

# Frottement interne du tsungstène polycristallin ou monocristallin soumis à un mode de vibration de flexion

Autor(en): **Secrétan, Bernard**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **37 (1964)**

Heft VII-VIII

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113514>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Frottement interne du tungstène polycristallin ou monocristallin soumis à un mode de vibration de flexion

par **Bernard Secrétan**

Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne

(1<sup>er</sup> VIII 64)

*Résumé:* L'auteur décrit les caractéristiques d'une installation permettant de mesurer en fonction de la déformation, entre  $-200^{\circ}\text{C}$  et  $+550^{\circ}\text{C}$ , le frottement interne de barrettes métalliques soumises à un mode de vibration de flexion dans le domaine du kilohertz. Il a étudié sur cette installation les différences qui existent entre le frottement interne de barreaux de tungstène polycristallins ou monocristallins mis en forme par frittage, fusion ou par étirage selon la technique de Czochralski. Une suite de recuits isochrones de 4 heures effectués sur chaque échantillon par pas de  $50^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $2000^{\circ}\text{C}$  a permis de mettre en évidence des pics de frottement interne simples ou doubles en basse température ( $-155^{\circ}\text{C}$  et  $-85^{\circ}\text{C}$ ). Ces pics ont été interprétés sur la base du modèle de Seeger en faisant intervenir les décrochements thermiques (kink). La croissance du frottement interne entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $550^{\circ}\text{C}$  a été attribuée à un processus de relaxation dans lequel les impuretés sont entraînées par les contraintes apparaissant autour d'une dislocation en mouvement. La variation du frottement interne en fonction de la déformation entre  $10^{-9}$  et  $10^{-5}$  semble résulter du blocage des dislocations par les impuretés. Le frottement interne résiduel mesuré après recuit à  $2000^{\circ}\text{C}$ , après que tous les défauts se soient restaurés, peut s'expliquer par les pertes d'énergie par couplage thermoélastique.

### CHAPITRE I

#### Introduction

##### I.1. Définitions

La mesure du frottement interne permet d'évaluer le rapport de l'énergie  $\Delta E$  dissipée au cours d'une période du mouvement dans un solide déformé, à l'énergie élastique totale  $E$  mise en jeu dans ce solide au cours de cette période. On a par définition

$$\text{frottement interne} = \text{tg } \delta = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} \quad (1,1)$$

où  $\delta$  représente le déphasage qui existe entre effort et déformation locale dans le solide.

On mesure le frottement interne en soumettant le solide à un régime périodique de contraintes sous vide et en observant la déformation périodique mais déphasée qui en résulte. On utilise en général l'une des 2 méthodes suivantes:

---

\*) Travail réalisé au laboratoire de Génie Atomique de l'EPUL grâce à un subside du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (subsides no A 176 et 2956).

a) On excite le mouvement à sa fréquence de résonance  $f_0$  et on observe sa décroissance libre après qu'il ait été amené à l'amplitude désirée. On a

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\lambda}{\pi f_0} \quad (1,2)$$

où  $\lambda$  = constante de temps de la décroissance du mouvement généralement exponentielle.

b) On relève point par point la courbe amplitude du mouvement en fonction de la fréquence d'excitation. La largeur de bande  $\Delta f$  de cette courbe prise à amplitude moitié du maximum est une mesure du frottement interne

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta f}{\sqrt{3} f_0} \quad (1,3)$$

### I.2. *Considérations générales sur les mécanismes de dissipation d'énergie par frottement interne dans les solides*

VAN BUEREN<sup>1)</sup> dans un livre consacré aux imperfections dans les cristaux développe un chapitre sur le frottement interne dans lequel il analyse 20 mécanismes différents donnant lieu à une dissipation interne d'énergie. Les conditions de pureté, de fréquence et de température réalisées dans les expériences que nous avons développées limitent ces mécanismes à 3 causes probables; elles résultent

- a) d'une propriété intrinsèque des dislocations;
- b) de l'interaction des dislocations avec les défauts ponctuels ou les impuretés chimiques;
- c) de l'effet thermoélastique.

La nature physique du mécanisme de dissipation d'énergie a été étudiée par LEIBFRIED<sup>2)</sup> qui a calculé la force de frottement, proportionnelle à la vitesse, résultant de la diffusion des phonons thermiques dans le champ de contrainte d'une dislocation en mouvement.

KOEHLER<sup>3)</sup>, GRANATO<sup>4)</sup> et LÜCKE et SEEGER<sup>5)</sup> ont développé d'une manière plus ou moins formelle les équations du mouvement d'une dislocation assimilée à une corde vibrante se mouvant dans un milieu où il existe une force de frottement proportionnelle à la vitesse. Ils en ont déduit la valeur du frottement interne et son comportement en fonction des divers paramètres expérimentaux. Ce genre de traitement conduit

- a) à un processus de résonance lorsque la fréquence de la sollicitation mécanique est égale à la fréquence propre des segments de dislocations;
- b) à un processus de relaxation lorsque la fréquence de sollicitation mécanique est égale à la fréquence de saut d'un segment de dislocation, situé selon une direction atomique dense, d'une rangée atomique à une rangée atomique voisine.

### I.3. *Objet de l'étude faite sur le tungstène*

Le très faible nombre de résultats publiés sur les métaux cubiques centrés (c.c.) à hauts points de fusion nous a incité à étudier dans un relativement large domaine de température de mesure et de recuit le frottement interne d'éprouvettes de tungstène de haute pureté soumises à un mode de vibration de flexion dans le domaine du kilohertz. Nous avons cherché en particulier à comparer au cours d'une série de recuit isochrone le comportement des défauts de structure créés dans les éprouvettes par

leur mise en forme, en mesurant le frottement interne de ces éprouvettes entre  $-200^{\circ}\text{C}$  et  $+550^{\circ}\text{C}$ . Les résultats obtenus sur le tungstène monocristallin semblent donner plus d'informations que ceux obtenus sur le tungstène polycristallin fondu par arc ou fritté. Nous attribuons ce phénomène à la haute pureté du monocristal étudié et aux faibles contraintes internes qu'il contient, contraintes qui ont tendance à bloquer les dislocations et à gêner la réalisation des mécanismes auxquelles elles participent dans le processus de frottement interne mis en cause.

Les résultats et leur interprétation présentent une analogie partielle avec le comportement des métaux cubiques à faces centrés (c.f.c.) écrouis sur lesquels on observe des pics de frottement interne en basse température, pics attribués par SEEGER<sup>5)</sup> à une propriété intrinsèque des dislocations. Ces pics sont désignés en général par les noms de pics de BORDONI<sup>6)</sup> et pics de NIBLETT-WILKS<sup>7)</sup>.

## CHAPITRE II

### Mécanique des vibrations élastiques de flexion

La réalisation du dispositif de mesure de frottement interne décrit au chap. III nous a conduit à l'analyse mathématique des vibrations de flexion d'une barre à section rectangulaire. Nous donnons dans ce qui suit un résumé des résultats établis pour les 4 premiers modes de vibrations.

L'équation des vibrations de flexion d'une barre à section rectangulaire repérée par le système d'axes cartésiens de la figure 1 s'écrit :

$$\frac{\partial^2 u(x; t)}{\partial t^2} + \frac{E I}{\rho S} \frac{\partial^2 u(x; t)}{\partial x^2} = 0 \quad (2,1)$$

où  $u(x; t)$  = déplacement selon  $0z$  d'un point de la ligne élastique

$E$  = module de Young

$I = \frac{a h^3}{12}$  = moment d'inertie de la section droite de la barre

$\rho$  = densité

$S = a h$ .

La solution générale des vibrations naturelles d'une telle barre est du type :

$$u_n(x; t) = u_n L/2 ; 0 [A_n \cos K_n x + B_n \operatorname{ch} K_n x + C_n \sin K_n x + D_n \operatorname{sh} K_n x] \cos \omega_n t \quad (2,2)$$

où  $n$  = indice se rapportant au mode de vibration

$A_n, B_n, C_n$  et  $D_n$  = constantes d'intégration déterminées par les conditions aux limites

$$\omega_n = \text{pulsation propre} = \frac{K_n^2 h}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2,3)$$

La déformation qui est une mesure de l'allongement local d'une fibre parallèle à la ligne élastique, s'écrit :

$$\varepsilon_n(x, z; t) = -z \frac{\partial^2 u_n(x; t)}{\partial x^2} \quad (2,4)$$

$$\varepsilon_n(x, z; t) = \varepsilon(x_n, h/2; 0) \frac{z}{h} [a_n \cos K_n x + b_n \operatorname{ch} K_n x + c_n \sin K_n x + d_n \operatorname{sh} K_n x] \cos \omega_n t \quad (2,5)$$

où

$$\varepsilon_n(x_n, h/2; 0) = \varepsilon_n(\max) = q_n \frac{h u_n(L/2; 0)}{L^2} \quad (2,6)$$

$x_m$  = abscisse de la barre où la courbure est maximum.

La valeur moyenne de  $\varepsilon_n(x, z; t)$  est définie par

$$\bar{\varepsilon}_n = \frac{4}{h L} \int_0^{L/2} \int_0^{h/2} |\varepsilon_n(x, z; 0)| dx dz \quad (2,7)$$

elle vaut

$$\bar{\varepsilon}_n = \phi_n \varepsilon_n(x_m, h/2; 0) \quad (2,8)$$

Nous donnons dans les tableaux I et II les valeurs des constantes apparaissant dans les relations (2,2), (2,3), (2,5), (2,6) et (2,8) ainsi que la position  $x_{an}$  des nœuds du mouvement.

Tableau I

$n$	$K L/2$	$A_n$	$B_n$	$C_n$	$D_n$	$\omega_n/\omega_1$	$x_{an}/L$		
1	2,364	-0,7127	0,0932	0,0000	0,0000	1,000		0,2759	
2	3,927	0,0000	0,0000	-0,7072	0,0197	2,777	0,0000	0,3679	
3	5,498	0,7127	0,0041	0,0000	0,0000	5,444	0,1442	0,4056	
4	7,069	0,0000	0,0000	0,7072	0,0008	7,111	0,0000	0,4262	0,2232

Tableau II

$n$	$x_m/L$	$a_n$	$b_n$	$c_n$	$d_n$	$q_n$	$\phi_n$
1	0,00	1,769	0,2312	0,000	0,000	-9,007	0,2598
2	0,21	0,000	0,0000	1,874	-0,025	23,260	0,1638
3	0,29	-1,871	0,0010	0,000	0,000	-38,080	
4	0,11	0,000	0,0000	-2,000	0,002	70,480	

### CHAPITRE III

#### Description de l'installation de mesure de frottement interne

##### III.1. Caractéristiques du dispositif

Dimensions des éprouvettes:	$L$ = longueur = 100 mm $a$ = largeur = 10 mm $h$ = hauteur = 3 à 10 mm
Vibration de flexion; modes	$n = 1$ et $n = 2$
Fréquence de vibration:	$f_0 = 1$ à 10 kHz
Déformation moyenne:	$\bar{\varepsilon}_1 = 10^{-5}$ à $10^{-9}$
Température de mesure:	$T_M = -200^\circ\text{C}$ à $600^\circ\text{C}$
Excitation du mouvement:	électrostatique
Détection du mouvement:	modulation de fréquence à 30 MHz
Frottement interne minimum mesuré:	$\text{tg } \delta = 0,9 \cdot 10^{-6}$ à 2500 Hz.

