

Abb. 9. Gegenseitige Lage der Ni-Atome in den zueinander parallelen Netzebenen von Ni und NiO bei der Verwachsung D auf Ni(110).

Auf dem Dodekaederpol sind die Ketten Ni[110] und NiO[110] parallel. Das Verhältnis der Ketten-

abstände beträgt 1,19. Außerdem ist NiO-[110] parallel zu Ni-[001] mit einem Verhältnis der Kettenabstände von 1 : 1,19. Abb. 9 zeigt die Anordnung der Ni-Atome in den beiden aufeinanderliegenden Netzebenen von Ni und NiO. Die Zahl der Ni-Atome ist in beiden Netzebenen gleich groß, und die Dichte der ersten monoatomaren Sauerstoffbelegung ist daher genau so groß wie die Sauerstoffdichte in der (001)-Netzebene des Oxyds. Vielleicht ist dies die Ursache für die besonders gute Qualität des Oxydkristalls in dieser Orientierung. Auf den orientierenden Einfluß der dichtest besetzten Ketten und den geringen Fehlpaß zwischen ihnen wurde schon im Zusammenhang mit der Epitaxie von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (s. Anm. <sup>11</sup>),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (s. Anm. <sup>9</sup>) und  $\text{W}_2\text{C}$  (s. Anm. <sup>12</sup>) hingewiesen.

Herrn Prof. Dr. H. KÖNIG danke ich für die Arbeitsmöglichkeit in seinem Institut. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für apparative Leihgaben gedankt. Die Elektronenbeugung erfolgte an der Apparatur von Frau Dr. CHR. MENZEL-KOPP; ihr danke ich für die Einführung in diese Arbeitsmethode. Das Thema dieser Untersuchung und fördernde Diskussion verdanke ich Herrn Prof. Dr. E. MENZEL.

## Untersuchungen über Gitterfehlstellen in kaltverformtem Wolfram mit Hilfe von Restwiderstandsmessungen

Von HERMANN SCHULTZ

Aus der Osram-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. 14 a, 361—373 [1959]; eingegangen am 11. Dezember 1958)

Die Entstehung von Gitterfehlstellen in Wolfram durch plastische Deformation bei Zimmertemperatur und das Verschwinden von Gitterfehlstellen bei erhöhter Temperatur wurde durch Restwiderstandsmessungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes untersucht.

Die Restwiderstandserhöhung infolge plastischer Deformation ist bei Wolfram sehr viel größer als bei allen anderen bisher untersuchten Metallen. Es gelingt, den Einfluß verschiedenartiger Gitterfehler auf den Restwiderstand voneinander zu trennen.

Eine ausgeprägte Erholungsstufe im Temperaturbereich von 300 bis 400 °C mit einer Aktivierungsenergie von 1,73 eV/Atom oder 40 Kcal/Mol ist wahrscheinlich der Wanderung von Leerstellen zuzuordnen. Im Temperaturbereich von 400 bis 1100 °C tritt eine starke Verminderung der Versetzungsdichte, darüber Rekristallisation ein.

Das Verschwinden der Leerstellen im Temperaturbereich von 300—400 °C wird eingehend untersucht. Es ergibt sich, daß auf Grund der Faserstruktur der W-Drähte die Erholungsgeschwindigkeit in erster Linie durch die Ausscheidung der Leerstellen an Korngrenzen bestimmt wird und daß Versetzungen als Senken für Leerstellen in diesem Falle nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Aus der Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung und der bekannten Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls wird ein Näherungswert für die Wanderungsentropie  $S_w = 3,5 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$  abgeleitet. Weitere Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Selbstdiffusion in den kubisch-raumzentrierten Übergangsmetallen werden diskutiert.

Bei der plastischen Deformation eines Metalles werden Eigenschaftsänderungen beobachtet, die mit dem Auftreten bestimmter Gitterbaufehler (z. B.

Korngrenzen, Versetzungen, Leerstellen, Zwischengitteratome) verknüpft sind. Für das Studium dieser Gitterbaufehler ist die Messung des elektrischen



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 Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized 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.

Restwiderstandes bei tiefen Temperaturen eine sehr geeignete Untersuchungsmethode, da der Restwiderstand eines Metalles durch alle Abweichungen vom idealen Kristallgitter bestimmt wird.

Da man bei derartigen Messungen mit dem Restwiderstand die Summe aller Gitterfehler, also Fehlerrordnungen aller Art und Fremdatome erfaßt, im Metall aber meistens verschiedene Arten von Gitterfehlern gleichzeitig auftreten, ergibt sich das Problem, den Beitrag der verschiedenen Gitterfehler zum Restwiderstand voneinander zu trennen. Das ist in gewissen Grenzen möglich, da die durch plastische Deformation erzeugten Gitterfehler sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Man strebt dann an, für eine bestimmte Art der „eingefrorenen“ Gitterstörungen durch eine Temperbehandlung eine Gleichgewichtseinstellung und damit praktisch das Verschwinden dieses Gitterfehlers zu erreichen, ohne daß anders geartete, gleichzeitig anwesende Gitterfehler merklich beeinflußt werden, z. B. Leerstellen zum Verschwinden zu bringen, ohne die Anordnung und Konzentration von Versetzungen zu ändern oder die Konzentration der Versetzungen zu verändern, ohne die Zahl und Anordnung der Korngrenzen zu verändern usw. In vielen Fällen hat man allerdings gerade im Verlaufe einer derartigen Gleichgewichtseinstellung mit einer Wechselwirkung verschiedenartiger Gitterfehler zu rechnen, was von Fall zu Fall untersucht werden muß.

Besondere Bedeutung hat in letzter Zeit die Untersuchung atomarer Fehlstellen (Gitterlücken und Zwischengitteratome) durch Restwiderstandsmessungen bekommen. Es ist möglich, auf diese Weise die Aktivierungsenergie für die Wanderung dieser Fehlstellen zu ermitteln, deren Kenntnis von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Platzwechselvorgänge bei der Selbstdiffusion in Metallen ist.

Untersuchungen über Gitterfehlstellen mit Hilfe von Restwiderstandsmessungen wurden bisher vorwiegend an kubisch-flächenzentrierten Metallen, insbesondere an Kupfer und Gold, durchgeführt und haben bei diesen Metallen zu einem gewissen Überblick über die Eigenschaften von atomaren Fehlstellen geführt (siehe z. B. Anm.<sup>1</sup>). In dieser Arbeit

wird über Untersuchungen an Wolfram berichtet, das zu den kubisch-raumzentrierten Übergangsmetallen gehört. Über die Eigenschaften von Gitterfehlstellen in dieser Gruppe von Metallen war bisher viel weniger bekannt. Neuerdings zeigt sich aber auch dafür ein stärkeres Interesse, wie kürzlich erschienene Arbeiten von MARTIN<sup>2</sup>, KINCHIN und THOMPSON<sup>3</sup>, THOMPSON<sup>4</sup> und eine im Erscheinen befindliche Arbeit von Koo<sup>5</sup> zeigen.

Die kubisch-raumzentrierten Metalle bilden eine Gruppe von Metallen, die sich durch eine hohe Bindungsenergie und einen hohen Schmelzpunkt auszeichnen. In ihren plastischen Eigenschaften unterscheiden sie sich in charakteristischer Weise von den kubisch-flächenzentrierten Metallen, was im einzelnen noch nicht genau verstanden wird. Auch der Mechanismus der Selbstdiffusion in diesen Metallen ist noch unklar (Leerstellenmechanismus, Ringmechanismus?).

Für den Nachweis von Gitterfehlstellen in Wolfram durch Restwiderstandsmessungen ist es sehr günstig, daß der Restwiderstand pro Fehlstelle in Wolfram offenbar besonders groß ist, so daß sich große Meßgenauigkeiten erreichen lassen. Vorteilhaft für die experimentelle Untersuchung ist außerdem die Tatsache, daß sich im Wolfram schon bei Zimmertemperatur Gitterfehler weitgehend „einfrieren“ lassen. Nachteilig ist dagegen, daß infolge der komplizierten Energiebandstruktur die Übergangsmetalle keine theoretischen Unterlagen über den Restwiderstand von Gitterfehlstellen vorliegen, so daß man beispielsweise nicht aus gemessenen Restwiderstandswerten die absolute Konzentration bestimmter Gitterfehler berechnen kann.

