Étude des défauts ponctuels dans le niobium

R. Pichon, F. Vanoni, P. Bichon, G. de Keating-Hart, P. Moser

► To cite this version:

R. Pichon, F. Vanoni, P. Bichon, G. de Keating-Hart, P. Moser. Étude des défauts ponctuels dans le niobium. *Revue de Physique Appliquée*, 1970, 5 (3), pp.427-436. 10.1051/rphysap:0197000503042700 . jpa-00243412

HAL Id: jpa-00243412

<https://hal.science/jpa-00243412>

Submitted on 1 Jan 1970

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE DES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LE NIOBIUM

R. PICHON, F. VANONI, P. BICHON, G. de KEATING-HART, P. MOSER

C. E. N. G., 38, Grenoble

Résumé. — Un niobium de très haute pureté a été élaboré par fusion de zone puis recuit sous ultra-vide. La pureté a été contrôlée par des mesures de résistivité à 4 °K et par des analyses par activation ($\frac{R_{umb}}{R_{4\text{°K}}} = 2\,000$; $0 < 1\text{ ppm}$, $C < 1\text{ ppm}$) .

Ce niobium a été irradié avec des électrons à très basse température, une étude du revenu de la résistivité a été entreprise dans le but de préciser un modèle décrivant les processus d'annihilation et d'agglomération des défauts créés par irradiation. Une étude comparative avec d'autres métaux cubiques centrés (Fe, Mo) conduit à accepter l'hypothèse d'un interstitiel intrinsèque migrant à basse température. Elle permet de rejeter l'hypothèse d'un second interstitiel intrinsèque migrant à une température plus élevée.

L'étude des interactions des défauts intrinsèques avec les impuretés a été faite sous deux aspects : premièrement modification des processus d'annihilation et d'agglomération des défauts ; deuxièmement piégeage des impuretés par les défauts.

Abstract. — High purity niobium was produced by the zone melting technique and then annealed in ultra high vacuum. The purity was monitored by resistivity measurements at 4 °K and by activation analysis.

Electron irradiation studies were then made on the niobium at very low temperatures. Measurements of the resistivity recovery were carried out with the object of determining a model which describes the process of annihilation and agglomeration of the radiation induced defects. A comparative study with other b. c. c. metals (Fe and Mo) leads to the acceptance of the hypothesis of an intrinsic interstitial migrating at low temperature. This permits the refutation of the hypothesis of a second type of intrinsic interstitial mobile at ambient temperatures. Study of the interaction of the intrinsic defects with the impurity has been made from two viewpoints — firstly modification of the defect clustering and annihilation processes and secondly trapping of the impurity by the defects.

I. Introduction. — Cet article présente les activités de la Section de Physique du Solide du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble dans le domaine des métaux réfractaires et plus particulièrement du niobium.

Ces activités ont pour objet l'étude des défauts créés par irradiation à basse température et pour but l'élaboration d'un modèle décrivant les processus de formation des défauts et d'élimination au cours d'un traitement thermique approprié.

Ce problème est d'actualité. En effet, dans ce domaine les chercheurs sont divisés. On ne sait pas à quelle température migre l'un des défauts les plus simples créés par irradiation, à savoir : l'interstitiel libre intrinsèque.

— Pour les uns, ce défaut : migre à basse température (plus précisément vers la fin du stade I de revenu de la résistivité). Il effectue quelques centaines de sauts, puis s'annihile dans une lacune ou s'associe avec un autre interstitiel.

— Pour les autres, il existerait deux formes d'interstitiels : la forme envisagée ci-dessus serait instable et fugitive et se convertirait en une forme stable, migrant au voisinage de la température ambiante (au niveau du stade III de revenu de la résistivité).

Un congrès international a été organisé pour faire

progresser cette question (International conference on vacancies and interstitials in metals — Sept. 23-28 1968 — Kernforschungsanlage, Jülich, Germany) mais il n'a pas permis de trancher définitivement cette alternative. Si l'on se réfère au nombre de publications relatives aux métaux réfractaires le premier modèle semblerait admis pour le niobium. Au contraire, le second l'emporterait pour le molybdène [1].

Notre laboratoire était bien placé pour aborder cette question. En effet, il avait mis au point un ensemble de techniques originales permettant de « voir » l'interstitiel au cours de sa migration et avait obtenu de fructueux résultats au sujet du fer [2] [3]. La transposition de ces techniques pour l'étude des métaux réfractaires nous a conduits à rejeter définitivement la seconde hypothèse (deux types d'interstitiels).