## III.2. Principe de fonctionnement du dispositif

L'échantillon est tenu aux nœuds du mouvement par 2 paires de pointes mises au potentiel de terre (figure 1). Deux électrodes  $E_1$  et  $E_2$  planes, horizontales, situées aux 2 extrémités de l'échantillon forment avec celui-ci 2 condensateurs plans  $C_1$  et  $C_2$

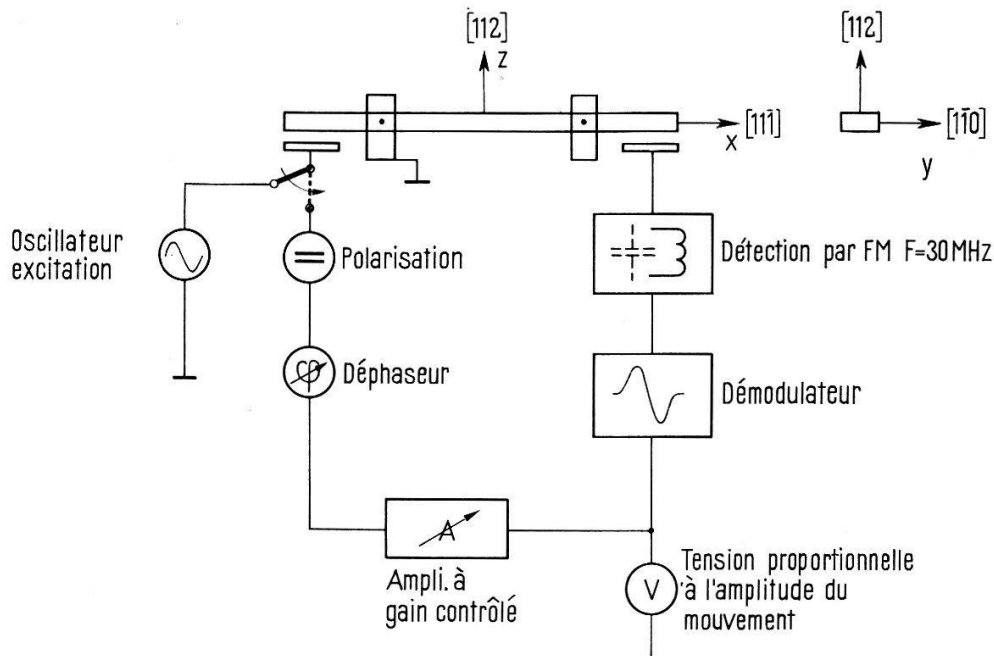


Fig. 1.

Schéma bloc du dispositif électronique de mesure de frottement interne en boucle ouverte ou en boucle fermée.

dont la distance entre plaques vaut  $e_1$  et  $e_2$ . On excite le mouvement en appliquant une tension électrique  $U(f/2, t)$  sur  $E_1$  ce qui crée un champ électrique et une force électrostatique de fréquence  $f$ . On évite un doublage de fréquence en superposant au signal alternatif une tension continue. Le mouvement modifie la valeur de  $C_2$  d'une quantité  $\Delta C_2$ , mesurée par la variation  $\Delta F$  de la fréquence  $F$  d'un oscillateur à self-capacité dont le condensateur d'accord est  $C_2$ . Un démodulateur de fréquence donne à sa sortie une tension électrique proportionnelle à l'amplitude du mouvement.

L'amplitude  $u_n(L/2; 0)$  du mouvement selon le mode  $n$ , est donnée par

$$u_n(L/2; 0) = \frac{C_1 U_0^2}{e_1 m \omega_n^2 \operatorname{tg} \delta_n} \lambda_n \quad (3,1)$$

où  $U_0$  = amplitude de  $U(t)$

$m$  = masse de l'échantillon

$\lambda_n$  = constante donnée dans le tableau III.

Tableau III

$n$	$\lambda_n$	$t_n$
1	0,7578	1,546
2	0,6110	1,220
3	0,5000	0,924
4	0,3182	0,636

La valeur de  $\Delta C_2$  est définie par :

$$\Delta C_{2n} \simeq \frac{\epsilon_0 a}{e_2} \int_{0,4L}^{0,5L} \frac{u_n(x, 0)}{e_2} dx \quad (3,2)$$

pour

$$u_n(x, 0) \ll e_1$$

$\epsilon_0$  = constante diélectrique du vide

L'excursion de fréquence vaut alors :

$$\frac{\Delta F_n}{F} = t_n \frac{u_n(L/2; 0)}{e_2} \quad (3,3)$$

On détermine expérimentalement la valeur de la déformation en mesurant l'excursion de fréquence  $\Delta F_n$  issue du mouvement de l'éprouvette. On montre à partir des relations 6 et 8 du chapitre II que :

$$\bar{\epsilon}_n = p_n q_n \frac{h}{L^2} \frac{\Delta F_n}{s} \quad (3,4)$$

$$\text{ou } s = \text{sensibilité du dispositif} = \frac{\delta F}{\delta e_2}$$

$s$  est déterminé en mesurant la variation  $\delta F$  de fréquence lorsque l'on déplace l'électrode  $E_2$  d'une quantité  $\delta e_2$  ( $\delta e_2 = 5$  à  $10 \mu$ ) au moyen d'une butée micrométrique de précision.

### III.3. Description de la partie mécanique du montage

Les chiffres entre parenthèses qui apparaissent dans le texte du paragraphe III.3 se rapportent à la figure 2.

L'échantillon étudié (7) est posé sur 2 fils ou fixé par 2 paires de pointes situées sur une base en cuivre (9) isolée thermiquement du reste du montage par 4 colonnes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette base est chauffée ou refroidie par un four ou par un cryostat. La température est stabilisée par une régulation à transistors du type tout ou rien. Sa valeur est définie par 2 thermocouples fixés sur un échantillon dont la situation est semblable à celle de l'échantillon étudié. Les 2 électrodes  $E_1$  et  $E_2$  servant à l'excitation et à la détection du mouvement sont commandées par 2 micromètres (5) manipulables depuis l'extérieur de l'enceinte à vide constituée d'un cylindre en acier inoxydable à l'intérieur duquel se trouve le dispositif complet. Un groupe de pompage comprenant une pompe à palettes, une pompe à diffusion et un système de vannes permet d'atteindre à l'intérieur du cylindre une pression inférieure à  $10^{-4}$  mm Hg. La figure 3 représente un cliché du dispositif mécanique que nous venons de décrire.

### III.4. Description du dispositif électronique

Les faibles constantes de temps  $\lambda^{-1}$  (form. 2, chap. I) régissant l'amortissement du mouvement lorsque le frottement interne est élevé ou l'extrême acuité  $\Delta f$  de la résonance (formule 3, chap. I) qui apparaît lorsque le frottement interne est faible nécessite l'utilisation de 2 techniques différentes pour couvrir les domaines de mesure définis par :

$$\text{Domaine I: } 10^{-4} < \text{tg } \delta < 10^{-1}$$

$$\text{Domaine II: } \text{tg } \delta < 10^{-4}$$

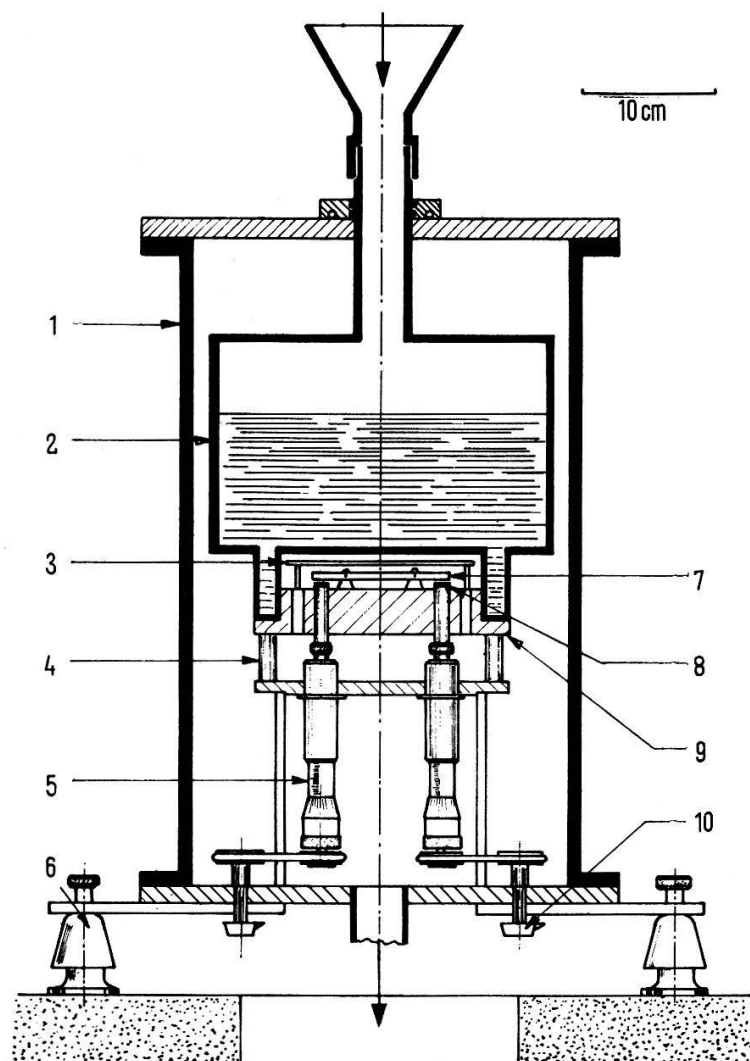
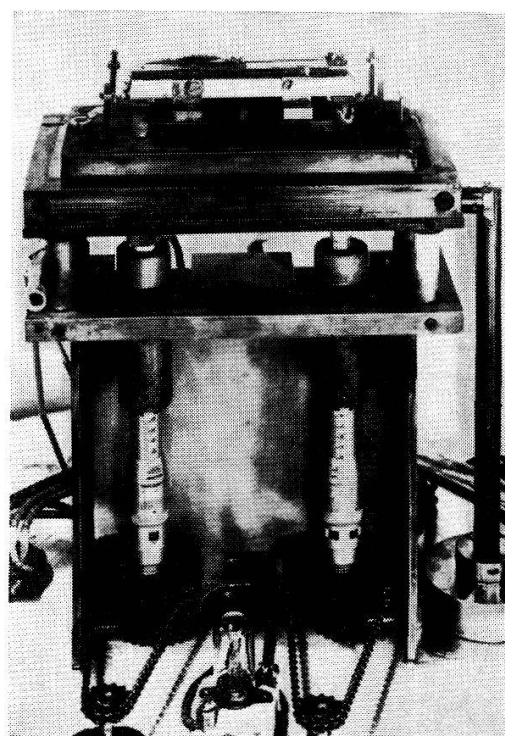


Fig. 2.