## 1. Experimentelle Einzelheiten zur Restwiderstandsbestimmung

Der Restwiderstand wurde an drahtförmigen Wolframproben von 0,1–0,2 mm  $\phi$  bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes ( $T \approx 20^\circ\text{K}$ ) ermittelt. Zur Eliminierung der geometrischen Probedimensionen wurde nicht der Absolutwert des spez. Widerstandes bestimmt, sondern das Verhältnis von Restwiderstand ( $\varrho_R$ ) zu Eispunktwiderstand [ $\varrho(273)$ ]. Der thermisch bedingte „Idealwiderstand“ des Wolframs ist bei  $20^\circ\text{K}$  schon

<sup>1</sup> A. SEEGER, Hdb. d. Physik, Bd. VII, 1 [1955].

<sup>2</sup> D. G. MARTIN, Acta Met. 5, 371 [1957].

<sup>3</sup> G. H. KINCHIN u. M. W. THOMPSON, J. Nucl. Energy 6, 275 [1958].

<sup>4</sup> M. W. THOMPSON, Phil. Mag. 3, 421 [1958].

<sup>5</sup> R. C. Koo, Annealing out of Point Defects in Cold-Worked Tungsten, im Erscheinen. (Tagungsvortrag, A. J. M. E., Symposium on High Temperature Metals at Buffalo, New York, Mai 1958.)

sehr klein; er wurde mit  $\varrho(20)/\varrho(273)_{\text{ideal}} = 0,00056$  als kleine Korrektur an den Meßwerten berücksichtigt<sup>6</sup>.

Als Maß für die Konzentration von Gitterfehlern ist das Restwiderstandsverhältnis  $\varrho_R/\varrho(273) = z$  weniger geeignet, da dieses Verhältnis nicht streng proportional zu  $\varrho_R$  ist. In den Ergebnissen wurde daher

$$\varrho_R/\varrho_{\text{ideal}}(273) = \bar{z}$$

benutzt.

$$\bar{z} = \frac{\varrho_R}{\varrho(273) - \varrho_R} = \frac{z}{1 - z}. \quad (1)$$

Wie an anderer Stelle gezeigt wurde<sup>7</sup>, gilt diese Beziehung zwar nur bei Gültigkeit der MATTH. Regel; genauer gilt, wenn man die Abweichungen von der MATTH. Regel berücksichtigt:

$$\bar{z} = \frac{z}{1 - z(273)}. \quad (2)$$

Der Fehler, der beim Übergang von  $z$  zu  $\bar{z}$  mit Benutzung von Gl. (1) auf Grund der Abweichungen von der MATTH. Regel entstehen kann, ist unter den vorliegenden Verhältnissen gering und kann daher vernachlässigt werden.

Die Widerstandsmessungen erfolgten mit einem 5-stufigen DIESSELHORST-Kompensator und durch Vergleich mit Normalwiderständen.

## 2. Verformung und Restwiderstand

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diente W-Draht von 0,2 mm  $\phi$ , der aus verschiedenen Drahtposten auf Grund seines niedrigen Restwiderstandes als besonders reines Wolfram ausgesucht wurde. Dieser Wolframdraht zeigte nach geeigneter Glühbehandlung einen Restwiderstand von  $\varrho_R/\varrho(273) = 0,005$ .

Der Draht wurde von 0,2 mm  $\phi$  in 12 Stufen durch Diamantziehsteine auf einen Durchmesser von 100  $\mu$  heruntergezogen. Das Ziehen erfolgte nicht wie sonst bei Wolfram üblich bei erhöhter Temperatur, sondern bei Zimmertemperatur, um eine größere Zahl von Gitterfehlern einzufrieren.

In einer 1. Versuchsreihe wurde der Draht im Anlieferungszustand gezogen. Er enthielt also in diesem Falle schon einen größeren Gehalt von Gitterfehlern auf Grund seiner Verarbeitung bis zum Durchmesser von 0,2 mm. (Diese Verarbeitung fand bei erhöhter Temperatur statt.)

In einer 2. Versuchsreihe wurde der Ausgangsdraht bei etwa 1100 °C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre kurz vorgeglüht, um die von seiner Vorgeschichte herrührenden Gitterfehler weitgehend auszuheilen.

Eine Glühung bei noch höherer Temperatur wäre in dieser Hinsicht noch wirksamer gewesen, führte aber infolge beginnender Rekristallisation zur Versprödung des Drahtes und machte ein weiteres Ziehen bei Zimmertemperatur unmöglich.

In Abb. 1 ist der Anstieg des Restwiderstandes mit steigender Verformung dargestellt. Jeder Meßpunkt gibt den Restwiderstand (relativ zum idealen Eispunktwiderstand) nach einer Ziehstufe. Als Ab-

szisse ist die Verlängerung  $\Delta l/l_0$  des Drahtes beim Ziehen aufgetragen.

Die Zunahme des Restwiderstandes mit steigender Verformung zeigt eine zunehmende Konzentration von Gitterfehlern an. Wie die Analyse der im folgenden noch zu besprechenden Erholungsversuche zeigt, ist die Zunahme des Restwiderstandes etwa zu gleichen Anteilen auf Versetzungen und Leerstellen zurückzuführen.

Die Kurven zeigen bei stärkeren Verformungen einen Sättigungscharakter.

Als Ursachen für das Auftreten dieser Sättigungstendenz können die folgenden beiden Hypothesen in Betracht gezogen werden:

1. Bei höheren Fehlstellenkonzentrationen verschwinden während des Verformungsvorganges ebensoviel Gitterfehler wie neu erzeugt werden. Für die Leerstellen heißt das, daß durch die Bewegung von Versetzungen sowohl Leerstellen erzeugt als auch vernichtet werden können. Für die Versetzungen bedeutet es, daß während der Verformung ebensoviele im Kristall neu erzeugt werden wie ausgedehnt werden.

2. Da die gezogenen W-Drähte eine Faserstruktur besitzen mit einem Faserdurchmesser von 0,1 – 1  $\mu$  und einer Vorzugsorientierung (Textur) der Faserkristalle, findet bei einer Ziehverformung wahrscheinlich auch eine Verschiebung der Fasern gegeneinander, also eine Art „Korngrenzgleitung“ statt. Mit zunehmender Verformung und damit zunehmender Verfestigung wird das Gleiten auf kristallographischen Gleitebenen im Innern der Faserkristalle immer stärker erschwert, so daß der Zustand erreicht werden kann, wo die „Korngrenzgleitung“ leichter erfolgt.

Da dann im Innern der Faserkristalle keine Gleitvorgänge mehr auftreten, kann dann die Zahl der Gitterfehler auch nicht mehr zunehmen.

## 3. Die Erholungsstufen in kaltverformtem Wolfram

Temptert man eine verformte Probe jeweils die gleiche Zeit bei in kleinen Intervallen steigender Temperatur und bestimmt nach jeder Temperaturstufe den Restwiderstand, so erhält man eine Erholungskurve, die zwei ausgeprägte Stufen aufweist (Abb. 2). Stufe I im Bereich von 300 – 400 °C und Stufe II

<sup>6</sup> W. MEISSNER, Hdb. d. Exp.-Physik, Bd. 11, 2 [1935].

<sup>7</sup> E. KRAUTZ u. H. SCHULTZ, Z. Naturforsch. 9a, 125 [1954].

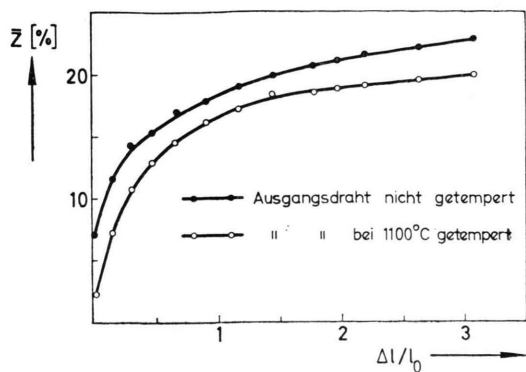


Abb. 1.