Nous avons également obtenu des résultats importants sur les interactions des défauts créés par irradiation et les impuretés. Dans du niobium pollué par de l'oxygène nous avons mis en évidence un phénomène de piégeage et de dépiégeage entre l'interstitiel de niobium et l'interstitiel d'oxygène. Ce résultat est cohérent avec le modèle proposé.

Ces études fondamentales ont nécessité la mise en

place d'un important ensemble d'élaboration, de mise en forme de contrôle et d'analyse d'échantillons de très haute pureté.

Les résultats obtenus pour le niobium montrent que le métal obtenu peut rivaliser avec les meilleurs du monde.

Les dispositifs d'élaboration et de mesure sont désormais opérationnels et ils pourraient être éventuellement mis à la disposition d'autres laboratoires.

II. Préparation et purification des échantillons. — Un ensemble de purification, de dopage et d'analyses d'échantillon de niobium a été mis en place dans notre laboratoire.

II.1 PURIFICATION ET DOPAGE DU NIOBIUM. —

II.1.1 Origine du métal. — La Société Kuhlmann a élaboré une série de lots d'oxydes de niobium. Après analyse par M. Laverlochère du S. A. R. du C. E. N. G. le lot n° 15 a été sélectionné pour sa pureté en éléments réfractaires, ces métaux sont difficiles à éliminer par nos moyens de purification. Les résultats obtenus sont les suivants ($W = 0,0019$ at %, $Mo = 0,006$ at %, $Ta = 0,006$ at %).

II.1.2 Elaboration du métal. — L'oxyde est réduit par carbothermie par la Société Kuhlmann. La grenaille de niobium obtenue est fondue par nos soins sous forme de lingot dans un four à bombardement électronique sous un vide de 10^{-5} torr. Sur ce lingot nous effectuons une fusion de zone sous un vide 10^{-8} torr, elle est effectuée par bombardement électronique.

II.1.3 Mise en forme. — Les échantillons sont mis en forme à la température ambiante par des moyens classiques (machine à réteindre, filières, laminoirs) ; les dimensions des échantillons les plus courantes sont les suivantes :

- fils de diamètre 0,6 et 0,1 mm
- plaques d'épaisseur 0,3 mm.

Type de recuit	Analyse par activation	Frottement intérieur
—	—	—
2 000 °C vide 10^{-9} torr	0,7 ppm d'oxygène	1 ppm d'oxygène
1 500 °C vide 10^{-8} torr O_2	15 et 20 ppm d'oxygène	20 ppm d'oxygène
1 500 °C vide 10^{-7} torr O_2	240 et 260 ppm d'oxygène	250 ppm d'oxygène

Nous avons pu également doser les quantités d'oxygène en solution interstitielle dans le niobium, par des mesures de frottement intérieur. La hauteur du pic de Snoek associé à l'oxygène est en effet proportionnelle à cette quantité. Pour la déterminer nous avons utilisé l'étalonnage de Powers et Doyle [5]. Nous pouvons noter la similitude des résultats obtenus par deux méthodes entièrement différentes.

II.3 CONTRÔLE DE LA PURETÉ DES ÉCHANTILLONS. — La mesure de la résistivité électrique des échantillons à basse température est un procédé simple pour caractériser la pureté globale d'un échantillon. Nous

II.1.4 Traitement thermique final. — Ce traitement permet l'élimination des impuretés gazeuses (O, N et C) présentes dans l'échantillon après mise en forme ; d'autre part il permet une recristallisation du métal. Il est effectué sous un vide de 10^{-9} torr à la température de 2 000 °C.

II.1.5 Dopage des échantillons. — De faibles quantités d'oxygène ou d'azote ont été introduites dans des échantillons de niobium pur. Ce traitement est effectué de la manière suivante : sur un échantillon purifié à 2 000 °C sous un vide de 10^{-9} torr, une faible pression partielle d'oxygène ou d'azote (10^{-7} torr) est maintenue dans l'enceinte de purification la température de l'échantillon est de 1 500 °C, la durée du traitement d'une heure.

II.2 ANALYSES DES ÉCHANTILLONS. — **II.2.1 Analyse de l'oxygène et de l'azote.** — Ce dosage est effectué dans le laboratoire de M. Engelman du C. E. N. Saclay. La méthode utilisée et l'analyse par activation après irradiation avec des ions d'hélium 3 [4].

