. Le frottement intérieur est déterminé de manière classique par la mesure des amplitudes  $A_j$  des oscillations de l'échantillon en régime d'oscillations libres (formule 2.24). La fréquence est déterminée par la mesure du temps qui s'écoule pendant  $n$  périodes d'oscillations du pendule. La mesure de la température est faite par une thermosonde au platine ( $100 \Omega$  à 273K) placée près de l'échantillon. La plage de mesure va de 78K à 800K. L'écart de température entre l'échantillon et la sonde, pour une vitesse de chauffage comprise entre 0,5 et 2°/min., est inférieur au demi-degré à basses températures, et un peu supérieur à un degré à partir de 650K.

L'acquisition de données se fait de manière similaire à celle de l'installation haute fréquence. On obtient des graphes du frottement intérieur et de la fréquence en fonction de la température (figure 2.8). L'enregistrement des mesures n'est possible que pour les valeurs de la fréquence et de la température, les valeurs du frottement intérieur étant calculées par l'ordinateur.

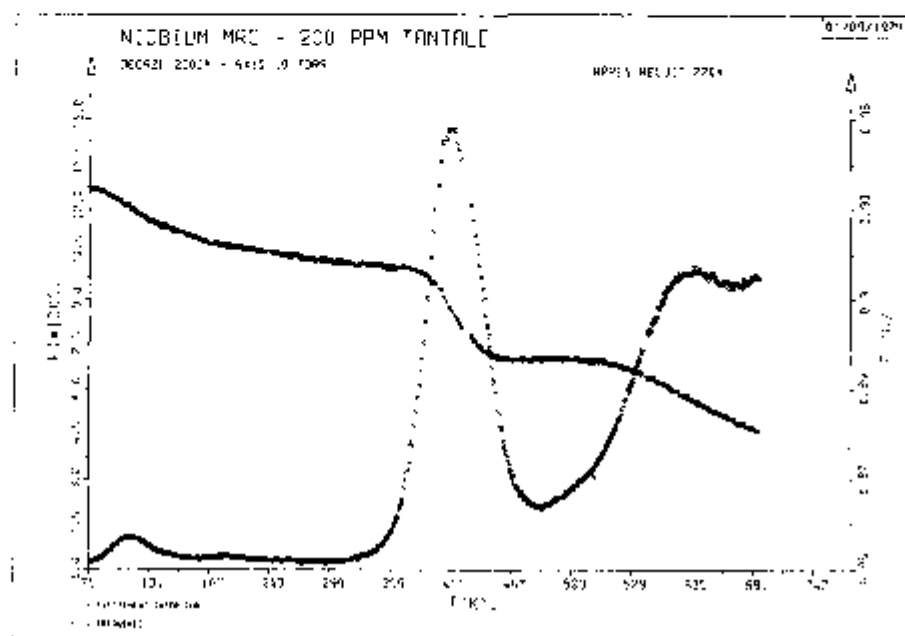


Figure 2.8. Exemple de résultats obtenus au pendule de torsion inversé Kinnor

Cette installation permet l'érouissage par torsion à des températures comprises dans l'intervalle mentionné ci-dessus, au moyen d'un dispositif qui immobilise la pince supérieure de fixation de l'échantillon et permet de tourner la pince inférieure d'un angle maximum de  $\pm \frac{\pi}{4}$ . L'amplitude de déformation de vibration étant donnée par la formule

$$\epsilon = \frac{\alpha d}{4 l} \quad (2.35)$$

où  $\alpha$  = angle de torsion

$d$  = diamètre du fil

$l$  = longueur du fil

On appellera quantité de déformation totale en torsion cyclée, la grandeur

$$\epsilon_T = n \frac{\alpha d}{4 l} \quad (2.36)$$

où  $n$  = nombre de cycles aller-retour

$\alpha \leq \pi/4$

L'installation Kinnor permet de travailler dans un domaine d'amplitude de déformation de  $5 \cdot 10^{-7}$  à  $10^{-4}$ .



## CHAPITRE 3

## PURIFICATION ET MESURES A MOYENNE FREQUENCE

## 3.1. OBJECTIF

Le but de l'étude présentée dans ce chapitre est de montrer l'importance des traitements de purification et d'obtenir les conditions optimales pour étudier la relaxation  $\gamma$ .

3.1.1. Echantillons de niobium

Les échantillons de niobium proviennent de Materials Research Co. (MRC-France). Ils ont été livrés sous forme de fil avec des diamètres de 1,2 et 3 mm. Les analyses fournies par MRC sont reportées dans le tableau 3.1.

Pureté	H	C	N	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Cr	Fe	Ni	Ag	Ta
ppm at	90	190	30	90	2	10	60	4	2	3	6	2	5	100

Tableau 3.1.

Les concentrations inférieures au ppm at n'ont pas été indiquées. On peut remarquer que les impuretés interstitielles (H, C, N et O) totalisent environ 400 ppm at et que les impuretés substitutionnelles les plus importantes sont Ta et Si.

3.1.2. Interaction des dislocations avec les impuretés

En général les défauts ponctuels\* existant dans un solide sont à l'origine d'une distorsion du réseau. Cette distorsion peut être décrite comme un dipole élastique caractérisé par un tenseur  $\lambda$ , dont les composan-

\*Défaut ponctuel est le nom donné à toute déviation du réseau parfait qui s'étend sur quelques distances atomiques.

tes sont  $\lambda_{ij}$ . Ce tenseur peut toujours être diagonalisé et écrit dans un système d'axes principaux, sous la forme suivante:

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

De façon analogue à l'interaction entre un dipole électrique et un champ électrique, les dipôles élastiques peuvent avoir des interactions avec les champs de contraintes. L'énergie d'interaction d'un dipole élastique avec un champ de contrainte  $\sigma_{ij}$  est donnée par l'expression:

$$U = -v_0 \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{(p)} \sigma_{ij} \quad (3.1)$$

où  $v_0$  est le volume atomique de la matrice cristalline et  $p$  l'orientation du dipole par rapport aux axes cristallins.

Le champ de contrainte peut être dû à une force appliquée de l'extérieur au cours de la mesure soit du frottement interne, soit du trainage anélastique. Comme on l'a vu au chapitre II, les expériences anélastiques, statiques (effet de trainage anélastique) ou dynamiques (frottement intérieur), fournissent deux quantités: une intensité de relaxation  $\Delta_M$  ou  $\Delta_G$  et un temps de relaxation  $\tau_R$ . En général, l'intensité de relaxation prend la forme:

$$\Delta = \frac{c_0 v_0 (\delta\lambda)^2}{JK (T - T_c)} \quad (3.2)$$

où  $c_0$  est la concentration totale des défauts

$\delta\lambda$  est une quantité associée à la distorsion du champ de contrainte du dipole

$J$  est la complaisance élastique appropriée et

$T_c$  est une température critique de mise en ordre autoinduite par l'interaction entre les dipôles.

Un des premiers travaux concernant la relaxation de dipôles élastiques a été réalisé par Snoek en 1939 [75], dans le fer- $\alpha$  avec une faible concentration de carbone. Cet effet appelé effet Snoek a été observé dans un grand nombre d'autres métaux de transition c.c. qui contenaient des atomes d'impuretés (H, O, C et N) en position interstitielle. L'observation du pic de Snoek par des mesures de frottement intérieur est devenue un moyen classique couramment utilisé pour déterminer la concentration d'impuretés interstitielles dans les métaux c.c.

Les dislocations provoquent aussi une distorsion du réseau. Leurs champs de contraintes peuvent donc agir sur les défauts ponctuels.

Les interactions dislocations-impuretés peuvent résulter d'effets élastiques, électriques ou chimiques. Si on ne retient que l'effet élastique, on peut obtenir à partir de l'expression (3.1), pour un défaut ponctuel auquel n'est associée qu'une contrainte purement hydrostatique (une impureté substitutionnelle), l'énergie d'interaction (76) :

$$U(r,\theta) = A \frac{\sin \theta}{r} \quad (3.3)$$

où  $r, \theta$  sont des coordonnées cylindriques autour d'une dislocation. L'intensité d'interaction  $A$  dépend du module de cisaillement  $G$ , de la composante coin du vecteur de Burgers et de la valeur de la composante  $\lambda_{11}$ . Si la dislocation est purement vis, cette énergie est zéro. Cependant, un défaut ponctuel doit être considéré généralement comme une inclusion, qui a des constantes élastiques différentes des constantes élastiques de la matrice. Cet effet, calculé par Bullough et al. (77) pour le cas des inclusions sphériques, en négligeant la dépendance angulaire pour la dislocation coin, donne une variation de l'énergie d'interaction en  $r^{-2}$ . Cette énergie est positive pour un atome étranger et négative pour une lacune.

L'absorption préférentielle des impuretés par les dislocations est une conséquence de ces interactions. Les propriétés des dislocations sont fortement affectées, mais cette perturbation dépend, d'une part, du type d'impureté et, d'autre part, du caractère de la dislocation.

## 3.2. IMPURETÉS

### 3.2.1. Impuretés interstitielles

Le réseau c.c. possède deux types de sites interstitiels, le site octaédrique et le site tétraédrique, figure 3.1. Il y a trois interstices octaédriques et six interstices tétraédriques, par atome du réseau.

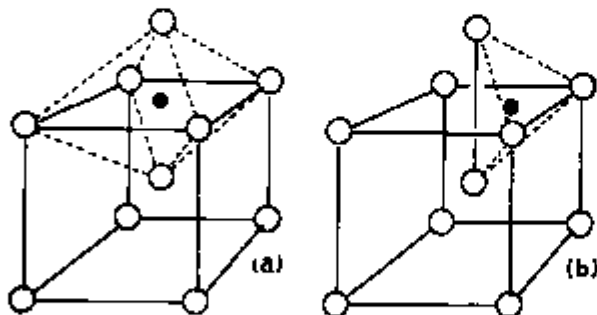


Figure 3.1. Les sites interstitiels dans le réseau c.c. : (a) octaédrique et (b) tétraédrique

Le champ de contrainte d'un site octaédrique a la symétrie tétragonale par rapport à un axe principal coïncidant avec un des axes principaux

du réseau cristallin. Les coordonnées de ces sites sont  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ou  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . Dans le cas des sites tétraédriques, l'impureté est entourée par quatre atomes de la matrice, qui forment un tétraèdre irrégulier. Ces sites ont des coordonnées du type  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$  et présentent un axe de symétrie  $\bar{4}$ , qui est proche de la symétrie<sup>4</sup> tétragonale, dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Si on fait correspondre à ces sites la représentation de dipole élastique, mentionnée dans la section précédente, on obtient les valeurs principales  $\lambda_1, \lambda_2 = \lambda_3^*$ , avec la direction principale correspondant à  $\lambda_1$  dans la direction  $\langle 100 \rangle$ .

Les impuretés interstitielles dans le niobium occupent les deux types de sites. L'hydrogène semble occuper le site tétraédrique d'après des mesures de diffraction de neutrons (78) tandis que la position octaédrique pour l'oxygène, le carbone et l'azote, est compatible avec les mesures anélastiques. Ces impuretés peuvent avoir des interactions avec des dislocations coin ou vis.

### 3.2.2. Impuretés substitutionnelles

Les impuretés substitutionnelles entrent dans le réseau cristallin à la place des atomes de la matrice. Elles ont donc la symétrie du réseau cubique et peuvent être considérées comme centres d'expansion ou de contraction purs, auxquels on peut associer une pression hydrostatique. Les valeurs principales du tenseur de dipole élastique associé sont  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$ . On peut remarquer que l'intensité de relaxation (éq.(3.2)) est nulle puisque  $\delta\lambda = 0$ , ce qui rend inutilisables les méthodes anélastiques pour obtenir des informations sur les impuretés substitutionnelles ou sur les lacunes. D'autre part, si on néglige les effets de deuxième ordre, les impuretés substitutionnelles ne devraient pas avoir d'interaction avec les dislocations de caractère vis, puisque ces dislocations ne possèdent pas de composantes de contrainte hydrostatique (79). Ce raisonnement serait valable si on considère, d'une part, des faibles concentrations en impuretés substitutionnelles et, d'autre part, seulement l'effet de taille.

Les impuretés substitutionnelles peuvent agir comme pièges pour les défauts ponctuels intrinsèques ou extrinsèques (80), et leur interaction avec des dislocations ne peut pas être exclue.

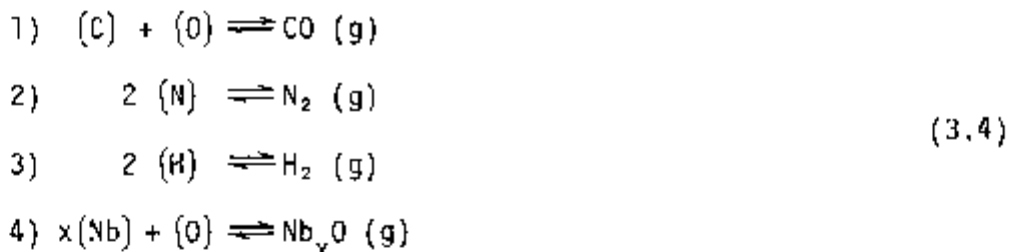
---

\*La notation utilisée fait correspondre  $\lambda_{ij} = \lambda_j$

### 3.3. PURIFICATION

La mobilité des impuretés interstitielles est très différente de la mobilité des impuretés substitutionnelles. Les premières migrent à des températures proches de la température ambiante, à l'exception de l'hydrogène qui migre à basse température, tandis que les deuxièmes migrent à haute température seulement.

L'élimination des impuretés substitutionnelles dans le niobium, particulièrement le tantale, est très difficile par les méthodes conventionnelles (fusion de zone dans l'ultra-vide). La diminution de la solubilité des impuretés gazeuses (H, O et N) avec l'augmentation de la température, à pression constante, permet de prévoir l'élimination presque complète de ces impuretés, par le chauffage à haute température dans l'ultra-vide. D'autre part, la réaction CO peut être utilisée pour éliminer le carbone, puisque la valeur de la pression d'équilibre du monoxyde de carbone dans les solutions solides de niobium contenant du carbone et de l'oxygène est d'environ  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  Torr à 2000°C [81]. Il suffirait donc de doper l'échantillon avec de l'oxygène à pression et températures adéquates. Les quatre réactions suivantes décrivent bien l'élimination des impuretés interstitielles du niobium:



où les crochets signifient que les atomes sont en solution solide et le petit g signifie que les substances sont dans la phase gazeuse. Pour simplifier, les réactions représentant les événements qui ont lieu à la surface ont été omises. Ces réactions, qui incluent la dissociation de la molécule du gaz en atomes et leur adsorption à la surface du métal, déterminent dans la plupart des cas les cinétiques des processus de pénétration et de dégazage.

Dans la pratique, usuellement, plusieurs réactions ont lieu simultanément et, dans la plupart des cas, ne sont pas indépendantes les unes des autres, mais étroitement liées. Les investigations de Fromm et al. [81] ont montré qu'il y a superposition de la réaction 4) avec les réactions suivantes:



quand les métaux réfractaires sont recuits à haute température et sous

des pressions suffisamment faibles en oxygène et vapeur d'eau. Le résultat de ces processus sera l'atteinte d'un état stationnaire dans lequel la concentration de l'oxygène en solution solide dépend de la pression et de la température de l'échantillon. Dans un essai de dégazage à haute température et dans l'ultra-vide, il y a toujours des gaz tels que  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ , etc. Pour purifier les échantillons, on s'est basé, d'une part, sur l'article de Schultz (82) et, d'autre part, sur les considérations de Fromm et al. (81).

### 3.3.1. Installation à ultra-vide

Une installation à ultra-vide Balzers type UTS 500 a été utilisée pour la purification des échantillons. Une unité de contrôle du pompage automatique UPS 4 enclenche les pompes à palettes et turbomoléculaire. Un four d'étuvage commandé par un appareil de commande du type UAS 4, permet le contrôle automatique de température et de durée d'étuvage de l'installation.

La mesure du vide est faite au moyen d'une jauge à cathode chaude IMR, connectée à un manomètre IMG-U2.

Un pompage supplémentaire est réalisé d'une part, par une réfrigération à l'azote liquide, avec un dispositif de régulation et d'alimentation de  $LN_2$ , et, d'autre part, par la sublimation de titane, avec une pompe USS-2. Tous les appareils mentionnés ci-dessus sont fabriqués par Balzers.

En ce qui concerne le chauffage des échantillons, on a utilisé deux méthodes. Les fils avec un diamètre de 1,2 mm ont été chauffés par application directe de courant fourni par une source de puissance c.c. 6469C Hewlett-Packard. Pour les fils de 3 mm, cette méthode était impraticable et on a choisi la méthode de chauffage par induction magnétique à haute fréquence au moyen d'un générateur Hüttinger du type IG 20/400. Un inducteur en cuivre avec 33 spires et un diamètre de 10 mm a été utilisé.

La mesure de température a été faite à l'aide d'un pyromètre QP3, Leybold-Heraeus.

Le dopage avec de l'oxygène a été réalisé au moyen d'un ensemble constitué d'une soupape servomécanique et d'un contrôleur automatique de pression, Granville-Philips. La valeur de la pression dans l'enceinte fournie par le manomètre IMG-U2 au contrôleur de pression, permet à celui-ci de comparer cette valeur avec celle de référence et de commander la vanne réglant le débit d'oxygène.

### 3.3.2. Préparation des échantillons

#### 3.3.2.1. Fil de 1,2 mm de diamètre

Les échantillons utilisés dans le pendule Kinnor doivent avoir une longueur utile de 100 mm, donc une longueur minimale comprise entre 130 et 140 mm. Les premiers essais ont montré que la forme géométrique plus adéquate à ce type de dégazage est celle indiquée à la figure 3.2. Cette géométrie

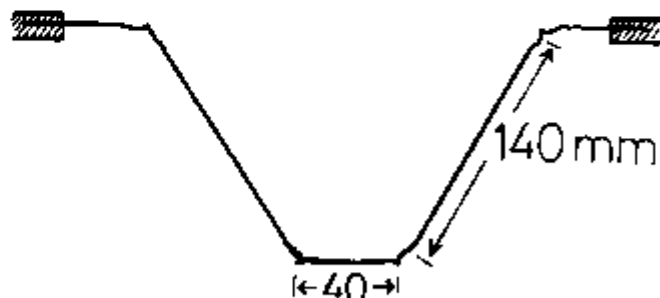


Figure 3.2. Forme de l'échantillon pour le chauffage par application directe de courant

empêche que le fil se plie au fur et à mesure que l'échantillon devient plus pur. De cette façon on n'introduira pas de nouvelles dislocations en essayant de le redresser, après le dégazage.

Le dégazage est réalisé en trois étapes. Premièrement, l'échantillon est chauffé à environ 1473K pendant sept heures sous un vide proche de  $5 \times 10^{-10}$  Torr. Après ce traitement, on coupe le courant et on introduit de l'oxygène jusqu'à la pression de  $10^{-6}$  Torr, afin d'éliminer le carbone (paragraphe 3.3). Lorsque l'équilibre est établi, on chauffe jusqu'à 2173K et l'échantillon est maintenu trois heures à cette température sous pression d'oxygène de 1 à  $3 \times 10^{-6}$  Torr. Ensuite, on coupe l'entrée d'oxygène et l'échantillon est maintenu trois heures à 2600K. A la fin de ce recuit, la pression dans l'enceinte est considérée comme pression de recuit. Elle est d'environ  $7 \times 10^{-10}$  Torr. La température est mesurée dans la partie horizontale inférieure de l'échantillon. Les trois étapes ont eu pour but, l'élimination de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote, respectivement. Après le recuit, le courant est coupé et l'échantillon est laissé sous haut vide pendant le refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Après ce traitement, l'échantillon possède une structure bambou avec des grains de 1 à 2 mm de longueur.