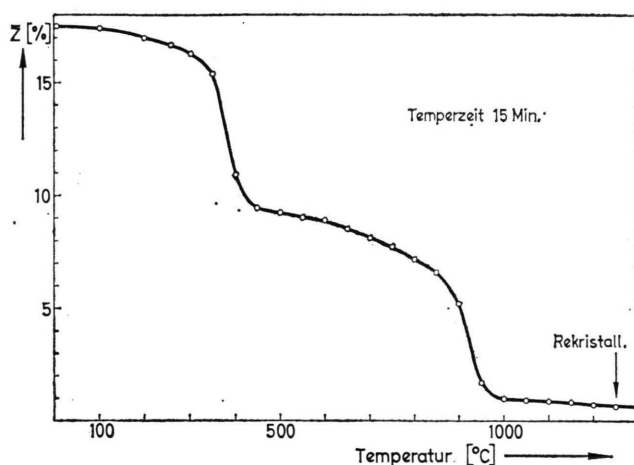


Abb. 2.

im Bereich von 600–1000 °C. Da im Temperaturbereich 300–400 °C noch keine merkliche Erholung der mechanischen Verfestigung eintritt, wird die in Stufe I beobachtete Verminderung des Restwiderstandes nicht mit einer Änderung der Versetzungsdichte, sondern mit dem Verschwinden atomarer Fehlstellen (Leerstellen oder Zwischengitteratome) zusammenhängen. Stufe II dagegen fällt in den Temperaturbereich, wo bei Wolfram die Erholung der mechanischen Verfestigung eintritt. Die Verminderung des Restwiderstandes im Bereich der Stufe II ist also einer Verminderung der Versetzungsdichte zuzuschreiben. Bemerkenswert ist, daß die Erholung bei 1000 °C schon fast abgeschlossen ist, und daß die bei etwa 1250 °C einsetzende Rekristallisation sich nur geringfügig auswirkt. Bei der Rekristallisation geht die Faserstruktur, die als Folge der Ziehverformung entstanden ist, über in ein relativ klein kristallines Rekristallisationsgefüge, deren

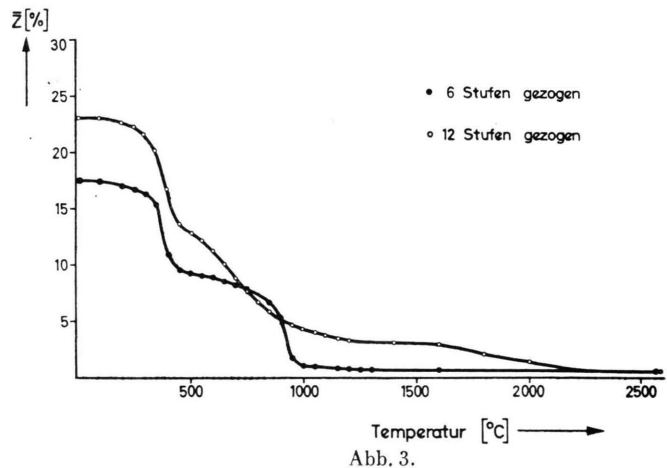


Abb. 3.

Abb. 1. Anstieg des Restwiderstandes von Wolfram durch plastische Deformation. Der W-Draht von 200  $\mu$   $\phi$  wurde in 12 Stufen bei Zimmertemperatur auf 100  $\mu$   $\phi$  gezogen.  $z = \sigma_R / \sigma_i(273)$  ist der Restwiderstand bezogen auf den Eispunkt widerstand des ideal reinen unverformten Materials.

Abb. 2. Erholungsstufe bei kaltverformtem Wolfram. Eine vor der Verformung bei 1100 °C geglühte Probe wurde von 200  $\mu$  auf 136  $\mu$   $\phi$  in 6 Stufen gezogen und dann je 15 Min. bei steigenden Temperaturen getempert. Die 1. Stufe im Bereich 300–400 °C kommt durch das Verschwinden von Leerstellen, die 2. Stufe im Bereich 600–1000 °C durch die Auflösung von Versetzungen zustande.

Abb. 3. Kurve (I) wie Abb. 2. Kurve (II) gibt die Erholungskurve für eine vor der Verformung nicht getemperte Probe, die in 12 Stufen von 200  $\mu$  auf 100  $\mu$   $\phi$  gezogen wurde. Die Auflösung der Versetzungen erstreckt sich über ein breiteres Temperaturintervall (500–2000 °C).

Korngröße bei weiterer Temperatursteigerung sich durch sekundäres Kristallwachstum vergrößert. Das Einsetzen und der Verlauf der Rekristallisation wurde metallographisch kontrolliert.

Der Beitrag der Korngrenzen zum Restwiderstand ist offenbar äußerst gering, sonst müßte sich bei der Rekristallisation, die eine starke Veränderung in der Anordnung der Korngrenzen mit sich bringt, eine deutliche Änderung im Restwiderstand zeigen.

Eine derartige Änderung im Restwiderstand bei der Rekristallisation läßt sich allerdings häufig bei W-Drähten mit etwas anderer Vorgeschichte beobachten. Dies braucht aber nicht von den Korngrenzen herzurühren, sondern davon, daß sich bei der Rekristallisation auch die Konzentration der Versetzungen im Innern der Kristallkörner ändert. Nur die Tatsache, daß im vorliegenden Falle die Versetzungsdichte schon vor der Rekristallisation sehr gering geworden ist und daß wir es mit einer Probe



hoher Reinheit zu tun haben, läßt in diesem Falle einen Schluß auf den Beitrag der Korngrenzen zum Restwiderstand zu, für den sich eine obere Grenze zu etwa  $\bar{z} = 0,2\%$  abschätzen läßt. Der auch nach Glühungen bei 2600 °C verbleibende Restwiderstand von  $\bar{z} = 0,5\%$  ist zum überwiegenden Teil Fremdatomen zuzuschreiben.

Es ist nun zu fragen, ob Stufe I durch das Verschwinden von Leerstellen, Zwischengitteratomen oder Fehlstellenagglomeraten zustande kommt. Erfahrungen an anderen Metallen (z. B. Kupfer) haben gezeigt, daß die Aktivierungsenergie für die Wanderung dieser Fehlstellen in der oben angegebenen Reihenfolge abnimmt.

Zwischengitteratome wandern also leichter als Leerstellen, erfordern aber andererseits einen höheren Energieaufwand zu ihrer Erzeugung. Wenn also die äußeren Bedingungen die Erzeugung von Zwischengitteratomen ermöglichen, dann sollte energetisch auch die Erzeugung von Leerstellen möglich sein, nicht aber umgekehrt. Mit steigender Erholungs-temperatur sollten dann zunächst die Zwischengitteratome verschwinden, dann die Leerstellen. Wenn aber außer der Versetzungsstufe nur eine weitere Erholungsstufe auftritt, so sollte diese mit dem Verschwinden von Leerstellen zusammenhängen\*.

Man möchte diese Vermutung gern durch andere Experimente belegen. Eine Möglichkeit dazu bietet die Messung des Elastizitätsmoduls im Zusammenhang mit der Erholungsstufe I. Einige orientierende Versuche ergaben nach Durchlaufen der Erholungsstufe I einen vergrößerten Elastizitätsmodul. Die im Verlaufe dieser Erholungsstufe verschwundenen Gitterfehler bewirken also eine Verminderung des Elastizitätsmoduls, ein Effekt, der durch Leerstellen, aber nicht durch Zwischengitteratome bewirkt werden kann (s. Anm. <sup>1</sup>, S. 440).

Inzwischen sind nun die Ergebnisse von KINCHIN und THOMPSON<sup>3</sup> über die Erholung von Strahlungsstörungen in Mo und W bekannt geworden, die eine Erholungsstufe bei -80 °C der Wanderung von Zwischengitteratomen und eine weitere Erholungsstufe bei 320 °C der Wanderung von Leerstellen zuordnen. Damit wird auch die Zuordnung der bei der Erholung von verformten Proben beobachteten Stufe bei 300–400 °C wesentlich erleichtert und kann nun mit großer Wahrscheinlichkeit der Wanderung von Leerstellen zugeschrieben werden. Auch Koo<sup>5</sup> beobachtet in seinen Untersuchungen über die Erholung von verformten W-Proben die gleiche

Erholungsstufe und deutet sie in gleicher Weise.

