Classification

Physics Abstracts

80.00 — 81.40J — 40.00 — 46.30J

Mécanismes de relaxation anélastique dans le niobium et le tantale au voisinage de l'ambiante. Influence de la teneur en oxygène et de l'écrouissage

D. Varchon, P. Delobelle et C. Oytana

Laboratoire de Mécanique Appliquée, Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon,
Route de Gray, La Bouloie, 25030 Besançon Cedex, France

(Reçu le 7 octobre 1981, révisé le 14 décembre 1981, accepté le 22 décembre 1981)

Résumé. — Le mécanisme de Snoek de mise en ordre par la contrainte des oxygènes interstitiels dans le niobium et le tantale (c.c.) a été étudié par la relaxation et le frottement interne. Les rôles joués par la teneur en oxygène et l'écrouissage ont plus particulièrement été approfondis.

Dans le niobium pur recuit dopé à 200 ppm, en essai de relaxation, l'amplitude de la relaxation suit une loi du type $\Delta_T = \frac{\alpha C_0}{T - \beta T_c}$ avec $\beta T_c = 220$ K tandis que le temps de relaxation obéit à une loi d'Arrhénius identique à celle trouvée à plus haute température en frottement interne.

Lorsque la teneur en oxygène augmente, le temps de relaxation augmente avec Δ_T . Cela est dû à la réorientation de Snoek de doublets ou de triplets d'oxygène. Ainsi, pour des teneurs aussi faibles que 450 ppm, les mesures des temps de relaxation sont déjà modifiées par l'existence de doublets oxygène.

Dans le niobium commercial écroui, on remarque un effet de vieillissement thermiquement activé, relié à l'augmentation des temps de relaxation du mécanisme de Snoek-Koster. On montre que les amplitudes de relaxation de Snoek et de Snoek-Koster varient de manière à peu près proportionnelle; l'origine de ce phénomène est la migration de l'oxygène vers les dislocations. Pour les temps de vieillissement très grands, une stabilisation se produit et donne des résultats en accord avec ceux du frottement interne.

On trouve ces résultats sur le tantale.

Quelques résultats concernant le mécanisme de Snoek avec des atomes d'azote dans Ta et Nb sont également présentés.

Abstract. — The Snoek type stress induced ordering of oxygen interstitials in b.c.c. Nb and Ta has been studied through isothermic relaxation and internal friction tests. The part taken by oxygen content and by cold work is specially considered.

For annealed pure Nb with 200 ppm oxygen, tested in relaxation, the relaxation strength obeys a law :

$$\Delta_T = \frac{\alpha C_0}{T - \beta T_c}$$

with $\beta T_c = 220$ K while the relaxation time follows an Arrhénius law consistent with higher temperature internal friction measurements.

When oxygen content increases, the relaxation times depend on Δ_T , due to the Snoek orientation of pairs or triplets of oxygen atoms. In such a way for oxygen contents as low as 450 ppm the relaxation time measurements is already modified by the oxygen pairs existence.

In cold worked technical niobium, thermally activated ageing is observed related to the increase of the relaxation time of the Snoek-Koster mechanism. It is shown that both relaxation strengths of the Snoek and of the Snoek-Koster mechanisms are decreasing in a fairly proportional way, these phenomena are due to the oxygen migration towards the dislocations. For very long ageing times a stabilization occurs which gives results consistent internal friction ones.

These results are found again in the case of Ta.

Some results about the Snoek mechanism with nitrogen atoms in Ta and Nb are also reported.

(*) Associé au C.N.R.S.

1. Introduction. — La déformation anélastique des matériaux et plus particulièrement celle associée à la remise en ordre du type Snoek des interstitiels lourds dans les métaux cubiques centrés du groupe V (Nb, Ta, Fe, V...) est principalement étudiée par la technique du frottement interne [1-6]. Les études expérimentales par le traînage anélastique [7-9] et la relaxation de contrainte [10, 11] sont beaucoup moins nombreuses, malgré les différents avantages qu'elles présentent, à savoir : elles sont isothermes et les temps de relaxation mesurables sont grands, donc, les essais peuvent s'effectuer à plus faible température. Ainsi, les éventuels phénomènes de vieillissement thermiquement activés sont plus facilement décelables et analysables. Notons que l'approche originale de Woïrgard [12] qui consiste à faire varier continuellement la fréquence lors d'un essai de frottement interne isotherme, présente les mêmes avantages. Cependant, l'une des difficultés majeures de l'essai de relaxation réside dans son analyse lorsqu'il faut en déduire le spectre des temps de relaxation. On peut la résoudre soit à l'aide des méthodes numériques d'optimisation puisque l'on connaît la forme analytique des phénomènes [7-9], soit à l'aide d'une méthode fondée sur les différentes approximations de Schwartzl et Staverman [13] qui présentent l'avantage de converger rapidement et de visualiser les phénomènes. Nous rappellerons succinctement les grandes lignes de la seconde analyse publiée par ailleurs [11, 14] dans le paragraphe réservé aux méthodes expérimentales.

Dans le présent article, nous nous proposons donc d'étudier à l'aide de l'essai de relaxation, les différents phénomènes anélastiques associés à la présence des défauts ponctuels du type interstitiel dans le niobium et le tantale (oxygène et azote). On s'efforcera de mettre en évidence l'influence du dopage en oxygène et de l'écroutissage sur les caractéristiques du spectre de relaxation : amplitude relaxée et temps de relaxation, afin de relier les résultats obtenus aux nombreux travaux liés à la migration des interstitiels vers les dislocations.

2. Méthodes expérimentales. — **2.1 APPAREILLAGE ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS.** — Les essais de relaxation ont été réalisés sur une machine de torsion électrodynamique de très grande précision. La stabilité relative du couple est de $\pm 3 \times 10^{-5}$ pendant 10^5 s pour une déformation superficielle de l'ordre de 10^{-5} [15]. Les échantillons sont des fils de 0,5 à 1 mm de diamètre et de 600 mm de longueur, la température pouvant varier de -20° à $+200^\circ\text{C}$.