Enceinte de mesure: 1) cylindre à vide, 2) cryostat à  $N_2$  liquide, 3) corps de chauffe auxiliaire, 4) colonne en alumine, 5) butée micrométrique, 6) amortisseur de vibrations, 7) échantillon étudié, 8) électrode de détection, 9) base en cuivre, 10) commande extérieure des butées micrométriques.

Fig. 3.

Photographie du dispositif de mesure.





Le tableau IV donne les limites d'utilisation de ces 2 techniques pour  $f_0 = 2500$  Hz.

Tableau IV

Domaine	tg $\delta$	$\lambda^{-1}$ [s]	$f$ [Hz]	technique
I	$10^{-1}$	0,001	433	boucle ouverte
	$10^{-2}$	0,012	43,3	
	$10^{-3}$	0,127	4,33	mesure de largeur de bande ( $\Delta f$ )
	$10^{-4}$	1,27	0,43	
II	$10^{-5}$	12,7	0,043	boucle fermée
	$10^{-6}$	127	0,004	mesure de décroissance libre ( $\lambda$ )

a) *Technique de mesure en boucle ouverte* (figure 1)

On excite le mouvement à l'aide d'un oscillateur; on détermine la valeur du frottement interne en mesurant la largeur de la courbe de résonance prise à amplitude moitié du maximum.

b) *Technique de mesure en boucle fermée* (figure 1)

On réalise un circuit auto-oscillateur du type THOMPSON<sup>8)</sup> dans lequel le signal obtenu du côté de la détection est réinjecté après déphasage et amplification sur l'électrode d'excitation polarisée. Le mouvement s'amorce par les effets parasites (chocs, bruit des amplificateurs); il se stabilise à une valeur fixée d'avance sous l'effet d'un amplificateur à gain contrôlé par la pente. On mesure le frottement interne en enregistrant la décroissance libre du mouvement après qu'il ait été amené à l'amplitude désirée.

## CHAPITRE IV

### Résultats expérimentaux

#### IV.1. Description du type d'expériences réalisées

L'expérience a consisté à mesurer en fonction de la déformation moyenne  $\varepsilon_1 = \bar{\varepsilon}$  ( $10^{-9}$  à  $10^{-5}$ ) le frottement interne de barreaux de tungstène polycristallins ou monocristallins soumis à un mode de vibrations de flexion à des fréquences de l'ordre de 2,5 kHz. Ces barreaux fournis par différents laboratoires spécialisés ont subi avant chaque série de mesures un recuit isochrone de 4 heures à température  $T_R$  ( $100^\circ\text{C}$  à  $2000^\circ\text{C}$ ) croissantes sous vide dynamique ( $p < 10^{-4}$  mm Hg). La mesure de frottement interne s'est alors étendue de  $T_M = -196^\circ\text{C}$  à  $T_M < T_R$  avec  $T_M$  (max)  $\leq 550^\circ\text{C}$ .

Tableau V

Désignation des éprouvettes	Structure	Impuretés ppm	Fournisseur
W 1	frittée	450	Light (Angleterre)
W 2	frittée		Light (Angleterre)
W 5	fondue	90	Semi-Elements (USA)
W 6	fondue		Semi-Elements (USA)
WM 1	monocristal.	20	Semi-Elements (USA)

Ce type d'expérience a été appliqué à 5 éprouvettes de structures différentes définies dans le tableau V. Certaines caractéristiques physiques des échantillons sont reportées dans le tableau VI.

Tableau VI

Désignation des éprouvettes	Dimensions mm	Densité	Fréquence $f_0$ à 20°C	Module de Young $\times 10^{11}$ dynes $\text{cm}^{-2}$	tg $\delta$ avant recuit	tg $\delta$ après recuit à 1500°C
W 1	102 × 10 × 5	18,3	2278,0	39,4	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$6,63 \cdot 10^{-6}$
W 2	102 × 10 × 5	18,1	2264,1	37,9	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$12,50 \cdot 10^{-6}$
W 5	99,9 × 10,3 × 5,4	18,7	2499,1	38,2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$
W 6	101 × 10,4 × 5,4	18,6	2494,3	39,4	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$
WM 1	100 × 10,4 × 5	18,3	2255,7	35,8	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-6}$

#### IV.2. Pureté des échantillons, dimensions des grains et des sous-grains

a) Nous avons fait analyser les chutes provenant de 3 types d'éprouvettes. Les analyses des impuretés métalliques ont été faites chez Johnson-Matthey (Angleterre). Les teneurs en gaz (H, O, N) ont été déterminées par Métaux Précieux (Suisse). Nous n'avons pas pu obtenir l'analyse du carbone. Le détail des analyses est décrit dans le tableau VII.

Tableau VII

Désignation des éprouvettes	Impuretés en ppm								
	Al	Mg	Mo	Cu	Fe	Si	O	H	N
W 1	4	1	400	1	30	3	12	3	0
W 5	10	2	40	2	30	3			
WM 1 **)	3	1	15	0	0	0	12	3,5	2

\*\* ) L'analyse faite par Semi-Eléments a révélé 10 ppm de gaz et 0 ppm d'impuretés métalliques.

b) Les grains des polycristaux ont été révélés par polissage puis attaque électrolytique avec une solution de NaOH à 2%. Leur grosseur moyenne est de  $5 \mu$  à  $10 \mu$  (figure 4a).

c) Le monocristal étiré chez Semi Eléments (USA) par la technique de Czochralski a été taillé au laboratoire d'essai des Matériaux (EPUL) par électroérosion. Son orientation a été déterminée par la méthode de Laue (figure 1). Un polissage puis une attaque électrolytique (figure 4b) ont permis de révéler des figures d'attaque de  $10 \mu$  de longueur à l'intérieur de sous-grains de 0,1 mm à 0,5 mm de diamètre. Leur densité relativement faible ( $\lambda = 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) reste pratiquement constante au cours des recuits isochrones subis par l'éprouvette entre 100°C et 1500°C. Nous attribuons la présence des figures d'attaque à la mise en évidence d'intersection de segments de dislocations ou à l'émergence de dislocations aux endroits où elles sont épinglées par des impuretés.

#### IV.3. Résultats expérimentaux

Les résultats présentés sur les figures 5 à 15 suggèrent la présence de 5 mécanismes distincts (A à E) donnant lieu aux effets suivants:

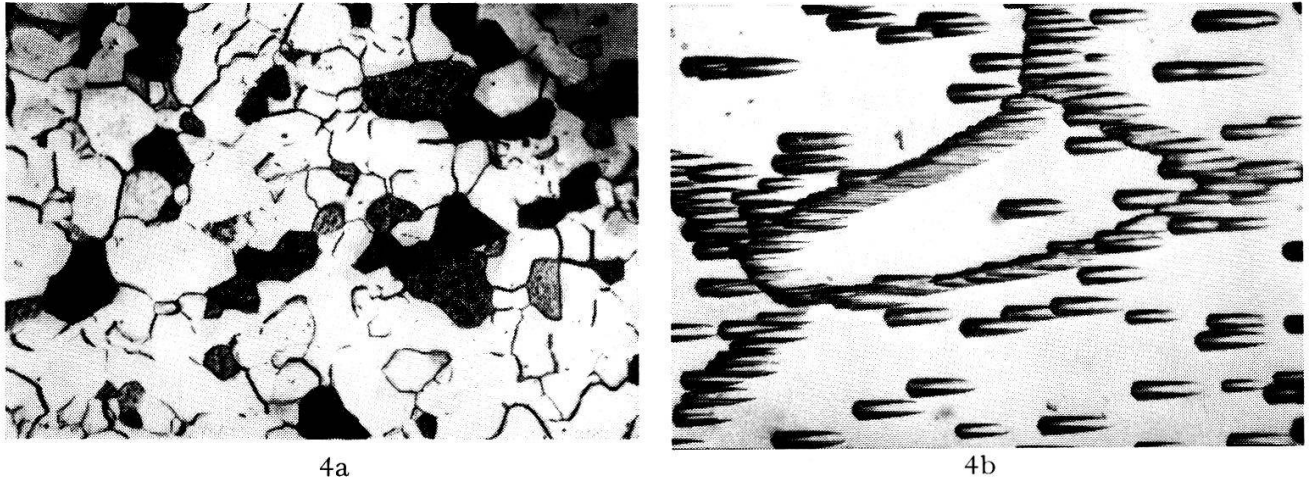


Fig. 4.

a) micrographie des grains révélés sur  $W 2$  ( $1 \text{ cm} \triangleq 10 \text{ microns}$ ), b) figures d'attaques et sous-grains révélés sur  $WM 1$ .

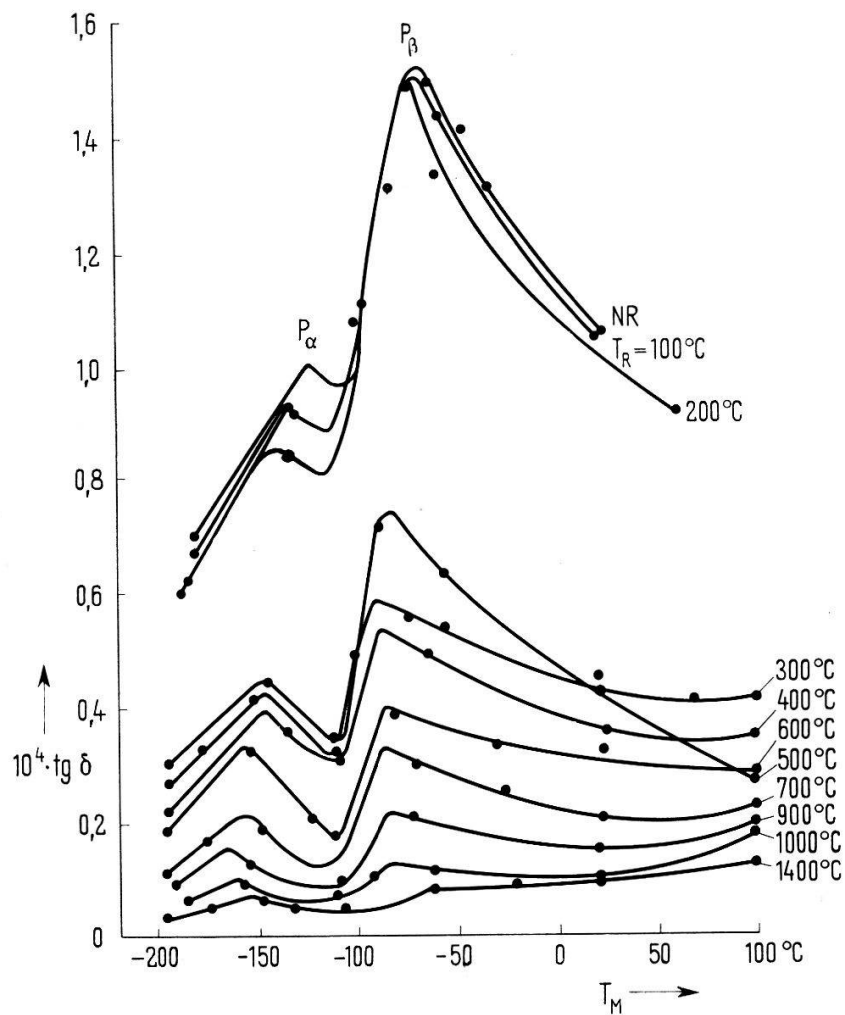


Fig. 5.