II.2.1.1 Dosage de l'oxygène. — Les réactions nucléaires utilisées sont les suivantes :

Le fluor 18 est un émetteur β^+ qui donne des rayons γ d'annihilation de 511 keV, le comptage a lieu par coïncidence.

II.2.1.2 Dosage de l'azote. — Méthode destructive :

Le carbone 11 est extrait par fusion oxydante. Cet émetteur β^+ est compté par coïncidence.

Les résultats sont les suivants :

pouvons faire remarquer que cette mesure n'est pas parfaitement quantitative, en effet la résistivité à basse température des échantillons contenant de faibles quantités d'impureté dépend fortement de la recristallisation du métal, toutefois c'est la plus employée. Sur les échantillons recuits sous un vide de 10^{-9} torr à 2 000 °C, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$\frac{\rho_{293\text{ °K}}}{\rho_{20\text{ °K}}} = 1\,647 \quad \frac{\rho_{293\text{ °K}}}{\rho_{4,2\text{ °K}}} = 2\,316.$$

La mesure de la résistivité à 4,2 °K a été effectuée sous un champ magnétique de 6 kOe.

Ces rapports ont été pendant longtemps les meilleurs [6] ; ils ont été récemment dépassés [7]. Début 1970 nous disposerons d'une deuxième enceinte à ultra-vide qui nous permettra de progresser.

III. Techniques expérimentales. — Les dispositifs mis en œuvre pour la réalisation de ces études sont les suivants :

- des dispositifs d'irradiation à basse température,
- des dispositifs de mesure de résistivité électrique et de frottement intérieur qui permettent de suivre l'évolution des défauts au cours des traitements thermiques appropriés.

Les expériences sont particulièrement délicates dans le cas des métaux réfractaires. En effet il faut créer les défauts à très basse température, pouvoir les conserver à l'état figé à cette même température jusqu'au moment de la mesure. Certains indices nous laissent prévoir que les interstitiels s'annihilent dans le niobium à 16 °K et à 40 °K dans le molybdène. Ainsi l'irradiation et le transfert des échantillons dans l'appareil de mesure doivent être effectués à des températures inférieures.

De grosses difficultés surgissent à ce niveau. Tout d'abord au sujet de la production de ces basses températures. Ensuite au niveau de la pollution. En effet

FIG. 1. — Principe d'irradiation aux neutrons à 28 °K.

à ces températures, l'air se solidifie sur l'échantillon ce qui perturbe profondément les mesures.

III.1 DISPOSITIFS D'IRRADIATION. — Le problème des irradiations a été résolu par le Service de Physico-Chimie Basse Température du C. E. N. G. qui a réalisé les boucles d'irradiation aux neutrons fonctionnant au néon liquide (28 °K) (Fig. 1) et à l'hélium liquide (4 °K). Les irradiations sont effectuées dans la pile Mélusine. Les doses peuvent atteindre 10^{18} nvt > 1 MeV. Pour les irradiations aux électrons, elles sont effectuées soit dans un cryostat contenant de l'hydrogène liquide (20 °K) (Fig. 2) couplé à un accélérateur Van de Graff de 3 MeV, soit dans un cryogénérateur Philips couplé à un accélérateur Van de Graff de 2 MeV ; les doses peuvent atteindre 10^{19} électrons/cm². Un cryostat fonctionnant avec de l'hélium liquide (4 °K) sera mis en service en 1970.

FIG. 2. — Cryostat d'irradiation aux électrons à 20 °K.

- ①. Dewar à hydrogène.
- ②. Hydrogène liquide.
- ③. Vide.
- ④. Entrée du faisceau électronique.
- ⑤. Sortie.
- ⑥. Fenêtres en aluminium.
- ⑦. Support.
- ⑧. Porte-échantillon, échantillon.

III.2 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — **III.2.1 Mesures de résistivité électrique.** — L'introduction des défauts ponctuels dans un métal entraîne une augmentation de la résistivité électrique de celui-ci. Cette augmentation est proportionnelle à la concentration des différents défauts introduits ; d'autre part les mesures doivent être effectuées à basse température dans notre cas 20,4 °K (température de l'hydrogène liquide) à plus haute température les précisions seraient moindres du fait de l'introduction d'un terme de résistivité électrique supplémentaire dû à l'agitation thermique des ions du réseau cristallin.