Parallèlement à ces essais, quelques expériences de frottement interne au voisinage de 0,3 Hz ont été réalisées sur un pendule de torsion inversé asservi permettant d'obtenir directement le spectre de frottement interne Q^{-1} en fonction de la température.

Les caractéristiques des fils et des traitements de recuit de dopage sont données ci-dessous (tableau I). Il faut noter que les dosages ont été réalisés par spectroscopie de masse (S.M.), ou par frottement interne (F.I.), en utilisant les relations de Ahmad et Szkopiak

pour le niobium [5] ou de Szkopiak et Elias pour le tantale [4].

2.2 ANALYSE DES COURBES DE RELAXATION. — Pour un solide linéaire standard (type Zener) et dans le cas d'un spectre discret mais fini de temps de relaxation τ_i , la variation de la contrainte dans le temps s'écrit :

$$\sigma(t) = \sigma_f + \sum_i \Delta\sigma_i \exp - \frac{t}{\tau_i}. \quad (1)$$

Pour un seul temps de relaxation, (1) se réduit à l'expression

$$\sigma(t) = \sigma_f + \Delta\sigma \exp - \frac{t}{\tau} \quad (2)$$

dans laquelle σ_f et $\sigma_0 = \Delta\sigma + \sigma_f$ sont respectivement les contraintes pour les temps $t = \infty$ et $t = 0$.

Pour un spectre continu, l'équation (1) peut se mettre sous la forme,

$$\sigma(t) = \sigma_f + \Delta\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} H(\text{Ln } \tau) \exp - \frac{t}{\tau} d \text{Ln } (\tau) \quad (3)$$

qui permet, à l'aide du calcul symbolique, de remonter aux approximations successives de $H(\text{Ln } \tau)$ de Schwartzl et Staverman [13] :

$$H_p(\text{Ln } \tau) = \frac{(-1)^p}{\Delta\sigma(p-1)!} p^p \tau^{p-1} \left[\frac{d^p \sigma(t)}{d(\text{Ln } t)^p} \right]_{t=\tau_p} \quad (4)$$

de précision croissante avec p . Elles présentent l'avantage de faire intervenir $\sigma(t)$ par l'intermédiaire de ses dérivées d'ordre p par rapport à $\text{Ln } t$ et n'exigent donc pas la connaissance de toute la courbe $\sigma(t)$ et en particulier de $\sigma_{(\infty)}$. On montre alors [11, 14], en comparant un spectre théorique du type (1), avec deux temps de relaxation par exemple, aux approximations successives H_1 , H_2 et H_3 données par (4) pour $p = 1, 2, 3$ que les maxima de $H_p(\text{Ln } \tau)$ coïncident dès la première approximation avec les temps de relaxation τ_i . La précision liée à cette convergence rapide est donc bonne et dans la suite de l'étude, la première approximation H_1 sera souvent suffisante. De plus, on peut montrer qu'il est possible de séparer deux maxima tant que $\tau_2/\tau_1 \geq 4$ pour $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2$, et que ce pouvoir de résolution, comparable à celui du frottement interne, augmente ensuite rapidement avec p (séparer signifiant avoir deux maxima distincts sans décomposition). Nous utiliserons cette propriété dans la suite de l'étude.

En pratique, le processus opératoire peut se résumer de la manière suivante :

- détermination expérimentale de $\sigma = f(t)$;
- calcul et tracé de

$$Y(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0} \quad (5)$$

Tableau Ia. — Nb pur; 99,996 %, Ø 0,54 mm.

Température de recuit	Pression (torr)	Temps	ppm oxygène en poids	Méthode	N°
—	—	—	—	—	—
Non recuit	—	—	35	F.I.	0
1 150 °C	10 ⁻⁵	3 h	200	S.M.	1
—	10 ⁻⁵	5 h	450	S.M.	2
—	10 ⁻⁴	9 h	990	S.M.	3
—	10 ⁻³	5 h	3 100	S.M.	4
—	10 ⁻²	2 h	3 960	S.M.	5
—	5 × 10 ⁻³	5 h	5 400	F.I.	6
—	10 ⁻²	4 h	7 260	S.M.	7

Ib. — Nb commercial, Ø 0,8 mm, écroui à 45 % en filière

Ic. — Ta pur, 99,996 %, Ø 0,54; non recuit, ≈ 50 ppm d'oxygène, I.F. — recuit 5 h sous 10⁻⁵ torr, ≈ 130 ppm d'oxygène, I.F.

H ₂ ≤ 75	Ta 1 270	S.M.	O ≈ 90	F.I.
N ≤ 200	W 646		N ≈ 100	F.I.
O ₂ ≤ 125	Pb 19			
Si 293	Zn 12			
S 245	Fe 131			
Ti 212	Li 81			
Mo 130	F 61			
	Al 87			

Id. — Tantale commercial, Ø 0,6 mm, traitement de recuit

1	30' à 1 050 °C sous 3 × 10 ⁻⁵	plus 40'	1 050 °C	10 ⁻³ torr	oxygène non dosée
2	—	45'	1 050 —	10 ⁻² —	
3	—	1 h 30	1 050 —	10 ⁻² —	
4	—	1 h 30	1 050 —	10 ⁻² —	

Ie. — Ta commercial, Ø 0,6 mm, recuit durant 45 min. à 800 °C sous 2 × 10⁻⁵ torr puis écroui à 40 %

O	105	I.F.
N	≈ 20	I.F.

Eléments métalliques non dosés

à partir d'une trentaine de points équidistants en échelle logarithmique;

— lissage de Y par un polynôme $p_n(t)$ de degré inférieur ou égal à dix.

— utilisation des formules (4), qui appliquées à Y donnent $H_p(\text{Ln } \tau)/\sigma_0$;

— tracé des approximations H_1 et H_2 .

L'ensemble du traitement numérique est réalisé sur calculatrice H.P. 9830 couplée à une table traçante.