Frottement interne de  $WM 1$  en fonction de la température après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

- A. Présence d'un pic simple ou double entre  $T_M = -160^\circ\text{C}$  et  $T_M = -85^\circ\text{C}$  (figures 5 à 9) selon l'état mono ou polycristallin des échantillons.
- B. Croissance plus ou moins rapide du frottement interne en fonction de la température de mesure (figure 5 à 9).
- C. Variation de la croissance du frottement interne mesuré à  $100^\circ\text{C}$  en fonction de la déformation, après des recuits isochrones successifs effectués à températures croissantes (figures 12 et 13).
- D. Restauration du frottement interne en 3 stades figures 11 et 14.
- E. Faible valeur du frottement interne mesuré sur toutes les éprouvettes après recuit à  $1500^\circ\text{C}$  (figures 5, 7 et 9).

Nous décrivons dans ce qui suit les caractéristiques principales des effets reproductibles obtenus sur le monocristal *WM 1* ainsi que sur *W 1* et *W 2* d'une part et *W 5* et *W 6* d'autre part.

*A. Présence d'un pic simple ou double entre  $-160^\circ\text{C}$  et  $-85^\circ\text{C}$*

a) *WM 1* (figure 5) On distingue 2 pics  $P_\alpha$  et  $P_\beta$  fortement imbriqués l'un dans l'autre dont les maxima sont situés à  $-135^\circ\text{C}$  et  $-85^\circ\text{C}$ . On observe une diminution de la hauteur des 2 pics pour  $T_R < 400^\circ\text{C}$  puis à une augmentation d'un facteur 3 environ à  $T_R \simeq 500^\circ\text{C}$  suivie d'une nouvelle diminution pour  $T_R > 600^\circ\text{C}$  (figure 10). Les pics ont complètement disparu après un recuit à  $1400^\circ\text{C}$ .

b) *W 1*, *W 2* et *W 5*, *W 6* (figures 6 et 8). La nature distincte des 2 pics apparaissant sur le monocristal apparaît très faiblement sur *W 6* obtenu par fusion alors qu'elle disparaît complètement sur les échantillons frittés (*W 1* et *W 2*). On observe une légère augmentation de la hauteur du pic après recuit à  $500^\circ\text{C}$ . Cette hauteur est celle que l'on mesure entre le sommet du pic et le point défini par l'intersection d'une droite verticale passant par ce sommet avec une droite obtenue par prolongement de la croissance linéaire du frottement interne en haute température. Le pic disparaît complètement après recuit à  $1200^\circ\text{C}$ . Une mesure effectuée sur le second mode de vibration de flexion a révélé un déplacement du pic de  $10^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$  vers les hautes températures. La précision de la mesure n'a pas permis de déterminer la valeur de l'énergie de relaxation.

*B. Croissance plus ou moins rapide du frottement interne en fonction de la température de mesure ( $T_M \geq 100^\circ\text{C}$ )*

a) *WM 1*. Les résultats obtenus présentent une grande complexité due à l'apparition puis à la disparition d'un certain nombre de pics ou bosses révélés après différents recuits. La reproductibilité de ces effets semble disparaître après des recuits en très haute température; nous avons en effet observé après recuit à  $T_R = 1400^\circ\text{C}$  une augmentation d'un facteur 3 entre le frottement interne mesuré directement après la mise en place de l'échantillon et le frottement interne du même échantillon recuit à  $1400^\circ\text{C}$  monté puis recuit dans l'installation à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 h. La figure 11 donne la valeur du frottement interne mesuré entre  $100^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  en fonction de la température de recuit pour  $T_R \leq 800^\circ\text{C}$ .

b) *W 1* et *W 2* (figure 6 et 7). Le frottement interne croît presque linéairement avec la température de mesure. La pente de la croissance diminue lorsque la température de recuit croît.

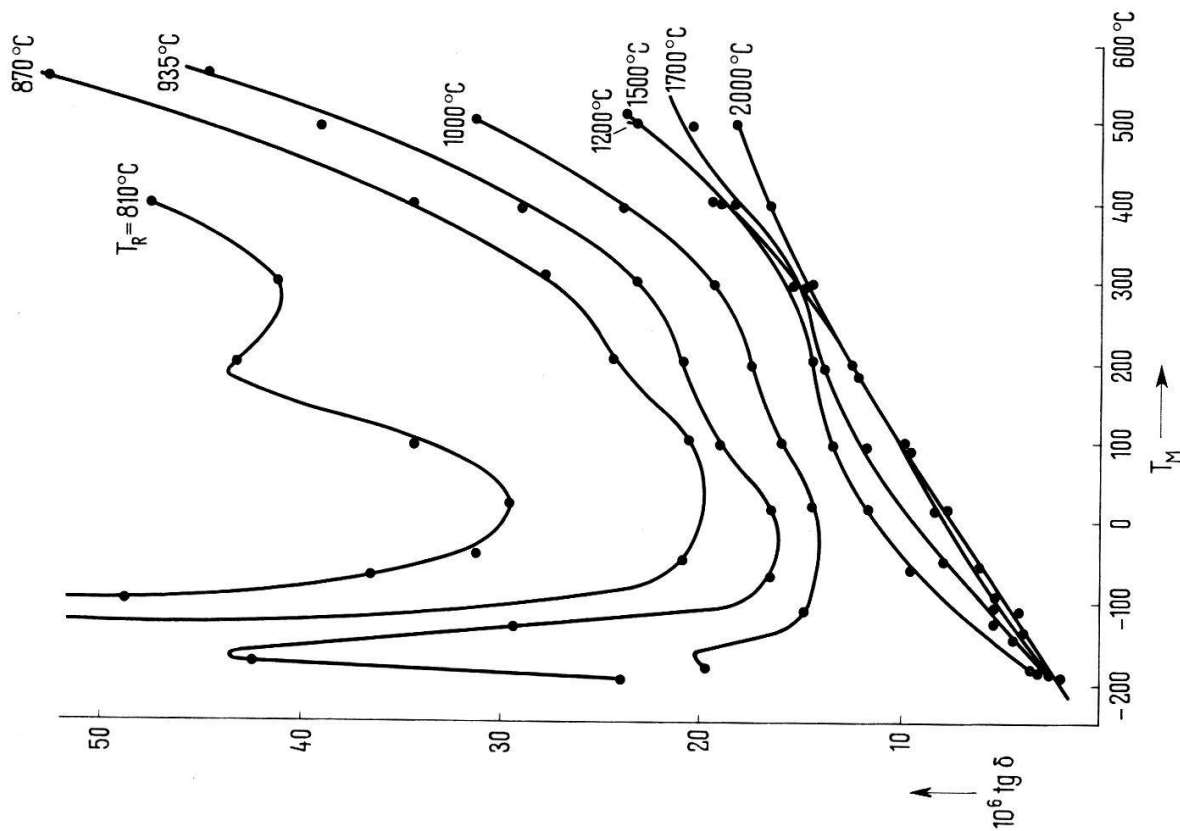


Fig. 7. Frottement interne de *W* 2 en fonction de la température après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

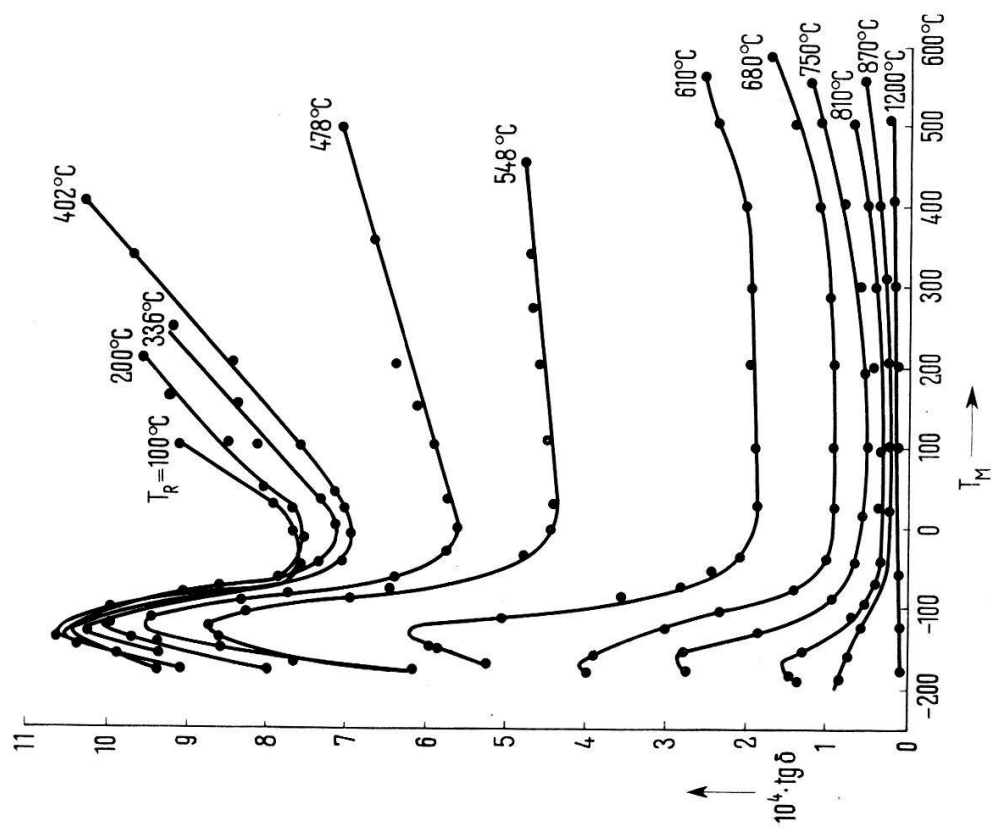


Fig. 6. Frottement interne de *W* 2 en fonction de la température après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes

