

und Felddesorption, die wir an den aufgedampften und übrigens auch an thermisch nachbehandelten Kaliumchlorid-Schichten gemacht haben, lassen nun aber auch einen Schluß über die Natur der „Zentren“ zu, die wir bei der Beschreibung unserer früheren Abreißversuche an dünnen, durch thermische Nachbehandlung von gasbeladenen Wolframspitzen erzeugten Oxyd- und Carbidschichten für die starken Intensitätsunterschiede im Feldelektronenbild und für die Abreißerscheinungen verantwortlich gemacht haben. Zwar handelt es sich beim Oxyd und Carbid des Wolframs nicht um „heteropolare“ Verbindungen wie bei den Alkalihalogeniden; aber es kann doch kein Zweifel darüber bestehen, daß die durch elektrische Felder abgerissenen positiven Ionen auch in diesem Falle Metallionen, also Wolframionen, und nicht etwa positive Sauerstoffionen oder Kohlenstoffionen sind.

Die Frage freilich, ob es sich bei den im Felde ionisierten und dann als Ionen abgerissenen Wolframatomen um normale Gitterbausteine des Oxyds bzw. Carbids handelt oder um überschüssige Metallatome, die als Folge der thermischen Vorbehandlung der Schichten an bestimmten Stellen der Kristallgitteroberfläche eingebaut und leichter ionisierbar sind als die als normale Gitterbausteine eingebauten Metallatome, läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden; für die letztere Annahme scheint aber die Tatsache zu sprechen, daß die von uns beschriebenen sehr starken Änderungen der Intensitätsverteilung der Feldelektronenemission infolge der Einwirkung positiver Gegenfelder nur nach

einer bestimmten thermischen Vorbehandlung der gasbeladenen Schichten eintraten und daß die zur Erzielung dieser Änderungen erforderliche Feldstärke verhältnismäßig gering, nämlich nur etwa 1,5- bis 2-mal so groß war wie die zur Erzielung des normalen Feldemissionsstroms (vgl. oben) erforderliche Feldstärke, also etwa $5 - 8 \cdot 10^7$ eV.

Als wahrscheinliche Deutung möchten wir deshalb die Annahme vorschlagen, daß es sich bei den „Zentren“, die wir für die charakteristische, im Falle des Oxyds stark von der thermischen Vorbehandlung abhängige Intensitätsverteilung der Feldelektronenemission (vgl. z. B. I. c.³, Abb. 3) sowie für die beobachteten Abreißerscheinungen verantwortlich gemacht haben, um Überschuß-Metallatome handelt, die an bestimmten Stellen der Oberfläche der bei der thermischen Nachbehandlung der gasbeladenen Wolframspitze entstehenden dünnen Oxyd- bzw. Carbidschichten eingebaut sind und die erheblich leichter Elektronen abgeben können als die normalen Gitteratome des Oxyds bzw. Carbids. Diese Annahme steht übrigens auch nicht im Widerspruch zu den inzwischen veröffentlichten, in kristallographischer Hinsicht besonders interessanten Versuchsergebnissen von Drechsler u. Mitarbb.⁶ über den durch starke elektrische Felder erzwungenen Abbau des Metallkristallgitters selbst und zu den Versuchsergebnissen von Müller⁷ über die Felddesorption von adsorbierten Sauerstoffschichten, die nicht thermisch vorbehandelt wurden und bei denen mit erheblich höheren Feldstärken operiert wurde.

⁶ M. Drechsler, G. Pankow u. R. Vanselow, Z. Phys. Chem., N. F. 4, 249 [1955].

⁷ E. W. Müller, Z. Elektrochem. 59, 372 [1955].

Das Fließgesetz vielkristalliner Metalle

Von U. DEHLINGER, J. DIEHL und J. MEISSNER

Aus dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforschg. II a, 37—41 [1956]; eingegangen am 17. November 1955)

Allgemeine lineare Gesetze für die Geschwindigkeit der plastischen Formänderung und für den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. — Bei isotropem Verfestigungszustand Inkremententheorie nach Prager. — Experimentelle Nachprüfung durch Zug-Torsions-Versuche mit beliebiger Drehung der Achsen des Spannungstensors. — Für Al Bestätigung der Pragerschen Formeln bis zu einer Dehnung von 9%. Dagegen für α -Messing Anisotropie des Verfestigungszustands. — Erklärung dieses Unterschieds aus Einkristallversuchen und aus der Theorie der Versetzungen.