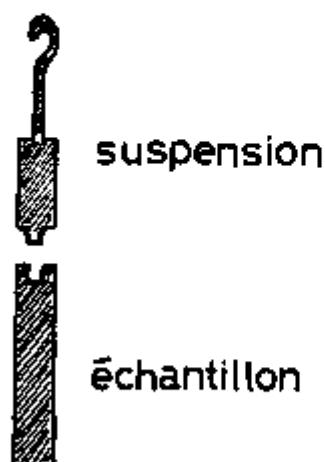
#### 3.3.2.2. Fil de 3 mm de diamètre

Les échantillons utilisés dans l'installation BONGO doivent avoir un diamètre de 3 mm et une longueur proche de 40 mm.

Pour chauffer ces échantillons, on a utilisé un inducteur de 10 mm de diamètre fixé à la partie inférieure de l'enceinte. Le serpentín en cuivre a une section de  $3 \text{ mm}^2$  pour la réfrigération à l'eau. L'échantillon est soli-

daire de la partie supérieure mobile de l'enceinte au moyen d'une suspension isolée de la cloche. La fermeture de l'installation permet l'introduction de l'échantillon à l'intérieur du serpentin inducteur. Sur la figure 3.3 est montrée la suspension de l'échantillon, aussi en niobium préalablement dégazé. Cette partie est vissée dans l'échantillon où un

Figure 3.3. Echantillon et suspension niobium pour le chauffage par induction magnétique



trou de 1,5 mm de diamètre et d'environ 2 mm de profondeur a été percé.

Chaque échantillon a été recuit sous des conditions particulières qui seront décrites dans la partie expérimentale.

### 3.3.2.3. Concentration des impuretés après purification

Les données qui seront mentionnées par la suite concernent seulement les échantillons de 1,2 mm de diamètre, donc les échantillons utilisés à basse fréquence parce que ces échantillons ont subi des traitements thermiques très précis. Les échantillons de 3 mm de diamètre n'ont pas subi le traitement pour enlever l'hydrogène, et seulement le dernier échantillon utilisé (Nb4) a subi le traitement de décarburisation. On peut avoir une idée de la concentration en oxygène par la mesure de la hauteur du pic de Snoek. Un seul échantillon de 3 mm a subi le traitement décrit au paragraphe 3.3.2.1. Il a été utilisé dans les expériences de microscopie électronique.

Après le traitement de purification décrit précédemment (paragraphe 3.3.2.1), la concentration des impuretés dans les échantillons de 1,2 mm devrait être d'environ 100 ppm at d'hydrogène (83) et 10 ppm at d'oxygène, carbone et azote (84). En ce qui concerne les impuretés substitutionnelles, on peut admettre que leur concentration n'a pas changé.



### 3.4. DEFORMATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons de 3 mm de diamètre, après le traitement de purification, présentaient une structure bambou avec des grains variant entre 2 et 7 mm. Ils ont été déformés en compression à la température ambiante et à la température de l'azote liquide (77K). Le dispositif utilisé pour la déformation (figure 3.4) est constitué de trois pièces cylindriques, dont la pièce centrale est percée dans la partie axiale, présentant un diamètre un peu supérieur à 3 mm. La compression se réalise avec l'échantillon placé à l'intérieur et en superposant les trois parties. Un petit

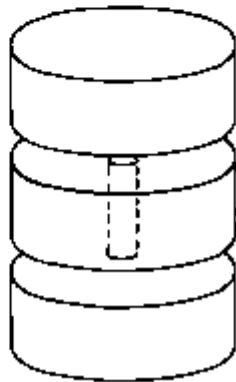


Figure 3.4. Dispositif pour déformer les échantillons de 3 mm de diamètre

cylindre de hauteur variable suivant le taux d'écrouissage qu'on désire est mis entre l'échantillon et une des deux bases. La déformation à basse température est réalisée avec l'ensemble dans un bain d'azote liquide. L'observation des grains a montré que la déformation était restreinte à quelques uns, tandis qu'il y en avait d'autres non déformés.

### 3.5. EXPERIENCES DE FROTTEMENT INTERIEUR

#### 3.5.1. Echantillons utilisés à moyenne fréquence

Quatre échantillons ont été utilisés dans les mesures du frottement intérieur et de la fréquence. Ces échantillons numérotés de 1 à 4, ont subi les traitements de purification montrés sur le tableau 3.2.

#### 3.5.2. Recuit linéaire

Les mesures du frottement intérieur et de la fréquence ont été réalisées en fonction de la température. La vitesse de montée était comprise entre 0,5 et 10°/min.

Echantillon	Temps (min)	Température (K)	Vide (Torr)	$P_{O_2}$ (Torr)
Nb 1	40	2500	$4 \times 10^{-9}$	-
Nb 2	40	2500	$4 \times 10^{-9}$	-
Nb 3	20	2500	$4 \times 10^{-9}$	-
Nb 4	300 480	2173 2300	$6 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-6}$

Tableau 3.2.

Lorsque la température maximale de la mesure est atteinte, le courant est coupé et le refroidissement se fait soit rapidement, quand il y a de l'hélium dans l'enceinte et que le cryostat est plongé dans de l'azote liquide, ou très lentement quand on fait la mesure sous haut vide ( $\approx 10^{-6}$  Torr).

### 3.5.3. Principaux résultats

#### 3.5.3.1. Echantillon Nb 1

Après le dégazage et le tournage pour éliminer le trou, la longueur  $l_0$  était de 37,3 mm. La première déformation à température ambiante a été de 0,3 mm (0,8%) et avait pour but de créer un réseau de dislocations qui permettrait d'obtenir des longues dislocations vis après déformation à basse température. Cette dernière est effectuée à 77K et correspond à une déformation de 2%.

Après déformation, l'échantillon est chauffé jusqu'à la température ambiante et monté dans l'installation BONGO, à la pression de 1 Torr de gaz d'hélium.

L'amplitude maximale de mesure est de  $2,5 \times 10^{-6}$  et la vitesse de chauffage de  $10^\circ/\text{min}$ . Les résultats sont présentés sur la figure 3.5.

Le pic  $\alpha_1$  est observé à 240K. Un recuit à 320K n'a pas eu d'influence sur le spectre. Les recuits à partir de 340K diminuent l'amplitude du pic  $\alpha_1$  et du fond de frottement intérieur dans la région de température au-dessus du pic. La température du pic est pratiquement constante jusqu'au recuit à 400K, mais elle diminue pour des recuits à des températures supérieures.

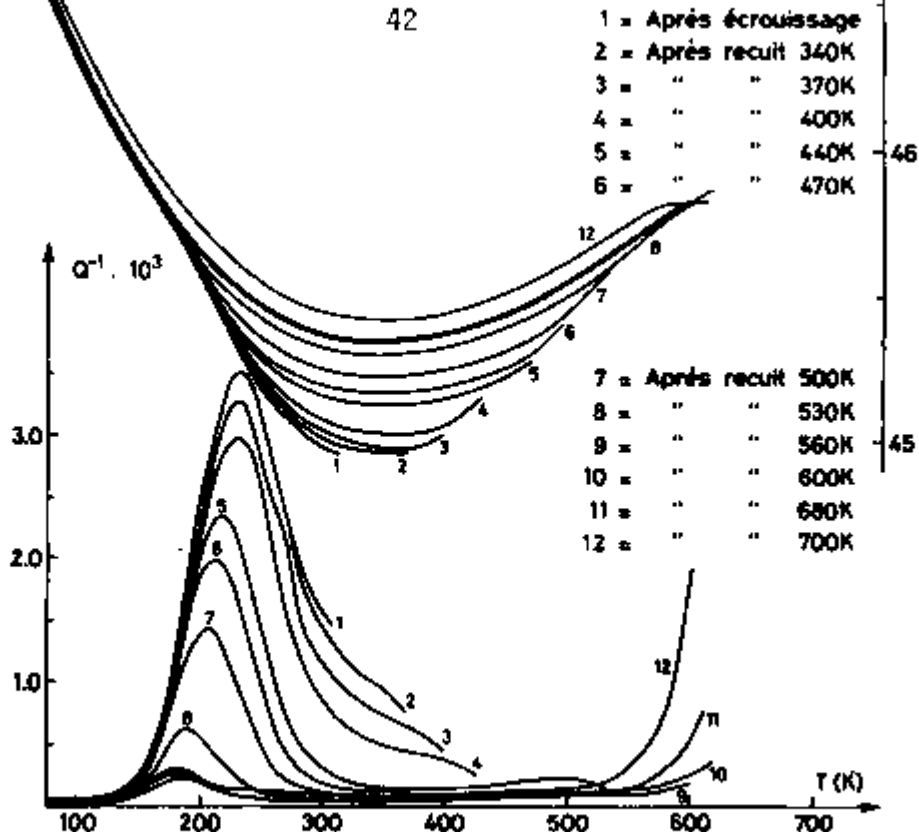


Figure 3.5. Evolution des spectres du frottement intérieur et de la fréquence lors de recuits linéaires indiqués, après une prédéformation de 0,8% à la température ambiante, suivie de 2% à 77K

Les recuits provoquent aussi une augmentation de la fréquence de vibration de l'échantillon, pour des températures supérieures à la température du pic  $\alpha_1$ . On peut aussi noter l'augmentation du frottement intérieur dans la région du pic de Snoek dû à l'oxygène ( $\sim 620K$ ) qui pénètre à partir des recuits à 560K. Le recuit final à 700K provoque une augmentation de la fréquence dans tout l'intervalle de température de mesure, à l'exception de la région du pic de l'oxygène, où il y a une chute de la fréquence correspondant au défaut de module de ce pic.

### 3.5.3.2. Echantillon Nb 2

Cet échantillon, dégazé dans des conditions identiques à celles de l'échantillon précédent, a été monté dans l'installation après dégazage. Les mesures du frottement intérieur et de la fréquence, qui sont présentées sur la figure 3.6, ont été réalisées sous un vide dynamique de  $10^{-5}$  Torr,  $\varepsilon = 2,5 \cdot 10^{-6}$  et une vitesse de chauffage de  $0,7^\circ/\text{min}$ .

Les variations des spectres de frottement intérieur et de la fréquence sont similaires à celles observées avec l'échantillon Nb 1. On peut noter que le frottement intérieur a une valeur faible et que la température du pic n'a presque pas varié après un recuit à 395K. Les deux premiers recuits ont provoqué une diminution importante du fond de frottement intérieur. C'est après le deuxième recuit (440K) que le pic  $\alpha_1$  se déplace vers les

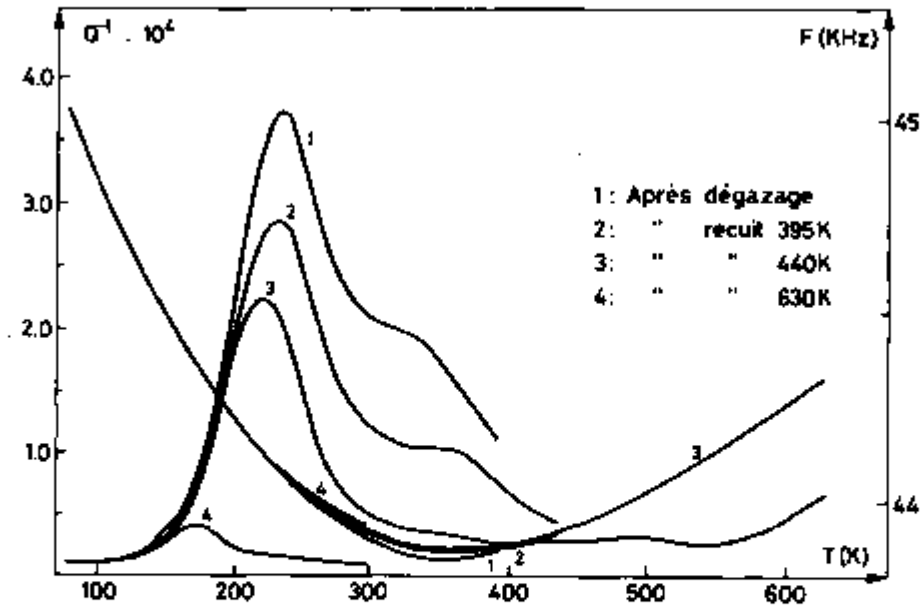


Figure 3.6. Evolution des spectres du frottement intérieur et de la fréquence lors des recuits indiqués, après le dégazage

basses températures. A des températures proches de 500K, le fond de frottement intérieur diminue. Cette chute avait déjà été observée dans l'expérience précédente.

### 3.5.3.3. Echantillon Nb 3

Dans le tableau 3.2 on peut noter que les conditions de dégazage de cet échantillon sont identiques aux conditions imposées aux échantillons précédents, à l'exception du temps qui a été réduit de moitié. Après dégazage, l'échantillon avait une longueur de 41,2 mm. Il a été monté dans l'installation avec une pression de 1 Torr de gaz d'hélium. La première mesure réalisée entre la température de l'azote liquide et la température ambiante correspond à la courbe 1 de la figure 3.7. Après cette mesure, l'échantillon a été déformé de 3% à la température de l'azote liquide. Les mesures de frottement intérieur et de fréquence ont été effectuées dans les mêmes conditions qu'après dégazage, avec chauffage de  $10^\circ/\text{min}$  et une amplitude de mesure de  $2,5 \times 10^{-6}$ . Après ces mesures, la tête de mesure a été placée dans l'installation d'ultra-vide. Les mesures suivantes (courbes 2-8) ont été réalisées avec la même amplitude de mesure, vitesse de chauffage  $0,5^\circ/\text{min}$  et sous une pression toujours inférieure à  $2 \times 10^{-9}$  Torr.

L'évolution du spectre de frottement intérieur et de la fréquence en fonction des recuits semble être identique aux cas précédents. Nous remarquons que les recuits réalisés à des températures de 340K, 420K et 630K, provoquent une diminution importante du fond de frottement intérieur. Par contre, les recuits effectués à des températures de 370K, 470K et 760K, ne provoquent pas de diminution aussi importante. On observe à nouveau la diminution du frottement intérieur vers 500K et le pic de Snoek dû à l'oxygène, mais il ne semble pas croître.

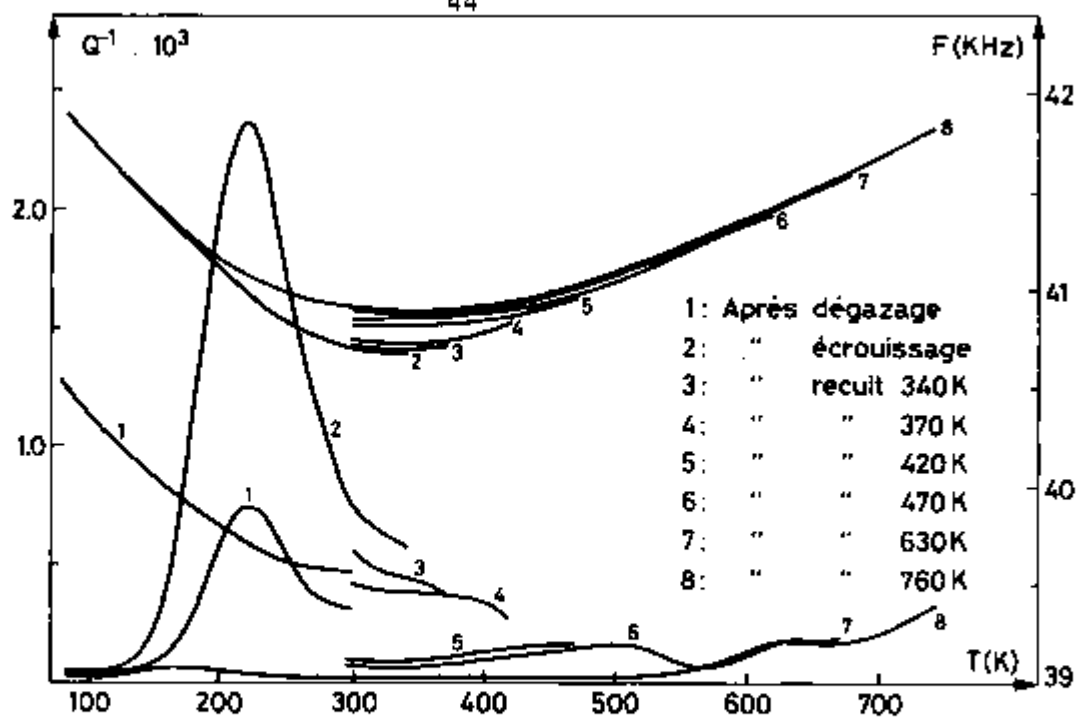


Figure 3.7. Evolution des spectres de frottement intérieur et de la fréquence lors des recuits indiqués, après déformation de 3% à 77K

La variation de la fréquence entre la courbe 1 et la courbe 2 est due principalement à la diminution de la longueur de l'échantillon ( $\Delta l = 1,2$  mm). On peut remarquer que le recuit à 760K n'a pas provoqué la même variation dans la fréquence que le recuit à 700K dans l'échantillon Nb 1 (figure 3.5, courbe 12). Cette variation de la fréquence est due probablement à la saturation des dislocations par les atomes d'oxygène, ce qui a été évité dans la mesure effectuée à l'ultra-vide.

Après les mesures en fonction des recuits linéaires, présentées sur la figure 3.7, on a réalisé des mesures du frottement intérieur en fonction

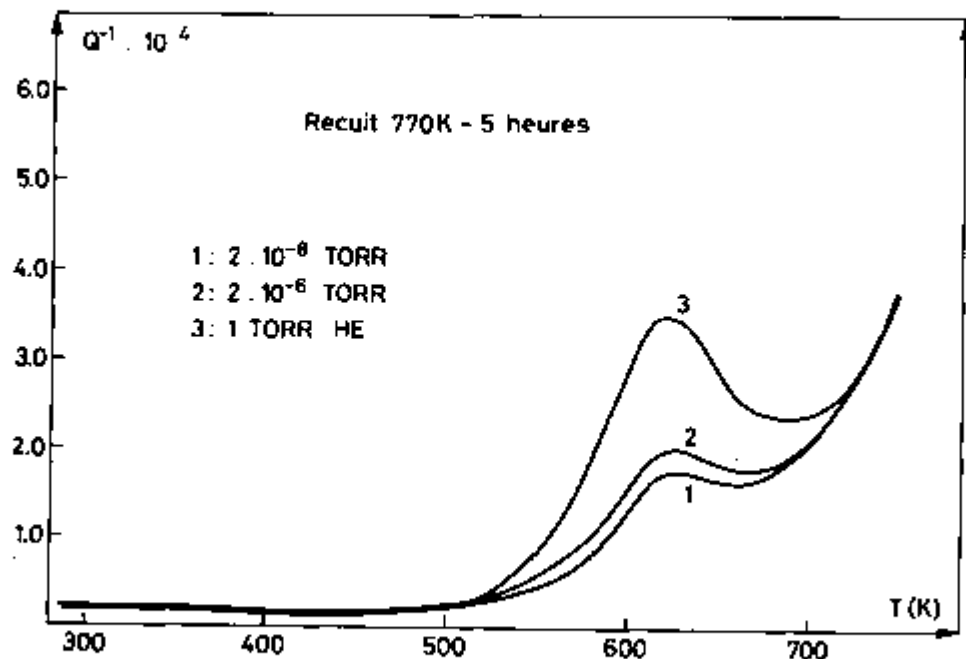


Figure 3.8. Evolution de l'amplitude du pic d'oxygène lors des recuits isochrones effectués à 770K sous les pressions indiquées

de la température, après des recuits isochrones (5 heures à 770K) sous diverses pressions. Les résultats sont montrés sur la figure 3.8. La courbe 1 obtenue après un recuit sous une pression de  $2 \times 10^{-8}$  Torr n'a pas montré d'évolution par rapport à la courbe 8 de la figure précédente. Par contre, on a observé une pollution de l'échantillon après le recuit sous une pression de  $2 \times 10^{-6}$  Torr (figure 3.8, courbe 2). La courbe 3 de cette même figure montre le pic de Snoek dû à l'oxygène, après le recuit sous pression de 1 Torr de gaz d'hélium. La hauteur du pic de Snoek après purification correspond à une concentration d'oxygène proche de 15 ppm at.