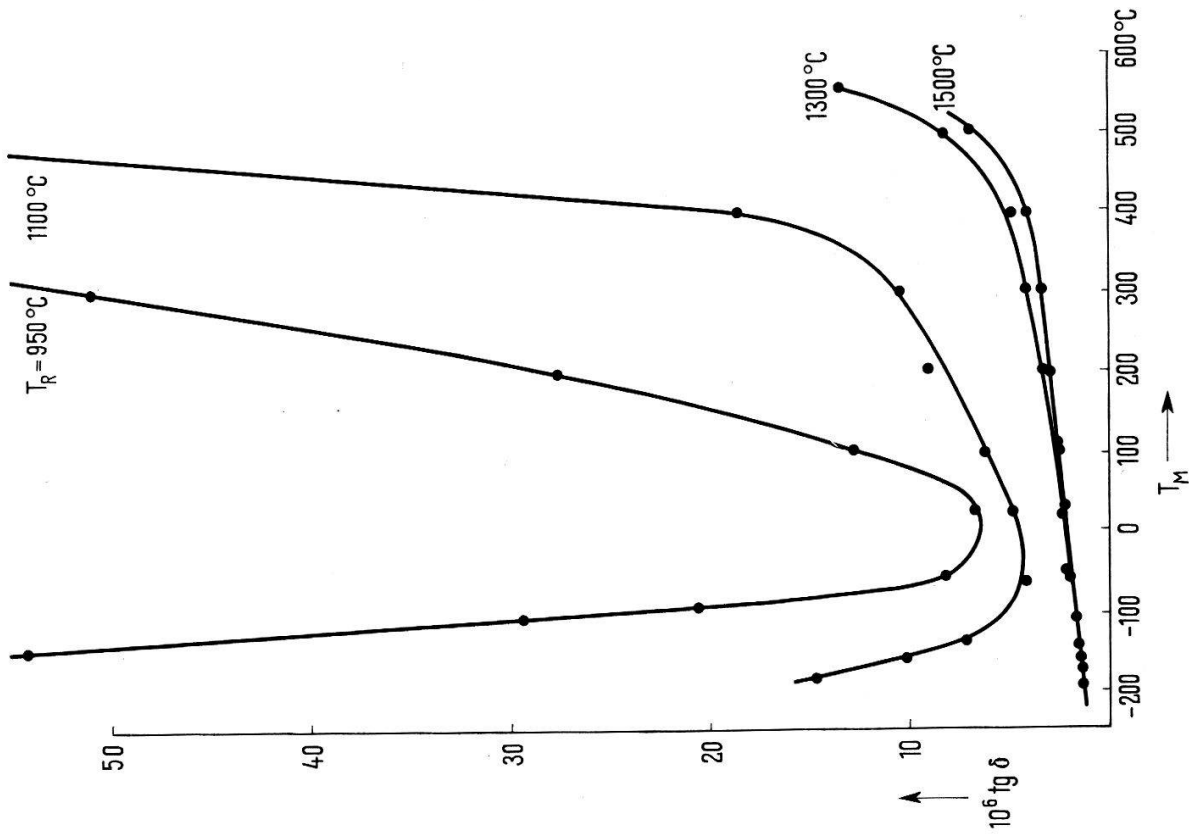


Fig. 9. Frottement interne de W 6 en fonction de la température après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

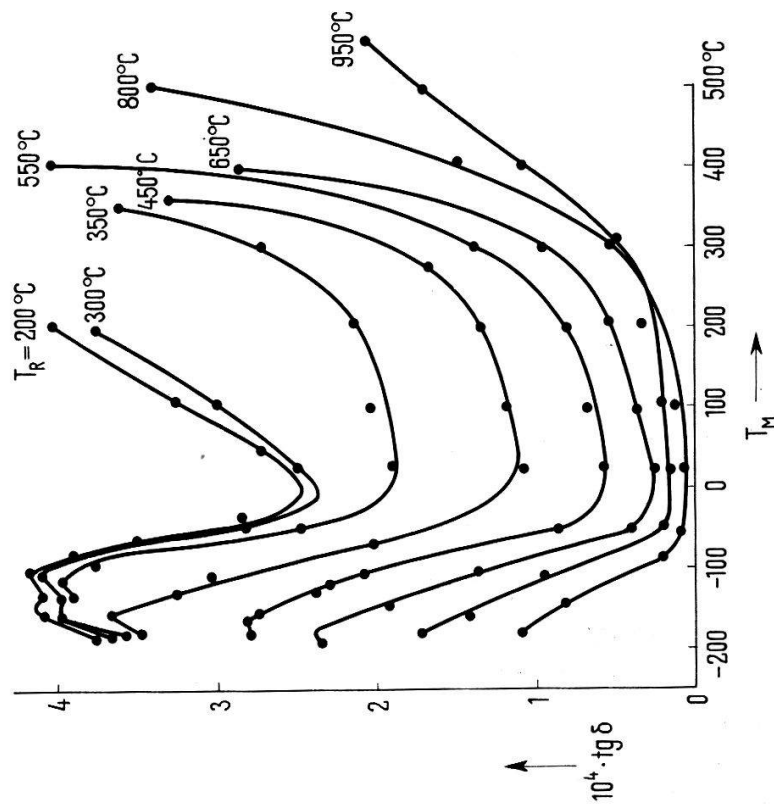


Fig. 8. Frottement interne de W 6 en fonction de la température après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

c) *W 5* et *W 6* (figure 8 et 9). La croissance du frottement interne est linéaire jusqu'à  $T_M = 300^\circ\text{C}$ . Elle est du type quadratique ou exponentielle à partir de cette valeur.

C. *Frottement interne en fonction de la déformation moyenne mesuré à  $T_M = 100^\circ\text{C}$  après recuits effectués à températures croissantes*

a) *W 1*, *W 2*, *W 5*, *W 6* (figure 12). Les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation systématique de la déformation critique au-dessous de laquelle le frottement interne est constant. La croissance du frottement interne est très linéaire en fonction de la déformation. Sa pente  $\beta$  reste pratiquement constante jusqu'à  $T_R = 500^\circ\text{C}$  (*W 2*). Elle décroît rapidement pour des températures de recuit plus élevées. Son comportement au cours des recuits succesifs est analogue à celui de  $\text{tg } \delta_{pic}$  (*W 2*) (figure 10).

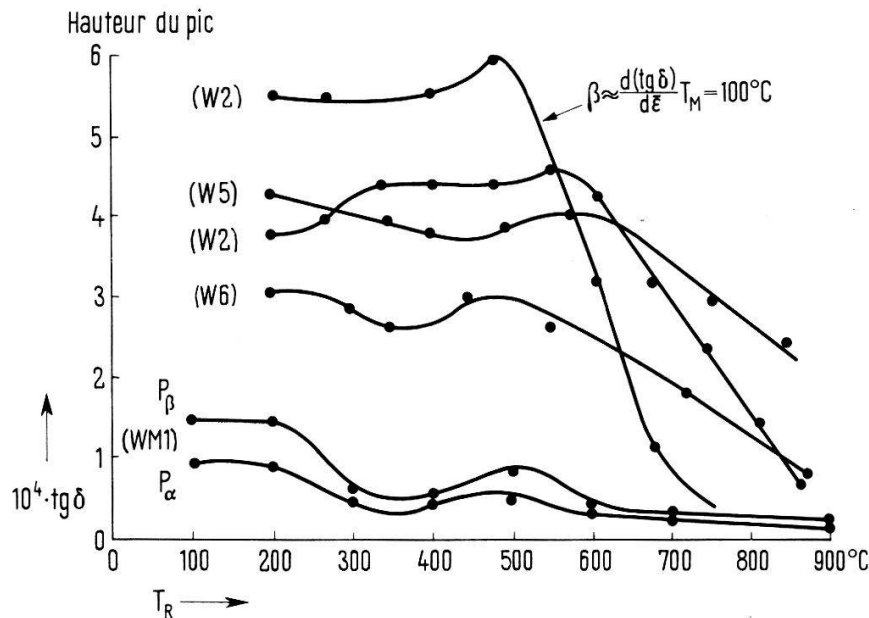


Fig. 10.

Hauteur des pics de frottement interne observés sur *W 2*, *W 5*, *W 6* et *WM 1* après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

b) *WM 1* (figure 13). Les courbes  $\text{tg } \delta(\bar{\epsilon})$  obtenues pour *WM 1* présentent une discontinuité plus marquée à l'endroit où le frottement interne cesse d'être constant en fonction de la déformation. On observe d'autre part une augmentation de la déformation critique jusqu'à  $T_R < 400^\circ\text{C}$ , suivie d'une diminution à  $T_R = 500^\circ\text{C}$ . Une seconde augmentation à  $T_R = 600^\circ\text{C}$  précède une nouvelle diminution qui ramène la déformation critique à une valeur voisine de celle apparaissant sur l'éprouvette non recuite; cette valeur est très différente de celle que l'on mesure sur les polycristaux.

D. *Restauration du frottement interne en 3 stades*

Les courbes liant les points expérimentaux des figures 11 et 14 ont été tracées en s'appuyant sur les résultats obtenus par d'autres auteurs<sup>9</sup>). L'analyse des résultats obtenus sur *W 2*, *W 5* et *WM 1* révèle la présence de 3 stades :

- stade III défini par  $200^\circ\text{C} < T_R < 350^\circ\text{C}$
- stade IV défini par  $400^\circ\text{C} < T_R < 500^\circ\text{C}$
- stade V défini par  $550^\circ\text{C} < T_R$ .

E. Frottement interne mesuré après recuit à  $T_R = 1500^\circ\text{C}$

La valeur du frottement interne après recuit à  $1500^\circ\text{C}$  est très faible (figures 7 et 9). Elle varie entre  $2$  et  $12 \cdot 10^{-6}$  pour les différents échantillons étudiés. Sa croissance en fonction de la température est du type linéaire.

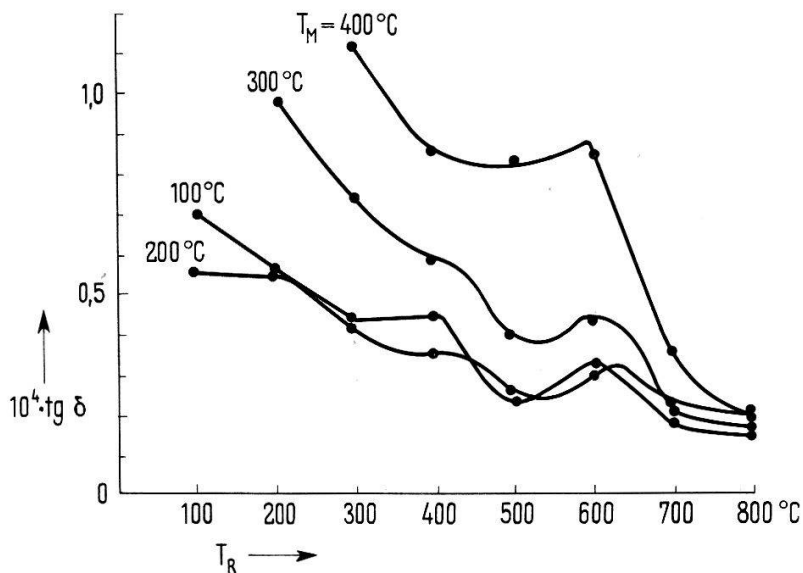


Fig. 11.