3. Résultats expérimentaux et analyse. — 3.1 RELAXATION DANS LE NIOBIUM. — i) Cas du niobium pur recuit. — Identification du phénomène et évolution du temps de relaxation avec la température (traitement de recuit n° 1, tableau Ia).

La figure 1 donne un exemple de la représentation et de l'évolution avec la température de Y et de $H_1(\text{Ln } \tau)$ en fonction de $\text{Ln } t$. On constate que H_1 présente un maximum bien marqué dont l'amplitude et la position décroissent avec la température.

Fig. 1. — Niobium pur. Courbes de Y et de $H_1(\tau)$ pour quelques isothermes.

[Pure niobium. Curves of Y and $H_1(\tau)$ for various temperatures.]

L'analyse de la position des maxima à l'aide du diagramme d'Arrhénius $\ln \sigma = f(1/T)$ (Fig. 2, droite ①) permet d'identifier le phénomène et de montrer que τ correspond au temps de relaxation de la remise en ordre du type Snoek de l'oxygène dans le niobium [13]. En effet, dans cette représentation, nos points expérimentaux se trouvent sensiblement dans le prolongement des points déterminés en frottement interne à plus haute température correspondant à la remise en ordre de Snoek [13]. On reporte également les points obtenus en frottement interne. Finalement, on aboutit à

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{W_s}{kT} \quad (6)$$

avec

$$\tau_0 \simeq 1,9 \times 10^{-14} \text{ s} \quad \text{et} \quad W_s = 1,045 \times 10^5 \text{ J.mole}^{-1},$$

valeurs comparables à celles obtenues par Boratto et Reed-Hill [9] en traînage anélastique à savoir;

$$\tau_0 = 5,4 \times 10^{-15} \text{ s} \quad \text{et} \quad W_s = 1,096 \times 10^5 \text{ J.mole}^{-1}.$$

Nous tenterons d'expliciter la légère différence à la lumière des résultats présentés ultérieurement.

Il faut remarquer qu'il n'existe que très peu de mesures directes de temps de relaxation à si basse température : $23^\circ \leq T \leq 120^\circ \text{C}$.

ii) *Etude de l'amplitude relaxée en fonction de la température et de la teneur en oxygène.* — Compte tenu de la technique même du frottement interne, les résultats expérimentaux concernant l'évolution de l'amplitude totale relaxée Δ_T avec la température

Fig. 2. — Diagramme d'Arrhénius correspondant aux temps de relaxation τ_i des différents phénomènes observés dans le niobium (pic de Snoek et pic de Snoek-Koster).

[Arrhenius diagram for the τ_i relaxation times of the various observed phenomena in Nb -Snoek peaks and Snoek-Koster peaks.]

sont peu nombreux et souvent contradictoires [13]. Cependant, d'un point de vue théorique, il se dégage qu'une loi du type Curie-Weiss,

$$\Delta_T = \frac{\alpha C_0}{T - \beta T_c}, \quad (7)$$

devrait s'appliquer [13]. βT_c est la température critique pour laquelle l'ordre se rétablit spontanément et dépend d'un coefficient d'interaction entre atomes d'oxygène et de la concentration C_0 d'oxygène libre. Compte tenu de l'incertitude des mesures de Δ_T et de la faible plage de température couverte par les expériences, il est très difficile de déterminer βT_c qui est souvent négligé. Cependant, Gibala et Wert [7] ont trouvé $T_c \simeq 82 \text{ K}$ pour Nb-O tandis que Powers et Doyle [10] donnent $T_c \simeq 105 \text{ K}$ pour Ta-O. Sur la figure 3a, on reporte

$$\Delta_T = \frac{Y_{(\infty)}}{1 - Y_{(\infty)}} = \frac{H_1 e}{1 - Y_{\infty}} \quad (8)$$

(avec $Y_{(\infty)} = Y_{(t)}$ pour $t \rightarrow \infty$) en fonction de $1/T$ et l'on vérifie cette difficulté expérimentale, βT_c est trop faible pour que la faible plage de température (320 K-400 K) permette de le mesurer, conduisant alors à :

$$\Delta_T = \frac{\alpha' C_0}{T}. \quad (9)$$

Fig. 3. — a) Variation de l'amplitude du mécanisme de Snoek Δ_T avec la température. b) Détermination de βT_c .

[a) Relaxation strength of the (Snoek mechanism versus temperature. b) Determination of βT_c .]

Il est cependant possible d'approximer βT_c en traçant $T\Delta_T = f(\Delta_T)$ à $C_0 = \text{Cte}$, ce qui est réalisé sur la figure 3b où l'on trouve $\beta T_c \approx 220$ K pour 220 ppm. Quelques essais ont été réalisés sur des échantillons dopés à 450 ppm et conduisent à $\beta T_c \approx 270$ K, ce qui montre qu'effectivement ce terme dépend fortement de la concentration et que $T_c \approx 100$ K pour des échantillons très purs. Comme nous le verrons ci-dessous, la valeur élevée de 270 K ne semble pas anormale puisque dès 300 ppm l'interaction entre atome d'oxygène est très forte vers l'ambiante. Dans le tableau ci-dessous (Tableau II),

nous confrontons nos résultats à ceux disponibles dans la littérature et obtenus en frottement interne. Si l'on fait abstraction du terme βT_c , on montre ainsi qu'il y a bon accord, du moins avec deux auteurs, et que l'amplitude relaxée par pourcent atomique est de l'ordre de 0,04 (2) vers 418 K. A l'aide de l'équation complète (7), on trouve une valeur assez proche $\Delta_T/\text{at. \%} \approx 0,05$ (5) pour 418 K car on a sensiblement $\alpha' \approx 1,7 \alpha$. La première colonne du tableau donne le Δ_T mesuré par atome, la 3^e colonne celui qui en est déduit par la relation (9) (ou (7) quand βT_c est indiqué).