Die Analyse der Erholungskurve Abb. 2 liefert also für den Beitrag der verschiedenen Gitterfehler zum Restwiderstand das in Tab. 1 zusammengefaßte Ergebnis:

Gitterfehler	Restwiderstand $\varrho_R/\varrho_i(273)$
Leerstellen	8,0%
Versetzungen	8,8%
Korngrenzen	$\leq 0,2\%$
Fremdatome	0,5%
Summe	17,5%

Tab. 1. Beitrag verschiedenartiger Gitterfehler zum Restwiderstand einer kaltverformten \*\* W-Probe.

Die Stufe II der in Abb. 2 dargestellten Erholungskurve hängt von der Stärke der Verformung und von der Vorgeschichte der Probe ab. In Abb. 3 ist die Erholungskurve für eine vor der Verformung nicht getemperte Probe dargestellt, die in 12 Stufen von 200  $\mu$  auf 100  $\mu \phi$  gezogen wurde. Stufe I ist bei dieser Probe nicht wesentlich verändert, wohl aber Stufe II, der Erholungsbereich der Versetzungen. Stufe II schließt jetzt unmittelbar an I an und erstreckt sich bis zu einer Temperatur von 2000 °C.

Die Zerlegung in den Beitrag von Leerstellen und Versetzungen zum Restwiderstand ist auch für den Anstieg des Restwiderstandes mit steigender Verformung durchgeführt worden. Dazu wurden die Proben, deren Restwiderstand gemäß Abb. 1 mit steigender Verformung anstieg, 60 Min. bei 400 °C getempert, wodurch die Leerstellen annähernd vollständig ausgeschieden werden. Der nach dieser Temperung verbleibende Restwiderstand entspricht also dem Zustand der Proben nach Durchlaufen der Erholungsstufe I und ist im wesentlichen auf Versetzungen zurückzuführen, bis auf einen kleinen konstanten Beitrag von Fremdatomen ( $\bar{z} = 0,5\%$ ) und Korngrenzen ( $\bar{z} \leq 0,2\%$ ).

#### 4. Genauere Analyse der Erholungsstufe (I) durch isotherme Erholungsversuche

Wir stellen zunächst die Frage, auf welche Art und Weise überschüssige Fehlstellen beim Tempern aus dem Kristall verschwinden können. Offenbar

\* Ähnliche Argumente sprechen gegen das Auftreten von Fehlstellenagglomeraten.

\*\* Die Probe wurde vor der Verformung (200  $\mu \phi$ ) bei 1100 °C vorgeglüht, dann in 6 Stufen bei Zimmertemperatur auf 136  $\mu \phi$  gezogen.

geht das so vor sich, daß bei hinreichend hoher Temperatur die Fehlstellen zu wandern beginnen und schließlich an einer geeigneten Stelle aus dem Kristall ausgeschieden werden. Möglichkeiten dazu bieten:

1. Äußere und innere Oberflächen (z. B. Korngrenzen).
2. Versetzungen, insbesondere Versetzungssprünge,
3. Rekombinationsprozesse von Zwischengitteratomen mit Leerstellen.

In jedem Falle ist eine Diffusion der Fehlstellen zu der Stelle notwendig, wo ein Verschwinden ermöglicht wird. Da der Rekombinationsprozeß oder die Anlagerung der Fehlstelle an einen Versetzungssprung oder die Ausscheidung der Fehlstelle an einer Grenzfläche keine besondere Aktivierung benötigt, liefert die für einen derartigen Erholungsprozeß beobachtbare Aktivierungsenergie die *Wanderungsenergie* der betreffenden Fehlstellenart.

Untersucht man die theoretisch möglichen Zeitgesetze für derartige diffusionsbestimmte Erholungsvorgänge, so handelt es sich stets darum, Lösungen der Diffusionsgleichung für bestimmte Rand- und Anfangsbedingungen zu finden. Legt man als Anfangsbedingung eine statistisch gleichmäßige Verteilung der Fehlstellen zugrunde und vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen Fehlstellen untereinander und von Fehlstellen mit Versetzungen, so ergeben sich folgende Gruppen von Gesetzmäßigkeiten:

1. Für die Diffusion von Fehlstellen aus dem Kristallinnern zu einer begrenzenden Oberfläche beliebiger Gestalt gilt für kleine Zeiten ( $t$ ), d. h. zu Beginn des Diffusionsvorganges stets (JAIN<sup>8</sup>):

$$1 - \frac{\bar{c}}{c_0} = 2s \sqrt{D t / \pi}. \quad (3)$$

Dabei ist  $\bar{c}$  = mittlere Fehlstellenkonzentration,  $c_0$  = Konzentration zur Zeit  $t=0$ ,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $S$  = Verhältnis von Oberfläche zu Volumen.

Gl. (3) entspricht der Lösung der Diffusionsgleichung für ein linear einseitig unbegrenztes System. Diese Lösung gilt auch für den Anfangszustand bei beliebig begrenzten Körpern, da sich zu Beginn der Diffusionsvorgänge die Konzentration im wesentlichen nur in unmittelbarer Nähe der Behandlung ändert.

Für geometrisch einfache Formen, wie Kugel und Zylinder, lassen sich die exakten Lösungen durch Reihen von Exponentialgliedern darstellen. Für große Zeiten überwiegt dann das erste Glied dieser Reihe, so daß sich die Endphasen eines derartigen

Diffusionsvorganges in der Form

$$\bar{c}/c_0 = \alpha \exp(-\beta D t)$$

darstellen lassen. Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten, die von den geometrischen Verhältnissen abhängen.

2. Findet das Verschwinden der Fehlstellen nicht an Grenzflächen, sondern an punkt- oder linienförmigen Senken statt, so läßt sich der ganze Verlauf in guter Näherung durch eine einzige Exponentialfunktion darstellen.

Für kleine Zeiten erhält man dann für den Beginn des Diffusionsvorganges eine lineare Abhängigkeit von der Zeit. Als linienförmige Senke kann man eine Versetzungslinie ansehen, als punktförmige Senke einen Versetzungssprung. Für Versetzungslinien ist eine derartige Rechnung von KOEHLER, SEITZ und BAUERLE<sup>9</sup> angegeben worden. Eine ganz entsprechende Rechnung läßt sich auch für den kugelsymmetrischen Fall durchführen. Man erhält dann ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit der mittleren Fehlstellenkonzentration von der Zeit. (Die Verschiebung des Versetzungssprunges um einen Gitterschritt bei der Anlagerung einer Fehlstelle ist dabei vernachlässigt.)

3. Die Rekombination Zwischengitteratom – Leerstelle ist theoretisch von WAITE<sup>10</sup> behandelt worden. Es ergibt sich im wesentlichen ein bimolekulares Zeitgesetz der Form:

$$\bar{c}/c_0 = 1/(1 + \alpha D t).$$

Für kleine Zeiten liefert dies ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von  $t$ .

Wir fassen zusammen: Ist die Ausscheidung von überschüssigen Fehlstellen an Grenzflächen bestimmend für die Erholungsgeschwindigkeit, so nimmt zu Beginn des Erholungsvorganges die mittlere Fehlstellenkonzentration mit  $1/t$  ab, in allen anderen diskutierten Fällen ergibt sich eine Proportionalität zu  $t$ .

Dies gilt unter der Voraussetzung einer räumlich gleichmäßigen Anfangsverteilung der Fehlstellen und der Vernachlässigung von Wechselwirkungskräften zwischen Fehlstellen untereinander und zwischen Fehlstellen und Versetzungen.

Für räumlich stark inhomogene Anfangsverteilungen, wie sie z. B. bei der Bildung von Paaren „Leerstelle – Zwischengitteratom“ bei Strahlenbeschuß auf-

<sup>8</sup> S. C. JAIN, Proc. Roy. Soc., Lond. **243**, 359 [1958].