#### 3.5.3.4. Echantillon Nb 4

Cet échantillon a été dégazé dans des conditions qui devraient permettre l'élimination du carbone (cf. tableau 3.2).

La courbe 1 de la figure 3.9 a été obtenue après ce traitement. Après déformation de 3% à la température ambiante, on a mesuré la courbe 2. Une

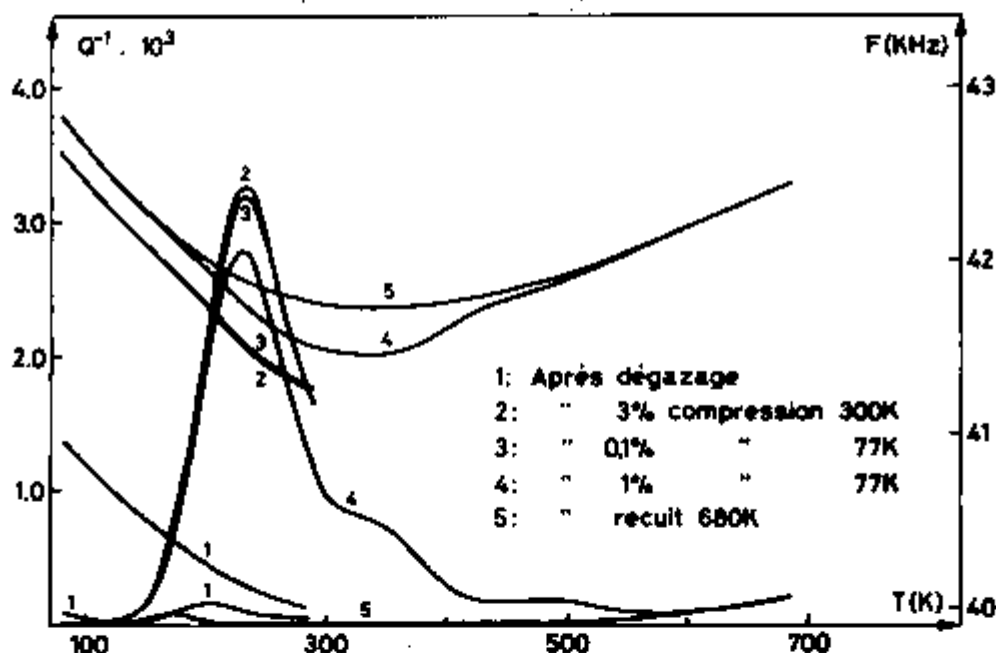


Figure 3.9. Evolution des spectres de frottement intérieur et de la fréquence lors des traitements thermomécaniques indiqués, après dégazage

très petite déformation de 0,1% à 77K n'a pas modifié les spectres de frottement intérieur et de fréquence. Une dernière déformation de 1% à 77K a fait diminuer le pic  $\alpha_1$ . Ces mesures ont été effectuées sous pression de 1 Torr de gaz d'hélium, à une amplitude de mesure de  $2,5 \times 10^{-6}$  et avec une vitesse de chauffage de  $1^\circ/\text{min}$ . Les mesures correspondant aux courbes 4 et 5 (partie au-dessus de la température ambiante) ont été réalisées dans l'installation ultra-vide à la même amplitude de mesure, sous un vide meilleur que  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr et à une vitesse de chauffage de  $0,5^\circ/\text{min}$ . La partie basse température de la courbe 5 a été mesurée dans le cryostat à azote liquide.

On observe une nette diminution du fond de frottement intérieur vers 350K et 500K. Il n'apparaît pas de pic de Snoek dû à l'oxygène, ce qui démontre l'efficacité du vide dans le traitement de dégazage (tableau 3.2). Une remarque importante est que la déformation à basse température provoque une diminution de l'amplitude du pic  $\alpha_1$ .

#### 3.5.4. Stades de restauration

Une caractéristique commune à tous les spectres observés est la diminution irréversible du fond de frottement intérieur accompagnée de l'augmentation de la fréquence de vibration de l'échantillon en fonction de la température, figure 3.9, courbes 4. Sur cette figure, on remarque trois pentes négatives du fond de frottement intérieur au-dessus de 300K. La première entre 300K et 360K, la deuxième entre 360K et 410K et la troisième légèrement au-dessus de 500K. Sur la figure 3.7, on observe aussi des pentes négatives, mais cette fois-ci intercalées de régions avec des pentes plutôt nulles. Ces régions correspondent aux intervalles de température 360K-400K et 430K-510K. Une première classification des stades de restauration serait donc la suivante: stade X (>320K-370K), stade Y (390K-430K) et stade Z (510K-550K). Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ces stades: un épinglage des dislocations par des défauts ponctuels (intrinsèques ou extrinsèques) ou un réarrangement du réseau des dislocations. La seule condition qui s'impose est que les dislocations soient mobiles aux températures où les phénomènes sont observés, autrement dit, qu'elles contribuent au fond de frottement intérieur. Afin de pouvoir associer chaque stade observé à un phénomène bien précis, on a, d'une part, comparé nos mesures avec des mesures de résistivité électrique résiduelle et, d'autre part, observé l'influence de ces recuits sur les divers stades de restauration du pic  $\alpha_1$ .

##### 3.5.4.1. Comparaison avec des mesures de résistivité électrique

Pour cette comparaison on a choisi le travail effectué par Faber et al. (85). Trois types d'échantillons de niobium ont été utilisés dans ce travail: des échantillons de haute pureté, des échantillons dopés avec de l'oxygène et des échantillons dopés avec de l'azote. Après irradiation aux électrons à basse température, les échantillons subissent des recuits isochrones (10 minutes) à des températures entre 4K et 600K, la mesure de la résistivité étant toujours effectuée à 4,2K. Les résultats de ces mesures sont présentés schématiquement sur la partie supérieure de la figure 3.10. Dans la partie inférieure, pour comparaison, on a dessiné les spectres de frottement intérieur de la figure 3.7 ( $T > T_{amb}$ ). Ces spectres ont été choisis d'une part, parce que les mesures réalisées à l'ultra-vide excluent la pollution de l'échantillon (paragraphe 3.5.3.3) et, d'autre part, ce résultat met clairement en évidence les divers stades de restauration. Néanmoins, on doit remarquer que cette comparaison n'est pas tout à fait correcte puisqu'on a reporté en abscisse la température de mesure (frottement intérieur) et la tempé-

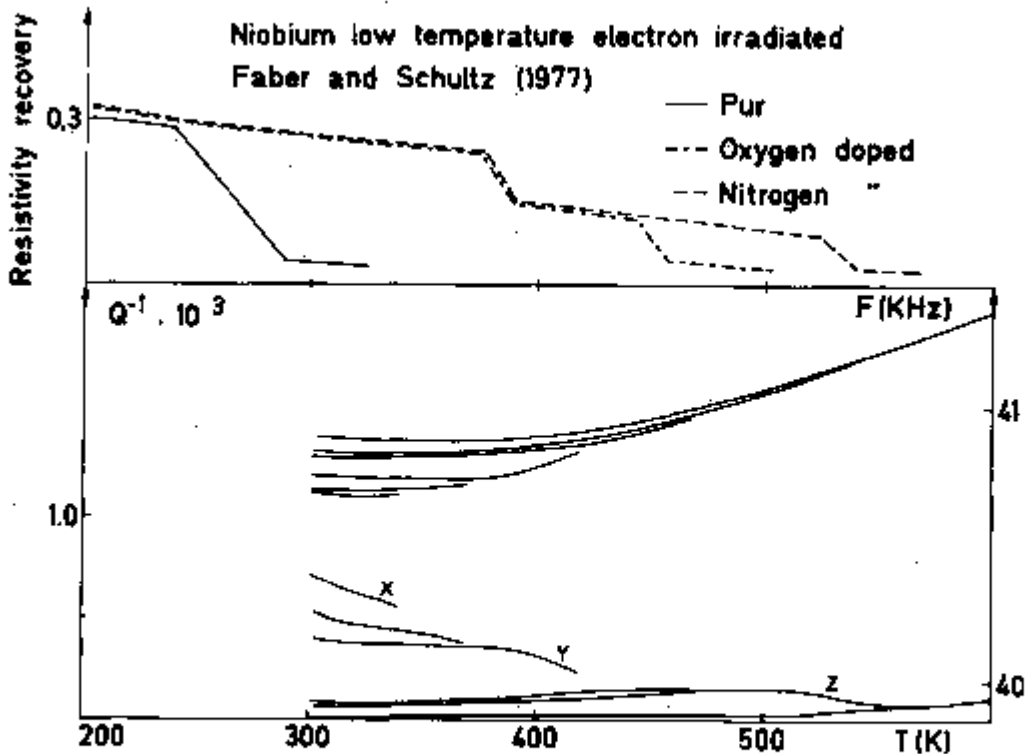


Figure 3.10. Restauration de la résistivité électrique en fonction de la température de recuit (partie supérieure) et frottement intérieur et fréquence d'excitation pris de la figure 3.7

rature de recuit (résistivité). Toutefois, on constate que le stade X se situe entre l'unique stade de résistivité observé dans l'échantillon de haute pureté et le stade de résistivité commun aux échantillons dopés. Le stade Y est trouvé à des températures plus basses que le stade de migration de l'oxygène et le stade Z correspond bien au stade de migration de l'azote.

#### 3.5.4.2. Influence des stades de restauration sur le pic $\alpha_1$

L'influence des recuits sur le pic  $\alpha_1$  peut être résumée de la façon suivante: les recuits réalisés dans le domaine de température correspondant au stade X font diminuer le fond de frottement intérieur, l'amplitude réelle et la température du pic restant constantes, tandis que les recuits correspondant aux autres stades diminuent l'amplitude et la température de ce pic (figures 3.5 et 3.6).



### 3.5.5. Interprétation des résultats

Pour interpréter les stades de restauration observés, nous comparerons l'évolution du pic  $\alpha_1$  en fonction des températures de recuit, l'évolution du fond de frottement intérieur et les mesures de restauration de la résistivité électrique, figure 3.10.

Comme on vient de le préciser (paragraphe 3.5.4.2), le changement réel de l'amplitude et de la température du pic  $\alpha_1$  se produit à des températures de recuit qui correspondent aux stades Y et Z, mais pas au stade X. Si on admet que les contraintes internes sont faibles, ce qui est certainement le cas pour l'échantillon Nb 2, on peut affirmer qu'il y a diminution de la longueur des dislocations à partir des recuits au-dessus de 400K, mais pas avant (37). Ce fait nous permet d'associer le stade Y à la migration de l'oxygène et le stade Z à la migration du carbone et/ou de l'azote. Ces impuretés épinglent les dislocations pendant le déroulement des mesures, ce qui se traduit, d'une part, par une chute du frottement intérieur et, d'autre part, par la diminution de l'amplitude et de la température du pic  $\alpha_1$ . L'échantillon Nb 4 ayant subi un traitement de décarburisation, il est probable que le stade Z soit dû principalement à la migration de l'azote. En ce qui concerne le stade X, il est probable qu'il soit dû à un réarrangement du réseau des dislocations vis pour les raisons suivantes: a) il n'y a pas d'influence directe de ce stade sur le pic  $\alpha_1$  (s'il était dû à un épinglement des dislocations, ça devrait se répercuter sur l'amplitude et la température du pic  $\alpha_1$ ), b) la diminution du fond de frottement intérieur a lieu à partir de la température voisine du maximum du pic  $\alpha_1$ , c.à.d., vers 230K, qui est la température critique à partir de laquelle les dislocations vis acquièrent une certaine mobilité, qui leur permet de contribuer à ce fond, et c) il n'y a pas de stade de restauration de la résistivité électrique, c.à.d., stade de migration des défauts ponctuels, dans la région de température correspondant à ce stade.

### 3.6. CONCLUSION

#### 3.6.1. Proposition pour les mesures à basse fréquence

Ces résultats montrent qu'une condition nécessaire pour l'observation du pic  $\gamma$ , qui doit se situer à une température proche de 480K à des fréquences moyennes, si on utilise la valeur de l'énergie d'activation de 0,6 eV proposée par Conrad (86), est l'élimination des phénomènes responsables du stade X et du stade Y. L'élimination du stade X pourrait être réalisée en stabilisant le réseau des dislocations vis. Cependant, cette stabilisation exigerait une étude approfondie des conditions de création et de restauration de ce réseau. La situation idéale consisterait à déplacer le pic  $\gamma$  à des températures inférieures à celles du stade X, c.à.d., diminuer la fréquence de sollicitation de l'échantillon. Une solution possible serait d'effectuer les mesures sur un pendule de torsion. Cette solution réglerait aussi le problème du stade Y, puisque le pic  $\gamma$  pourrait être observé avant que la migration des impuretés vers les dislocations ait lieu.

Tous ces faits montrent la nécessité, d'une part, de travailler à basse fréquence et sur une installation qui permet la déformation à basse température, et d'autre part, de faire une étude des conditions optimales pour l'observation du pic  $\gamma$ .

## CHAPITRE 4

RELAXATION  $\gamma$ 

## 4.1. RESULTATS DU FROTTEMENT INTERIEUR A BASSE FREQUENCE

4.1.1. Après dégazage

Après le traitement de purification décrit au paragraphe 3.3.2.1., un échantillon a été monté dans le pendule. Le résultat d'une première mesure réalisée entre la température de l'azote liquide et la température ambiante, à la fréquence de 1,3 Hz, est présenté sur la figure 4.1, courbe a. Un pic de très faible amplitude situé entre 100K et 200K est observé, ainsi qu'une augmentation du fond de frottement intérieur, qui atteint  $6 \times 10^{-4}$  à la température ambiante. La presque inexistence du pic  $\alpha_1$  situé à 150K (paragraphe 1.5.4.2.1) peut être expliquée, d'une part, par la faible densité des dislocations après le traitement thermique à haute température et, d'autre part, par le fait que les dislocations sont épinglées, soit pendant le recuit à haute température, soit pendant le refroidissement jusqu'à la température ambiante.

4.1.2. Après déformation à la température ambiante

## 4.1.2.1. En torsion

Après la première mesure sans déformation, l'échantillon subit une déformation en torsion à la température ambiante. Cette déformation consiste en une torsion de la partie inférieure de l'échantillon par rapport à la partie supérieure (cf. chapitre 2). L'amplitude maximale de chaque torsion est de  $\frac{\pi}{4}$  et le nombre de cycles aller et retour dans les deux sens dépend du taux d'écrouissage désiré. La déformation totale de l'échantillon est, dans ce cas, de 3%. Après déformation, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température de l'azote liquide et la mesure effectuée à une vitesse de  $1^\circ/\text{min}$ . Le résultat est présenté sur la figure 4.1, courbe b. On observe que la déformation a développé non seulement le pic  $\alpha_1$ , mais aussi sa partie haute température.

## 4.1.2.2. En traction

La traction a été effectuée avec un échantillon dégazé dans les mêmes conditions. Après dégazage, deux pinces ont été fixées aux extrémités de l'échantillon. La longueur libre de l'échantillon est alors de 100 mm. Le montage de l'échantillon dans une machine Instron TTCNL a été

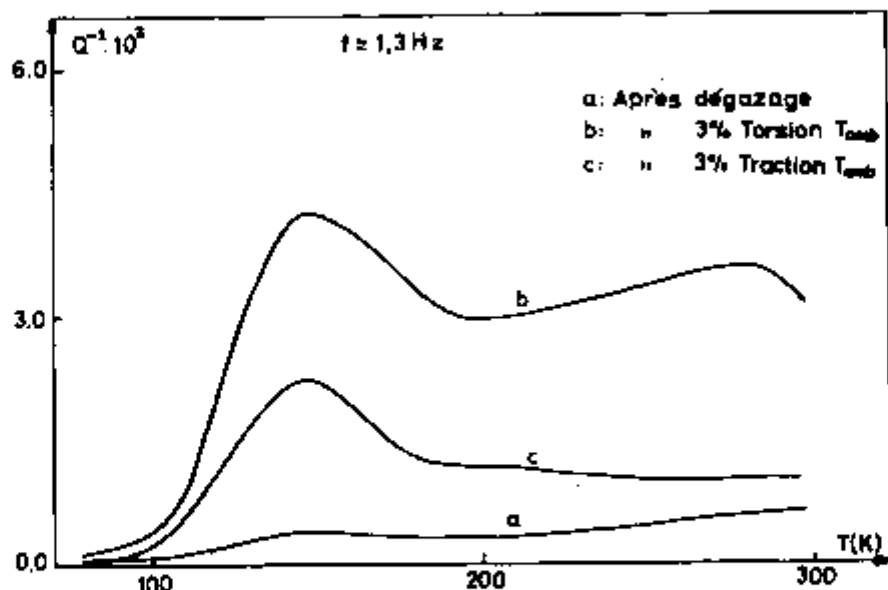


Figure 4.1. Influence du mode de déformation à la température ambiante sur le spectre de frottement intérieur

effectué en serrant sur ces pinces. La traction a été réalisée à la température ambiante, avec une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = 7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; la longueur finale de l'échantillon est de 103 mm. Enfin il a été nécessaire de changer les pinces pour monter l'échantillon dans le pendule. Le résultat de cette mesure est présenté sur la figure 4.1, courbe c. L'amplitude du pic  $\alpha_1$  est inférieure à celle de la courbe b, même si on soustrait de celle-ci la contribution du frottement intérieur côté haute température du pic.

#### 4.1.3. Déformation à basse température

Après les résultats obtenus avec les échantillons déformés en traction et en torsion, il nous a paru plus intéressant d'utiliser le premier mode pour la déformation. En effet, le spectre de frottement intérieur obtenu après déformation en traction (figure 4.1, courbe c) est moins complexe qu'après torsion (courbe b). La température de 160K a été choisie parce qu'elle se situe entre la température du maximum du pic  $\alpha_1$  et la température  $T_C$  (paragraphe 1.4.2.).