Au cours d'un traitement thermique approprié cet excès de résistivité est éliminé d'une manière discontinue, chaque accélération de restauration du revenu de

l'accroissement de résistivité correspond à une annihilation ou à une agglomération des défauts présents, ces accélérations sont généralement appelées stade de revenu de la résistivité. L'identification des défauts responsables de ces stades constitue le but de nos études.

La figure 3 présente un échantillon fixé sur son support. Il est irradié sous cette forme puis transféré à l'aide d'une louche dans un cryostat de mesure rempli par de l'hydrogène liquide. Il est ensuite mis en place dans une cloche à double paroi (vide d'isolement 10^{-6} torr) contenant deux fours concentriques. A la partie supérieure un orifice permet l'évacuation des gaz de la partie centrale. S'il est ouvert la cloche est pleine d'hydrogène liquide, s'il est fermé, le gaz ne peut plus s'échapper, la cloche est vidée de son hydrogène liquide et le traitement thermique peut commencer.

La précision des traitements thermiques doit être extrêmement grande. La figure 4 présente les traitements thermiques habituellement utilisés. A titre d'exemple, les traitements isochrones sont effectués de degré en degré, avec une précision de régulation de $1/20$ de degré et une précision de mesure de $1/50$ de

FIG. 3. — Porte-échantillon pour les mesures de résistivité électrique.

FIG. 4. — Définition des traitements thermiques.

FIG. 5. — Schémas de principe de la régulation de température.

FIG. 6. — Schémas de principe des mesures de résistivité électrique.

FIG. 7. — Pendule de frottement intérieur basse fréquence.
II-3 Pendule de torsion.

degré. La figure 5 donne le principe de la régulation de température.

Le principe de la mesure de résistivité est donné sur la figure 6. Il s'agit d'une simple mesure de tension et d'intensité, mais les tensions électriques à mesurer sont si faibles (de l'ordre de 100 μ V mesuré à $\pm 0,05 \mu$ V) qu'un soin extrême doit être apporté au montage électrique.

III.2.2 *Mesure de frottement intérieur.* — Lorsqu'un échantillon est soumis à une torsion alternative il ne restitue pas exactement en une demi-période l'énergie introduite dans la demi-période précédente. La perte d'énergie entraîne l'amortissement du mouvement oscillatoire. Cet amortissement est mesuré simplement sur un pendule de torsion par l'intermédiaire du décrément logarithmique δ . On peut montrer les équivalences suivantes :

$$Q^{-1} = \frac{dE}{E} = \frac{\delta}{\pi}$$

Q^{-1} = frottement intérieur,
 dE = perte d'énergie par cycle,
 E = énergie élastique emmagasinée.

La figure 7 présente le schéma d'un pendule réalisé dans notre laboratoire, on voit qu'il est de type inversé ce qui réduit la tension sur l'échantillon. Il a été rendu commercialisable grâce à l'appui de la DRME (*).

L'étude du frottement intérieur des échantillons irradiés à la température ambiante pose peu de problèmes, il suffit de fixer l'échantillon dans le pendule.

Au contraire l'étude à basse température est beaucoup plus délicate, l'échantillon irradié à 28 °K ne doit pas être réchauffé sinon les défauts créés par irradiation disparaissent. Il ne doit pas être au contact de l'air, en effet si un cristallite d'air solide se dépose sur l'échantillon il apparaît un phénomène parasite d'amplitude supérieure au phénomène recherché. De plus l'échantillon ne doit subir aucune contrainte mécanique importante sous peine de voir les défauts balayés par les dislocations. Enfin l'échantillon est souvent radioactif et il faut protéger l'opérateur. Pour résoudre ces difficultés les transferts et montage des échantillons sont effectués dans une boîte à gants avec un dispositif semi-automatique (Fig. 8 et 9). Le détail du transfert sera décrit ultérieurement [8].

Afin d'éviter ces difficultés, un pendule fonctionnant dans le cryostat a été construit (Fig. 10). L'échantillon est monté à température ambiante avant irradiation. Après irradiation l'hydrogène liquide est chassé et l'étude peut commencer, sans déplacement ni pollution des échantillons. Cette solution élégante est malheureusement plus coûteuse. Par contre début 1970, nous aborderons les irradiations à 4 °K et cette technique se révèle la seule possible à cette température.