<sup>9</sup> J. S. KOEHLER, F. SEITZ u. J. E. BAUERLE, Phys. Rev. **107**, 1499 [1957].

<sup>10</sup> T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 463 [1957].

treten können, hat WAITE<sup>11</sup> die Zeitabhängigkeit der Erholung theoretisch untersucht. Er findet auch für die Rekombination Leerstelle – Zwischengitteratom im Anfangsstadium eine Zeitabhängigkeit mit  $\sqrt{t}$ , allerdings nur für den Fall, daß die rekombinierenden Fehlstellen jeweils nur wenige Gitterabstände getrennt sind.

Die Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie zwischen einer Fehlstelle und einer Versetzung, wie es von COTTRELL und BILBY<sup>12</sup> für die Diffusion von Kohlenstoff in Eisen ausgeführt worden ist, liefert für die Konzentrationsänderung eine Zeitabhängigkeit mit  $t^{2/3}$ . Da die Wechselwirkungsenergie aber sehr klein ist (für Cu beträgt sie 0,05 eV nach SEEGER<sup>1</sup>, S. 557), ist dieser Effekt wahrscheinlich nur in der Nähe von Versetzungen von Bedeutung.

Um Aussagen über eine eventuelle Beteiligung von Versetzungen als Senken für Leerstellen zu gewinnen, wurden die isothermen Erholungsversuche an verschieden stark verformten Proben durchgeführt, und zwar an Proben, die 1 Stufe, 6 Stufen und 12 Stufen gezogen waren, wobei wie bei den Verformungsversuchen sowohl vor der Verformung getemperte als auch ungetemperte Proben verwendet wurden. Die Proben befanden sich also in einem Zustand, der durch den 1., 6. und 12. Punkt jeder der beiden Kurven von Abb. 1 gekennzeichnet ist.

Aus den Kurven von Abb. 4 und 5 kann man für den 1., 6. und 12. Punkt mit dem Restwiderstand ein relatives Maß für den Gehalt an Leerstellen und Versetzungen entnehmen.

Die Proben wurden bei konstanter Temperatur in steigenden Zeitintervallen getempert. Die Erholungszeiten erstreckten sich von 10 Minuten bis zu etwa 2000 Minuten. Die Temperatur wurde dabei auf  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  konstant gehalten.

Zu diesem Zwecke wurde ein Ofen gebaut, der einen Aluminiumblock von etwa 5 kg Gewicht mit einer Bohrung zur Aufnahme der Probe enthält. Die Heizwicklung war nicht direkt auf den Alu-Block gewickelt, sondern auf eine Blechhülle, die den Alu-Block in etwa 1 cm Abstand vollständig umgab. Die Temperatur dieser Blechhülle wurde mit einer automatischen Ein-Aus-Regelung konstant gehalten, wobei die Regelamplituden der Hüllentemperatur etwa  $\pm 1^\circ$  betrugen. Der Alu-Block machte diese kurzzeitigen Regelschwankungen nicht mit, sondern folgte nur den langsamen Veränderungen der mittleren Hüllentemperatur. Auf diese Weise konnten für Zeiten bis zu etwa 60 Min. die Temperatur-

änderungen im Innern des Alu-Blocks kleiner als  $0,10$  und für längere Zeiten im Bereich  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  gehalten werden. Die Bohrung des Ofens wurde von Wasserstoff als Schutzgas durchströmt. Das Wasserstoffgas wurde

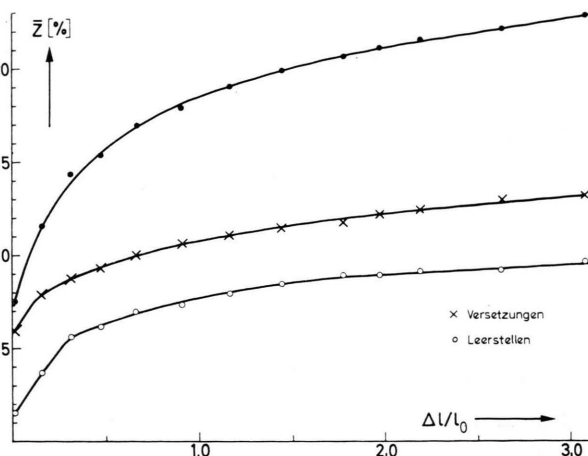


Abb. 4. Der Anstieg des Restwiderstandes durch plastische Deformation. Zerlegung in die Anteile von Leerstellen und Versetzungen (Ausgangsdraht nicht getempert). I. Restwiderstand nach der Verformung (s. a. Abb. 1). II. Restwiderstand nach einer Temperung von 60 Min. bei  $400^\circ\text{C}$ . In diesem Kurvenzug, der den Beitrag der Versetzungen zum Restwiderstand wiedergibt, ist noch ein kleiner konstanter Beitrag von Fremdatomen ( $\bar{z}=0,5\%$ ) und Korngrenzen ( $\bar{z}\leq 0,2\%$ ) enthalten. III. Differenz von (I) und (II) gibt den Beitrag der Leerstellen zum Restwiderstand.

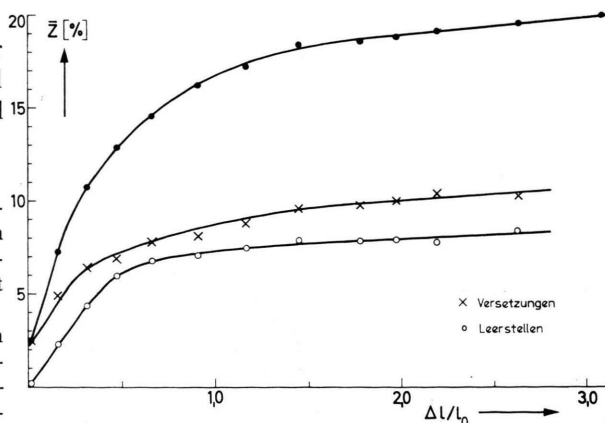


Abb. 5. Wie Abb. 4, aber Ausgangsdraht ( $200\ \mu\ \phi$ ) vor der Verformung bei  $1100^\circ\text{C}$  gegläht.

erst an der Außenseite des Alu-Blockes vorgewärmt, so daß es ohne merkliche Temperaturdifferenz in den Probenraum eintrat. Die gute Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffgases bewirkt, daß die Probe nach der Einführung in den Ofen schnell die Ofentemperatur annimmt. Dieser Vorgang dauerte trotzdem bis zu 1 Min., so daß als kürzeste Temperzeit 10 Min. gewählt wurden. Die Temperatur wurde mit einem Pallaplat-Thermoelement gemessen, das mit einem amtlich geeichten Pt-Widerstandsthermometer verglichen wurde.

<sup>11</sup> T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 471 [1957].

<sup>12</sup> A. H. COTTRELL u. B. A. BILBY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **62**, 49 [1949].

Einige typische Erholungskurven sind in Abb. 6 dargestellt. Der Beginn des Erholungsvorganges bei 292 °C ist für alle 6 verschieden behandelten Proben als Funktion von  $\sqrt{t}$  in Abb. 7 und 8 aufgetragen.

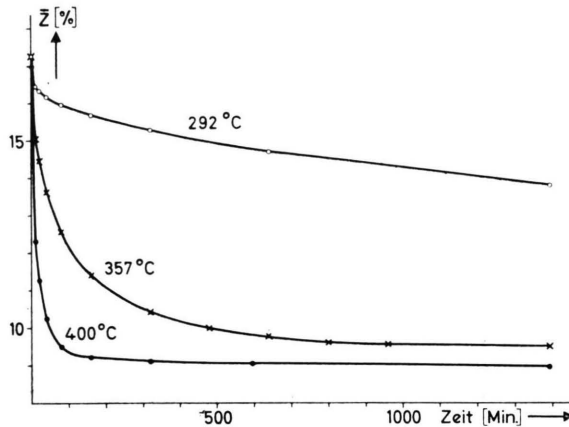


Abb. 6. Isotherme Erholung von kaltverformtem Wolfram. Ausgangsdraht vor der Verformung bei 1100 °C gegläht, dann in 6 Stufen auf 136  $\mu$   $\phi$  gezogen.