##### 4.1.3.1. Après dégazage

La figure 4.2 montre les courbes de frottement intérieur en fonction de la température de mesure pour un échantillon dégazé (courbe a) et soumis à une déformation de 1% en torsion à 160K (courbe b). On observe que le pic  $\alpha_1$  après le dégazage est plus développé que dans l'échantillon précédent (figure 4.1), ce qui peut être dû à la manipulation pendant le montage dans le pendule (désépinglage des dislocations et/ou création de nouvelles dislocations). On observe également que la déformation à 160K change de façon importante le spectre de frottement

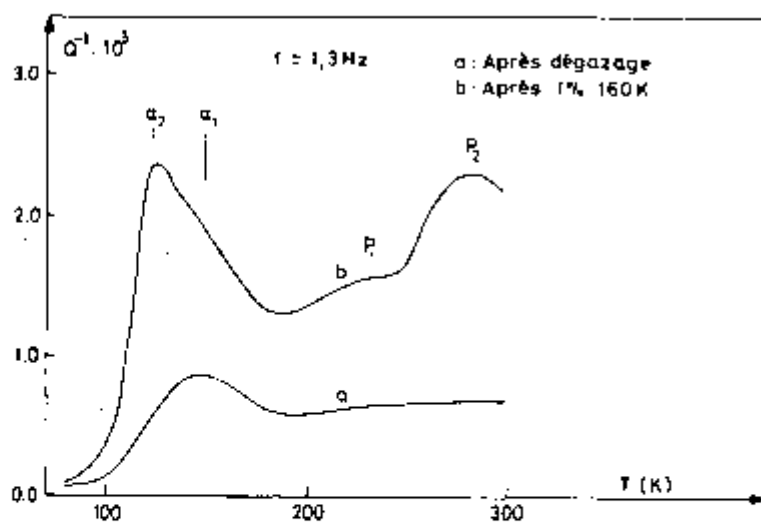


Figure 4.2. Evolution du spectre lors de la déformation à basse température

intérieur. Trois pics ont été créés, le premier vers 120K ( $\alpha_2$ ) (paragraphe 1.5.4.2.1), le deuxième très petit vers 230K ( $P_1$ ) et le troisième dont l'amplitude est comparable au premier, vers 280K ( $P_2$ ). Il est très difficile de dire si le pic  $\alpha_1$  a évolué. Un des deux pics  $P_1$  ou  $P_2$  doit être le correspondant au modèle FDD sur les dislocations vis. Si l'on prend en considération les observations de frottement intérieur à basse fréquence (67,55,61), qui placent ce pic environ 30 degrés au-dessus de la température  $T_c$  (paragraphe 1.5.5), le phénomène dû au FDD sur les vis devrait être le pic à 280K ( $P_2$ ). Nous l'appellerons relaxation  $\gamma$ .

#### 4.1.3.2. Après une prédéformation à température ambiante

La figure 4.3 présente deux courbes de frottement intérieur, la première (a) après une déformation de 3% en traction à la température ambiante et la seconde (b), après une déformation subséquente de 1% en torsion à 160K. On observe que l'amplitude du pic  $\alpha_1$  a faiblement dimi-

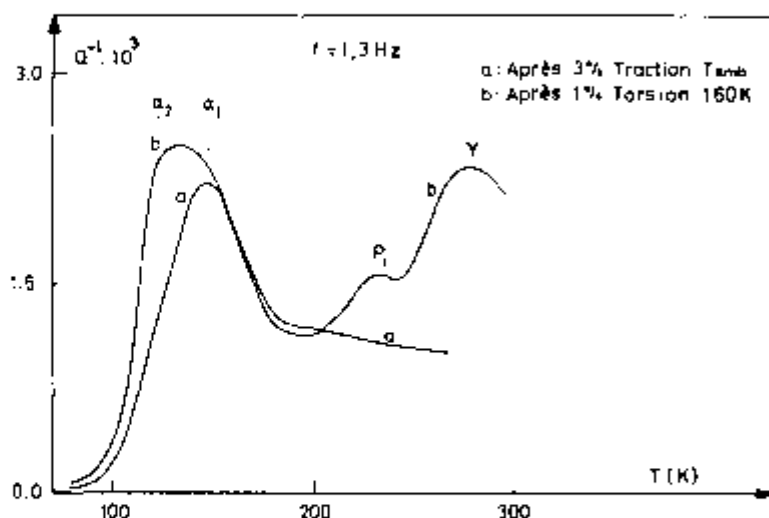


Figure 4.3. Evolution du spectre lors de la déformation à basse température, après une prédéformation à la température ambiante

nué et que les courbes b des figures 4.2 et 4.3 sont similaires. Les amplitudes des autres pics n'ont pas varié. A partir de ces deux expériences, il est difficile d'affirmer que le réseau créé par la prédéformation favorise la création du pic  $\gamma$ , puisque, d'une part, la variation

de l'amplitude du pic  $\alpha_1$  est faible (la densité des dislocations participant au phénomène est petite) et que, d'autre part, les pics qui sont créés ( $\alpha_2$ ,  $P_1$  et  $\gamma$ ) ont à peu près la même amplitude.

#### 4.1.4. Influence des recuits linéaires

Dans le but d'obtenir des informations sur la restauration, nous avons procédé de la même façon que dans les mesures à fréquence moyenne (paragraphe 3.5), c.à.d., en observant l'évolution des spectres de frottement intérieur et de la fréquence de sollicitation en fonction des recuits linéaires dans l'intervalle de température allant de 200K à 350K (stade X de la restauration). La figure 4.4 montre l'évolution du frottement intérieur d'un échantillon dégazé et prédéformé 3% en traction à la température ambiante. La courbe a a été obtenue après une déformation

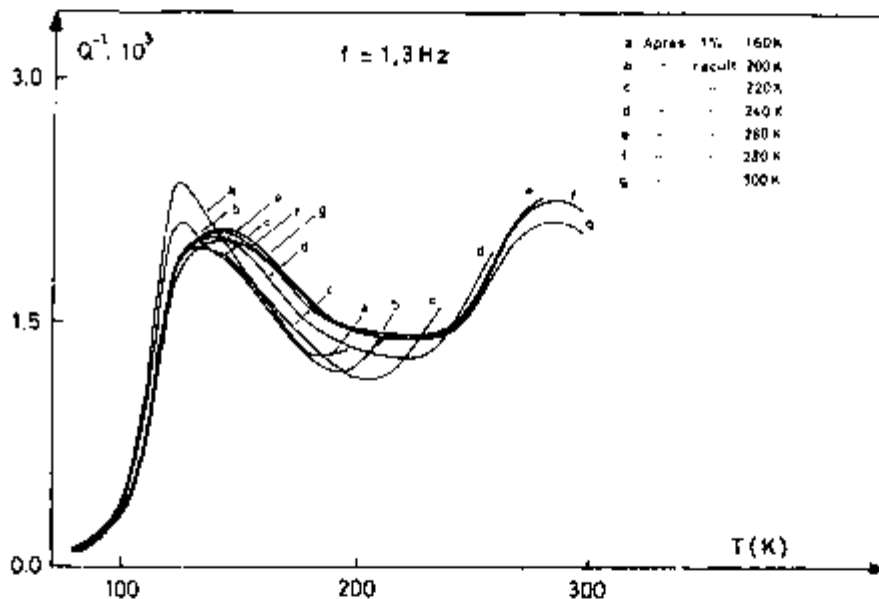
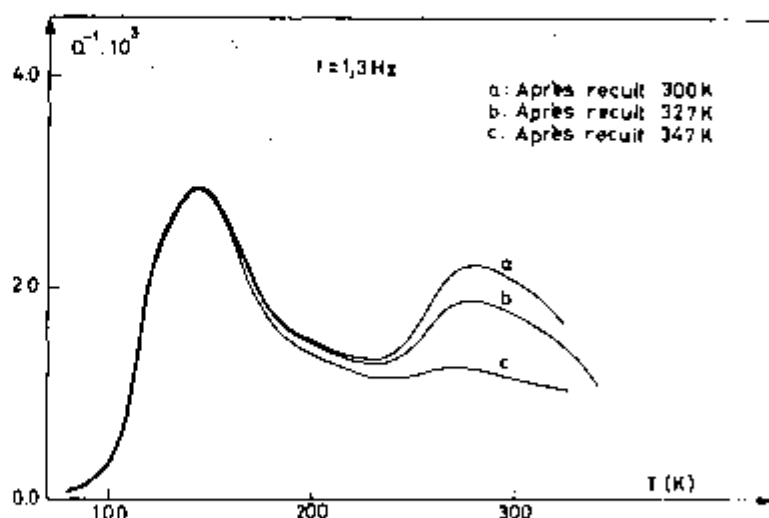


Figure 4.4. Evolution du spectre lors des recuits linéaires entre 200K et 300K

de 1% en torsion à 160K, et les courbes b à g, après des recuits linéaires à 200K (b), 220K (c), 240K (d), 260K (e), 280K (f) et 300K (g). A partir du recuit à 200K, il y a modification du spectre de frottement intérieur: l'amplitude du pic  $\alpha_2$  diminue tandis que le frottement intérieur augmente dans la région du pic  $\alpha_1$  et du côté haute température de ce pic (courbe b et suivantes). D'autre part, les recuits jusqu'à des températures proches de 260K ont un effet important sur le frottement intérieur côté basse température du pic  $\gamma$ , région où apparaît le pic  $P_1$ . Pour des températures comprises entre 260K et 300K, l'effet des recuits semble diminuer. Les résultats des recuits dans l'intervalle de température correspondant au stade X sont présentés sur la figure 4.5. L'échantillon utilisé pour ces mesures est celui dont les résultats sont présentés sur la figure 4.3. Les courbes a à c présentées sur la

figure 4.5 ont été obtenues après des montées linéaires à 300K (a), 327K (b) et 347K (c). Les recuits à 327K et 347K ont éliminé le pic  $\gamma$ .

Figure 4.5. Evolution du spectre lors des recuits linéaires entre 300K et 327K



On observe que l'élimination du pic  $\gamma$  n'a pas affecté l'amplitude du pic  $\alpha_1$ . Ce résultat confirme notre conclusion après les mesures à moyenne fréquence (paragraphe 3.5.4.2) : l'effet des recuits réalisés dans l'intervalle de température correspondant au stade X apparaît principalement sur le fond de frottement intérieur plutôt que sur l'amplitude du pic  $\alpha_1$ . L'ensemble de ces résultats pose la question suivante : en admettant que le pic à 280K est le pic  $\gamma$  (dont l'origine est due aux dislocations vis) et que le stade X soit dû à la migration des défauts ponctuels, comment peut-on expliquer que ces défauts migrent vers les dislocations vis et ne migrent pas vers les dislocations à  $71^\circ$  ? Ne serait-il pas plus logique d'admettre un réarrangement du réseau des dislocations vis ?

## 4.2. ETABLISSEMENT D'UN CRITERE POUR DEVELOPPER LE PIC $\gamma$

Pour pouvoir étudier le pic  $\gamma$ , c.à.d., déterminer ses caractéristiques de relaxation, il est nécessaire, d'une part, de le développer et, d'autre part, de le stabiliser. A cet effet, nous avons étudié l'influence de la température de déformation sur l'amplitude du pic pour un taux de déformation constant. La température optimale de déformation a ainsi pu être déterminée. Enfin, l'influence du taux de déformation à la température optimale sur l'amplitude du pic a été observée.

### 4.2.1. Influence de la température de déformation

Pour cette série de mesures, nous avons utilisé trois échantillons dégazés dans les mêmes conditions et déformés à la température ambiante. Le taux de déformation a été de 3% et la vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Ensuite, ces échantillons ont subi une déformation de 1% en torsion à des températures comprises entre 77K et 200K. La première à 77K, la deuxième à 160K et la troisième à 200K. Les spectres obtenus après ces traitements correspondent aux courbes b sur les figures 4.6, 4.3 et 4.7, respectivement. Le troisième échantillon a été recuit au

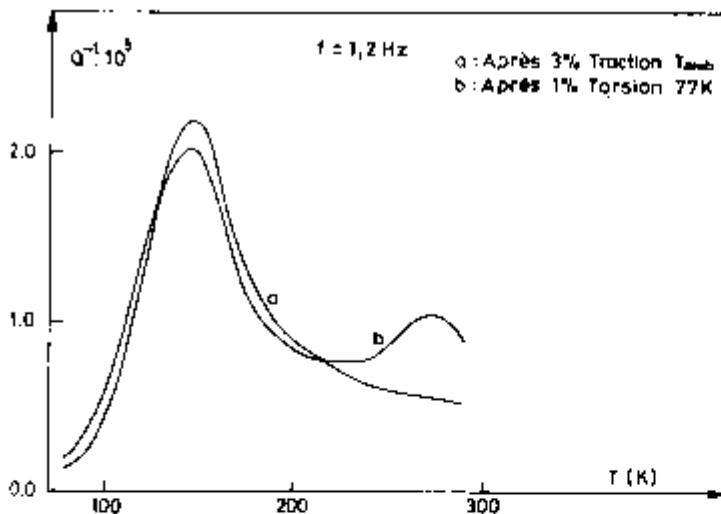


Figure 4.6. Evolution du spectre pour un taux de déformation de 1% à 77K

cours de cette mesure jusqu'à 347K, pour éliminer le pic  $\gamma$  (courbe a, figure 4.8) et redéformé à nouveau 1% en torsion à 230K (courbe b, figure 4.8). Ce procédé a été répété encore une fois, avec ce même échantillon, la déformation de 1% se réalisant à 260K (figure 4.9, courbes a et b). Les valeurs obtenues à partir de ces figures sont présentées sur le tableau 4.1. Sur la figure 4.10 on a reporté l'amplitude du pic  $\gamma$  en fonction de la température de déformation, pour une déformation totale de 1% en torsion. Cette courbe montre que la température de déformation optimum est comprise entre 160K et 200K. En extrapolant la courbe de la figure 4.10 vers la température ambiante, le pic  $\gamma$  doit avoir une amplitude presque nulle. Ceci est confirmé par les mesures effectuées après des déformations à la température ambiante (courbe a, figures 4.2, 4.6, 4.7).



Figure 4.7. Evolution du spectre pour un taux de déformation de 1% à 200K

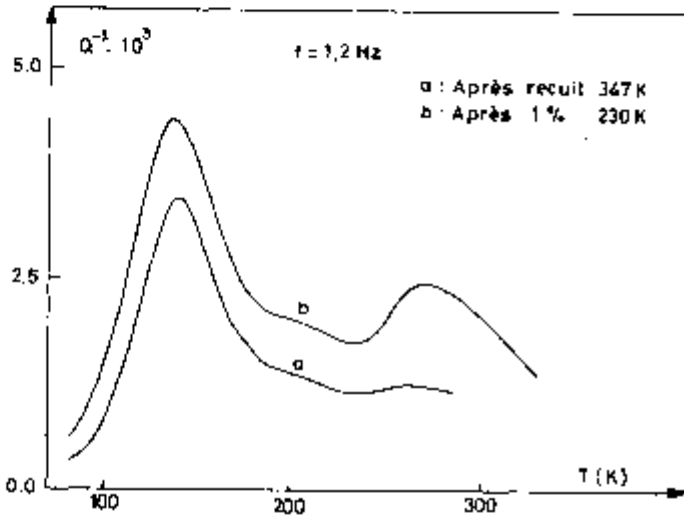
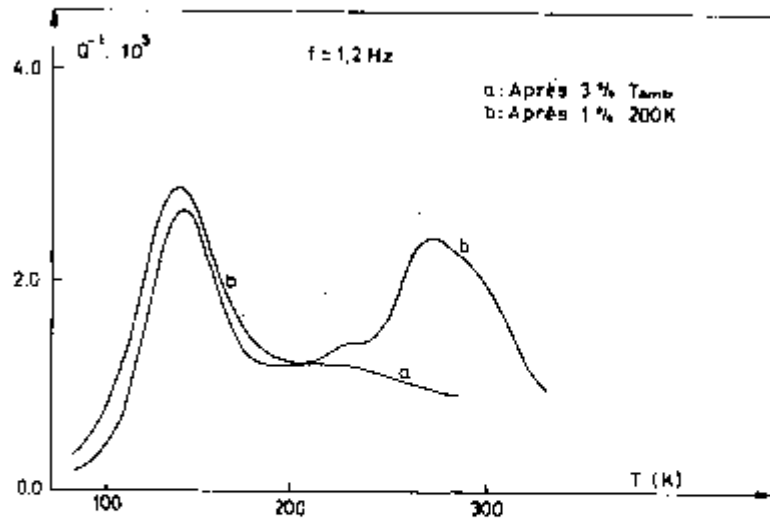
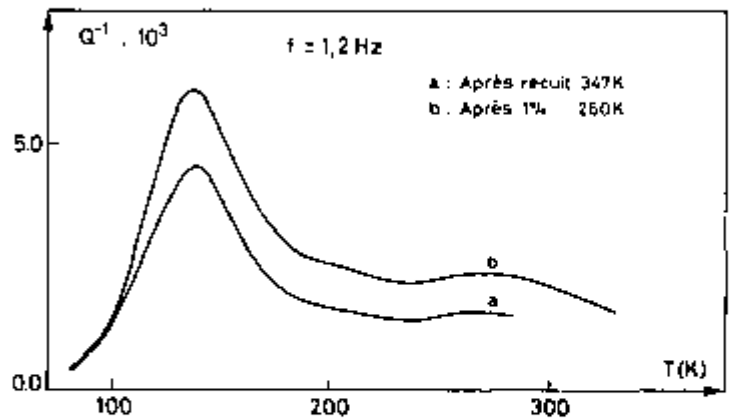


Figure 4.8. Evolution du spectre pour un taux de déformation de 1% à 230K

Figure 4.9. Evolution du spectre pour un taux de déformation de 1% à 260K



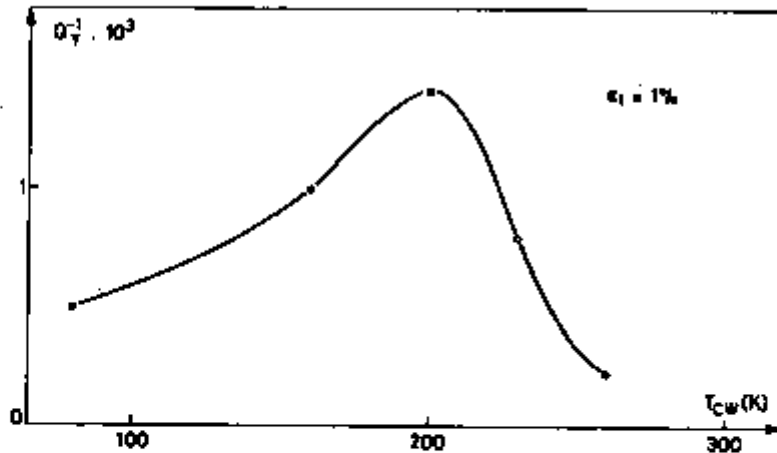


Figure 4.10. Hauteur du pic  $\gamma$  en fonction de la température de déformation pour un taux de déformation totale de 1%

Le résultat présenté sur la figure 4.10 est en accord avec le fait que la température de transition du niobium ( $T_C \approx 230K$ ), indique une certaine mobilité des dislocations vis sous de faibles contraintes, qui permet un réarrangement du réseau des dislocations vis. Ce réarrangement

Figure	Température de déformation ( $T_{def}$ )	Amplitude du pic $\gamma$ $Q_{max}^{-1} \cdot 10^4$
4.6	77K	5
4.3	160K	10
4.7	200K	14
4.8	230K	8
4.9	260K	2

Tableau 4.1.

a ainsi pour conséquence une diminution de l'amplitude de la relaxation  $\gamma$ . Enfin, la mobilité des dislocations vis permet la création de dislocations mixtes et à  $71^\circ$  par activation des sources de Frank-Read. En effet, l'augmentation de la densité des dislocations à  $71^\circ$  favorise la relaxation  $\alpha_1$ , dont le développement est bien observé sur les figures 4.7, 4.8 et 4.9, à partir des déformations à la température de 200K.

#### 4.2.2. Influence du taux de déformation

A la température optimale de 200K, nous avons étudié l'influence du taux de déformation sur l'amplitude de la relaxation  $\gamma$ . Pour cette série de mesures, nous avons retenu le résultat présenté sur la figure 4.7, correspondant à la déformation de 1% à 200K. Les autres échantillons ont subi des recuits linéaires à 347K, pour éliminer le pic  $\gamma$ , courbe a, des figures 4.11, 4.12 et 4.13. Après déformations de 3%, 5% et 10%, nous avons obtenu les courbes b des figures 4.11, 4.12 et 4.13, respectivement. Les valeurs de l'amplitude de la relaxation  $\gamma$  ainsi obtenues sont présentées sur le tableau 4.2.