Tableau II

$\Delta_T/\text{at. \%}$	T K	$\Delta_T/\text{at. \%}$ à 418 K	Réfs.
0,09	418	0,09	[13]
$0,078 \leq \Delta \leq 0,088$	$400 \leq T \leq 450$	0,08	[12]
0,26	431	$\approx 0,26$	[5]
$0,075 \leq \Delta \leq 0,11$	$327 \leq T \leq 370$	$\approx 0,04$ (2)	Présente étude
		0,05 (5) pour βT_c	200 ppm
		= 200 K	
$0,09 \leq \Delta \leq 0,11$	$344 \leq T \leq 360$	$\approx 0,04$ (7)	450 ppm

La figure 4 montre, pour une même isotherme, l'évolution de Y et de H_1 avec la teneur en oxygène C_0 obtenue par différents recuits de dopage (§ 2) : Y et H_1 croissent fortement avec C_0 alors que τ_r se déplace vers les temps longs. Les figures 5a et 5b représentent respectivement l'évolution

$$\ln \Delta_T = f(\ln C_0) \quad \text{et} \quad \ln \Delta_T = f(\ln \tau_r),$$

ainsi que le point obtenu par Woirgard par frottement interne isotherme [12]. On vérifie ainsi que

Fig. 4. — Evolution de Y et de $H_1(\tau)$ en fonction du pourcentage en oxygène.

[Evolution of Y and $H_1(\tau)$ as functions of the oxygen content.]

Fig. 5. — a) Vérification de la proportionnalité entre l'amplitude Δ_T et la concentration C . b) Relation existant entre Δ_T et τ_r lorsque la concentration C augmente. Positionnement des temps τ_1 , τ_2 et τ_3 des configurations 0,20 et 30.

[a] A verification of the proportionality between the relaxation strength Δ_T and the oxygen content C . b) Relation between Δ_T and τ_r when the oxygen content C increases. Positioning of time τ_1 , τ_2 and τ_3 corresponding to the configurations 0.20 and 30.]

l'amplitude totale relaxée Δ_T est bien proportionnelle à C_0 conformément à l'équation (7) (résultat classique), alors que le temps de relaxation croît avec Δ_T donc avec C_0 . Ce dernier phénomène est dû à la remise en ordre du type Snoek des atomes d'oxygène associés en paires, triplets voir même quadruplets lorsque la teneur globale en oxygène croît [5, 7, 10]. Ainsi, la position du maximum du spectre τ_r n'a plus de signification puisque la relaxation est imputable à plusieurs mécanismes dont les temps de relaxation sont différents (éq. (1)). Même pour les plus faibles teneurs (≈ 450 ppm), τ_r est très légèrement fonction de C_0 ce qui montre que les atomes d'oxygène s'associent par paire. Cette constatation est cohérente avec la

valeur de $\beta T_c \approx 200$ K obtenue précédemment et montre que pour mesurer uniquement le temps de relaxation des atomes non appariés, il faut des échantillons de bonne pureté ($C_0 \leq 100$ ppm), ce qui est souvent incompatible avec les traitements de recuit ou d'adoucissement sous vide secondaire ($\approx 10^{-6}$ torr).

Si l'on considère que les mécanismes de remise en ordre des différentes configurations opèrent de manière indépendante, il est possible de décomposer le spectre global H_1 en une somme de n spectres, à l'aide des formules (1) et (4) ($n \leq 4$). Les résultats de ces décompositions, temps de relaxation τ_i et amplitude relaxée Δ_i de chaque configuration, sont donnés dans le tableau III.

Tableau III. — Décomposition pour $T = 86^\circ\text{C}$.

ppm	$\Delta_T \times 10^3$	τ_1 (s)	τ_2	τ_3	τ_4	$\Delta_1 \times 10^3$	Δ_2	Δ_3	Δ_4
200	9	29	—	—	—	9	—	—	—
450	20	30	190	—	—	17	4	—	—
990	42	33	200	—	—	25	17	(—)	—
3 960	176	27	200	1 200	—	37	56	57	(—)
5 400	219	30	200	1 250	(—)	37	52	97	(30)
7 260	250	30	190	1 200	15 000	44	56	87	60

On constate ainsi que les résultats convergent de manière significative et que pour cette isotherme, les temps de relaxation des oxygènes simples, des paires et des triplets sont respectivement 30, 200 et 1 200 s (Fig. 5b), valeurs comparables à celles obtenues en trainage anélastique par Gibala et Wert [7].

Pour le plus fort dopage, il est possible de trouver un quatrième temps de relaxation mais celui-ci est peu précis et se situe vers 15 000 s (Fig. 4). En ce qui concerne les amplitudes relaxées Δ_i des différentes configurations, malgré une certaine dispersion et dans les limites de l'étude, il est visible qu'elles tendent successivement à se saturer, ce phénomène ayant déjà été observé par Ahmad et Szkopiak en frottement interne [6]. Cette constatation est compatible avec le fait que la configuration d'ordre n se développe au détriment de celle d'ordre $(n - 1)$, ce qui peut s'exprimer à l'aide de la Loi d'Action de Masse qui régit les relations d'équilibre entre les différentes configurations possibles :

$$\Delta_T = AC_0 = \sum_{i=1}^n \Delta_i = \sum_{i=1}^n a_i C_1^i,$$

C_1 étant la concentration en oxygène libre.

iii) *Influence de l'écroissage, cas du niobium de pureté commerciale.* — Pour mettre en évidence l'influence de l'écroissage sur la relaxation de Snoek nous avons réalisé, pour une même isotherme plusieurs relaxations successives sur un même échantillon de niobium commercial écroi à 45 % (tréfilage). La figure 6 reporte, pour quelques isothermes, l'évolution

Fig. 6. — Vieillessement du mécanisme de Snoek ($H_1(\tau)$) pour quelques isothermes.