Frottement interne de *WM 1* mesuré entre  $100^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

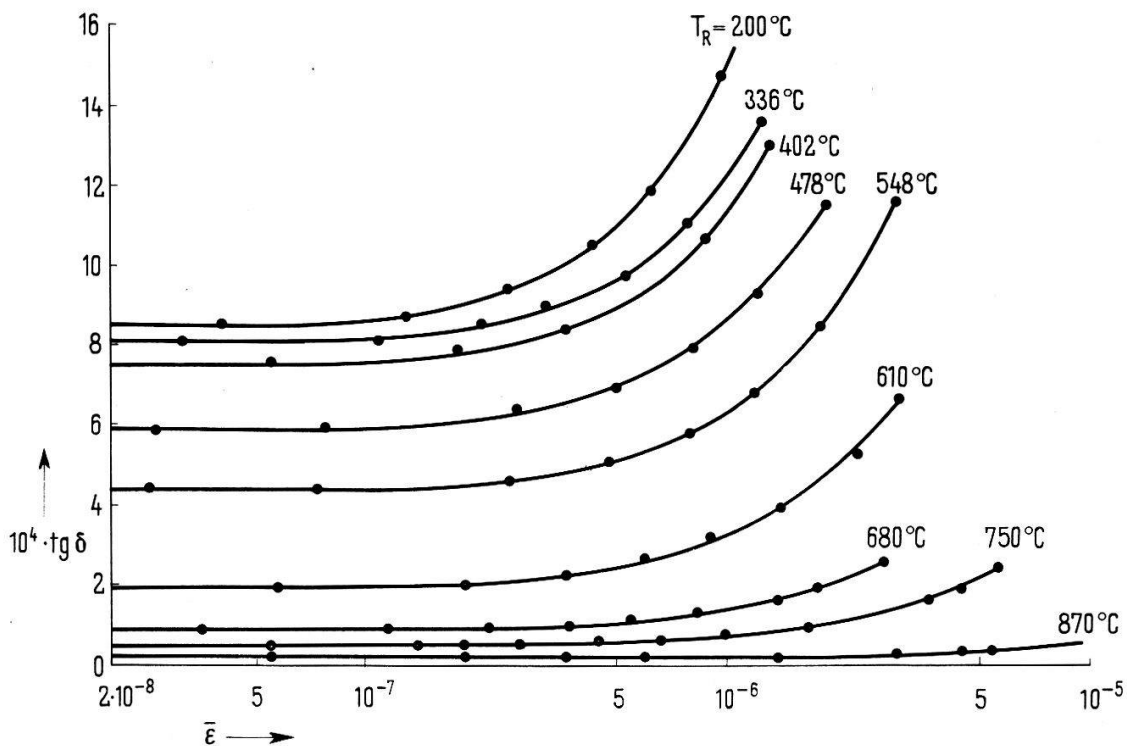


Fig. 12.

Frottement de *W 2* mesuré à  $100^\circ\text{C}$  en fonction de la déformation moyenne après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.



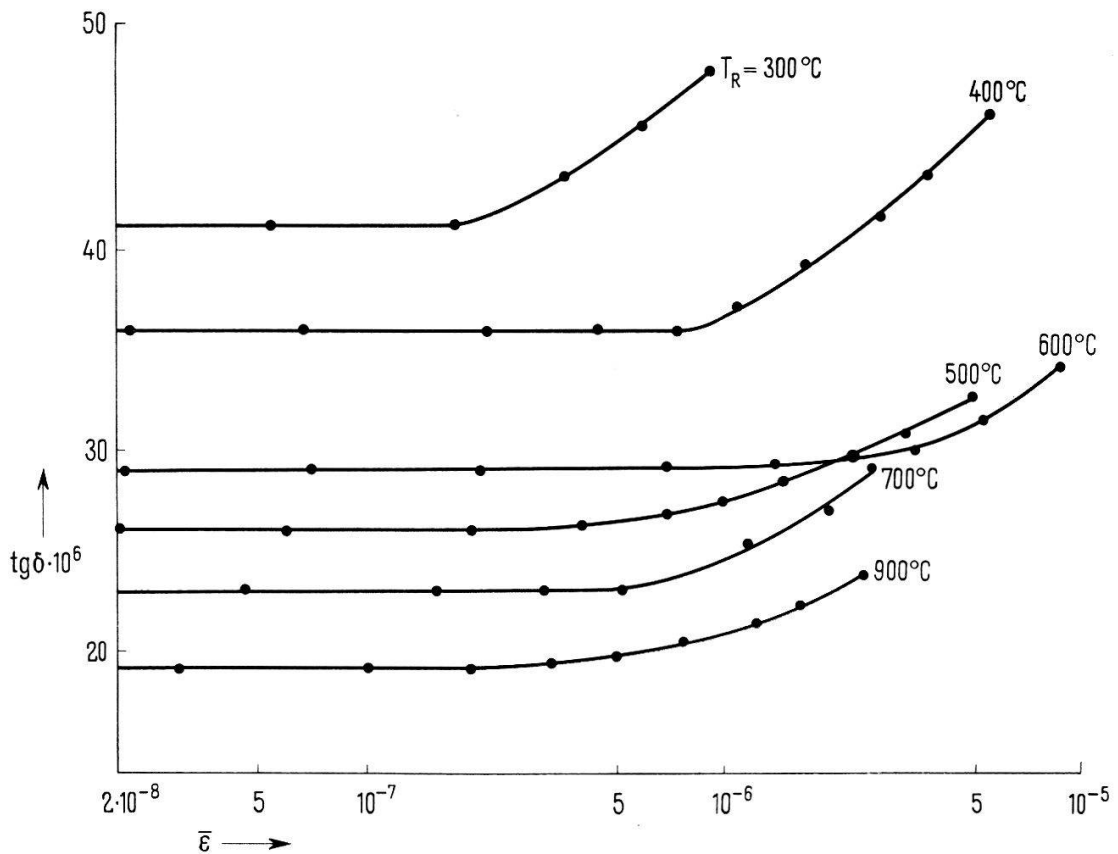


Fig. 13.

Frottement interne de WM 1 mesuré à  $100^\circ\text{C}$  en fonction de la déformation moyenne après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

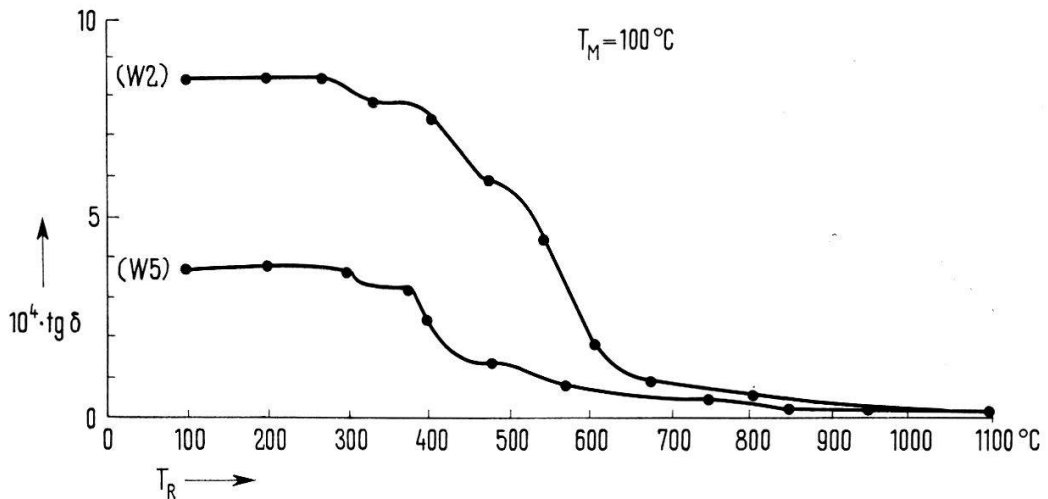


Fig. 14.

Frottement interne de W 2 et W 5 mesuré à  $100^\circ\text{C}$  après des recuits de 4 heures effectués à températures croissantes.

## CHAPITRE V

### Interprétation des résultats expérimentaux

Nous discuterons séparément les différents aspects A, B, C, D et E des résultats expérimentaux exposés au chapitre IV en insistant plus spécialement sur la présence des pics dont l'interprétation permet d'établir une parenté entre le comportement des métaux c.f.c et c.c écrouis.

### A. Présence d'un pic simple ou double entre $-160^{\circ}\text{C}$ et $-85^{\circ}\text{C}$

Les résultats suggèrent que les pics de relaxation observés résultent d'une propriété intrinsèque des dislocations. Cette interprétation s'appuie

1. sur les constatations expérimentales
2. sur une étude bibliographique qui met en évidence une analogie entre les pics observés sur les métaux c.f.c écrouis à basse température et les métaux réfractaires c.c
3. sur le modèle théorique de Seeger dont les conséquences s'accordent avec les résultats observés.

#### V.1. Constatations expérimentales

a) La hauteur des pics semble être indépendante du taux d'impuretés.

b) La nature distincte des 2 pics mis en évidence sur WM 1 disparaît lorsque les contraintes internes sont élevées; cette déduction se justifie si l'on admet que les contraintes internes autour des dislocations sont plus élevées dans les métaux frittés que dans un monocristal étiré par la technique de Czochralski.

c) La hauteur des pics est affectée par la restauration des défauts ponctuels au stade III et au stade IV.

d) Les pics se restaurent au stade V, stade associé à la diminution du nombre des dislocations.

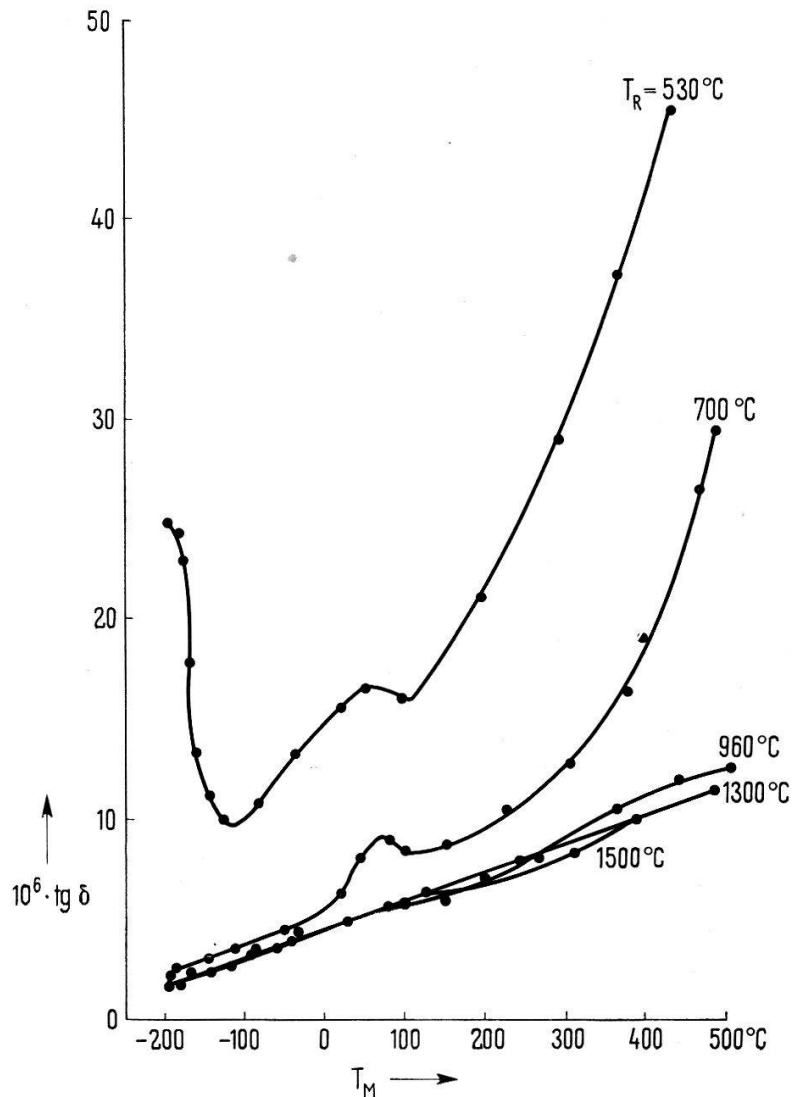


Fig. 15.