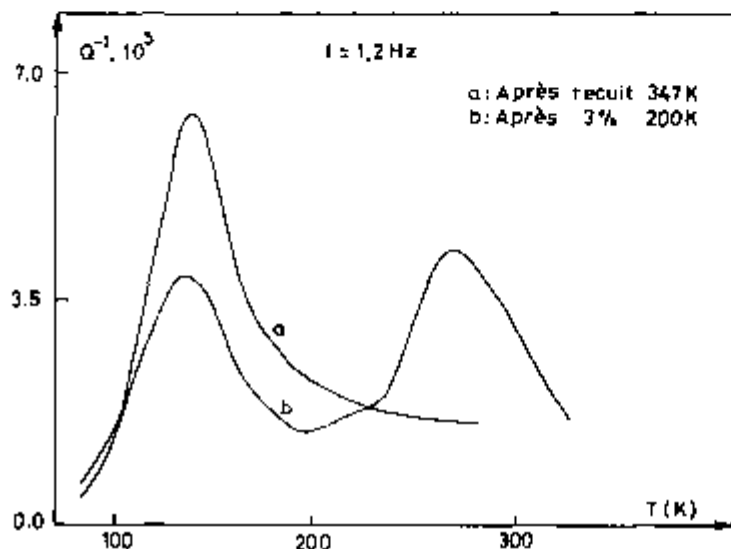


Figure 4.11. Evolution du spectre pour un taux de déformation de 3% à 200K

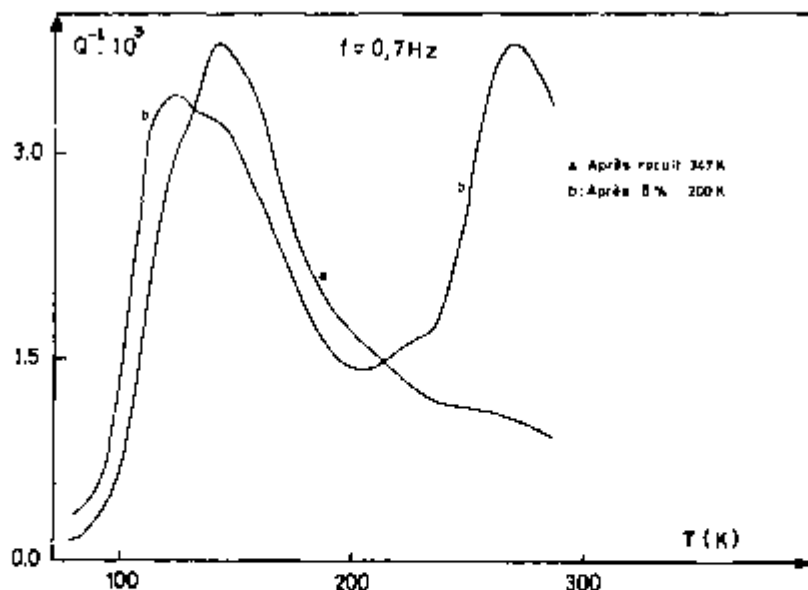


Figure 4.12. Evolution du spectre pour un taux de déformation de 5% à 200K

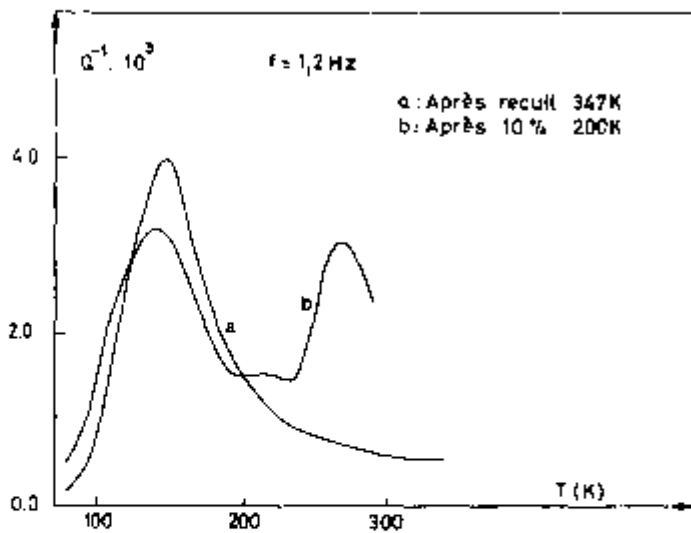


Figure 4.13. Evolution du spectre pour un taux de déformation de 10% à 200K

Figure	Taux de déformation totale $\epsilon_t$ (%)	Amplitude de la relaxation $\gamma$ $Q^{-1} \cdot 10^4$ $Q_{max}^{-1}$
4.7	1	14
4.11	3	27
4.12	5	30
4.13	10	24

Tableau 4.2.

Les valeurs de l'amplitude de la relaxation  $\gamma$  présentées sur ce tableau ont été reportées en fonction du taux de déformation, sur la figure 4.14.

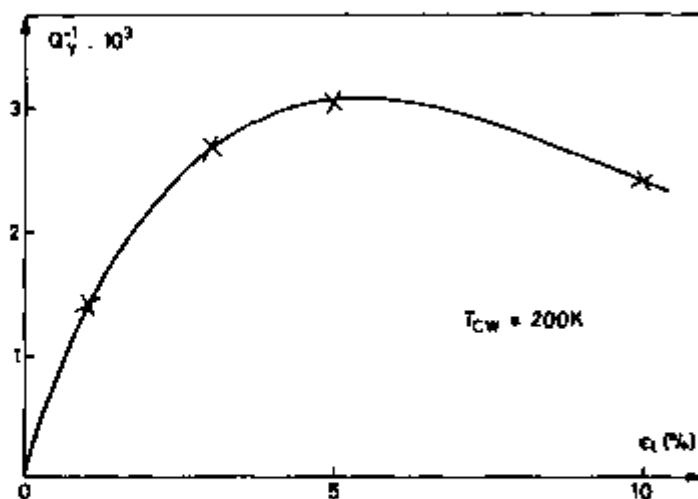


Figure 4.14. Hauteur du pic  $\gamma$  en fonction du taux de déformation pour une température de déformation de 200K

On observe sur cette figure qu'un taux de déformation total de 5% en torsion à 200K développe un pic  $\gamma$  d'amplitude proche de  $3 \times 10^{-3}$ . Par conséquent les conditions de déformation optimales pour la relaxation  $\gamma$  sont les suivantes: température de déformation proche de 200K et un taux de déformation de 5 à 6%.

4.3. CARACTERISTIQUES DE RELAXATION DU PIC  $\gamma$ 

Les caractéristiques de relaxation du pic  $\gamma$  ont été obtenues par la méthode de variation de la fréquence de sollicitation. Une série de trois mesures aux fréquences de 0,3, 0,7 et 1,2 Hz a été effectuée. Les conditions expérimentales ont été les suivantes: l'échantillon dégazé et prédéformé de 3% en traction à la température ambiante a subi une série de dix déformations de 5% en torsion à 200K intercalées de recuits linéaires à la température ambiante. Avant le changement de fréquence, l'échantillon subit un recuit linéaire à 347K qui, en éliminant le pic  $\gamma$ , sert à définir le fond de frottement intérieur (courbes a des figures 4.15, 4.16 et 4.17). Une déformation de 5% en torsion à 200K est alors appliquée à l'échantillon. Les mesures effectuées après cette déformation sont représentées par les courbes b des figures 4.15, 4.16 et 4.17.

Figure 4.15. Evolution du spectre lors d'une déformation de 5% à 200K, suivie d'un recuit de 12 heures à 295K, à la fréquence de 0,3 Hz

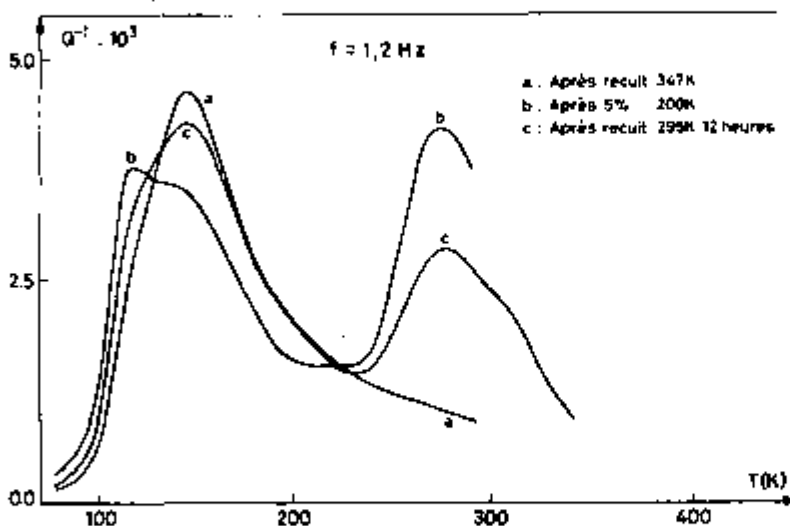
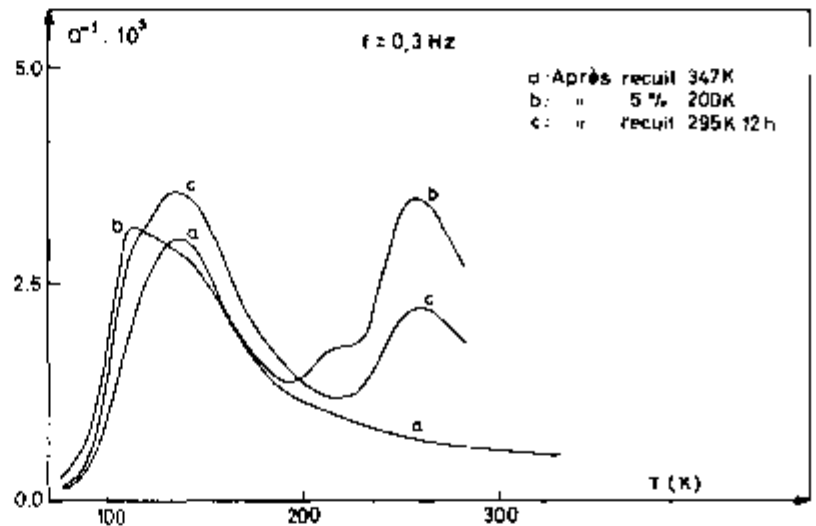


Figure 4.16. Evolution du spectre lors d'une déformation de 5% à 200K, suivie d'un recuit de 12 heures à 295K, à la fréquence de 1,2 Hz

Dans le but de stabiliser le réseau des dislocations vis, afin d'effectuer des mesures au-dessous de la température ambiante, les échantillons ont été recuits 12 heures à la température ambiante. Ainsi on peut admettre

qu'il n'y a pas de restauration du réseau pendant le déroulement de l'expérience. Les mesures effectuées après ces recuits sont reportées sur les figures 4.15, 4.16 et 4.17, courbes c.

#### 4.3.1. Energie d'activation

Les trois figures 4.15, 4.16 et 4.17 ont été utilisées pour déterminer l'énergie d'activation de la relaxation  $\gamma$ . Après soustraction du fond et normalisation de l'amplitude de la relaxation, on a obtenu les courbes présentées sur la figure 4.18. Ce procédé permet de mesurer le déplacement de la température de la relaxation  $\gamma$  dû à la variation de la

Figure 4.17. Evolution du spectre lors d'une déformation de 5% à 200K, suivie d'un recuit de 12 heures à 295K, à la fréquence de 0,7 Hz

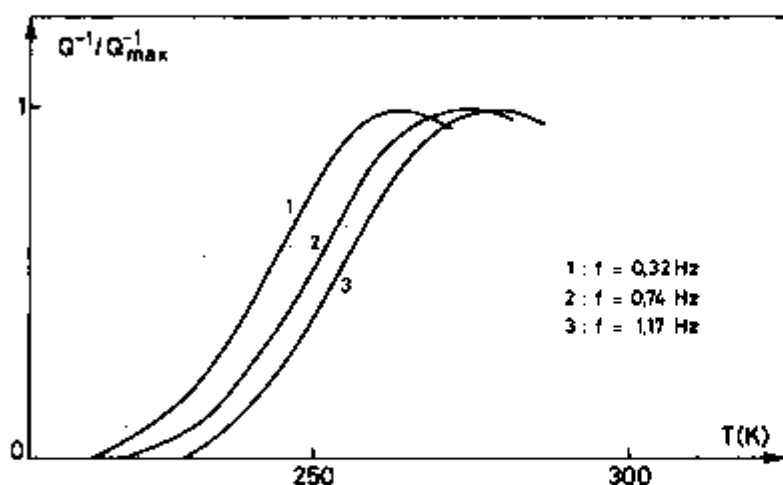
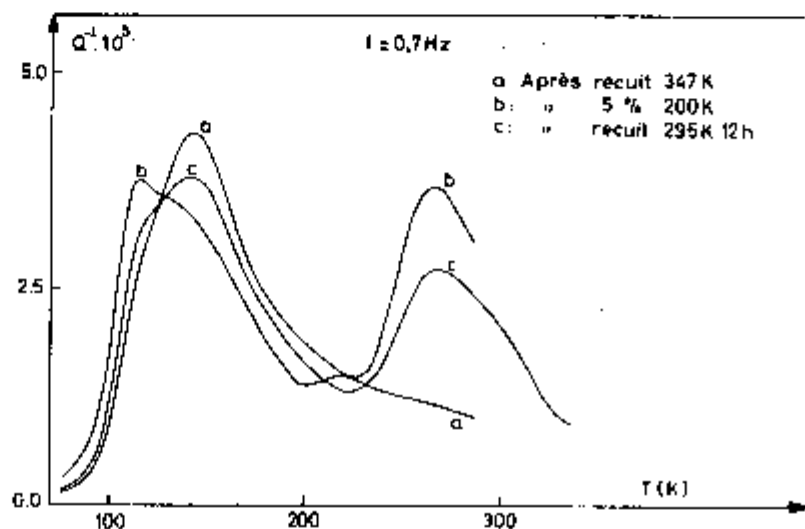


Figure 4.18. Courbes de frottement intérieur en fonction de la température de mesure après la soustraction du fond et normalisation de l'amplitude pour les fréquences de: 1) 0,32 Hz, 2) 0,74 Hz et 3) 1,17 Hz

fréquence de sollicitation de l'échantillon. Le logarithme naturel de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température a été reporté sur la figure 4.19. La pente de la droite fournit l'énergie d'activation du processus responsable de la relaxation  $\gamma$ . Cette énergie est égale à  $(0,61 \pm 0,02)$  eV.

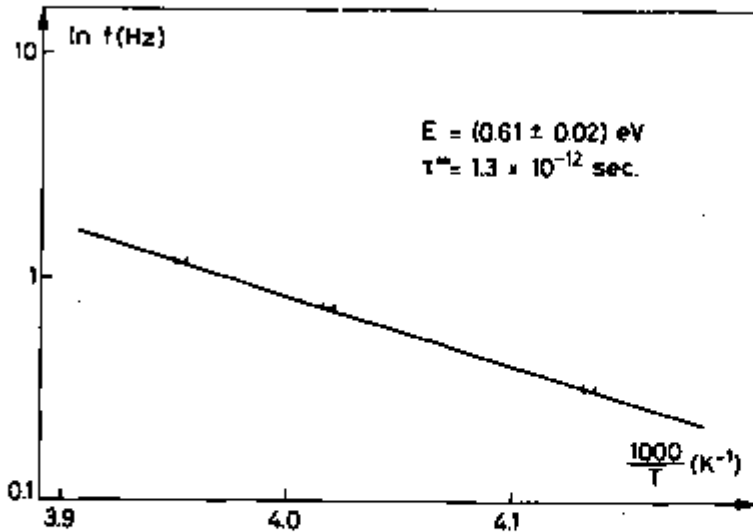


Figure 4.19. Diagramme d'Arrhenius du pic  $\gamma$ . Cette courbe a été obtenue à partir des courbes présentées sur la figure 4.18

#### 4.3.2. Temps de relaxation

La valeur de l'énergie d'activation obtenue (0,61 eV) introduite dans la formule d'Arrhenius, fournit un temps de relaxation  $\tau^\infty$  de  $1,3 \times 10^{-12}$  sec. Enfin le pic  $\gamma$  est 1,3 fois plus large qu'un pic de Debye simple. Les valeurs de l'énergie d'activation et du temps de relaxation sont compatibles avec un processus de relaxation dû à la formation thermiquement activée des paires de décrochements sur les dislocations (87). Néanmoins la largeur du pic  $\gamma$  semble être beaucoup plus faible que celle correspondant au même phénomène dans les métaux c.f.c. (cf. paragraphe 1.5.1.3.2. Caractéristiques secondaires de la relaxation de Bordoni).

## CHAPITRE 5

### STADES DE RESTAURATION

#### 5.1. ETUDE DES STADES DE RESTAURATION

L'étude réalisée au chapitre précédent, dont le but était d'obtenir les conditions optimales pour le développement du pic  $\gamma$  et la mesure des caractéristiques de relaxation de ce pic, a d'une part, mis en évidence une restauration du réseau créé par déformation à basse température, à des températures inférieures à celle du pic  $\gamma$  et, d'autre part, confirmé le stade X. La restauration du réseau qui a lieu au-dessous du pic  $\gamma$ , sera appelée stade W. Ces deux stades ont une influence marquante sur le fond et sur les pics de frottement intérieur. L'étude de ces stades est donc très importante pour la compréhension tant des phénomènes de relaxation observés que de la mobilité des dislocations. Cette étude sera le sujet de ce chapitre.

##### 5.1.1. Stade W

###### 5.1.1.1. Caractéristiques de restauration

Le stade W a lieu dans un intervalle de température situé au-dessous du pic  $\gamma$ . Sur la figure 4.4 du chapitre précédent, on observe qu'après une déformation à 160K, un recuit linéaire à 200K provoque déjà une restauration du réseau, comme on peut le voir en comparant les courbes a et b. A partir de 260K, il semble que les recuits aient moins d'effet sur l'évolution du spectre de frottement intérieur, à l'exception du recuit à 300K qui a fait diminuer légèrement l'amplitude du pic  $\gamma$ .

Lorsque les mesures sont réalisées au cours d'une seule montée en température, un pseudo-pic  $P_1$  est observé dans le domaine de température correspondant au stade W. Ce pic apparaît dans la plupart des cas au-dessous de 230K. Dans une première approximation, on peut dire que le stade W doit donc se situer entre 200K et 260K.