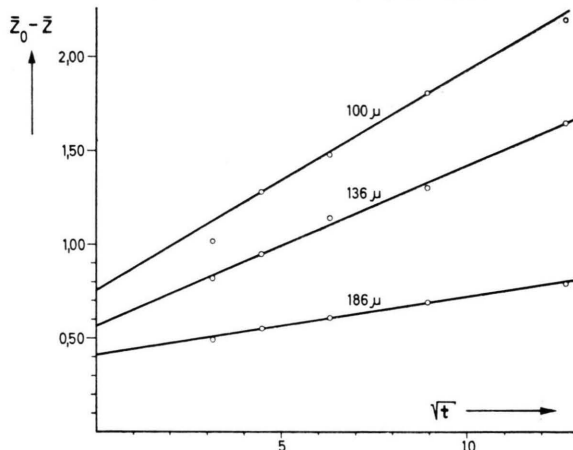


Abb. 7. Beginn der isothermen Erholung in Wolfram (292 °C). Ausgangsdraht vor der Verformung nicht getempert.  $z_0$  ist der Restwiderstand bezogen auf den idealen Eispunkt-widerstand zur Zeit  $t=0$ .

gen. Als Ordinate ist die Änderung des Restwiderstandes  $\bar{z}(0) - \bar{z}(t)$  gewählt, wobei  $\bar{z}(0)$  das Widerstandsverhältnis  $Q_R/Q_1(273)$  zur Zeit  $t=0$  bedeutet.

Aus Abb. 7 und 8 ergibt sich, daß der Erholungsbeginn bei allen Proben proportional zu  $\sqrt{t}$  ist, daß die Geraden aber nicht im Nullpunkt beginnen. Vermutlich ist dem einen Erholungsprozeß, der mit  $\sqrt{t}$  beginnt, ein kleiner zweiter Prozeß überlagert, der sehr viel schneller abläuft und innerhalb der ersten 10 Min. (1. Meßpunkt) schon abgeklungen ist. Dieser kleine Effekt wurde nicht näher untersucht.

Der Erholungsbeginn mit  $\sqrt{t}$  deutet darauf hin, daß nicht Versetzungen oder Versetzungssprünge als Erholungszentren geschwindigkeitsbestimmend sind, sondern eine Diffusion zu Grenzflächen. Über die Form dieser Grenzflächen läßt sich nach JAIN<sup>8</sup> ebenfalls eine Aussage gewinnen, wenn man die iso-

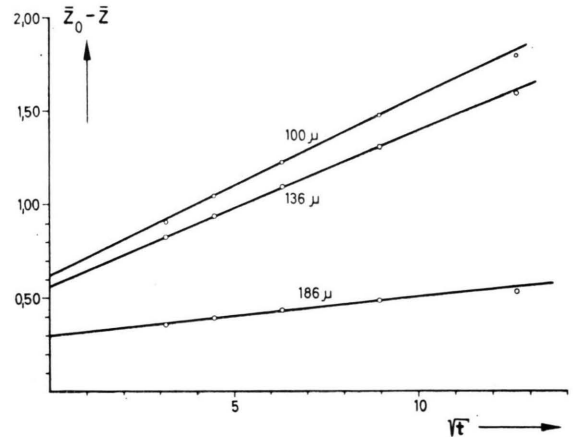


Abb. 8. Wie Abb. 7, aber Ausgangsdraht vor der Verformung bei 1100 °C gegläht.

therme Erholungskurve in geeigneter Weise analysiert. Dazu benötigt man die relative Änderung des Restwiderstandes als Funktion der Zeit innerhalb der Erholungsstufe (I), die der relativen Änderung der mittleren Fehlstellenkonzentration entspricht \*\*\*.

\*\*\* Das gilt nicht in Strenge. Man denke sich z. B. eine lange zylinderförmige Metallprobe und berechne den Restwiderstand pro cm Länge, wobei die Fehlstellenkonzentration eine Funktion des Abstandes ( $r$ ) von der Mittelachse sei. Der räumliche Mittelwert der Fehlstellenkonzentration ist dann

$$\bar{c} = \frac{2}{r} \int_0^r c(r, t) dr.$$

Nimmt man an, daß  $Q_R(r) = \alpha c(r)$ , so ergibt der Mittelwert des Restwiderstandes durch Summieren über die Leitfähigkeit  $1/Q(r)$ :

$$\frac{1}{Q_R} = \frac{2}{r} \int_0^r \frac{dr}{\alpha c(r)},$$

der gemessene Restwiderstand

$$Q_R = 1 / \left( \frac{2}{r} \int_0^r \frac{dr}{\alpha c(r)} \right)$$

gibt das „reziproke Mittel“ und nicht das „arithmetische Mittel“ der Fehlstellenkonzentration. Der Unterschied zwischen beiden Mittelwerten ist nur dann gering, wenn 1.  $Q_R(r)$  stets  $\neq 0$  (man denke z. B. an einen supraleitenden Stromfaden) und 2. die relativen Abweichungen von  $Q_R(r)$  vom arithmetischen Mittelwert nicht sehr groß sind.



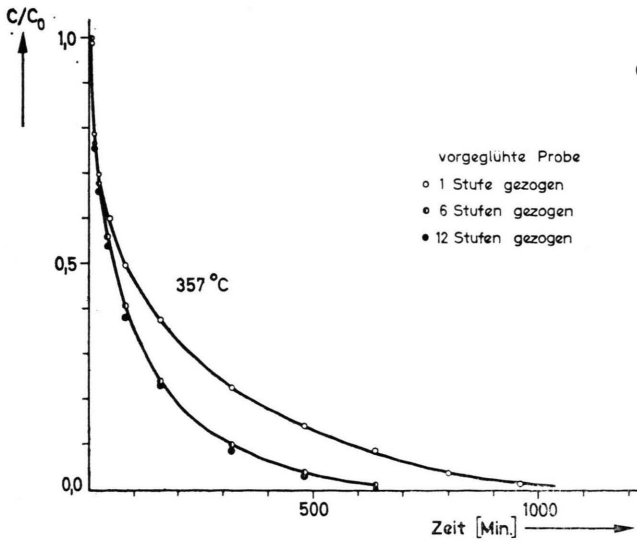


Abb. 9. Isotherme Erholung von kaltverformtem Wolfram. Mittlere Fehlstellenkonzentration als Funktion der Zeit. Ausgangsdraht ( $200 \mu \phi$ ) vor der Verformung bei  $1100^\circ\text{C}$  gegläht.

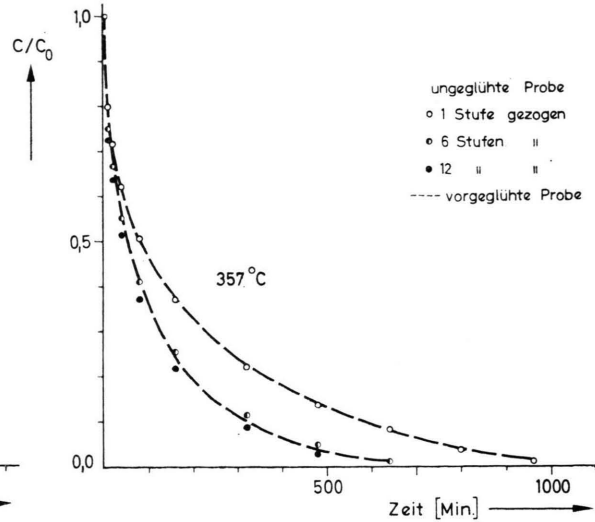


Abb. 10. Wie Abb. 9, aber Ausgangsdraht vor der Verformung nicht getempert. Die Meßpunkte folgen den gestrichelten Kurven, die aus Abb. 9 übertragen worden sind. Damit soll gezeigt werden, daß die Meßpunkte von Abb. 9 und 10 annähernd übereinstimmen.