Das Fließen der Metalle ist ein irreversibler Vorgang, der sich einer unter den gegebenen Verhältnissen reversiblen elastischen Formänderung

überlagert. In der allgemeinen Fließtheorie wird angenommen, daß die Fließformänderung groß ist gegenüber der elastischen, während sie in der bekannt-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ten Theorie der Relaxationsvorgänge¹ als klein vorausgesetzt wird, so daß die Wechselwirkung zwischen beiden studiert werden kann.

Wenn man im Bereich linearer Gleichungen bleibt, was im folgenden stets vorausgesetzt werden soll, kann man die für alle irreversiblen Vorgänge in der Nähe des Gleichgewichts gültige Beziehung¹ anwenden, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der treibenden Kraft ist. Sie ist hier in der Form zu schreiben²

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\varrho} (\sigma - \sigma_v). \quad (1)$$

Darin ist ε der Tensor der plastischen Formänderung und σ der Spannungstensor. Da die Volumänderung beim Fließen unmerklich klein ist, können für ε und σ die den allgemeinen Tensoren zugeordneten „Deviatoren“ genommen werden, deren Diagonalsumme Null ist. Die Größen ϱ und σ_v sind im allgemeinen abhängig vom Verfestigungszustand, d. h. außer von Materialkonstanten und den Bestimmungsstücken der Gitterfehler vom gesamten, vorher durchlaufenen Spannungsweg $\int d\sigma = \int \dot{\sigma} dt$. Die Größe ϱ wird vielfach eine lineare Tensorfunktion sein. Für den „ideal plastischen Körper“ ist ϱ ein konstanter Skalar. Das konstante σ_v ist dann die Fließgrenze. Da diese Idealisierung für gewisse Stähle und andere Legierungen näherungsweise brauchbar ist, kann man Fließzustände als Funktion der Zeit für solche Stoffe mit (1) berechnen³. In anderen Fällen wird die Fragestellung abgeändert. Man denkt sich nämlich (1) nach der Zeit integriert, wozu ein bestimmter Spannungsweg, d. h. $\dot{\sigma}$ als Funktion von t , der in eine Endspannung σ einmündet, gegeben sein muß. Für ε wird bei ständig ansteigender Verfestigungskurve eine endliche Lösung existieren, die von dem Spannungsweg und der Endspannung abhängig ist. Ein linearer, geschlossener formulierbarer Zusammenhang wird aber nur bestehen zwischen den entsprechenden Differentialen $d\sigma$ und $d\varepsilon$. So kommt man auf die von Reuss und Prager⁴ aufgestellte Inkremententheorie mit den in Komponenten geschriebenen Tensorengleichungen⁵

$$d\varepsilon_{ik}/d\sigma_2 = \sigma_{ik}/C, \quad (2)$$

¹ Vgl. z. B. U. Dehlinger, Theoretische Metallkunde, Springer-Verlag: Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955.

² Vgl. F. G. Hodge, Vortrag im Colloquium der Iutam, Madrid 1955.

³ Für solche ideal plastischen Körper existieren im allgemeinen viele gleichberechtigte Lösungen des Fließproblems,

dabei ist

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2}$$

die Invariante des Spannungstensors, deren Quadrat der sog. Gestaltänderungsenergie proportional ist. C ist im allgemeinen eine tensorielle Funktion des Verfestigungszustandes, damit auch des durchlaufenen Spannungswegs.

Wenn nun der Verfestigungszustand während des ganzen Verfestigungsweges als isotrop betrachtet werden kann, so kann er sich offenbar bei Drehungen der Achsen des Spannungstensors nicht ändern. Daher wird jetzt C eine skalare Funktion der Invarianten von σ :

$$C = f(\sigma_2). \quad (3)$$

Diese Formel schließt die Gültigkeit der sog. Gestaltänderungs-Energiebedingung für den Beginn des Fließens in sich. Da nach Hill⁵ theoretisch zu erwarten ist, daß diese Bedingung nur näherungsweise gilt, könnte bei größerer Meßgenauigkeit noch die dritte Invariante σ_3 in (3) eingeführt werden.