IV. **Résultats expérimentaux.** — Trois idées directrices ont orienté ces études :

— Recherche d'un phénomène qui puisse démontrer l'existence d'un interstitiel migrant librement, soit à basse température, soit au voisinage de l'ambiante, afin de trancher entre les deux interprétations en présence. Sous cet aspect, il était intéressant d'établir une

(*) Et. SETARAM, 101-103, rue de Sèze, 69-Lyon 6°.

FIG. 8. — Dispositif de transfert des échantillons de frottement intérieur sous atmosphère contrôlée.

comparaison entre le niobium et le molybdène, puisque ces métaux semblent opposés dans leur comportement.

— Influence d'une impureté sur le processus d'élimination de défauts.

— Réciproquement, influence des défauts d'irradiation sur des impuretés en solution.

Ces deux dernières idées ont conduit à des expériences sur l'alliage niobium-oxygène.

IV.1 RECHERCHE D'UN MODÈLE. — IV.1.1 Recherche d'un interstitiel libre au stade III. — IV.1.1.1 Mesure de résistivité. — Les figures 11 et 12 présentent le revenu de la résistivité du niobium irradié aux électrons à 20,4 °K. Cette mesure est obtenue au cours d'un recuit isochrone.

La figure 13 présente les courbes équivalentes du molybdène. Nous voyons que le revenu de la résistivité s'effectue en plusieurs stades. Les chiffres romains

FIG. 9. — Principes du montage des échantillons irradiés à 28 °K.

1. Fil de suspension du container.
2. « Harpon ».
3. Echantillon.
4. Porte-échantillon.
5. Container.
6. Positionneur.
7. Commande de la place inférieure.
8. Tige du pendule.
9. Tube de protection thermique et mécanique.
10. Cryostat de mesure.

présentent la numération habituelle de ces stades. Sur ces figures, on note un stade III très faible dans notre niobium de très haute pureté. Au contraire le stade III du molybdène est très important. Nous retrouvons là un résultat classique qui avait conduit à l'hypothèse d'un deuxième type d'interstitiel. Une étude détaillée du stade III du molybdène révèle une structure fine (Fig. 14) ce qui n'est pas compatible avec l'hypothèse d'un processus simple.

IV.1.1.2 *Mesure de frottement intérieur.* — Les défauts ponctuels dans un cristal parfait produisent des distorsions élastiques locales ; elles n'ont pas la symétrie du réseau lorsqu'elles sont produites par des interstitiels dans les métaux cubiques corps centré.

Lorsque l'on soumet un tel cristal à une contrainte mécanique extérieure σ , on obtient une orientation préférentielle de ces défauts. Elle donne naissance à une déformation macroscopique dite déformation « anélastique » ε_{an} . Comme pour les déformations élastiques ε_d , elle est proportionnelle à la contrainte, contrairement à celle-ci elle n'est pas instantanée, elle exige un certain temps caractérisé par le temps τ de relaxation du processus.

Aussi l'évolution au cours du temps de la déformation d'un cristal irradié soumis à une contrainte σ au temps $t = 0$ est de la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \bar{\varepsilon}_{an} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right).$$

Dans les cas les plus simples une relaxation mécanique est caractérisée par les deux paramètres Δ et τ :

— $\Delta = \varepsilon_{an}/\varepsilon_d$ est un paramètre thermodynamique sans dimension indépendant de la contrainte,

FIG. 10. — Pendule de frottement intérieur fonctionnant dans le cryostat d'irradiation.

— τ est le temps de relaxation du processus, il peut être relié au temps moyen de saut des défauts d'une position interstitielle à une autre il est de la forme :

FIG. 11. — Courbe de revenu de la résistivité d'un échantillon de niobium irradié aux électrons à 20 °K. (Isochrone = $\Delta T = 3$ °K pour 20 °K $< T < 80$ °K, $\Delta T = 5$ °K pour 80 °K $< T < 300$ °K, $\Delta T = 10$ °K pour $T > 300$ °K.)

FIG. 12. — Dérivée du revenu de la résistivité.

$\tau = \tau_0 \exp(E_r/kT)$, τ_0 et E_r sont les caractéristiques du défaut.

Lorsque le cristal est soumis à une contrainte mécanique sinusoïdale de pulsation ω représentée symbo-

FIG. 13. — Courbe de revenu de la résistivité d'un échantillon de molybdène irradié aux électrons à 20 °K. (Isochrone = $\Delta T = 1$ °K pour 20 °K $< T < 80$ °K, $\Delta T = 3$ °K pour 80 °K $< T < 200$ °K, $\Delta T = 5$ °K pour 200 °K $< T < 500$ °K.)