###### 5.1.1.2. Fluage associé au stade W

Au stade W est associé un stade de fluage irréversible. Ce fluage se traduit par une rotation de l'échantillon (sous contrainte nulle), qui peut être mesurée par le déplacement du spot lumineux sur la photocellule. Sur la figure 5.1 la courbe dans la partie supérieure représente le fluage (amplitude de déformation en rotation mesurée à la surface de l'é-



chantillon) en fonction de la température. On observe que le fluage commence près de 160K, c.à.d., près de la température de déformation, et

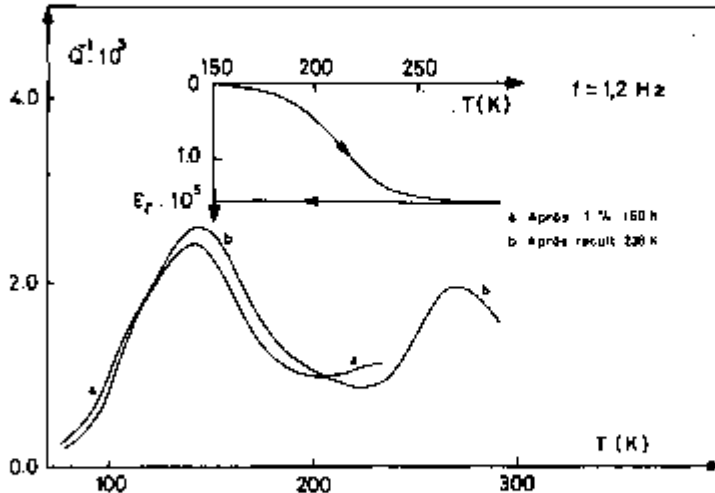


Figure 5.1. Evolution du fluage (partie supérieure) et du frottement intérieur lors du recuit après déformation de 1% à 160K

finit vers 250K. Il est irréversible. Sur la partie inférieure de cette figure sont présentées les courbes de frottement intérieur en fonction de la température de mesure, pour un échantillon dégazé et prédéformé 3% en traction à la température ambiante. La courbe a correspond à la mesure réalisée après la déformation de 1% à 160K. Dans cette mesure, le fluage de l'échantillon est corrigé par un moteur. Quand on veut mesurer le fluage, on arrête le moteur, ce qui nous empêche de réaliser la mesure de frottement intérieur. La courbe b a été obtenue après le recuit à 238K. D'une façon générale, on observe le même comportement, en ce qui concerne l'évolution du spectre, que précédemment. Le stade W n'a jamais été observé par des mesures à moyenne fréquence, la déformation de l'échantillon ne pouvant se faire dans l'installation.

#### 5.1.1.3. Effet de ce stade sur les pics $\alpha_1$ , $\alpha_2$ et $\gamma$

L'amplitude du pic  $\alpha_2$  diminue avec les recuits effectués dans l'intervalle de température correspondant au stade W, alors que le pic  $\alpha_1$  croît.

L'influence des recuits, dans la région de température correspondant à ce stade, sur le pic  $\gamma$  est difficile à définir puisque le maximum de  $\gamma$  se situe à une température plus élevée. On peut cependant penser que le stade W s'accompagne d'une diminution de l'amplitude du pic  $\gamma$ .

## 5.1.2. Stade X

### 5.1.2.1. Caractéristiques de restauration

Le stade X de restauration, qui avait déjà été observé dans les expériences de frottement intérieur réalisées aux fréquences moyennes, se situe entre la température correspondant au maximum du pic  $\gamma$  et 350K. L'effet des recuits effectués dans cet intervalle de température sur le spectre de frottement intérieur est facilement observable, mais on doit éliminer l'effet du stade W, en mesurant le spectre après qu'il ait subi un recuit au-dessus du stade W.

A moyenne fréquence, la température extrapolée du maximum du pic  $\gamma$  devrait se situer au voisinage de 470K, donc au-dessus du stade X. Ce stade provoquant fréquemment la disparition du pic  $\gamma$ , il n'est donc pas étonnant que ce pic n'ait pas été observé (et qu'il soit difficile de le faire) par des mesures en moyenne fréquence.

### 5.1.2.2. Effet de ce stade sur les pics $\alpha_1$ , $\alpha_2$ et $\gamma$

Les recuits réalisés dans l'intervalle de température correspondant au stade X peuvent développer l'amplitude du pic  $\alpha_1$  (figures 4.15, 4.16 et 4.17, courbes b et c). Cependant, sur la figure 4.5, on observe que les recuits n'ont pas provoqué d'évolution notable du pic  $\alpha_1$ .

L'amplitude du pic  $\alpha_2$  diminue avec les recuits effectués dans l'intervalle de température correspondant au stade X (figures 4.15, 4.16 et 4.17, courbes b et c). Cependant, sur la figure 4.5, on observe que les recuits n'ont pas provoqué d'évolution du pic  $\alpha_2$ .

L'effet du stade X sur le pic  $\gamma$  est toujours de le faire décroître (figures 4.5, 4.15, 4.16 et 4.17), et même de le faire disparaître. Néanmoins, il est important de noter que la limite supérieure de ce stade dépend du traitement thermomécanique subi par l'échantillon. En effet, on observe sur la figure 5.2 que le recuit à 347K n'a pas éliminé le pic  $\gamma$ . Sur cette figure sont présentés des résultats obtenus avec l'échantillon utilisé pour déterminer les caractéristiques de relaxation

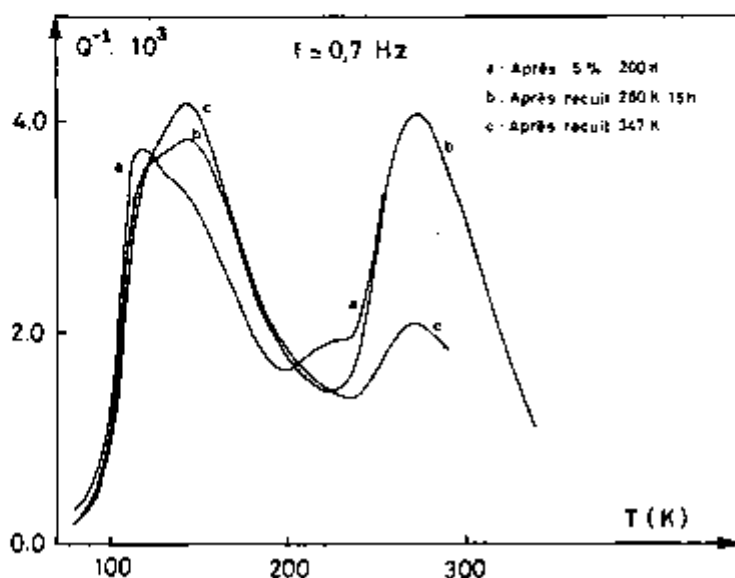


Figure 5.2. Evolution du frottement intérieur lors des recuits indiqués, après déformation de 5% à 200K

du pic  $\gamma$  (paragraphe 4.3). Après une première mesure identique à la courbe c de la figure 4.17, effectuée après un recuit linéaire à 347K, l'échantillon est déformé de 5% à 200K. La courbe a de la figure 5.2 a été obtenue après cette déformation au cours d'une montée en température jusqu'à 260K. Après 15 heures à cette température, on obtient la courbe b et finalement, après le recuit à 347K, la courbe c. Ces mesures montrent, d'une part, que le recuit à 260K n'a pratiquement pas changé l'amplitude du pic  $\gamma$  et, d'autre part, que, après le recuit linéaire à 347K, le pic  $\gamma$  n'a pas disparu, contrairement aux observations des expériences réalisées précédemment. On peut dire que les limites de ce stade se situent entre la température du pic  $\gamma$ , et une température d'environ 350K, qui dépend du traitement thermo-mécanique subi par l'échantillon.

## 5.2. SYNTHÈSE DES RESULTATS

Sur la figure 5.3 est présentée une synthèse des résultats, pour un échantillon ayant subi le traitement de stabilisation du pic  $\gamma$  (après dégazage et déformation de 3% en traction à la température ambiante, cet échantillon a été soumis à une série de 15 déformations de 5% en torsion à 200K intercalées de recuits linéaires à la température ambiante, à l'exception des 5 derniers recuits qui ont été réalisés à 347K). La courbe

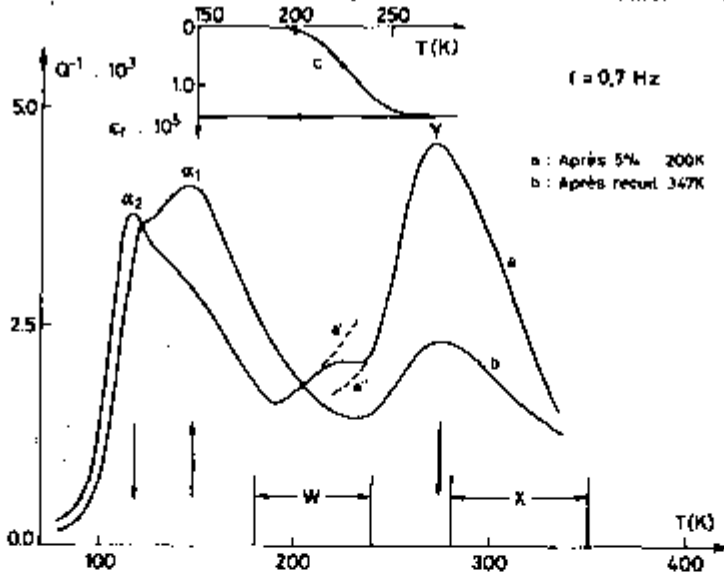


Figure 5.3. Evolution du frottement intérieur lors du recuit à 347K, après déformation de 5% à 200K, pour un échantillon qui a subi le traitement de stabilisation du pic  $\gamma$  (paragraphe 5.2). Les stades W et X sont indiqués. Les courbes pointillées a' et a'' montrent l'influence du stade W. L'influence du stade X est observée sur les courbes a et b. Dans la partie supérieure est présenté le fluage qui accompagne toujours le stade W.

dans la partie supérieure de la figure 5.3 représente le fluage associé au stade W. Les deux stades W et X sont aussi reportés sur cette figure, dans la partie inférieure. Les flèches dessinées au-dessous des courbes indiquent la position des pics  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\gamma$  et leur évolution pendant les recuits. Pour raison de simplification, on n'a pas inclus sur cette figure la courbe correspondant à l'état avant la déformation qui est identique à la courbe c de la figure 5.2. Si on compare cette courbe à la courbe a de la figure 5.3, on remarque que la déformation à basse température développe les pics  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , aux dépens du pic  $\alpha_1$ , ainsi les flèches auraient un sens inverse par rapport à celui des flèches de la figure 5.3. Sur cette figure, le passage de la courbe a à la courbe b correspond à l'effet cumulatif des deux stades, mais on sait que l'effet séparé de chacun de ces stades est une parcelle de l'effet total (figures 4.4 et 5.2).

### 5.3. INTERPRETATION PROBABLE DES STADES DE RESTAURATION

Pour essayer d'interpréter les stades W et X de restauration, on se basera sur les observations qui viennent d'être décrites dans ce chapitre et sur des résultats d'autres chercheurs.

#### 5.3.1. Stade W

Les limites de ce stade sont difficiles à préciser au moyen des mesures du fond de frottement intérieur, puisqu'il se situe entre les pics  $\alpha_1$  et  $\gamma$ , se superposant à eux. Les mesures de fluage pourraient nous renseigner davantage et on observe que le début de ce stade dépend de la température de déformation (cf. partie supérieure de la figure 5.1). Chambers et al. (32) ont observé ce même phénomène sur des échantillons de niobium après déformation à 78K, à partir de 100K. La fin de ce stade semble être vers 250K, mais d'une façon générale la variation la plus importante tant du fluage (figure 5.1) que du frottement intérieur (figure 4.4) est localisée entre 180K et 240K. Si on compare cet intervalle de température avec celui obtenu par Faber et al. (85) (paragraphe 3.5.4.1, figure 3.10), on remarquera qu'il se situe 40 degrés au-dessous. Cependant, il semble, selon certains auteurs, que la localisation du stade de restauration de la résistivité électrique dépende de la dose d'irradiation, se déplaçant vers les basses températures quand celle-ci augmente. Pichon et al. (88), en utilisant la même technique avec des échantillons de niobium de haute pureté dopés avec 250 ppm at d'oxygène et irradiés aux neutrons, ont observé un stade de restauration à 215K. Ils l'ont associé à la migration de l'auto-interstitiel qui se libère de l'oxygène. On peut admettre que ce stade de restauration de la résistivité soit dû à la migration d'un défaut ponctuel intrinsèque (interstitiel ou lacune). La diminution du frottement intérieur pourrait être donc due à un épinglage des dislocations par un de

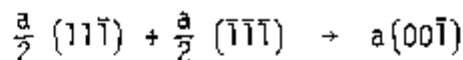
ces défauts. Néanmoins, si on admet que le fluage est dû au mouvement des dislocations créées par la déformation à basse température, la possibilité de l'épinglage doit être écartée. Cependant, les défauts ponctuels créés par la déformation plastique à basse température doivent jouer un rôle dans le processus de restauration global. Shimada et al. (89) ont réalisé des expériences de frottement intérieur avec des échantillons de Fe- $\alpha$  de haute pureté déformés à basse température (198K). Ils observent aussi un fluage qu'ils associent au mouvement des dislocations libérées des défauts ponctuels ou de leurs amas, qui les avaient ancrées pendant la déformation et qui s'annihilent avec le chauffage. Comme support à cette affirmation, ils mentionnent le fluage qui se réalise dans le sens inverse de la déformation, c.à.d. que les dislocations s'annihilent en effectuant un mouvement dans le sens inverse de celui effectué lors de leur création. Nous pensons que le stade W est dû à un réarrangement des dislocations vis pour les raisons suivantes: a) il y a un fluage associé, b) les observations de microscopie électronique (paragraphe 1.3.1 et 2) montrent un réseau de longues dislocations vis après déformation à basse température qui ne sont pas observées à la température ambiante; c) la température critique ( $T_c$ ) où les dislocations deviennent mobiles est de 230K, région de température très proche de ce stade et d) il ne peut pas être dû à l'épinglage des dislocations vis par les défauts ponctuels, puisque ces défauts devraient épingler indifféremment les dislocations à  $71^\circ$  et vis (or on ne voit aucun effet sur le pic  $\alpha_1$ ).

### 5.3.2. Stade X

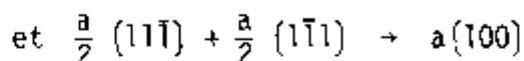
Comme pour l'argument d) du paragraphe précédent, ce stade ne peut pas être interprété par un épinglage des dislocations vis par des défauts ponctuels, puisque ces défauts devraient épingler indifféremment les dislocations à  $71^\circ$  et vis. Or, on a observé que l'amplitude du pic  $\alpha_1$  augmente ou reste constante (paragraphe 5.1.2.1) au cours de ce stade, alors que le pic  $\gamma$  décroît fortement. Le pic  $\gamma$  étant dû aux dislocations vis, ce stade doit être dû au réarrangement de ces dislocations.

## 5.4. CONCLUSION

Les stades de restauration W et X font diminuer l'amplitude des pics  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , ils sont donc responsables soit de l'élimination des défauts qui contribuent au phénomène, soit de leur mise en inactivité. Le fluage associé au stade W d'une part, et l'effet des deux stades sur le pic  $\alpha_1$  d'autre part, rendent douteux un épinglage par des défauts ponctuels comme possibilité de rendre inactif le réseau de dislocations vis (ici on admet que la variation de l'amplitude des pics ne dépend que des grandeurs associées au réseau de dislocations vis. Cette supposition sera discutée au chapitre suivant). Il reste donc la première possibilité, c.à.d., l'élimination des dislocations vis. Le fait qu'il y ait deux stades de restauration pour l'élimination d'un même type de dislocation, signifie que ces dislocations se présentent d'au moins deux façons différentes. Ces deux familles pourraient être celles mentionnées par Taylor et al. (11): groupes de dislocations qui proviennent des sources situées dans les plans primaires parallèles et qui présentent le caractère vis, et des dislocations aussi de caractère vis créées par l'activation des sources secondaires dans les plans de glissement dévié. Ces auteurs observent une structure de dislocations primaires longues et droites, dans la direction  $\langle 111 \rangle$  après déformation à 158K, correspondant à un glissement unique dans le système  $(\bar{2}11)(111)$ . D'autre part, Schultz (90) a observé que le glissement multiple développe le pic  $\gamma$  dans le tantale. Il est possible que le stade W soit donc responsable de l'élimination d'une partie du réseau primaire par glissement dévié (11). Concernant le réseau créé par glissement multiple, il y a possibilité de réarrangement au moyen des réactions du type



5.1



entre les dislocations primaires et secondaires (12), avec élimination des dislocations de caractère vis. Le stade X pourrait être dû, en partie, à ce type de réactions. Ces deux types de réarrangement du réseau de dislocations vis expliqueraient, d'une part, l'augmentation du pic  $\alpha_1$  (dislocation  $71^0$ ) dû au stade W, par création des dislocations mixtes à partir du glissement des vis parallèles et, d'autre part, la faible influence du stade X sur le pic  $\alpha_1$ , puisque les produits des réactions 5.1 ne participent pas à cette relaxation. Il est généralement admis (6) que les dislocations avec un vecteur de Burgers  $a\langle 100 \rangle$  ne contribuent pas à la déformation plastique, on peut donc en conclure qu'elles contribuent à la stabilisation du réseau. La stabilisation du pic  $\gamma$  survenue seulement après quelques recuits à 347K confirme cette hypothèse. Afin de confirmer ces conclusions, nous allons, dans le chapitre suivant, les confronter à des mesures de frottement intérieur effectuées par d'autres auteurs et à des observations en MET.

## CHAPITRE 6

## ROLE DE L'HYDROGENE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

## 6.1. DISCUSSION DU ROLE DE L'HYDROGENE

6.1.1. Concentration probable après purification

La concentration de l'hydrogène dans les échantillons de niobium dégazés a été estimée par comparaison avec celle des échantillons de tantale dégazés à l'ultra-vide. La valeur de 100 ppm at mentionnée au paragraphe 3.3.2.3 est probablement surestimée, car, en effet, la concentration d'hydrogène dans le tantale ne dépasse pas 61 ppm at (83). Cependant nos échantillons présentent une structure bambou (paragraphe 3.3.2.1), tandis que les échantillons de tantale sont monocristallins, et il semble que la surface joue un rôle important dans la pénétration des impuretés. Toutefois, Schultz et al. (59) admettent que les échantillons de niobium dégazés à l'ultra-vide possèdent probablement de 1 à 40 ppm at d'hydrogène.

6.1.2. Influence de l'hydrogène et de l'hydrogène combiné à d'autres impuretés (O,N) sur les phénomènes de relaxation

Les résultats obtenus par Schultz et al. (59) et Maul et al. (47,91) seront détaillés ici parce qu'ils apportent des informations très importantes concernant l'étude des pics de frottement intérieur dus aux dislocations dans les métaux de transition du groupe V, en particulier le niobium. Le sujet de ces trois articles qui nous intéresse plus particulièrement, se rapporte à l'étude de l'influence, du chargement en hydrogène sur les phénomènes de relaxation observés et l'effet des impuretés, telles que l'oxygène et l'azote, sur les interactions entre l'hydrogène et les dislocations.

6.1.2.1. Influence de l'hydrogène sur la relaxation due aux dislocations

Des échantillons de niobium ont été soumis à des traitements de purification extrêmes (une semaine de dégazage à l'ultra-vide). Les expériences de frottement intérieur réalisées sur ces échantillons préalablement déformés de 2% en flexion à 20K et recuits à 300K, ont mis en évidence deux pics, un à 70K ( $Q_{\max}^{-1} \approx 2 \times 10^{-3}$ ) et l'autre à 180K ( $Q_{\max}^{-1} \approx 1 \times 10^{-3}$ ). La fréquence de vibration en flexion était de 1,5 KHz. Un recuit subséquent de 48 heures à température ambiante produit une diminution de l'amplitude du pic à 70K et une augmentation de l'amplitude du pic à 180K. De petites quantités d'hydrogène, introduites par dopage électrolytique, font disparaître le pic à 70K et augmentent l'amplitude du pic à 180K. Un dopage postérieur déplace le deuxième pic vers des tem-

pératures plus élevées. Ces deux pics ont été associés, le premier (70K) aux segments de dislocations libres d'hydrogène et le deuxième (180K) aux segments de dislocations décorés par l'hydrogène. D'autres échantillons dégazés pendant trois heures à 2500K sous  $7 \times 10^{-10}$  mbar, dont la concentration en hydrogène varie entre 1 et 5 ppm at et la concentration totale d'oxygène et d'azote est inférieure à 5 ppm at, n'ont présenté que le pic à 180K.