Frottement du molybdène en fonction de la température après des recuits effectués à températures croissantes.

### V.2. Résultat d'une étude bibliographique

Les résultats obtenus par CHAMBERS et SCHULTZ<sup>10)</sup> sur le Nb, le Ta, le Mo et le W polycristallins écrouis mettent en évidence des pics de frottement interne en basse température de même nature que ceux que nous présentons ici sur le W et que ceux mis en évidence par nous-même précédemment dans une étude effectuée sur le Mo (figure 15). CHAMBERS a déterminé l'énergie de relaxation et la fréquence de saut du pic simple observé sur le W polycristallin; il trouve  $E_R = 0,25$  eV et  $\nu_0 \simeq 10^{11}$  s<sup>-1</sup>. Ces faibles valeurs sont du même ordre de grandeur que celles que l'on mesure pour les pics de BORDONI et de NIBLETT-WILKS, observés sur les métaux c.f.c. Les résultats obtenus par CHAMBERS sur le Ta révèlent la présence d'un pic double de forme très asymétrique, très semblable à celui que nous avons observé sur WM 1. Enfin CHAMBERS a mis en évidence une augmentation de la hauteur des pics en fonction du taux d'écrouissage donc de la densité de dislocations.

OKUDA<sup>11)</sup> observe sur l'Au et le Cu (c.f.c) écrouis à 4,2° K 2 pics de frottement interne qui décroissent tout d'abord en fonction de la température de recuit pour  $T_R < 180^\circ$  K puis croissent considérablement après un recuit à température ambiante. L'observation de ces 2 pics, sur des métaux c.f.c écrouis à 4,2° K, avant que les défauts ponctuels aient migré vers les dislocations semble être une des preuves qui permettent d'attribuer leur présence à un processus de relaxation ne faisant intervenir qu'une propriété intrinsèque des dislocations. Ce comportement du pic du Cu observé aux stades III et IV est analogue à celui que nous avons mis en évidence sur WM 1.

### V.3. Modèle théorique de SEEGER<sup>12)</sup> et ses conséquences; comparaison avec les résultats expérimentaux

#### 3a. Le modèle

Ce modèle décrit le comportement de 2 catégories de dislocations situées dans un champ de contrainte périodique. Il fait apparaître 2 processus distincts:

a) un processus de *résonance* qui explique la présence des pics de frottement interne observés en très haute fréquence ( $\sim 100$  MHz) par la mise en résonance des segments de dislocations dont les points d'ancrage sont situés sur des rangées atomiques denses différentes (figure 16d). Ce genre de pic n'est jamais observé dans le domaine du KHz.

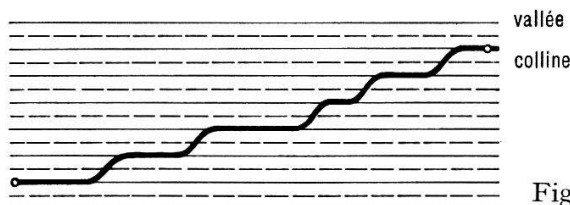


Fig. 16a. Décrochement géométrique

Seule sa partie inférieure contribue au frottement interne total mesuré dans nos expériences. Le pic se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence diminue.

b) un processus de *relaxation* dans lequel un segment de dislocation parallèle à une rangée atomique dense saute sous l'action de l'agitation thermique et de la contrainte mécanique appliquée à une rangée parallèle voisine puis revient à sa position initiale (figure 16b). On observe un pic de frottement interne lorsque la fréquence de saut  $\nu$  est

égale à la fréquence  $f_0$  de la sollicitation mécanique. Ce processus de relaxation qui ne met en cause qu'une catégorie très limitée de segments de dislocations implique la

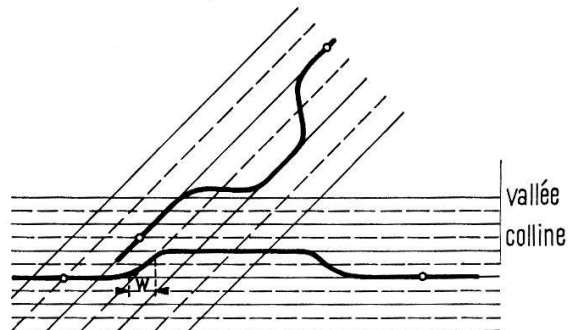


Fig. 16 b Décrochement thermique

formation d'un double décrochement (en anglais «Kink») le long de la dislocation. La forme géométrique du double décrochement résulte:

a) de l'effet de la tension de ligne de la dislocation qui aurait tendance à rendre le décrochement aussi peu incliné que possible

b) de l'effet de l'énergie potentielle de la dislocation dont la valeur est augmentée au passage de celle-ci par dessus la colline de Peierls. Ce passage devrait se faire par formation d'un décrochement aussi abrupte que possible.

L'énergie  $E_k$  de formation d'un double décrochement dépend de la valeur de la contrainte de Peierls  $\sigma_p^0$ . La fréquence de passage d'une vallée de Peierls à une vallée voisine est donnée par:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_k}{K T}\right)$$

où

$$E_k = \frac{2 a}{\pi^2} \sqrt{2 \pi a b \sigma_p^0 C}$$

avec  $a$  = distance entre 2 vallées

$b$  = vecteur de Burgers.

La largeur du décrochement est de la forme:

$$w_k = \pi \sqrt{\frac{a C}{2 \pi b \sigma_p^0}} = 30 b \text{ pour le cuivre}^{12)}$$

### 3b. Quelques conséquences du modèle

a) *Présence possible de 2 pics.* Elle s'explique par la formation de 2 types différents de paires de décrochements créés à partir de segments de dislocations de même vecteur de Burgers mais situées selon des vallées de Peierls non parallèles. Leurs énergies de formation sont généralement voisines; il en résulte l'apparition de 2 pics plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre.

b) *Hauteur des pics.* Elle est proportionnelle au nombre de paires de décrochements activés thermiquement qui participent au processus. Ceci explique la diminution de la hauteur des pics au cours des recuits effectués à températures croissantes.

c) *Influence des impuretés et des défauts ponctuels.* Les impuretés et les défauts ponctuels tendent à bloquer les segments de dislocations et à gêner la formation de doubles décrochements. Ce phénomène apparaît lorsque les parties libres des segments sont égales ou plus petites que la largeur théorique  $2w_K$  des doubles décrochements.

d) *Elargissement du pic sur sa partie située du côté des hautes températures.* Certains pics de forme évanescence du côté des hautes températures observés par divers expérimentateurs résultent selon SEEGER et SCHILLER<sup>12)</sup> de la superposition d'un pic dû à la relaxation des décrochements thermiques et d'un pic très asymétrique résultant de la diffusion de ces décrochements le long de segments de dislocations à partir desquels ils sont formés. Le temps de relaxation de cette diffusion varie comme l'inverse de la température absolue; il dépend fortement de la concentration des impuretés sur les segments de dislocations situées selon des rangées atomiques denses.

### 3c. Comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats prévus par le modèle de SEEGER

a) *Présence de 2 pics.* Les 2 pics qui apparaissent nettement sur WM 1 sont attribués à la formation de 2 types de paires de décrochements le long des dislocations vis et coin du plan de glissement (112) (figure 17) (Tableau VIII). La nature distincte

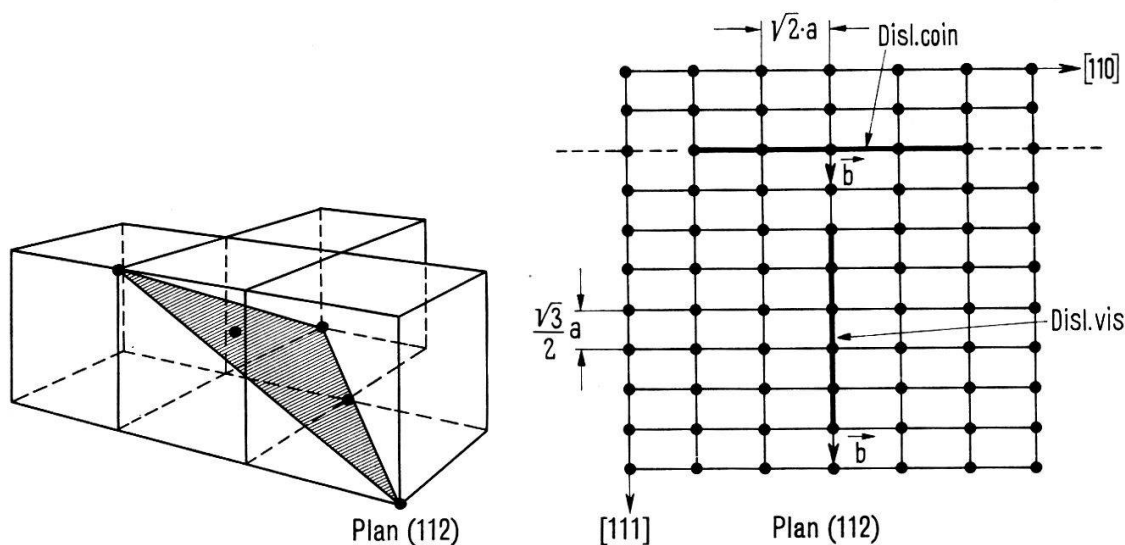


Fig. 17.

Représentation des dislocations du plan de glissement (112) à partir desquelles on peut s'attendre à observer l'effet de la formation de doubles décrochements thermiques.

des 2 pics peut s'estomper dans les éprouvettes mises en forme par frittage ou par fusion en raison des très fortes contraintes internes qu'elles contiennent, contraintes qui ont tendance à confiner les dislocations dans des creux de potentiel et à gêner le déroulement des mécanismes auxquelles elles seraient soumises en l'absence de ces contraintes. L'effet des impuretés peut jouer un rôle en bloquant plus spécialement un type de segments de dislocations plutôt qu'un autre.

b) *Hauteur des pics.* La hauteur des pics observés sur les échantillons polycristallins est plus grande que celle qui apparaît sur le monocristal WM 1. Ce résultat semble indiquer que la densité de dislocations contenues initialement dans les polycristaux

Tableau VIII

Système	Glissement Plan	Direction	Dislocations parallèles aux directions		Angle de la dislocation avec le vecteur de BURGERS
c.c	(112)	$[\bar{1}1\bar{1}]$	$[110]$	(coin)	$90^\circ$
			$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	(vis)	$0^\circ$
c.f.c	(111)	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	(vis)	$0^\circ$
			$[10\bar{1}]$	(mixte)	$60^\circ$
			$[11\bar{2}]$	(coin)	$90^\circ$

obtenus par frittage ou fusion est plus élevée que celle obtenue par étirage. La hauteur des pics décroît au stade V, stade au cours duquel la densité de dislocations diminue considérablement.

c) *Influence des impuretés et des défauts ponctuels.* La figure 13 ne met pas en évidence une interaction des impuretés contenues dans le monocristal avec les dislocations. Il n'en est pas de même sur la figure 12 où l'on observe un blocage de ces dislocations par des défauts, blocage qui commence à des températures supérieures à celles où les défauts ponctuels migrent. Ce blocage affecte en outre la hauteur du pic.