[Ageing of the Snoek ($H_1(\tau)$) mechanism for various isothermal experiments.]

globale de H_1 au cours des relaxations successives. On constate que H_1 décroît d'une relaxation à la suivante, alors que τ_r décroît légèrement vers les temps courts jusqu'à ce que le phénomène semble se stabiliser et ceci d'autant plus rapidement que la température est élevée. Cette évolution est caractéristique d'un phénomène de vieillissement thermiquement activé et peut s'expliquer en partie par la présence et le déplacement du pic d'écroissage (Pic de Snoek-Köster ou S.K.) au cours du temps [13, 16, 17]. Cet effet est bien visible sur la figure 7 où le pic S.K. se translate depuis le pic de Snoek vers les temps

Fig. 7. — Mise en évidence de la translation du pic S.K. au cours des relaxations successives.

[Observations of the Snoek-Koster relaxation time during consecutive relaxation tests.]

longs au cours des relaxations successives. Nous n'approfondirons pas l'étude de la cinétique de migration du pic d'écroissage, déjà publiée par ailleurs [16], nous reportons simplement, sur la représentation d'Arrhénius de la figure 2, la position stable de son temps de relaxation pour un temps de vieillissement très long, ainsi que le point obtenu par Lamotte et Wert [17] (droite ②). On aboutit ainsi à $\tau_0 \approx 5 \times 10^{-22}$ s et

$$W_{S.K.} = 1,97 \times 10^5 \text{ J.mole}^{-1},$$

la valeur de l'énergie d'activation $W_{S.K.}$ étant égale à celle reportée par Boone et Wert pour le niobium [18].

Si on évalue l'évolution de l'amplitude totale relaxée Δ_s du mécanisme de Snoek en fonction du temps, ce qui est facilement réalisable sans trop d'incertitude puisque

$$Y_s(\infty) = \left(1 - \frac{1}{e}\right)^{-1} Y_s(\tau) \quad (10)$$

et que la dérive est très faible, ($Y_s(\tau) = Y_s(t)$ pour $t = \tau$), on constate qu'elle décroît assez rapidement pour se stabiliser vers les temps longs et ceci d'autant plus rapidement que la température est élevée (Fig. 8a). Ce phénomène de vieillissement dans les matériaux cubiques centrés a été largement étudié soit par la méthode du retour de limite d'élasticité [19-24], soit par la recouvrance du frottement interne [4, 25, 26] et est attribué à la migration à longue distance des interstitiels vers les dislocations. Ainsi, si l'on prend une cinétique du premier ordre,

$$\frac{dq}{dt} = (1 - q) f(t), \quad (11)$$

Fig. 8. — a) Décroissance de l'amplitude relaxée Δ_s du réarrangement de Snoek avec le temps de vieillissement t_v . b) Relation existant entre les amplitudes des pics S.K. et de Snoek au cours du vieillissement, et pour quelques isothermes. Vérification de l'équation (19).

[a) Relaxation strength Δ_s decrease of the Snoek mechanism with the ageing time t_v . b) Relationship between the relaxation strengths of the Snoek-Koster and Snoek mechanisms, during ageing at various temperatures. Verification of equation (19).]

loi introduite par Harper [25]

$$\left(q = \frac{C_d(t) - C_d(0)}{C_d(\infty) - C_d(0)}\right),$$

$C_d(\infty)$ et $C_d(0)$ étant les concentrations en oxygène sur les dislocations aux temps $t = \infty$ et $t = 0$ et si l'on choisit $f(t)$ telle qu'aux temps courts on ait

$$q = \alpha \left(\frac{Dt}{kT}\right)^{\frac{2}{m+2}} \quad [27], \quad (12)$$

on trouve la solution de (11),

$$q = \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{Dt}{kT}\right)^{\frac{2}{m+2}}\right], \quad (13)$$

expression qui sature pour $t \rightarrow \infty$. Dans cette relation α est une constante, D le coefficient de diffusion de l'impureté considérée dans le métal de base et m un coefficient caractéristique du potentiel d'interaction dislocations-interstitiels de la forme $V(r) = K_m/r^m$ (r est la distance entre l'interstitiel et la dislocation considérée). On peut noter que pour $m = 1$, on retrouve la loi de Bilby-Cottrell en $t^{2/3}$ valable pour les temps courts. Puisque la concentration totale en oxygène C_T est constante, on a

$$C_T = C_0 + C_d, \quad (14)$$

donc la loi (13) avec les amplitudes de Snoek Δ_s s'applique,

$$q = \frac{\Delta_s(t) - \Delta_s(0)}{\Delta_s(\infty) - \Delta_s(0)},$$

mais cette fois avec $\Delta_s(0) \geq \Delta_s(\infty)$. Présentement, compte tenu d'une part du temps d'établissement et de stabilisation de la température au sein de l'installation (≈ 1 h) et d'autre part, du dopage assez conséquent des échantillons, nos résultats se situent déjà dans la phase de saturation de la loi (13) (Fig. 8a). On peut remarquer qu'en frottement interne, lorsque le maximum apparaît vers 160 °C, l'amplitude relaxée est proche de sa valeur minimum.

Nous avons estimé la valeur de m en mettant l'équation (13) sous la forme :

$$\text{Ln} [\Delta_s(t) - \Delta_s(\infty)] = \text{Ln} [\Delta_s(0) - \Delta_s(\infty)] - \left(\frac{\alpha D t}{k T} \right)^{\frac{2}{m+2}},$$

et en cherchant à linéariser les représentations

$$\text{Ln} [\Delta_s(t) - \Delta_s(\infty)] = f\left(t^{\frac{2}{m+2}}\right)$$

en ajustant le paramètre m . La précision est faible et l'on aboutit à $1,5 \leq m \leq 2$. Cet encadrement semble raisonnable puisque divers auteurs rapportent des valeurs comprises entre 1 et 4 [20-26].

Parallèlement à la décroissance de l'amplitude de la relaxation de Snoek, on observe une décroissance de celle de la relaxation de Snoek-Koster $\Delta_{s.k.}$. Cette décroissance est peu observable aux températures où le pic d'écrouissage de Snoek-Koster apparaît en frottement interne. Elle est quelquefois interprétée de la manière suivante (par exemple en [13]) : la théorie de Schoeck [28] dont le principe est habituellement admis pour interpréter le pic de Snoek-Koster prévoit :

$$\Delta_{s.k.} = \beta A l^2 \quad (15)$$

où β est un facteur géométrique de l'ordre de 0,1, A la densité de dislocations épinglées et l la distance moyenne entre deux points d'ancrage immobiles.