#### 6.1.2.2. Influence des impuretés (O,N) sur les interactions entre l'hydrogène et les dislocations

Les méthodes de purification, dopage et analyse, ont permis d'obtenir des échantillons contenant différentes concentrations d'oxygène et une concentration en hydrogène qui augmente. Des expériences réalisées avec un échantillon contenant 58 ppm at d'oxygène et entre 6 et 150 ppm at d'hydrogène, ont révélé un comportement du pic à 180K tout à fait semblable à celui d'un pic de Snoek-Köster. En effet, pour des concentrations entre 6 et 40 ppm, ce pic se déplace de 10 à 15 degrés vers des températures plus élevées (cf. figure 2 (59)). A partir d'environ 60 ppm at, il reste à température constante. La description théorique de la relaxation de Snoek-Köster due à Shoenck (92) rend compte du déplacement du pic, pour des concentrations d'impuretés interstitielles faibles. Suivant cette théorie, le temps de relaxation du phénomène et son énergie d'activation sont donnés par les relations suivantes:

$$\tau_{SK} = \alpha \frac{K T C_d \ell^2}{\mu b^3 D} \quad (6.1)$$

où  $\mu$  est le module de cisaillement,  $b$  le vecteur de Burgers des dislocations,  $\ell$  la longueur des segments de dislocations entre des points d'ancrage forts,  $C_d$  la concentration atomique des impuretés interstitielles sur les lignes des dislocations,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température en degré Kelvin,  $D$  le coefficient de diffusion de l'impureté interstitielle,  $\alpha$  un paramètre numérique de l'ordre de l'unité, qui dépend du caractère de la dislocation, et une énergie d'activation pour  $\tau_{SK}$  de

$$Q_{SK} \approx H^{M'} = H^M + B \quad (6.2)$$

où  $H^{M'}$  est l'enthalpie de migration de l'impureté interstitielle sur la dislocation,  $H^M$  l'enthalpie de migration de cette même impureté dans le volume et  $B$  est l'enthalpie de liaison dislocation-impureté interstitielle. Dans l'expression 6.1, la concentration d'hydrogène sur les dislocations ( $C_d$ ) est donnée par un équilibre entre l'hydrogène sur les dislocations et l'hydrogène dans le volume. Ainsi, quand les dislocations sont partiellement occupées,  $C_d$  varie avec la concentration totale en hydrogène et le déplacement du pic peut être expliqué par l'équation 6.1. La stabilité observée sur la température du pic pour des concentrations d'hydrogène supérieures à environ 60 ppm at, est généralement expliquée par la saturation des dislocations. A partir des expériences effectuées et de l'uti-



lisation de l'équation 6.1, avec des valeurs de  $Q$  obtenues par Klam et al. (84) et  $C_d$  évaluée par des formules connues à l'équilibre entre l'hydrogène dans les sites des dislocations et ceux dans le volume (93), les auteurs (59) ont pu obtenir pour les autres paramètres de l'équation 6.1,  $\lambda = 2,90 \times 10^{-6}$  m et  $B = 0,165$  eV. Dans les expériences réalisées avec des échantillons contenant de l'oxygène, on doit considérer la possibilité pour les atomes d'hydrogène de s'associer avec les atomes d'oxygène, avec une énergie de liaison  $B = 0,1$  eV (94). Des calculs de l'occupation des sites des dislocations et des sites des atomes d'oxygène, séparément, pour des concentrations d'hydrogène entre 1 et 160 ppm at, ont montré (59) qu'à la température du pic (180K) les sites des dislocations sont partiellement occupés, tandis que la plupart des sites des atomes d'oxygène sont inoccupés. Dans une étude récente, Maul et al. (91) ont calculé l'occupation des sites par l'hydrogène (1,10 et 100 ppm at) sous l'action simultanée des dislocations ( $10^9$  disl/cm<sup>2</sup> = 1 ppm at) et des atomes (1000 ppm at) d'oxygène ou d'azote. Les principales conclusions de cette étude sont: a) les interactions dislocations-atomes d'hydrogène ne peuvent pas être considérées indépendamment des interactions dislocations-atomes d'oxygène (ou d'azote) et des interactions d'atomes d'oxygène (ou d'azote)-atomes d'hydrogène, b) les atomes d'hydrogène ont tendance à décorer les sites des dislocations au-dessous de ~180K, processus qui a une énergie de liaison  $B = 0,16$  eV, plus élevée que l'énergie de liaison des atomes d'hydrogène aux précipités ( $B = 0,12$  eV) et c) des atomes interstitiels d'azote et d'oxygène peuvent absorber partiellement des atomes d'hydrogène.

### 6.1.3. Pic $\delta$ et pic $\alpha_1$

Les travaux (47,59,91) ont permis d'explicitier les mécanismes responsables du pic  $\delta$  et du pic  $\alpha_1$  (cf. paragraphe 1.5.4.2.1) à partir, d'une part de l'observation d'un pic à 70K (1 KHz) sur des échantillons de niobium de haute pureté et des calculs de l'influence des concentrations de l'ordre de 1000 ppm at d'oxygène ou d'azote sur les interactions dislocations-hydrogène et, d'autre part, de l'observation de l'évolution du pic  $\alpha_1$  en fonction de la teneur en hydrogène pour des faibles concentrations. Les auteurs (91) concluent que le pic  $\delta$  observé par Mazzolai et Nuovo à 27K (41,5 KHz) est probablement identique, au moins partiellement, au processus de relaxation qu'ils observent à 70K (1 KHz). L'observation du pic  $\delta$ , selon leur opinion, a été possible étant donné le fait que les échantillons utilisés par Mazzolai et Nuovo possédaient des concentrations importantes d'oxygène et d'azote, dont l'interaction avec l'hydrogène affaiblissait l'influence de cette impureté sur les dislocations. En ce qui concerne le pic  $\alpha_1$ , leur conclusion a été qu'il s'agissait d'un pic d'écrouissage (pic de Snoeck-Koster) dû à l'hydrogène. Le pic  $\delta$  et le pic observé à 70K (1 KHz) sont des pics dus à des mécanismes de relaxation intrinsèques (formation de double décrochements sur les dislocations non vis), tandis que le pic  $\alpha_1$  est dû à l'interaction des dislocations responsables du pic à 70K (1 KHz) avec l'hydrogène.

## 6.2. MODELE GENERAL DES PICS

### 6.2.1. Pic $\alpha_1$

Les résultats et les conclusions présentés dans les trois paragraphes précédents nous amènent à penser que le pic observé dans nos expériences à 147K ( $\sim 1$  Hz) et à 220K ( $\sim 40$  KHz) est le pic  $\alpha_1$ , dû à l'interaction dislocations-hydrogène. En plus, ce qui vient d'être mentionné auparavant dans ce chapitre concernant, d'une part, la concentration des impuretés interstitielles dans nos échantillons et, d'autre part, les effets combinés de ces impuretés sur les dislocations, associé à la constance de la température du pic après la déformation à la température ambiante, nous permet de conclure que les dislocations responsables du pic  $\alpha_1$  sont saturées en hydrogène. Bien que ce pic ait l'évolution attendue d'un pic de Bordoni par rapport aux recuits à des températures où l'oxygène migre vers les dislocations (stade III) figure 3.5, et aux mesures en fonction de l'amplitude (comparaison entre la figure 6.1 et la figure 1.25a (24)), ce comportement peut être expliqué par le modèle de Schoeck (92), si on considère que les dislocations sont saturées. Cela revient à dire que, dans l'équation 6.1  $C_d$  est constant et que la variation du facteur pré-exponentiel est imposée par la variation de la longueur libre des dislocations. D'autre part, l'intensité de relaxation dans cette théorie est donnée par la formule suivante:

$$\Delta = B \Lambda \ell^2 \quad (6.3)$$

où  $\Lambda$  est la densité des dislocations qui participent au processus et  $B$  un facteur numérique (de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$ ) qui dépend du caractère de la dislocation. A partir des équations 6.1 et 6.3, on peut rendre compte du déplacement du pic  $\alpha_1$  vers les basses températures et de la diminution de son amplitude, par la diminution de  $\ell$  due à l'ancrage des dislocations par l'oxygène. En effet, les recuits permettent aux atomes d'oxygène d'atteindre les dislocations et ces atomes immobiles à la température du pic  $\alpha_1$  définissent la nouvelle longueur libre des dislocations. On a supposé que les recuits à haute température n'ont pas d'influence sur la concentration totale d'hydrogène dans l'échantillon. En conclusion, on peut dire que le mécanisme responsable du pic  $\alpha_1$  fait intervenir, d'une part, la création thermiquement activée des doubles décrochements sur les dislocations à  $71^\circ$  et, d'autre part, la migration du nuage d'atomes d'hydrogène qui décore complètement les dislocations. L'interaction entre ces deux processus est à l'origine du pic.

### 6.2.2. Pic $\alpha_2$

Le même raisonnement que celui utilisé pour le pic  $\alpha_1$  peut être proposé pour la discussion de ce pic, tout au moins en ce qui concerne

le rôle de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène contenu dans l'échantillon se distribue entre les défauts existants. Cette distribution dépend de ces défauts et de la température. Cependant, la déformation à basse température ( $T < T_{amb}$ ) crée des dislocations et des défauts ponctuels, mais ces derniers sont en quantités très faibles. On peut donc penser qu'à la température du pic les dislocations, indépendamment de leur caractère, sont saturées en hydrogène. Le pic  $\alpha_2$  est développé par la déformation à basse température, comme on l'a observé dans nos mesures, et donc doit faire intervenir les dislocations de caractère vis. Si le pic  $\gamma$ , dû à la formation thermiquement activée des doubles décrochements sur les dislocations vis, est situé près de la température ambiante, il ne reste que la migration des décrochements géométriques comme contribution de ces dislocations au pic  $\alpha_2$ . La contribution de l'hydrogène à ce phénomène est supportée, d'une part, par les mesures de Ritchie et al. (38) et, d'autre part, par les observations de Ferron et al. (53). En effet, les premiers ont montré que dans le Fer- $\alpha$  les décrochements géométriques migrent au-dessous de 4K et les derniers n'ont observé le pic  $\alpha_2$  que sur des échantillons non déshydrogénés. Par conséquent, la relaxation responsable du pic  $\alpha_2$  doit être due à une interaction entre le mécanisme de migration des décrochements géométriques sur des dislocations vis et le nuage des atomes d'hydrogène.

### 6.2.3. Pic $\gamma$

Ce pic est associé à la formation thermiquement activée des doubles décrochements sur les dislocations vis. Les faits qui supportent cette interprétation sont les suivants: a) il est développé par la déformation à basse température, b) sa localisation en température dans les expériences réalisées à basse fréquence est en accord avec les courbes de la limite élastique macroscopique obtenues à partir des courbes contrainte-déformation (paragraphe 1.5.5), c) la valeur de son énergie d'activation est comparable avec celle obtenue par d'autres techniques pour le même processus (87) et finalement, d) la température du pic élimine la possibilité que l'hydrogène intervienne pour cette relaxation. Ce pic est donc un pic dû à un phénomène intrinsèque.

### 6.3. OBSERVATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les observations par microscopie électronique avaient pour but, d'une part, de suivre l'évolution du réseau de dislocations créé par déformation à basse température sur des échantillons dégazés et, d'autre part, de vérifier la stabilité du réseau sur des échantillons soumis au traitement de stabilisation du pic  $\gamma$ .

#### 6.3.1. Préparation des échantillons

Un échantillon cylindrique ( $\varnothing = 3$  mm,  $l = 50$  mm) a été dégazé par chauffage inductif (cf. paragraphe 3.3.2.2) et dans les conditions mentionnées au paragraphe 3.3.2.1. De ce cylindre, on a obtenu des échantillons dégazés dont un certain nombre a subi le traitement de stabilisation du pic  $\gamma$  indiqué au paragraphe 5.2. Après coupage par électroérosion, on a obtenu des plaquettes de  $7 \times 3 \times 0,2$  mm<sup>3</sup>, dont celles correspondant aux échantillons dégazés présentaient une normale à la surface dans la direction  $\langle 110 \rangle$ . Le traitement d'amincissement final a réduit l'épaisseur des échantillons à 1500 à 2000 Å dans une région distante de 3 à 6  $\mu$ m du trou.

#### 6.3.2. Déroulement des mesures et résultats

Les expériences ont été réalisées par traction "in situ" dans un microscope électronique à transmission (MET) à 200 kV. Plusieurs séries d'observations ont été effectuées sur un même échantillon. Chaque série consiste en une descente en température jusqu'à environ 40K sous faible contrainte appliquée, la création du réseau de dislocations à cette température par application d'une force de 1,4 N, la diminution de cette force appliquée jusqu'à 0,1 N, et un chauffage jusqu'à  $\sim 245$ K, en observant les modifications du réseau. Les séquences ont été enregistrées sur bande magnétique et à partir de ces bandes, on a fait quelques photos qui sont présentées par la suite. Les quatre photos qui font partie de la figure 6.2 correspondent à la troisième série d'observations. La figure 6.2a montre le réseau de dislocations observé à 40K après déformation à 40K et recuit linéaire à 245K. L'application de la force crée le réseau de dislocations vis montré sur la figure 6.2b. La montée en température a été réalisée à une vitesse de 10°/min et avec une petite force appliquée de façon à maintenir l'échantillon plan. Les figures 6.2c et 6.2d montrent le réseau de dislocations à des températures dans l'intervalle de température correspondant au stade W. On peut noter que les longues dislocations vis créées par la déformation à basse température ont disparu. Cependant, il y a des dislocations qui ne disparaissent pas, comme on peut le voir sur la figure 6.3. Ce sont ces dislocations qui contribuent au pic  $\gamma$ . La figure 6.4 montre le réseau de dislocations existant à 270K dans un échantillon soumis au traitement de stabilisation du pic  $\gamma$ . On observe un réseau de dislocations composé de dislocations longues et moyennes ancrées par quelques amas de dislocations.

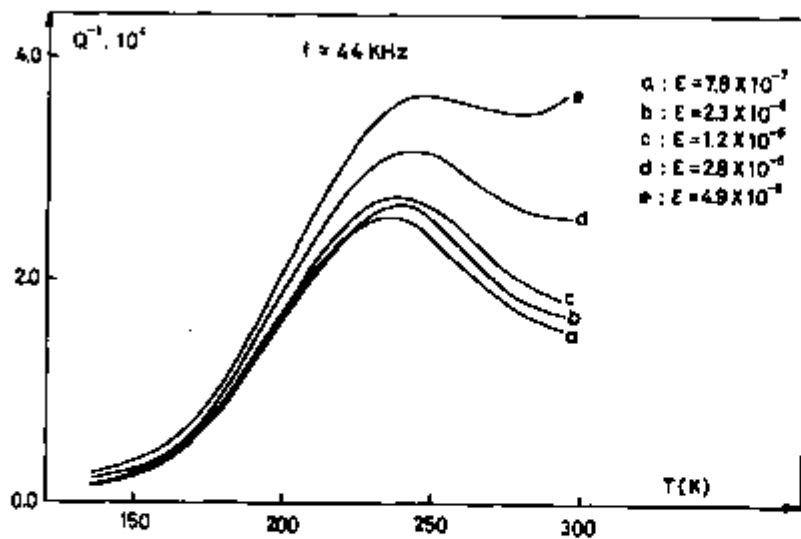


Figure 6.1. Evolution du spectre de frottement intérieur lors de la variation de l'amplitude de mesure

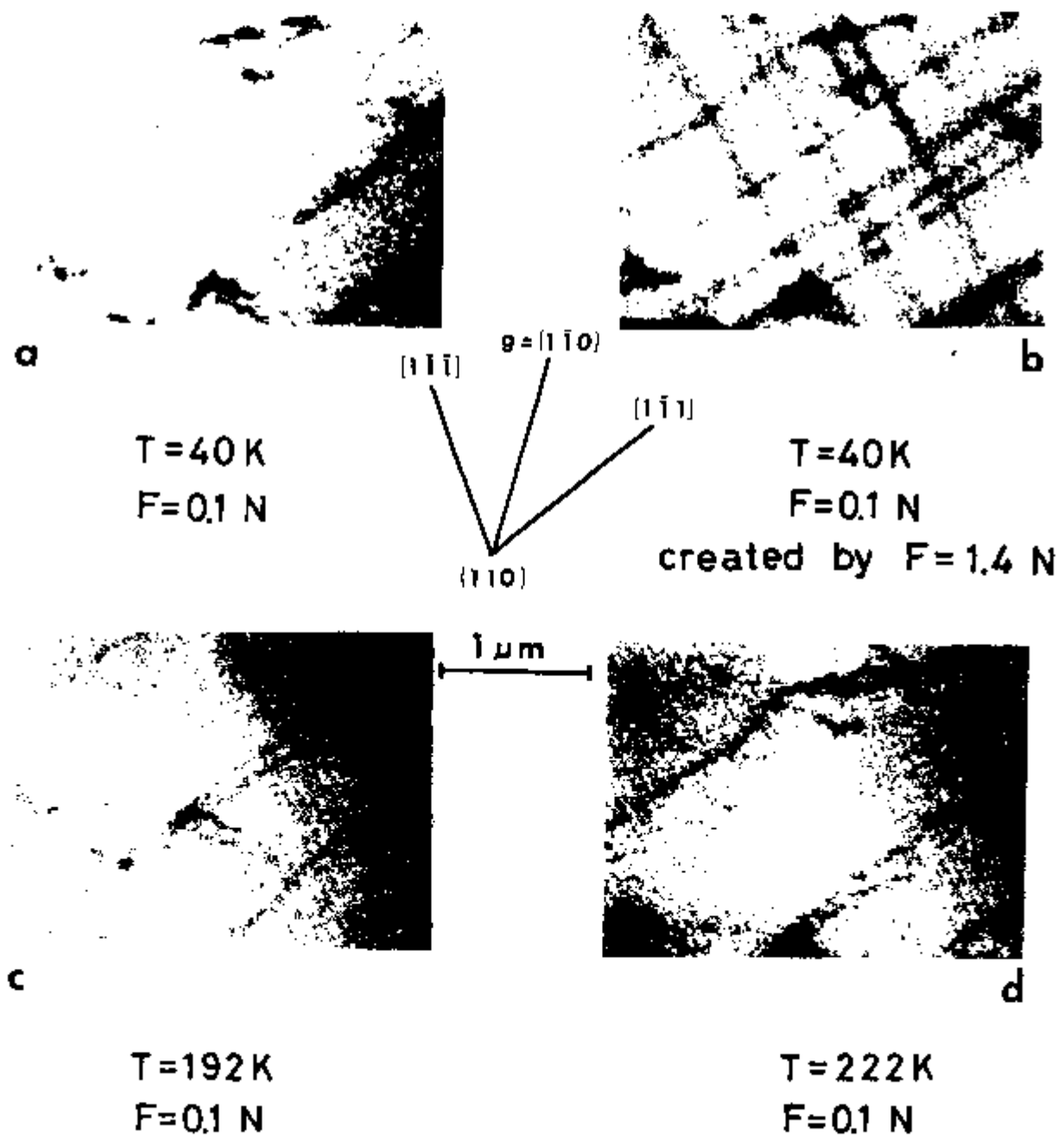
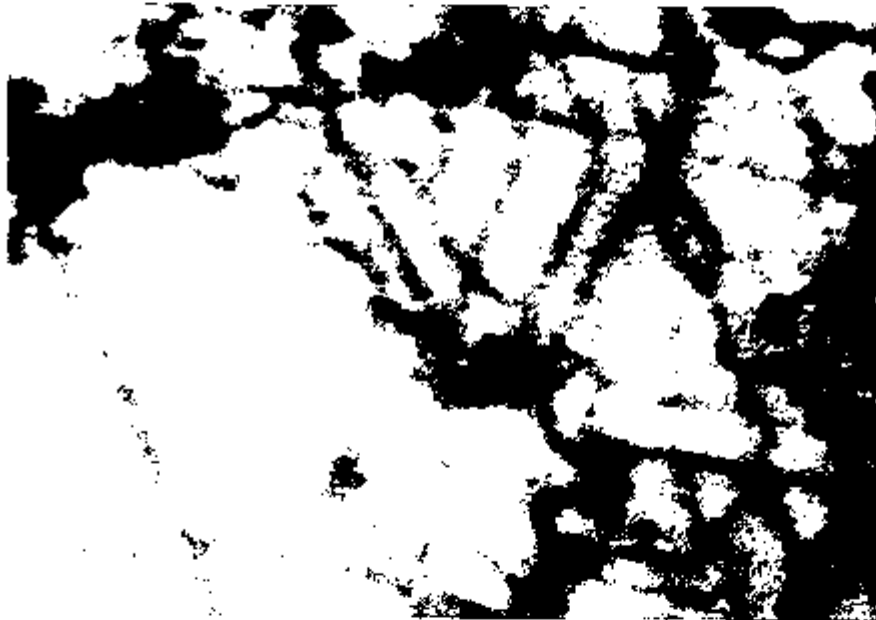
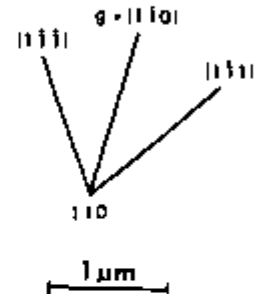


Figure 6.2. Evolution du réseau des dislocations créé à basse température lors du chauffage

Figure 6.3. Réseau de dislocations observé à 222K, après déformation à 40K



T = 270 K

F = 0.1 N

1 μm

Figure 6.4. Réseau de dislocations d'un échantillon soumis au traitement de stabilisation du pic  $\gamma$  (paragraphe 5.2) observé à 270K

### 6.3.3. Conclusion des observations par MET

Les observations par MET ont montré que: a) quelques dislocations vis créées par la déformation à basse température disparaissent dans l'intervalle de température correspondant au stade W et, b) un réseau de dislocations stable contenant quelques dislocations de caractère vis existe à 270K dans les échantillons soumis au traitement de stabilisation du pic  $\gamma$ . La possibilité d'ancrage au stade W peut être éliminée, mais il est très difficile de définir le processus de réarrangement du réseau des dis-

locations vis. Sur les échantillons amincis, on doit toujours tenir compte de l'effet perturbateur des forces images dues aux surfaces.