Für den gewöhnlichen Zugversuch geht (2) und (3) über in

$$d\varepsilon_x/d\sigma_x = \sigma_x/f(\sigma_x). \quad (4)$$

Links steht die Steigung der „Verfestigungskurve“, die unmittelbar gemessen werden kann. Wenn (3) gilt, muß jede Verformung, bei der die Achsen des Spannungs- und des Deformationstensors nicht gedreht werden, die also in den Abb. 1 und 2 „radial“ ist, die gleiche Verfestigungskurve geben, wenn diese als Zusammenhang zwischen σ_2 und der Invarianten

$$\varepsilon_2 = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\varepsilon_I - \varepsilon_{II})^2 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III})^2 + (\varepsilon_{III} - \varepsilon_I)^2}$$

aufgezeichnet wird. Hat man einen Weg mit Drehung der Achsen, so erhält man die gleiche Kurve, wenn man statt der Invarianten ε_2 der gesamten Deformation das Integral $\int (d\varepsilon)_2$ über die differentiellen Invarianten der Zuwächse gegen σ_2 aufträgt.

Es sei noch bemerkt, daß die sog. „Deformationstheorie“, nach der

$$\varepsilon_{ik} = D(\sigma_2) \sigma_{ik} \quad (5)$$

was sich in spontanen Inhomogenitäten, wie Lüderschen Streifen u. ä. bemerkbar macht.

⁴ A. Reuss, Z. angew. Math. Mech. **10**, 266 [1930]; W. Prager, J. Appl. Phys. **19**, 540 [1948].

⁵ Ausführliche Ableitung bei R. Hill, The Mathematical Theory of Plasticity, Oxford 1950. — I. F. Bishop u. R. Hill, Phil. Mag. **42**, 1298 [1951].

sein soll, nur für Spannungswege ohne Drehung der Tensorachsen zu den gleichen Ergebnissen wie die Inkremententheorie führt.

Es wurde nun an feinkristallinem, sorgfältig ausgeglühtem Al und α -Messing (33% Zn) experimentell untersucht, mit welcher Genauigkeit Fließvorgänge bei verschiedenartiger mehrachsiger Spannungszunahme durch die Formeln (2) und (3) oder (5) wiedergegeben werden können. Nach Taylor und Quinney⁶ wurde dazu eine Überlagerung von Zug- und Torsionsbeanspruchung gewählt. Die dazu selbst gebaute Maschine ist im Prinzip in einer vorhergehenden Arbeit⁷ beschrieben. Vorgegeben wird jeweils die Geschwindigkeit der Zug- und Torsionsdehnung, gemessen und registriert wird mittels Federn der zugehörige Spannungstensor.

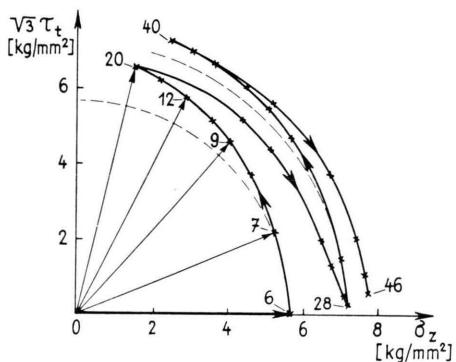


Abb. 1. Durch Überlagerung von Zug und Torsion experimentell hergestellter Spannungsweg in zweidimensionaler Darstellung.

Die Maschine erlaubt es, verschiedene Deformations- und damit auch Spannungswege einzustellen.