FIG. 14. — Revenu de la résistivité du molybdène irradié avec des électrons au niveau du stade III, (Isochrone $\Delta T = 5$ °K.)

liquement par $\sigma = \sigma_0 \exp i\omega t$, contrairement au métal parfait la déformation n'est pas en phase avec la contrainte elle est de la forme : $\varepsilon = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) \exp i\omega t$. Dans ce cas nous avons une perte d'énergie dE par cycle. Par définition le frottement intérieur Q^{-1} est égal au déphasage entre la contrainte et la déformation ; dans le cas d'un processus simple de relaxation caractérisé par Δ et τ , on montre qu'il est de la forme :

$$Q^{-1} = \frac{dE}{E} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

on remarque qu'il est maximum pour $\omega\tau = 1$.

Les expériences sont réalisées au cours d'une montée linéaire de la température, ω étant fixée. Dans ce cas un défaut possédant une symétrie moindre que celle du réseau peut donner lieu à des pics de frottement intérieur, la température du maximum de ces pics est donnée par les caractéristiques τ_0 et E_r du défaut.

Notre laboratoire s'est spécialisé dans la recherche des pics de frottement interne résultant de la présence d'atomes interstitiels de même nature que le métal irradié. En particulier nous avons mis en évidence la migration de l'interstitiel de fer dans le fer [2]. Nous avons mis en évidence les diverses propriétés de cet interstitiel grâce à l'étude du pic de frottement intérieur qu'il lui est associé [3] [4].

Dans le cas du molybdène l'existence d'un deuxième type d'interstitiel semblait prouvée depuis les travaux de De Jong [10] qui prétendait avoir mis en évidence un phénomène de relaxation mécanique lié à un défaut disparaissant au stade III du revenu de la résistivité.

Nous avons repris ces expériences. Même à très forte dose nous n'avons jamais retrouvé de pic lié au stade III, ce qui était en contradiction avec les expériences de De Jong. Ce résultat négatif nous conduit donc à rejeter, pour le niobium et le molybdène, l'hypothèse d'un interstitiel stable migrant librement au niveau du stade III.

IV.1.2 Recherche d'un interstitiel libre au stade I. — Cette recherche est effectuée par des mesures de frottement interne. Les résultats sont actuellement concluant pour le molybdène. La figure 15 présente les pics de frottement intérieur apparaissant dans le molybdène à 40 °K, aussi bien après irradiation aux électrons qu'aux neutrons. Ces pics sont associés à des défauts qui s'annihilent au stade I de revenu de la résistivité. Une étude comparée avec le pic de l'interstitiel du fer dans le fer [3] donne beaucoup d'arguments en faveur de l'attribution de ce pic à la réorientation de l'interstitiel de molybdène dans le molybdène.

Dans le niobium, un défaut fugitif est mis en évidence à la température d'irradiation 20,4 °K (en effet

FIG. 15. — Frottement intérieur du molybdène irradié aux électrons à 20 °K et aux neutrons à 28 °K.

la résistivité de l'échantillon irradié à 20,4 °K décroît rapidement après arrêt de l'irradiation). Ce défaut est probablement l'interstitiel cherché et un pendule fonctionnant à partir de 4 °K sera mis en fonction début 1970, pour détecter un pic éventuel.

IV.2 EFFET DE L'OXYGÈNE SUR LA MIGRATION DE L'INTERSTITIEL DE NIOBIUM. — La figure 16 présente le revenu de la résistivité d'un échantillon de niobium pollué par 250 ppm d'oxygène. On voit apparaître un stade supplémentaire à 215 °K, c'est-à-dire dans le domaine du stade II.

FIG. 16. — Revenu de la résistivité d'un échantillon de niobium contenant 250 ppm d'oxygène en solution.

La comparaison de ces résultats avec ceux du fer pollué par du carbone [11] ou du nickel [12] établi précédemment dans notre laboratoire permettent de proposer l'interprétation suivante :

L'interstitiel de niobium, créé par l'irradiation est mobile à 20,4 °K. Si le niobium est pur l'interstitiel migre et après un nombre de sauts de quelques centaines, rencontre une lacune qui l'annihile. Au contraire si le niobium est pollué, l'interstitiel se fait piéger après une dizaine de sauts et forme un couple interstitiel de niobium-interstitiel d'oxygène suffisamment stable pour subsister après irradiation jusqu'à une température de 215 °K. La dissociation de ce couple et l'annihilation de l'interstitiel de niobium libéré seraient responsables du stade observé à 215 °K.