On observe d'entre part (figure 13) une migration des défauts ponctuels vers les dislocations au stade III et le long des dislocations au stade IV. Cette migration n'affecte pas la déformation critique car le nombre de défauts ponctuels est probablement beaucoup plus faible que les impuretés, qui, elles, migrent vers les dislocations. En revanche il en a résulté une augmentation de la hauteur des pics au stade III et une diminution au stade IV. Ces variations de hauteur de pics sont analogues à celles observées par OKUDA et BRUNER<sup>13)</sup> sur certains métaux c.f.c.

d) *Élargissement du pic situé à la température la plus élevée.* Cet élargissement qui apparaît sur WM 1 (figure 5) peut être masquée sur d'autres échantillons en raison de leur pureté ou de la faible hauteur du pic résultant du processus de relaxation par diffusion des décrochements thermiques.

#### B. Croissance plus ou moins rapide du frottement interne en fonction de la température de mesure

La croissance du type exponentielle observée à partir de  $T_M = 300^\circ\text{C}$  sur les échantillons W 5 et W 6 obtenus par fusion peut représenter le début d'un pic de relaxation dû au drainage des impuretés dans le champ de contrainte d'une dislocation en mouvement. Ce type de pic serait reporté à des températures plus élevées sur les échantillons mis en forme par frittage en raison des fortes contraintes internes qui lient l'impureté à la dislocation.

#### C. Frottement interne en fonction de la déformation de mesure $\varepsilon$ mesuré à $T_M = 100^\circ\text{C}$ après recuits effectués à températures croissantes

a) W 1, W 2, W 5, W 6. L'augmentation systématique de la déformation critique (figure 12) pour des températures de recuit supérieures à celle qui définissent la fin du stade IV ne peut n'être attribuée qu'à la diffusion des impuretés vers les dislocations. La croissance linéaire du frottement interne en fonction de la déformation est en accord avec les prévisions d'une loi théorique basée sur la probabilité de désancrage thermique. Les calculs relatifs à cette loi suggérée par FRIÉDEL seront publiés après avoir été confrontés aux résultats expérimentaux.

b) *WM 1*. La valeur de la déformation critique paraît mieux définie dans l'échantillon monocristallin. Cette caractéristique peut résulter de l'anisotropie du cristal quant à ses plans de glissement. Contrairement aux résultats obtenus sur les polycristaux on n'observe pas l'effet de diffusion des impuretés vers les dislocations. Ceci peut résulter soit de la grande pureté des échantillons soit du faible champ de contrainte interne qui existe autour des dislocations.

#### D. Restauration du frottement interne en 3 stades

Seul un recuit isochrone par pas de  $20^{\circ}\text{C}$  (au lieu de  $75^{\circ}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ ) effectué entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$ , complété par un recuit isotherme aurait permis de déterminer l'énergie de migration et la nature des défauts se déplaçant aux stades III et IV. Il semble toutefois que les défauts ponctuels migrent vers les dislocations au stade III et le long des dislocations au stade IV. La diminution de hauteur du pic au stade V est attribuée à la diminution de la densité des dislocations.

#### E. Nature de frottement interne mesuré après recuit à $1500^{\circ}\text{C}$

La très faible valeur du frottement interne de toutes les éprouvettes recuites à  $1500^{\circ}\text{C}$  est attribuée à la dissipation d'énergie par effet thermoélastique. Cette interprétation est en accord avec la théorie de ZENER<sup>14)</sup> dont la confirmation expérimentale par RANDALL<sup>15)</sup> n'est pas controversée. Elle s'appuie sur les observations expérimentales suivantes:

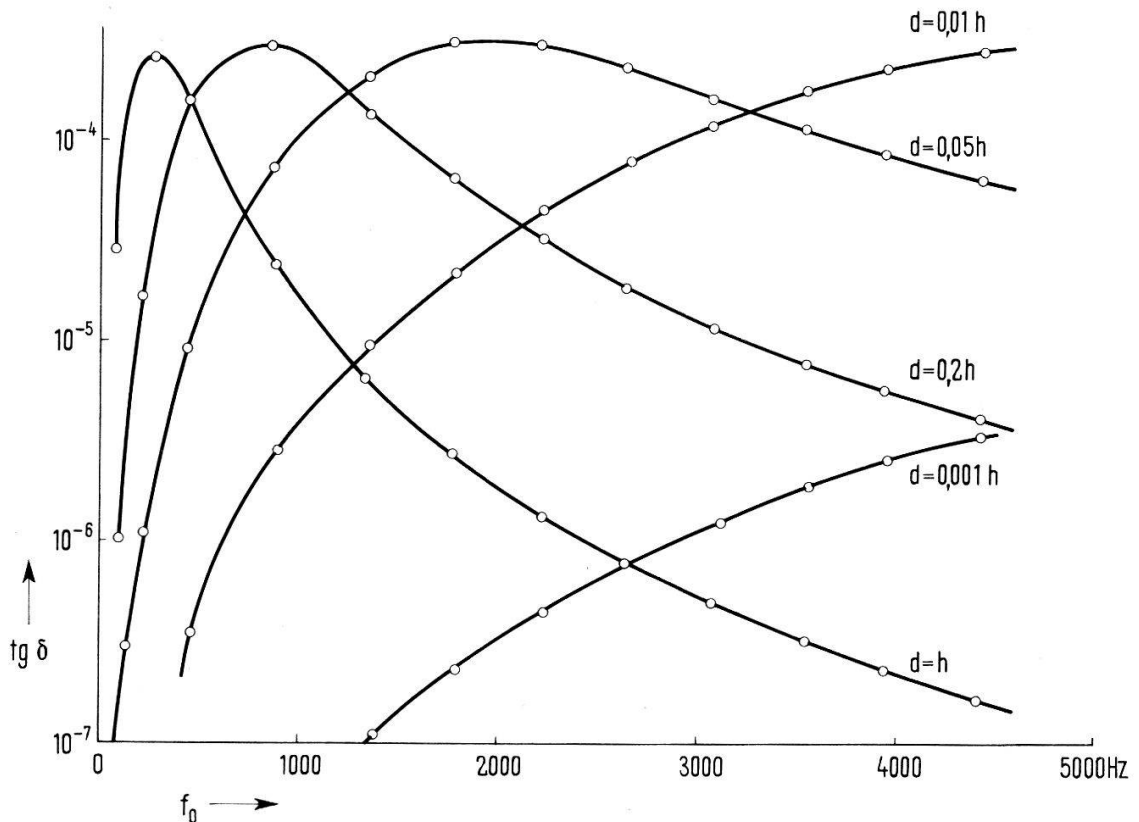


Fig. 18.

Frottement interne en fonction de la fréquence résultant du couplage thermo-élastique ( $d$  = diamètre du grain;  $h$  = hauteur de l'éprouvette).

a) le frottement interne mesuré sur les polycristaux et le monocristal est du même ordre de grandeur que celui prévu par la théorie compte tenu de leur grosseur  $d$  des grains (figure 18). Il est plus élevé pour les polycristaux lorsque l'on excite le mouvement sur le 2<sup>e</sup> mode de flexion alors qu'il est plus faible dans le cas du monocristal.

b) La croissance du frottement interne est linéaire en fonction de la température ce résultat est aussi prévu par la théorie.

### Conclusion

Notre étude a révélé par des mesures de frottement interne les différences de comportement des défauts de structure dans des éprouvettes de tungstène mises en forme par frittage, fusion ou étirage. Les mesures mettent en évidence un certain nombre de phénomènes dont l'interprétation proposée s'appuie sur les connaissances théoriques actuelles et sur les résultats expérimentaux obtenus par d'autres chercheurs. L'analyse des résultats nous a permis d'établir en particulier un parallèle entre les phénomènes qui se produisent dans les métaux à symétrie c.f.c et ceux que l'on observe dans les métaux à symétrie c.c dont le tungstène fait partie. Nous poursuivons à l'heure actuelle les mesures pour analyser en détail et séparément les phénomènes complexes mis en évidence et décrits dans ce travail.

### Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Dr. B. VITTOZ pour l'intérêt constant qu'il a manifesté au cours de mon travail. Je remercie également mes collègues M. M. B. MARTINET, R. C. FORNEROD et W. BENOIT de l'aide fournie tant au point de vue expérimental qu'au cours de discussions. Enfin j'exprime ma reconnaissance à M. M. A. CAVIN et B. GRUBER, mécaniciens, qui ont construit avec compétence et dévouement la partie mécanique de notre installation ainsi qu'à M. M. DUVOISIN, laborant, dont l'aide m'a été très utile.

### Bibliographie

- 1) H. G. VAN BUEREN, *Imperfections in Crystals*; North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- 2) G. LEIBFRIED, *Zeitschrift f. Phys.* 127, 344 (1950).
- 3) J. S. KOEHLER, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (J. Wiley & Sons, Ny 1952).
- 4) A. GRANATO & K. LÜCKE, *J. of Appl. Phys.* 27, 583 et 789 (1956).
- 5) A. SEEGER, H. DONTH et F. PFAFF, *Disc. Faraday Soc.* 23, 19 (1957).
- 6) P. G. BORDONI, *Nuovo Cimento Suppl. Vol.* 17, 43 (1960).
- 7) D. H. NIBLETT & J. WILKS, *Advances in Physics* 9, 1 (1960).
- 8) D. O. THOMSON, D. K. HOLMES, *J. of Appl. Phys.* 27, 713 (1956).
- 9) B. MARTINET, *Helv. Phys. Acta* 37, 673 (1964).
- 10) R. H. CHAMBERS, J. SCHULTZ, *Act. Met.* 10, 466 (1962).
- 11) S. OKUDA, *J. of Phys. Soc. Jap.* 18, 187, Suppl. I (1963).
- 12) A. SEEGER, P. SCHILLER, *Act. Met.* 10, 348 (1962).
- 13) L. J. BRUNER, B. M. MECS, *Act. Met.* 10, 494 (1962).
- 14) C. ZENER, *Phys. Rev.* 52, 230 (1937).
- 15) R. H. RANDALL, F. C. ROSE, C. ZENER, *Phys. Rev.* 56, 343 (1939).