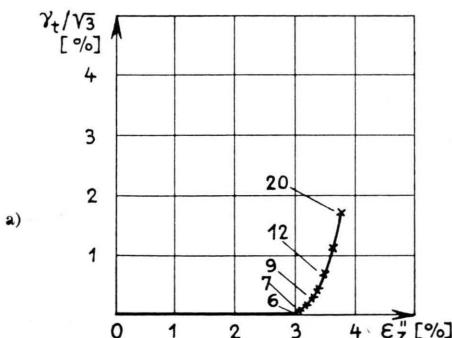


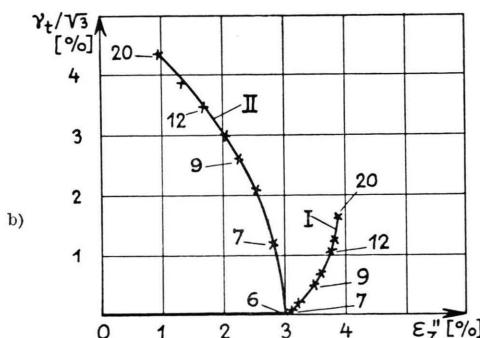
Abb. 2. Die den ersten Zweigen von Abb. 1 zugeordneten Fließdeformationswege. a) Gemessen. b) Kurve I nach der Inkremententheorie, Kurve II nach der Deformationstheorie berechnet.

⁶ G. Taylor u. H. Quinney, Phil. Trans. Roy. Soc. A 230, 323 [1931].

Besonders interessant dabei ein Weg, bei dem sich die Achsen des Spannungstensors drehen, ohne daß die Invariante σ_2 sich ändert. Dann darf nach (2) und (3) überhaupt keine plastische Deformation eintreten, während nach (5) der Deformationstensor sich ebenso wie der Spannungstensor drehen müßte. Da infolge der Kraftmessung durch Federn die Maschine nicht vollkommen hart ist, kann dieser Weg nur näherungsweise verwirklicht werden. Jedoch zeigt das Ergebnis nach Abb. 2 b, daß die von der „Deformationstheorie“ geforderte große Deformation keineswegs vorhanden ist, wie schon in einer früheren Arbeit⁷ festgestellt wurde.

In den Abb. 1 und 2 ist der Spannungs- bzw. Deformationszustand bei Überlagerung von Torsion und Zug so beschrieben, daß auf den beiden Achsen die Invariante des betreffenden Tensors für reine Torsion und reinen Zug aufgetragen ist. Ein Weg, bei dem sich die Invariante nicht ändert, wird also durch einen Kreis um den Ursprung dargestellt. Nach der Inkremententheorie (2) und (3) muß dann die jeweilige Tangente an den Deformationsweg parallel dem entsprechenden Radiusvektor im Spannungsbild sein.

In Abb. 1 sind die bei den Messungen durchlaufenden Spannungszustände gekennzeichnet. Die für Punkt 0 – 6 – 20 gemessenen Deformationen sind in Abb. 2 a aufgetragen, in Abb. 2 b die nach (2) und (3) sowie nach (5) berechneten Werte. Wie man sieht, und wie schon früher⁷ gefunden, ist für Al die Inkremententheorie bis zu einer Deformation von 5% mit einer Genauigkeit von etwa 3% erfüllt. Bei den größeren Deformationen, die nach Abb. 1 ebenfalls vermessen wurden, wächst der Feh-



⁷ W. Sautter, A. Kochendörfer u. U. Dehlinger, Z. Metallkd. 44, 442, 553 [1953].

ler, der zum größten Teil Meßfehler der Apparatur ist, auf 5%⁸.

Für α -Messing ergeben die Messungen demgegenüber zwei verschiedenartige Abweichungen von (2) und (3) :

1. Die als Funktion von ε_2 gezeichnete Verfestigungskurve, einschließlich des Fließbeginns, für Torsion und Zug decken sich nicht mehr, die letztere liegt höher. Formal lassen sich alle Verfestigungskurven, bei denen der Spannungstensor nicht gedreht wird, dadurch zur Deckung bringen, daß man den Torsionsanteil von σ und ε mit einem konstanten empirischen Faktor multipliziert, der sich als weitgehend unabhängig von der thermischen Vorbehandlung ergibt. Aus der Invarianten

$$\sigma_2 = \sqrt{\sigma_z^2 + (\sqrt{3} \tau_t)^2}$$

wird so

$$\sigma_2' = \sqrt{\sigma_z^2 + (1,87 \tau_t)^2}$$

und aus

$$\varepsilon_2 = \sqrt{\varepsilon_z^2 + (\gamma_t / \sqrt{3})^2} \quad \text{wird} \quad \varepsilon_2' = \sqrt{\varepsilon_z^2 + (\gamma_t / 1,87)^2}.$$