Dans cette théorie, une augmentation de C_d n'entraîne pas de variation sur l , en effet, les longueurs libres de dislocation l , pour s'incurver sous l'effet d'une contrainte appliquée, doivent drainer leur nuage d'impuretés, ce qui entraîne l'existence d'une déformation retardée donc d'une déformation anélastique. Dans ce modèle, les impuretés piégées par la dislocation ne constituent pas des points d'ancrage immobiles. Ils ne doivent jouer aucun rôle sur $\Delta_{s.k.}$, mais seulement sur $\tau_{s.k.}$ [16].

Si l'on veut cependant expliquer la diminution de $\Delta_{s.k.}$, on peut admettre que certains des atomes d'oxygène appartenant au nuage d'interstitiels de la dislocation peuvent se regrouper pour constituer des ancrages efficaces.

L'introduction de $\tau_2, \tau_3, \dots$ dans le spectre de relaxation de Snoek (Fig. 4) et les valeurs trouvées pour βT_c appuient cette possibilité.

Si pour simplifier, on suppose alors que l varie linéairement avec C_d (dans un calcul élémentaire, on ne tiendra pas compte de la répartition statistique des valeurs de l) :

$$l = b(1 - \delta C_d(t)), \quad (16)$$

δ étant une constante, on pourra, avec (7), (14) et (15) exprimer $\Delta_{s.k.}$ en fonction de Δ_s . On trouve :

$$\Delta_{s.k.} = \beta A b^2 (1 - \delta C_T)^2 \left(1 + \frac{\delta \Delta_s (T - \beta T_c)}{\alpha (1 - \delta C_T)} \right)^2, \quad (17)$$

avec $\delta C_T \leq 1$, se réduit à :

$$\Delta_{s.k.} = \beta A b^2 \left[1 + \frac{\delta \Delta_s (T - \beta T_c)}{\alpha} \right]^2. \quad (18)$$

La vérification de ce modèle s'effectue en mettant la relation (18) sous la forme (19) :

$$\Delta_{s.k.}^{1/2} = (\beta A b^2)^{1/2} + \frac{(\beta A b^2)^{1/2} \delta}{\alpha} (T - \beta T_c) \Delta_s, \quad (19)$$

qui montre qu'il existe une relation linéaire entre $\Delta_{s.k.}^{1/2}$ et $(T - \beta T_c) \Delta_s$. Cette représentation est réalisée sur la figure 8b, pour quelques isothermes et avec $\beta T_c = 220$ K. L'ordonnée à l'origine permet d'obtenir une première évaluation de la densité de dislocations épinglées A : $A = \frac{\Delta_{s.k.}(0)}{\beta b^2}$. Avec $\beta = 0,1$, on aboutit

à $A \approx 1,2 \times 10^{12}$ lignes.cm⁻² pour $\varepsilon = 45$ %, valeur tout à fait acceptable et comparable à celle obtenue par Harper [25] dans Fe-C-N pour $\varepsilon = 15$ %, à savoir $A = 3,7 \times 10^{11}$ lignes.cm⁻². De plus, à l'aide de la pente de la représentation 8b et de la valeur de α déduite de (7), on trouve $\delta \approx 55$, ce qui permet de vérifier la condition $\delta C_T \approx 0,065 \leq 1$.

Pour des temps de vieillissement suffisamment longs, dans le domaine de saturation de la loi (13), nous avons tracé dans la représentation d'Arrhénius

de la figure 2, l'évolution du temps de relaxation du mécanisme de Snoek (droite ③). Nous reportons également les points obtenus par la technique du retour de limite d'élasticité sur des échantillons identiques [19-20] et montrons ainsi que l'accord est satisfaisant. On trouve $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-16}$ s pour $W_s = 1,166 \times 10^5$ J.mole⁻¹. On constate alors, pour ce matériau de pureté commerciale, écroui puis vieilli, que l'énergie d'activation du mécanisme de Snoek est légèrement supérieure à celle d'un matériau pur non écroui tandis que τ_0 est plus faible. En accord avec Schoeck et Seeger [29], nous pensons que cette observation montre que dans le champ de contrainte des dislocations, la remise en ordre du type Snoek subit quelques altérations notables, à savoir, une légère augmentation de l'énergie d'activation due à l'interaction élastique entre dislocation et atome de soluté et certainement une augmentation de la fréquence d'oscillation de ces atomes autour de leur position d'équilibre associée à une diminution de la distance à parcourir pour se réordonner.

Pour des temps de relaxation très longs et pour les plus hautes températures étudiées, il apparaît un nouveau maximum $H(\tau)$ qui peut être identifié au mécanisme de Snoek imputable aux atomes d'azote (droite ④, Fig. 2). Pour cette droite, on obtient $\tau_0 = 3,9 \times 10^{-15}$ s et $W_s = 1,502 \times 10^5$ J.mole⁻¹, valeurs très proches de celles obtenues récemment par Boratto et Reed-Hill [30]. On peut noter, qu'à notre connaissance, ces mesures de temps de relaxation de l'azote à des températures aussi basses, sont uniques.

3.2 RELAXATION DANS LE TANTALE. — Pour ne pas allonger inutilement le texte, nous présentons de façon plus synthétique les résultats obtenus sur le tantale. En général, on retrouve les différents phénomènes précédemment décrits pour le niobium.

i) *Cas du tantale pur.* — Quelques essais de relaxation et de frottement interne ont été réalisés sur des échantillons de tantale pur recuit (Tableau Ic). Les résultats concernant le réarrangement de Snoek de l'oxygène sont reportés sur la figure 9 (droite ①) et sont justifiables d'une loi d'Arrhénius telle que

$$W_s = 1,077 \times 10^5 \text{ J.mole}^{-1} \text{ et } \tau_0 = 5,8 \times 10^{-15} \text{ s.}$$

Compte tenu de la dérive observée en torsion et imputable certainement au tréfilage lors de l'élaboration des fils, il ne nous a pas été possible d'étudier de manière précise l'évolution de l'amplitude relaxée avec la température.

ii) *Cas du tantale commercial ; influence de la concentration en oxygène.* — Différents traitements de recuit de dopage sur du tantale de pureté commerciale ont été réalisés conformément au tableau Id. On reporte sur la figure 10, l'évolution avec la teneur en oxygène des premières et secondes approximations des spectres de relaxation. On constate ainsi que la seconde appro-

Fig. 9. — Diagramme d'Arrhénius correspondant aux temps de relaxation τ_i des différents phénomènes observés dans le tantale.