Wird der Restwiderstand beim Beginn der Erholung mit  $\bar{z}_0$ , der Endwert nach Ausheilung aller Leerstellen mit  $\bar{z}_E$  bezeichnet, so liefert

$$(\bar{z}(t) - \bar{z}_E)/(\bar{z}_0 - \bar{z}_E) = \bar{c}(t)/c_0$$

die Änderung der mittleren Fehlstellenkonzentration. Für  $\bar{z}_0$  und  $\bar{z}_E$  treten kleine Unsicherheiten auf.  $\bar{z}_0$  wurde aus dem Schnittpunkt der Geraden in Abb. 7 und 8 mit der Ordinate entnommen. Damit wird der oben erwähnte kleine Zusatzeffekt eliminiert, der dem Erholungsbeginn überlagert ist. Die Unsicherheit für  $\bar{z}_E$ , die daraus entsteht, daß die gemessenen Erholungskurven bei  $400^\circ\text{C}$  auch bei langen Temperzeiten keinen konstanten Endwert erreichen, wird später diskutiert.

Beispiele für Kurven  $\bar{c}/c_0 = f(t)$  bei konstanter Temperatur liefern Abb. 9 und 10.

Der Schluß auf die Form der Grenzflächen nach JAIN<sup>8</sup> beruht nun darauf, daß bei der Diffusion gegen Grenzflächen der „Konzentrationsverlust“  $\bar{v} = 1 - \bar{c}/c_0$  in einem verhältnismäßig weiten Bereich in guter Näherung darstellbar ist durch:

$$\bar{v} = 1 - \bar{c}/c_0 = P t^{1/2} + R t + S t^{3/2},$$

dabei sind  $P$ ,  $R$  und  $S$  bekannte Funktionen von abnehmender Größenordnung, die von der Form der Begrenzung, den Dimensionen des Körpers und vom Diffusionskoeffizienten abhängen. Trägt man  $\bar{v}/t^{1/2}$

als Funktion von  $t^{1/2}$  auf, so überwiegt für kleine Zeiten und niedrige Temperaturen das erste Glied und man erhält eine Konstante ( $P$ ), für mittlere Temperaturen und Zeiten erhält man eine Gerade mit der Steigung ( $R$ ). Bildet man  $R/P^2$ , so ergibt sich eine dimensionslose Zahl vom Betrag 0,33 für einen Würfel, 0,26 für eine Kugel und 0,21 für einen langen Zylinder.

In Abb. 11 ist für eine Probe  $\bar{v}/t^{1/2}$  als Funktionen von  $t^{1/2}$  aufgetragen. Es ergibt sich  $R/P^2 = 0,20$ . Das ist etwa der für einen Zylinder zu erwartende Wert.

Die strenge Lösung der Diffusionsgleichung für einen Zylinder von unbegrenzter Länge mit der Randbedingung  $c = 0$  für  $r = R$  und der Anfangsbedingung  $c = c_0$  für  $0 < r \leq R$  lautet<sup>13, 14</sup>:

$$\frac{\bar{c}(t)}{c_0} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{4}{\xi_v^2} \exp \left[ - \left( \frac{\xi_v}{\pi} \right)^2 \cdot t/\tau \right] \quad (4)$$

mit  $\tau = R^2/\pi^2 D$ ,  $R$  Zylinderradius,  $D$  Diffusionskoeffizient. Dabei sind  $\xi_v$  die Wurzeln der Gleichung  $J_0(x) = 0$ , wo  $J_0(x)$  die BESSEL-Funktion der nullten Ordnung ist ( $\xi_1 = 2,405$ ;  $\xi_2 = 5,520$ ;  $\xi_3 = 8,654$ ;  $\xi_4 = 11,792$ ).

Der Parameter  $\tau$  hängt von den Dimensionen des Zylinders ab und über  $D$  exponentiell von der Temperatur. Ein nach Gl. (4) ablaufender Erholungs-

<sup>13</sup> W. JOST, Diffusion, Verlag, Darmstadt 1957.

<sup>14</sup> H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford 1948.

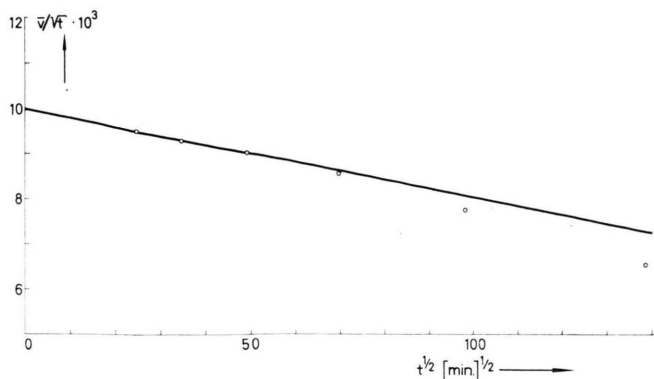


Abb. 11.  $\bar{v} = 1 - \bar{c}/c_0$  als Funktion von  $t^{1/2}$ . Probe nach JAIN<sup>8</sup> für die Diffusion gegen die Grenzflächen. Ist  $(R)$  die Steigung der Geraden und  $(P)$  ihr Schnittpunkt mit der Achse  $t=0$ , so soll für den Zylinder gelten  $R/P^2 = 0,21$ . (Näheres s. Text.)

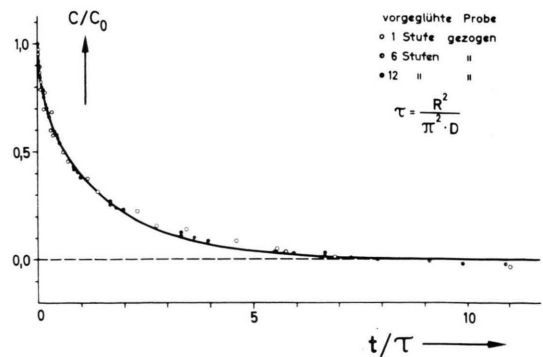


Abb. 12. Isotherme Erholung von kaltverformtem Wolfram. Durch Einführung des Parameters  $\tau$  fallen alle Meßpunkte auf die gleiche Kurve. Die ausgezogene Kurve ergibt sich theoretisch für die Diffusion aus einem Zylinder gegen die Oberfläche, wobei an der Oberfläche  $c=0$  ist.

vorgang läßt sich als Funktion von  $t/\tau$  auftragen, wobei Meßpunkte, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, auf einer einheitlichen Kurve liegen. In Abb. 12 ist dies für 3 unterschiedlich verformte Proben durchgeführt, deren Erholungsisothermen bei je 3 verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden.

Die ausgezogene Kurve ist die der Gl. (4) entsprechende theoretische Kurve, der die Meßpunkte relativ gut folgen.

Für große  $t/\tau$  wird die theoretische Kurve, d. h. die Asymptote  $c/c_0 = 0$ , von den Meßpunkten unterschritten. Das hängt mit dem oben erwähnten Unsicherheitsbereich für  $\bar{z}_E$  [Gl. (3)] zusammen. Wählt man den letzten Meßpunkt bei  $t/\tau = 12$  als  $\bar{z}_E$ , so unterschreiten die Meßpunkte zwar nicht den Nullpunkt, dafür erhält man schlechtere Anpassung im Bereich  $t/\tau = 2-8$ ; im vorliegenden Falle wurde  $\bar{z}_E$  so gewählt, daß  $c=0$  bei etwa  $t/\tau = 8$  erscheint, dann erhält man gute Anpassung an die theoretische Kurve und die Unterschreitung der Asymptote  $c=0$  ist als beginnende Erholung von Versetzungen zu deuten.

## 5. Die Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung, Folgerungen für die Wanderungsentropie und Berechnung von $D_0$ und $R$

Wertet man die Meßergebnisse nach Gl. (4) aus, so läßt sich für jede Temperatur ein  $\tau$  bestimmen. Dieses  $\tau$  enthält den Zylinderradius und den Diffusionskoeffizienten für die Leerstellenwanderung. Trägt man  $\tau$  als Funktion von  $1/T$  auf, so ergibt

sich eine Gerade, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung ermitteln läßt.