#### 6.4. CONCLUSION

Au paragraphe 1.5.4.2, nous avons fait un résumé des principales observations expérimentales sur des métaux de transition c.c. Nous remarquons qu'on devait comparer ces métaux en considérant, d'une part, les différentes solubilités en impuretés interstitielles et, d'autre part, les différentes valeurs de la limite élastique macroscopique en fonction de la température. Après les observations présentées dans ce travail et les résultats que nous venons de présenter dans ce chapitre, nous pouvons conclure que: a) dans les métaux purs, les phénomènes de relaxation intrinsèque sont semblables, b) les phénomènes extrinsèques (interaction dislocations-hydrogène) sont aussi semblables entre les métaux du groupe V (V, Nb, Ta) et du groupe VIII (Fe- $\alpha$ ) et c) le pic  $\gamma$  est instable dans les métaux des trois groupes, le tantale présente un phénomène particulier qui est le pic  $\gamma_2$ . L'explication de ce fait est peut-être la proximité de la relaxation  $\gamma$  par rapport à la relaxation de Snoek due à l'oxygène, permettant la migration de cette impureté vers les dislocations avant un réarrangement complet de ce réseau.

## CHAPITRE 7

### CONCLUSION

#### 7.1. MOBILITE DES DISLOCATIONS DANS LES METAUX C.C.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de durcissement à basse température des métaux à structure cubique centrée, l'étude systématique de la mobilité intrinsèque des dislocations dans Nb a été entreprise. Après avoir clairement mis en évidence l'effet des impuretés (en particulier des impuretés interstitielles C, O, N), on a défini les conditions de température et d'amplitude de déformation optimales pour avoir un pic  $\gamma$  élevé. Ce pic qui apparaît à une température de 270K pour une fréquence de 1 Hz est certainement dû à la formation thermiquement activée des doubles décrochements sur les dislocations vis. L'étude des caractéristiques de relaxation a donné une énergie de relaxation  $E = 0,61 \pm 0,02$  eV et une fréquence limite de  $\sim 10^{12}$  Hz. Cette valeur élevée de l'énergie de relaxation est responsable du durcissement des métaux c.c. à basse température.

Par ailleurs, on constate que le réseau des dislocations vis responsable du pic  $\gamma$ , est profondément instable (mais qu'il est possible de le stabiliser au moyen de traitements thermomécaniques ad-hoc).

Une étude de la restauration montre que le pic  $\gamma$  se restaure en deux stades: un stade W (180-240K) et un stade X (280-350K). Le premier a été associé à l'élimination des longues dislocations vis proches et le deuxième à la disparition des dislocations vis plus éloignées. Afin de vérifier ces interprétations, des observations parallèles en MET ont été effectuées. L'échantillon a été déformé dans le microscope à basse température ( $\sim 40$ K) et chauffé jusqu'à la température ambiante. Vers 200K (stade W), on observe la disparition de la plupart des dislocations vis créées à basse température, ce qui confirme l'interprétation donnée au stade W.

Une étude comparative des pics de la relaxation  $\alpha$  a été entreprise, en relation avec les observations faites à Stuttgart (Prof. Schultz) sur le rôle de l'hydrogène. L'évolution antisymétrique des pics  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  corrobore notre interprétation de l'évolution des réseaux de dislocations vis et coins au cours des stades de restauration.



## 7.2. PROPOSITIONS POUR DES TRAVAUX FUTURS

### 7.2.1. Etude des défauts ponctuels créés par déformation à basse température

Il est connu que la déformation crée généralement des défauts ponctuels et des dislocations. Si la déformation est réalisée à haute température, ces défauts peuvent se réarranger et on ne verra pas une évolution de ce réseau à basse température. Par contre, si la déformation a lieu à basse température, les défauts ponctuels et les dislocations se réarrangeront pendant le chauffage modifiant le spectre observé. Il est important de faire une étude systématique de la création et de l'annihilation des défauts ponctuels créés par écrouissage et de son influence sur les défauts déjà existants ou créés simultanément. L'effet du mode de déformation sur la quantité et le type de défauts doit être inclue dans cette étude.

### 7.2.2. Etude des phénomènes de relaxation observés dans ce travail, mais en utilisant la méthode récemment développée par Gremaud (95)

Cette nouvelle technique pourrait être utilisée pour mettre en évidence les mécanismes associés à chaque pic du spectre de frottement intérieur et préciser ainsi les mécanismes de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\gamma$ .

En outre, chaque courbe  $\Delta\alpha(\sigma)$  et  $\frac{\Delta v}{v}(\sigma)$  correspondant à une température fixe T, on peut étudier cette courbe (donc l'interaction dislocations-hydrogène) sans que la concentration  $C_d$  varie.

### 7.2.3. Etude par microscopie électronique

Une étude par microscopie électronique à haute tension, qui est facilitée par l'énergie de seuil élevée du niobium, permettra d'atténuer l'effet de surface sur les dislocations, en permettant des observations sur des échantillons plus épais. L'évolution du réseau de dislocations créé par déformation à basse température pourra être suivie dans l'intervalle de température correspondant aux stades W et X.

## RÉFÉRENCES

- (1) P.B.Hirsch, 5th Int. Conf. on Crystallography, Cambridge (oral communication) p.139 (1960)
- (2) F.Kroupa et V.Vitek, Czech.J.Phys. B14, 337 (1964)
- (3) A.H.Cottrell et B.A.Bilby, Phil.Mag. 42, 573 (1951)
- (4) R.A.Foxall, M.S.Duesbery et P.B.Hirsch, Can.Journ.Phys. 45, 607 (1967)
- (5) V.Vitek, Phys.Stat.Sol. 15, 557 (1966)
- (6) V.Vitek, Crystal Lattice Defects, 5, 1 (1974)
- (7) H.Suzuki, Dislocation Dynamics, Battelle Colloquium, Eds. A.R.Rosenfield, G.T.Hahn, A.L.Bement et R.I.Jaffee (New York: McGraw-Hill) p.679 (1968)
- (8) A.Seeger et C.Wüthrich, Nuovo Cimento, 33B, 38 (1976)
- (9) P.C.Gehlen, Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects, Battelle Colloquium, Eds. P.C.Gehlen, J.R.Beeler Jr., R.I.Jaffee (New York: Plenum Press) p.475 (1972)
- (10) H.D.Solomon et C.J.McMahon Jr.: Work Hardening, edited by J.P.Hirth et J.Weertman, Vol.46 (New York, N.Y., 1968), p.311
- (11) G.Taylor et J.W.Christian, Phil.Mag., 15, 893 (1967)
- (12) A.Luft et L.Kaun, Phys.Stat.Sol., 37, 781 (1970)
- (13) L.P.Kubin, Thèse Université Paris-Sud (1971)
- (14) C.C.Chen et R.J.Arsenault, Acta Metall. 23, 255 (1975)
- (15) M.Schreiner, Thèse Université de Stuttgart (1974)
- (16) R.Lachenmann et H.Schultz, Zeitschrift Metallkunde 66, 443 (1975)
- (17) J.E.Dorn et S.Rajnak, Trans.Met.Soc. AIME, 230, 1052 (1964)
- (18) J.Diehl, M.Schreiner, S.Staiger et S.Zwiesele, Scripta Met. 10, 949 (1976)
- (19) T.A.Read, Phys. Rev. 58, 371 (1940)
- (20) P.G.Bordoni, Ric. Sci. 19, 851 (1949)
- (21) P.G.Bordoni, J. Acoust. Soc. Am. 26, 495 (1954)

- (22) D.H.Niblett et J.Wilks, *Phil.Mag.*, 1, 415 (1956)
- (23) A.Seeger, *J. Phys.* 32, C2-193 (1971)
- (24) G.Fantozzi, W.Benoit, C.Esnouf et J.Perez, *Ann. de phys.* 4, 1 (1979)
- (25) W.P.Mason, *Phys. Rev.*, 98, 1136 (1955)
- (26) J.Weertman, *Phys. Rev.*, 101, 1429 (1956)
- (27) A.Seeger, *Phil.Mag.* 1, 651 (1956)
- (28) A.Seeger, H.Donth et F.Pfaff, *Discussion Faraday Soc.* 23, 19 (1957)
- (29) V.K.Paré, *J.Appl.Phys.* 32, 332 (1961)
- (30) A.Seeger et P.Schiller, *Acta Metall.*, 10, 348 (1962)
- (31) H.Engelke, *Phys.Stat.Sol.*, 36, 231 et 245 (1969)
- (32) R.H.Chambers, *Phys. Acoust. III A*, Academic Press, New York, p.123 (1966)
- (33) J.Schlipf et R.Schindlmayr, *Nuovo Cimento*, 33B, 22 (1976)
- (34) G.Alefeld, *Lattice Defects and Their Interactions*, Academic Press, New York, p.408 (1967)
- (35) G.Alefeld, R.H.Chambers et T.E.Firle, *Phys.Rev.*, 140A, 1771 (1965)
- (36) C.Esnouf, Thèse Université de Lyon (1978)
- (37) P.Stadelmann et W.Benoit, *Helv.Phys.Acta*, 52, 637 (1979)
- (38) I.G.Ritchie, J.F.Dufresne et P.Moser, *Phys.Stat.Sol.(a)* 52, 331 (1979)
- (39) L.J.Bruner, *Phys.Rev.Letters*, 3, 411 (1959)
- (40) L.J.Bruner, *Phys.Rev.*, 118, 399 (1960)
- (41) M.Kakegawa et K.Sakamoto, *Jap.J.Appl.Phys.* 9, 1057 (1970)
- (42) M.Weller, *Communication Q<sup>-1</sup>*, Strasbourg (1980)
- (43) F.Louchet, Thèse Université de Toulouse (1976)
- (44) G.Cannelli et F.M.Mazzolai, *J.Phys.Chem.Solids*, 31, 1913 (1970)
- (45) F.M.Mazzolai et M.Nuovo, *Sol. State Commun.*, 7, 103 (1969)
- (46) H.Mizubayashi, S.Okuda et M.Daikubara, *Scripta Met.*, 13, 1131 (1979)
- (47) M.Maul et H.Schultz, à paraître

- (48) N.Igata, A.Kohyama, K.Miyahara, S.Sato et H.Yoshida: Proceedings of the 1971 Int. Conf. Mech. Behaviour of Materials, Vol.1, p.58 (1972)
- (49) G.Knoblach, Acta Met., 24, 491 (1976)
- (50) H.E.Schaefer, H.Schultz et H.P.Stark, Proc. 3rd European Conf. on Int. Friction and Ultrasonic Attenuation, Manchester, July 1979
- (51) M.Koiwa, K.Shibata et O.Yoshinari, Trans. JIM 21, 191 (1980)
- (52) K.Shibata et M.Koiwa, à paraître
- (53) G.Ferron, M.Quintard et P.Mazot, Scripta Met., 12, 623 (1978)
- (54) R.Klam, H.E.Schaefer et J.Schultz, Sixth Internat. Conf. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Tokyo (1977)
- (55) M.W.Stanley et Z.C.Szkopiak, J.Nucl.Mat., 23, 163 (1967)
- (56) R.H.Chambers et J.Schultz, 10, 466 (1962)
- (57) R.H.Chambers, J.Appl. Phys.Lett., 2, 165 (1963)
- (58) J.Filloux et R.H.Chambers, J. Metals, 14, 695 (1962)
- (59) H.Schultz, M.Maul, U.Rodrian et R.Grau, Proc. 5th Intern. Sympos. on High Purity Materials in Science and Techn., Vol.III, p.334, Dresden 1980
- (60) G.E.Rieu, Acta Met., 26, 1 (1978)
- (61) B.Secretan, Helv. Phys. Acta, 37, 699 (1964)
- (62) R.Grau, à paraître
- (63) B.Martinet, Helv. Phys. Acta, 37, 673 (1964)
- (64) V.Hivert, P.Groh, P.Moser et W.Frank, Phys. Stat. Sol.(a), 42, 511 (1977)
- (65) I.G.Ritchie, J.F.Dufresne et P.Moser, Proc. Sixth Intern. Conf. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Tokyo, 1977
- (66) K.Takita et K.Sakamoto, Scripta Met., 4, 403 (1970)
- (67) P.Moser, J.F.Dufresne et I.G.Ritchie, Proc. Sixth Internat. Conf. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Tokyo, 1977
- (68) I.G.Ritchie, J.F.Dufresne et P.Moser, Phys.Stat.Sol., 50, 617 (1978)
- (69) P.Astié, J.P.Peyrade et P.Groh, Scripta Met., 14, 611 (1980)

- (70) C.Zener - Elasticité et anélasticité des métaux DUNOD (1955).
- (71) B.S.Berry et A.S.Nowick - Physical Acoustics IIIA, Academic Press, New York, p.1, (1966)
- (72) P.A.Grandchamp, Thèse EPF-Lausanne (1970)
- (73) T.Jalanti, Thèse EPF-Lausanne (1975)
- (74) C.Bonjour, Thèse EPF-Lausanne (1977)
- (75) J.L.Snoek, Physica 6, 161, 321, 591, 797 (1939)
- (76) R.De Batist, Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids, North-Holland, Amsterdam, p.29 (1972)
- (77) R.Bullough et R.C.Newman, J.Phys.Soc.Japan 18, (III) 27 (1963)
- (78) V.A.Somenkov, A.V.Gurskaya, M.G.Zemlyanov, E.M.Kost, N.A.Chernoplekov et A.A.Chertkov, Sov.Phys.Solid State, 10, 2133 (1969)
- (79) J.P.Hirth et J.Lothe, Theory of dislocations, McGraw Hill, New York, p.58 (1968)
- (80) D.K.Alekseeva, V.N.Bykov, V.A.Levdik, N.F.Miron et V.P.Shantarovich, Physica Scripta, 20, 683 (1979)
- (81) E.Fromm et H.Jehn, Metall. Trans. 3, 1685 (1972)
- (82) H.Schultz, Mater.Sci.Eng., 3, 189 (1968)
- (83) U.Rodrian, Thèse Université de Stuttgart (1980)
- (84) R.Klam, H.Schultz et H.E.Schaefer, Acta Met. 27, 205 (1979)
- (85) K.Faber et H.Schultz, Rad. Effects, 31, 157 (1977)
- (86) H.Conrad, The relation between the structure and mechanical properties of metals, National Physical Laboratory, Teddington, (Middlesex) p.475 (1963)
- (87) A.Seeger, soumis à Zeitschrift für Metallkunde
- (88) R.Pichon, F.Vanoni, P.Pichon, G.de Keating-Hart et P.Moser, Revue de Phys. Appl. 5, 427 (1970)
- (89) M.Shimada et K.Sakamoto, Scripta Met. 13, 1177 (1979)
- (90) H.Schultz, communication personnelle (Manchester)
- (91) M.Maul et H.Schultz, à paraître
- (92) G.Schoeck, Acta Met. 11, 617 (1963)

- (93) R.E.Miner, R.Gibala et F.A.Hultgren, *Acta Met.* 24, 233 (1976)
- (94) C.Baker et H.K.Birnbaum, *Acta Met.* 21, 865 (1973)
- (95) G.Gremaud, Thèse EPF-Lausanne (1981)

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Institut de génie atomique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, au laboratoire de physique métallurgique, sous la direction de Monsieur le Professeur W. Benoît, auquel j'exprime une vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté tout au long de ce travail, les encouragements qu'il m'a prodigués et les discussions qu'il ne m'a pas ménagées.

Je prie Monsieur le Professeur B. Vittoz, ancien directeur de cet institut, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accepté au sein du laboratoire et pour son esprit de contact.

Je remercie Monsieur le Professeur E. Moser de l'EPF-L d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je remercie Monsieur le Professeur H. Schultz des nombreux contacts et discussions que nous avons eus et d'avoir accepté d'être membre du jury.

J'exprime ma gratitude à MM. G. Fantozzi et P. Moser, avec qui j'ai beaucoup appris lors de nos discussions.

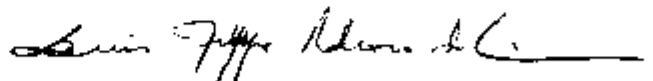
Mes remerciements s'adressent également à mes collègues: Messieurs P. Stadelmann, R. Schaller, F. Baudraz, G. Gremaud et C. Diallo, pour leur précieuse collaboration.

De même, je remercie Messieurs B. Guisolan, A. Steiner, Ph. Buffat et R. Gotthardt, de leur disponibilité lors des mesures au microscope électronique.

Je remercie également tous les techniciens de l'institut et plus particulièrement, Monsieur C. Jacquat pour les dessins, Messieurs Ph. Bugnon et J. Hägi pour les reproductions photographiques.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Madame D. Besson pour la dactylographie impeccable de ce texte.

Finalement, j'exprime aussi ma reconnaissance à l'Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Sao Paulo, qui m'a soutenu financièrement.



Luis F. Pedroso de Lima  
Lausanne, mai 1981