[Arrhenius diagram for the τ_i relaxation times of the various observed phenomena in Ta.]

Fig. 10. — Evolution des deux premières approximations du spectre de relaxation avec la croissance de la teneur en oxygène. Positionnement des temps τ_1 et τ_2 des configurations 0 et 20.

[Evolution of the two first approximations of the relaxation spectrum when the oxygen content increases. Positions of relaxation times of the 0 and 20 configurations.]

ximation $H_2(\tau)$ permet de séparer directement les relaxations imputables aux oxygènes simples et appariés (τ_1 et τ_2 , Fig. 10). Plusieurs tests ont été réalisés pour différentes isothermes et ont permis d'aboutir aux droites ② et ③ de la figure 9, en très bon accord

avec les résultats de Powers et Doyle [10] (droites en pointillé). Pour les oxygènes simples et appariés on obtient respectivement $W_s = 1,125 \times 10^5$ et $1,147 \times 10^5$ J.mole⁻¹ pour $\tau_0 = 4,9 \times 10^{-16}$ et $2,4 \times 10^{-15}$ s⁻¹.

iii) *Influence de l'écroissage.* — Des fils de tantale commercial ont été recuits puis écrouis à 40 % conformément au traitement du tableau Ie, puis ont subi plusieurs relaxations successives. On retrouve les différents phénomènes de vieillissement observés sur le niobium, à savoir, la décroissance de l'amplitude de la relaxation du mécanisme de Snoek associée au déplacement et la décroissance de l'amplitude du pic d'écroissage. Ainsi, pour un temps de vieillissement très long, la droite d'Arrhénius du pic S.K. (droite ⑤, Fig. 9) est justifiable de $W_{s.k.} = 1,864 \times 10^5$ J.mole⁻¹ et $\tau_0 = 1,18 \times 10^{-18}$ s, alors que celle du pic de Snoek tend à se confondre avec la droite ② obtenue précédemment. On reporte également les points obtenus sur les mêmes échantillons par la technique du retour de limite d'élasticité [21], la cohérence étant assez bonne. Cependant, pour le pic S.K., on peut remarquer que les temps de relaxation mesurés sont très proches et se confondent quelque peu avec les temps de relaxation de Snoek de l'azote dans le tantale (droite ④, Fig. 9) dont l'énergie et le facteur de fréquence sont respectivement $W_s = 1,574 \times 10^5$ J.mole⁻¹ et $\tau_0 = 5,3 \times 10^{-15}$ s.

4. *Application à la diffusion.* — Si l'on admet que les atomes se réorientent dans les sites octaédriques les plus proches, il est possible de calculer les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'azote dans le niobium et le tantale. En effet, à l'aide d'un calcul élémentaire, on montre que

$$D = \frac{a^2}{36 \tau} \quad (20)$$

a étant le paramètre du réseau cubique. Sur la figure 11, les résultats présentement obtenus à l'aide de (20) sont confrontés aux données récentes de Boratto et Reed-Hill [30]. On constate que l'accord est assez bon et confirme ainsi les valeurs calculées à basses températures. Cependant, comme nous venons de le voir, la teneur en oxygène et le taux d'écroissage du matériau sont deux paramètres qui affectent aussi bien le facteur de fréquence que l'énergie d'activation de la relaxation de Snoek, ce qui peut expliquer la légère différence existant entre les deux études (Fig. 11). Quelques travaux très récents [31-32] tendent à extrapoler vers les hautes températures ($T \approx 800$ °C) les résultats des mesures de traînage anélastique qui, confrontées aux résultats des expériences classiques de diffusion de masse à haute température (profil de pénétration), montrent que la loi d'Arrhénius n'est pas parfaitement respectée et s'incurve légèrement avec la température. L'énergie d'activation pour les hautes températures est supérieure de 0,12 eV de celle obtenue à plus basses températures. L'écart ainsi obtenu est faible, de

Fig. 11. — Evaluation des coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'azote dans le niobium et le tantale. Confrontation avec la littérature.

[Estimation of the diffusion coefficients of oxygen and nitrogen in niobium and tantalum. Comparison with literature results.]

l'ordre de 5 pour une dynamique de 10^{16} sur le coefficient de diffusion D , et sa confirmation nécessite une très grande précision et la stabilité du temps de relaxation, ce qui n'est pas forcément réalisé puisque τ est extrêmement sensible au dopage et à l'écroissage. Il faut remarquer que si l'on extrapole vers les hautes températures nos résultats trouvés sur le niobium commercial écroui, la droite ainsi calculée passe effectivement par le nuage de points reporté dans la littérature et correspondant à la diffusion de masse [31-32]. Ainsi, en accord avec Boratto et Reed-Hill [33], nous pensons que la déviation de la loi d'Arrhénius vers les hautes températures n'est pas pleinement justifiée et nécessiterait une confirmation expérimentale sur des échantillons identiques.

5. *Conclusions.* — La présente étude, au voisinage de l'ambiante ($30 \leq T \leq 160$ °C), des mécanismes de relaxation dans le niobium et le tantale de diverses puretés et d'écroissage variable peut se résumer à l'aide du tableau IV donné ci-après.