IV.3 EFFET DES DÉFAUTS SUR L'OXYGÈNE EN SOLUTION DANS LE NIOBIUM. — Des échantillons de niobium contenant 250 ppm d'atomes d'oxygène en solution interstitielle ont été irradiés avec des neutrons (dose 5×10^{18} nvt/MeV) à la température de l'azote liquide.

Ces expériences ont pour but l'étude des interactions entre les défauts créés par irradiation et les atomes d'impureté ici l'oxygène. Des expériences du même type ont été réalisées par Brundage [13] à Oak Ridge.

La mesure du frottement intérieur est ici indiquée pour suivre l'évolution des atomes d'oxygène, en effet ceux-ci sont responsables d'un pic de frottement intérieur situé à 140 °C lorsque la fréquence est de 1 Hz.

La hauteur du pic est proportionnelle à la quantité d'oxygène en solution interstitielle dans le réseau.

La figure 17 présente la hauteur du pic au cours d'un traitement thermique isochrone dont le pas est de 20 °C. Au cours de ce recuit deux stades sont mis en évidence :

- entre 150 °C et 190 °C la hauteur du pic décroît,
- à 270 °C la hauteur du pic croît pour atteindre sa hauteur initiale.

FIG. 17. — Evolution de la hauteur du pic du Snoek de l'oxygène dans du niobium irradié avec des neutrons, au cours d'un traitement thermique isochrone.

Ces résultats sont interprétés de la manière suivante, entre 150 °C et 190 °C l'oxygène est suffisamment

mobile pour être capté par les défauts introduits par irradiation. A partir de 270 °C nous avons une remise en solution de l'oxygène. Ces expériences sont importantes car le domaine de température se situe dans celui du stade III du revenu de la résistivité ; il est donc important de travailler avec les matériaux les plus purs possibles, pour être sûr d'attribuer les stades de restauration de la résistivité à des défauts créés par l'irradiation.

V. Conclusion. — Les contrats DRME (GR 453 et GR 750.113), le contrat DGRST (28.01.378) et la collaboration de la Section de Physique du Solide du C. E. N. G. ont permis de mener à bien un projet comportant :

- l'élaboration d'échantillons de niobium de haute pureté,
- l'étude des défauts ponctuels dans le niobium irradié (étude comparative entre le niobium et le molybdène),
- les interactions défauts-impuretés.

Dès maintenant des échantillons de très haute pureté pourront être fournis aux laboratoires qui en feraient la demande. Cette collaboration a permis l'élaboration d'une forme commercialisable d'un pendule de frottement interne.

Bibliographie

- [1] SCHULTZ (H.), *Mater. Sci. Eng.*, 1969, **13**, 189.
- [2] MOSER (P.), *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 1966, **LXIII**, 343 et 431.
- [3] DAUTREPPE (D.), HIVERT (V.), MOSER (P.) et SALVI (A.), *C. R. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 4539.
- [4] BOISSIER (M.) et GOSSET (J.), Rapport interne DM-SRMPC (6103).
- [5] POWERS (R. W.) et DOYLE (N. V.), *J. Appl. Phys.*, 1959, **30**, 514.
- [6] REED (R. E.), O. R. N. L. UC 25, 4097, 1967.
- [7] WEBB (G. W.), *Phys. Rev.*, 1969, **181**, 1127.
- [8] DE KEATING-HART (G.), note à paraître.
- [9] HIVERT (V.), PICHON (R.), DAUTREPPE (D.), VERDONE (J.), MOSER (P.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, à paraître.
- [10] DE JONG (M.) et WENSINK (B. L.), *Phys. Letters*, 1968, **17**, 200.
- [11] LÉVÊQUE (J. L.), Thèse de 3^e Cycle, C. E. N. G. CEDEX N° 85.
- [12] VIGIER (P.), Thèse de Doctorat ès Science, C. E. N. G. CEDEX N° 85.
- [13] WILLIAMS (J. M.), STANLEY (J. T.) et BRUNDAGE (W. E.), *Met. Sci. J.*, 1968, **2**, 100.