Im Zusammenhang damit ergibt sich, daß auch bei radialem Beanspruchung, sofern sie nicht reiner Zug oder Torsion ist, die Achsenrichtung des Deformationstensors zwar konstant bleibt, aber einen gewissen Winkel mit der des Spannungstensors einschließt. C ist also kein Skalar. Seien α_σ und α_ε die Winkel der Hauptachsen des Spannungs- bzw. Deformationstensors mit der Zugrichtung, dann erhält man (vgl. Abb. 3)

$$\tan 2\alpha_\varepsilon / \tan 2\alpha_\sigma = (1,87)^2 / 3.$$

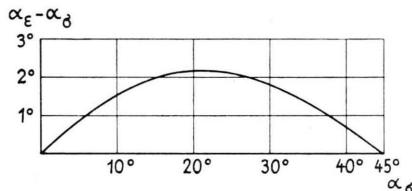


Abb. 3. Winkel zwischen den Hauptachsen von Spannungstensor und Deformationstensor als Funktion des Winkels zwischen Hauptspannungs- und Zugrichtung.

2. Jede Drehung der Tensorachse von σ hat eine zusätzliche Verfestigung zur Folge, so daß in diesem

⁸ Weitere Einzelangaben bei J. Meissner, Diplomarbeit Stuttgart 1954.

⁹ E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, Berlin 1935.

Falle die Verfestigungsgröße C nicht mehr eine Funktion der Invarianten des Spannungstensors allein ist. Diese zusätzliche Verfestigung ist z. B. etwa 14%, wenn nach einer reinen Zugverformung von 5% eine Torsionsbeanspruchung aufgebracht wird. Geht umgekehrt eine Torsion von 5% voraus, dann ist die Erhöhung der Zugverfestigung etwa 5,5%. Dies hat zur Folge, daß bei solchen Drehungen das Fließverhalten des Werkstoffs nicht mehr aus einzelnen gemessenen Verfestigungskurven voraus zu berechnen ist, wenn man eine größere Genauigkeit anstrebt.

Die bei Al im Gegensatz zu Messing gefundene Isotropie des Verfestigungszustandes läßt sich auch aus alten Versuchen an Einkristallen begründen. Es zeigt sich nämlich dort⁹, daß Doppelgleitung tatsächlich dann eintritt, wenn bei einem Zugversuch infolge der Drehung der Kristallachsen die äußere Schubspannung auf einem bis dahin latenten Gleitsystem nahezu gleich der auf dem betätigten wird. Es ist also die latente Verfestigung nahezu gleich der aktiven, somit die Verfestigung im Mittel unabhängig von den anfänglich betätigten Gleitsystemen. Bei α -Messing tritt dagegen die Doppelgleitung wesentlich später auf, die latente Verfestigung erweist sich also als größer als die aktive. Aus neuen Versuchen von Piercy, Cahn und Cottrell¹⁰ geht hervor, daß dieses Verhalten nicht etwa auf die Ausbildung der Konzentrationswolken an Versetzungen zurückzuführen ist, deren Existenz aus der scharfen Fließgrenze hervorgeht, die auch unser Messing zeigte. Nach Seeger¹¹ röhrt es vielmehr von der bei Messing besonders großen Aufspaltung der Versetzungen in Halbversetzungen her. Sie erhöht die zum Durchschneiden der schon vorhandenen Versetzungen erforderliche Aktivierungsenergie und damit die Schubspannung beträchtlich, während bei Aluminium dieser Schubspannungs-Anteil gegenüber dem der elastischen Wechselwirkung zwischen den Versetzungen bei Zimmertemperatur verschwindet. Da nun offensichtlich bei der Betätigung einer anfangs latenten Gleitebene auch die in der ersten Gleitebene neu entstandenen Versetzungen durchschnitten werden müssen, ist verständlich, warum deren latente Verfestigung wesentlich größer ist als die der aktiven Gleitebene.

¹⁰ G. R. Piercy, R. W. Cahn u. A. H. Cottrell, Acta Met. 3, 331 [1955].