De plus, nous avons montré que pour le niobium pur recuit, l'amplitude totale relaxée décroissait avec la température en suivant une loi du type Curie-Weiss avec $\beta T_c \approx 220$ K pour $C \approx 200$ ppm (équation (7)). Lorsque la teneur en oxygène croît, il a été mis en évidence l'apparition des relaxations des différentes configurations des oxygènes (20 et 30). Ainsi, on a pu

Tableau récapitulatif IV

	Snoek oxygène ox.		2 ox.		Snoek azote		Snoek-Koster pour $t \rightarrow \infty$	
	$W_s \times 10^5$ (J.mole ⁻¹)	τ_0 (s)	$W_s \times 10^5$	τ_0	$W_s \times 10^5$	τ_0	$W_s \times 10^5$	τ_0
Nb-O pur, non écroui	1,04 (5)	$1,9 \times 10^{-14}$	$T = 86^\circ\text{C}, \tau = 200 \text{ s}$		—	—	—	—
Nb-O-N commercial et écroui	1,16 (6)	$1,3 \times 10^{-16}$	—	—	1,50 (2)	$3,9 \times 10^{-15}$	1,97 (5)	5×10^{-22}
Ta-O pur, non écroui	1,07 (7)	$5,8 \times 10^{-15}$	—	—	—	—	—	—
Ta-O-N commercial, plus écroui	1,12 (5)	$4,9 \times 10^{-16}$	1,14(7)	$2,4 \times 10^{-15}$	1,57 (4)	$5,32 \times 10^{-15}$	1,86 (4)	$1,18 \times 10^{-18}$

montrer que dès 450 ppm, l'influence de la relaxation des doublets d'oxygène sur le temps de relaxation des oxygènes libres n'est pas négligeable.

L'écrouissage, par l'intermédiaire de la diffusion des atomes d'oxygène vers les dislocations, joue un rôle important sur l'amplitude de la réorientation de Snoek ; cet effet se traduisant par une décroissance simultanée et sensiblement linéaire de l'amplitude de Snoek et du

« pic » d'écrouissage (S.K.). Le facteur de fréquence et l'énergie du mécanisme de Snoek sont également sensibles au taux d'écrouissage (Tableau IV).

Les mesures effectuées à basses températures sont donc en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature, mais une attention particulière doit être apportée au taux de dopage et d'écrouissage lors de la mesure des temps de relaxation.

Bibliographie

[1] SNOEK, J. L., *Physica* **8** (1941) 711.

[2] POWERS, R. W., *Acta Metall.* **3** (1955) 135-139.

[3] POWERS, R. W. et DOYLE, M. V., *Trans. AIME J. Met.* **211** (1957) 1285-1288.

[4] SZKOPIAK, Z. C. et ELIASZ, W., *J. Less-Common. Met.* **11** (1966) 273-285.

[5] AHMAD, M. S. et SZKOPIAK, Z. C., *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) 1799-1804.

[6] AHMAD, M. S. et SZKOPIAK, Z. C., *J. Mat. Sci.* **7** (1972) 701-707.

[7] GIBALA, R. et WERT, C. A., *Acta Metall.* **14** (1966) 1095-1103-1113.

[8] BORATTO, F. J. M. et REED-HILL, R. E., *Scr. Metall.* **11** (1977) 1107-1111.

[9] BORATTO, F. J. M. et REED-HILL, R. E., *Scr. Metall.* **11** (1977) 709-712.

[10] POWERS, R. W. et DOYLE, M. V., *Trans. AIME* **215** (1959) 655-665.

[11] VARCHON, D., OYTANA, C. et DELOBELLE, P., *Phys. Status Solidi* **47** (1978) 259-269.

[12] WOIRGARD, J., *Scr. Metall.* **11** (1977) 641-643.

[13] NOWICK, A. S. et BERRY, B. S., *Anelastic Relaxation in Crystalline solids* (Academic Press, New York and London) 1972.

[14] VARCHON, D., OYTANA, C. et LALLEMENT, G., *Proc. VII Int. Cong. Rheology*, Göteborg (1976) 434-435.

[15] LALLEMENT, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **268** (1969) 413-416.

[16] OYTANA, C. et VARCHON, D., *Acta Metall.* **27** (1979) 17-23.

[17] DE LAMOTTE, E. et WERT, C., *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 9 (1964) 1560-1564.

[18] BOONE, D. H. et WERT, C., *J. Phys. Soc. Japan* **18** (1963) 141-146.

[19] DELOBELLE, P. et OYTANA, C., *Scr. Metall.* **12** (1978) 765-770.

[20] DELOBELLE, P., OYTANA, C. et VARCHON, D., *Mat. Sci. Eng.* **29** (1977) 261-269.

[21] DELOBELLE, P., OYTANA, C. et VARCHON, D., *Mém. Sci. Rev. Met.* **75**, 3 (1978) 175-185.

[22] HARTLEY, S., *Acta Metall.* **14** (1966) 1237-1246.

[23] ROSINGER, H. E., CRAIG, G. B. et BRATINA, W. J., *Mat. Sci. Eng.* **5** (1970) 163-169.

[24] ROSINGER, H. E., *Met. Sci.* **9** (1975) 1-6.

[25] HARPER, S., *Phys. Rev.* **63** (1951) 709-712.

[26] ROSINGER, H. E., CRAIG, G. B. et BRATINA, W. J., *Philos. Mag.* **25** (1972) 1331-1343.

[27] FRIEDEL, J., *Dislocations* (Pergamon Press, Londres) 1964.

[28] SCHOECK, G., *Acta Metall.* **11** (1963) 617.

[29] SCHOECK, G. et SEEGER, A., *Acta Metall.* **7** (1959) 469-477.

[30] BORATTO, F. J. M. et REED-HILL, R. E., *Met. Trans.* **8** (1977) 1233-1238.

[31] FARRARO, R. et MCLELLAN, R. B., *Mat. Sci. Eng.* **39** (1979) 47-56.

[32] MCLELLAN, R. B., *Mat. Sci. Eng.* **45** (1980) 289-291.

[33] BORATTO, F. J. M. et REED-HILL, R. E., *Mat. Sci. Eng.* **43** (1980) 97-98.