¹¹ A. Seeger, 3. Diskussionstagung über Kristallplastizität, Stuttgart 1954.

Die erwähnte Aufspaltung liegt für Kupfer, wie aus zahlreichen, experimentell bestätigten Rechnungen¹² hervorgeht, zwischen der des Aluminiums und des Messings. Daher ist theoretisch auch für Kupfer keine volle Isotropie des Verfestigungszustands und

keine volle Gültigkeit der Pragerschen Formeln zu erwarten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Versuche.

¹² A. Seeger, Phil. Mag. 46, 1194 [1955].

Study of Cuprous Oxide formed at 410° C at Pressures of Air between 0.5 and 75 mm of Hg

By K. R. DIXIT and V. V. AGASHE

The Institute of Science, Mayo Road, Bombay 1, India
(Z. Naturforsch. 11a, 41–45 [1956]; eingegangen am 24. September 1955)

Oxides of copper formed at a temperature of 410° C and at pressures between 0.5 and 75 mm of Hg have been studied. At these low pressures we get only one oxide namely Cu₂O. The increase of pressure and the time of oxidation appear mainly to produce a change in the orientation of the Cu₂O crystallites. The films when sufficiently thick peal off, but even at this stage of thickness (1 μ to 3 μ) they do not show any electrical resistance or rectification.

In a previous paper¹ we have studied the formation of oxides of copper in air at atmospheric pressure. In the present work we have tried to study the formation of oxides of copper at low pressures. The pressure range selected was 0.5 to 75 mm of Hg. (At high temperatures about 1000° C this range of pressures enables us to obtain a film of cuprous oxide, which exhibits assymetrical conduction i. e. rectification.) The temperature chosen was 410° C. Our previous work has shown that this is approximately the temperature at which cupric oxide changes from a three ring pattern to clear visible orientation (110 and 011).

Experimental

All the copper blocks to be oxidised were taken from a copper rod ($\frac{1}{2}$ " in diameter). They were cut to a thickness of about $\frac{1}{4}$ inch. The blocks were kept at a temperature of about 1070° C in vacuum (0.04 mm of Hg) for one hour. Then they were suddenly cooled by dropping them in water. This procedure was repeated for about 20 times. This removed the strains which might have been developed in the process of manufacturing² copper rods. In the case of last heating, the copper blocks were cooled suddenly in vacuum by pouring water over the silica tube. These blocks showed on their surfaces microscopic crystallites showing spots on electron reflection rings. The blocks were now polished and their surfaces were etched. They showed usual polycrystal-

line rings as expected from the face centred structure of copper. The spots on the rings were now absent. These blocks free from strains were used in all our work.

Oxidation

The copper blocks, on which oxides were to be formed, were abraded on emery papers of various grades and finally polished with rouge-spread on a thick cloth padding. The abrading and polishing were carried out under liquid paraffin to prevent the formation of a thin layer³ of Cu₂O. The polished blocks were cleaned by benzene and alcohol and then transferred to a silica tube two inches in diameter and three feet in length. One side of the silica tube was placed in an oven (one foot long) heated by nichrome wire. The temperature was measured by a thermocouple. The nichrome wire windings were adjusted in such a manner that the central portion of the oven, of about 5 inches in length, gave us a uniform temperature. The polished copper blocks were kept in the silica tube such that they lie in the central uniformly heated part of the oven. The silica tube was evacuated by a rotary pump and the current in the oven windings was switched on when the pressure of about 0.04 mm of Hg was reached. The temperature of 410° C was usually attained within about 15–20 minutes. The temperature of 410° C was maintained constant for about ten minutes. By means of a leak valve dry air was then allowed to flow over the blocks at a predetermined pressure and for a fixed interval of time. After that interval, the leak valve was closed, the current was switched off, and the oven was transferred to the other side of the silica tube. The copper pieces were now cooled suddenly in vacuum by pouring water over the silica tube. This procedure usually enabled us to reach

¹ K. R. Dixit and V. V. Agashe, Z. Naturforsch. 10a, 152 [1955].

³ C. S. Lees, Trans. Faraday Soc. 31, 1102 [1935].

² A. Guinier, X-ray crystallographic Technology, Hilger and Watts Ltd., London 1952, p. 244.