Die beste Übereinstimmung mit Gl. (4) und damit auch die genauesten Werte für  $\tau$  erhält man für die vorgeglühte und 6 Stufen verformte Probe. Bei den 12 Stufen gezogenen Proben bringt die Trennung vom Erholungsbeginn der Versetzungen schon eine gewisse Unsicherheit, bei den nur eine Stufe gezogenen Proben ist die relative Meßgenauigkeit geringer, außerdem treten systematische Abweichungen von der theoretischen Kurve auf. Im thermodynamischen Sinne handelt es sich bei der experimentell ermittelten Aktivierungsenergie um eine Enthalpie ( $H_w$ ) für die Wanderung der Leerstellen.

Als bester Wert ergibt sich:

$$H_w = 1,73 \text{ eV/Atom.}$$

Das sind etwa 40 Kcal/Mol. Mit der Kenntnis der Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung läßt sich auch ein Wert für die Wanderungsentropie ableiten (ZENER<sup>15</sup>, LeCLAIRE<sup>16</sup>, BUFFINGTON und COHEN<sup>17</sup>). Wir folgen hier der Darstellung von BUFFINGTON und COHEN, die folgenden Zusammenhang zwischen Wanderungsentropie  $S_w$  und den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls  $\Phi = 1/E_0 \cdot dE/dT$  und der thermischen Ausdehnung  $\alpha = 1/a_0 \cdot da/dT$  ableiten:

$$S_w/k = H_w(\Phi - 3\alpha)/k, \quad k = \text{BOLTZMANN-Konstante.}$$

<sup>15</sup> C. ZENER, J. Appl. Phys. **22**, 372 [1951].

<sup>16</sup> A. D. LeCLAIRE, Acta Met. **1**, 438 [1953].

<sup>17</sup> F. S. BUFFINGTON u. M. COHEN, Acta Met. **2**, 660 [1954].

Setzt man für Wolfram

$$\Phi = 1,0 \cdot 10^{-4} \quad (\text{s. KÖSTER}^{18, 19})$$

$$\text{und } \alpha = 4,3 \cdot 10^{-6},$$

so ergibt sich mit  $H_w = 1,73 \text{ eV}$ :  $S_w/k = 1,75$  oder eine Wanderungsentropie  $S_w = 3,5 \text{ cal/Mol. Grad}$ .

Für den Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion nach einem Leerstellenmechanismus gilt in kubischen Kristallen (s. Anm. <sup>1</sup>, S. 420):

$$D = D_0 \exp\{-(H_1 + H_2)/kT\} \quad (5)$$

und  $D_0 = \nu a^2 \exp\{(S_1 + S_2)/k\} \quad (6)$

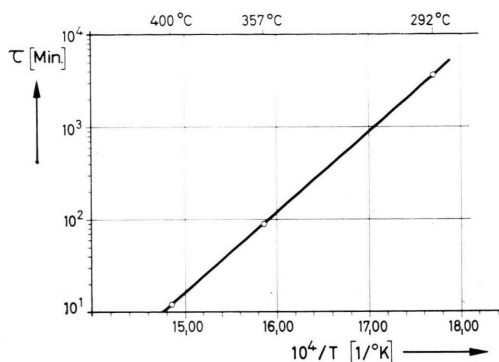


Abb. 13. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung. Aufgetragen ist  $\tau = R^2/\pi^2 D$  als Funktion von  $1/T$ . Als Aktivierungsenergie ergibt sich  $1,73 \text{ eV/Atom}$  oder  $40 \text{ Kcal/mol}$ .

Dabei bedeuten  $H_1$  und  $S_1$  die Enthalpie und Entropie zur *Bildung* einer Leerstelle,  $H_2$  und  $S_2$  beziehen sich auf die *Wanderung* einer Leerstelle. Im vorliegenden Falle haben wir es mit der Wanderung der Leerstellen zu tun, eine thermische Neubildung findet bei den relativ niedrigen Erholungstemperaturen nicht statt, so daß für die Wanderung der Leerstellen mit den Bezeichnungen  $H_2 = H_w$  und  $S_2 = S_w$  gilt:

$$D_w = D_{0w} \exp\{-H_w/kT\}$$

mit

$$D_{0w} = \nu a^2 \exp\{S_w/k\}.$$

Für Wolfram ist die aus Widerstandsmessungen ermittelte DEBYE-Frequenz  $\nu = 6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ ; mit der Gitterkonstanten  $a = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  ergibt sich für  $D_{0w}$ :

$$D_{0w} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Jetzt läßt sich auch der Zylinderradius  $R$  berechnen. Mit  $\tau = 88 \text{ Min.}$  für  $T = 630,5^\circ \text{K}$  ergibt sich

$$2R \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Es wurde geprüft, ob die Korngrenzen der Faserkristalle als Oberflächen der zunächst hypothetischen Zylinder in Frage kommen. Die Durchmesser der Faserkristalle müßten dann von der Größenordnung  $0,1 \mu$  sein. Eine elektronenmikroskopische Vergrößerung eines derartigen W-Fasergefüges (Abb. 14) zeigt, daß die Durchmesser der Faserkristalle tatsächlich die geforderte Größenordnung besitzen.

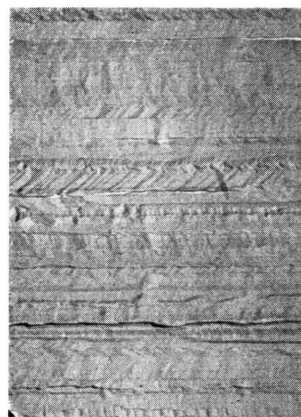


Abb. 14. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Faserkristalle eines W-Drahtes ( $100 \mu \phi$ ). SiO-Abdruck, Vergrößerung  $10\,000 \times$ .

## 6. Die Abhängigkeit der Erholungsgeschwindigkeit vom Verformungsgrad

In den Abb. 9 und 10 sind isotherme Erholungskurven wiedergegeben für Proben, die 1 Stufe, 6 Stufen und 12 Stufen gezogen worden sind. In diesen Kurven sind zwei wesentliche Ergebnisse enthalten.

I. Eine vor dem Ziehen vorgeglühte und eine vor dem Ziehen ungeglühte Probe zeigen nach der 1. Ziehstufe die gleiche Erholungsgeschwindigkeit. Das ist insofern bemerkenswert, als die beiden Proben sich in der Versetzungskonzentration unterscheiden. Wie aus den Restwiderstandsmessungen (Abb. 4 und 5) zu entnehmen ist, steht die Versetzungskonzentration der beiden Proben etwa im Verhältnis  $1 : 1,6$ . In dem gleichen Verhältnis sollten die Erholungszeiten stehen (für  $c/c_0 = \text{const}$ ), wenn das Verschwinden der Fehlstellen an Versetzungen geschwindigkeitsbestimmend ist. Da im vorliegenden Falle überhaupt kein Einfluß der unterschiedlichen Versetzungskonzentration nachweisbar ist, müssen

<sup>18</sup> W. KÖSTER, Z. Metallkunde **39**, 1 [1948].

<sup>19</sup> F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 20. Aufl. 1955.

wir hier ebenfalls schließen, daß Versetzungen nicht maßgebend für die Erholungsgeschwindigkeit sind.

II. Zwischen den Proben, die 1 Stufe und den Proben, die 6 und 12 Stufen gezogen worden sind, besteht ein deutlicher Unterschied in der Erholungsgeschwindigkeit. Auffallend ist, daß sich die Erholungsgeschwindigkeit etwa in dem gleichen Umfange ändert wie die Versetzungsdichte, d. h. zwischen der 1. Ziehstufe und der 6. Ziehstufe ist ein großer Unterschied, zwischen der 6. und 12. Ziehstufe dagegen nur noch ein geringer Unterschied. Das Verhältnis der Versetzungskonzentration zwischen 1. und 6. Ziehstufe ist etwa 1 : 2 (s. Abb. 4 und 5), im gleichen Verhältnis stehen etwa die Erholungszeiten für  $c/c_0 = \text{const}$  (s. Abb. 9 und 10). Man ist also geneigt, in diesem Falle anzunehmen, daß Versetzungen oder Versetzungssprünge als Senken für die Leerstellen die Erholungsgeschwindigkeit bestimmen. Das braucht nicht im Widerspruch zu I zu stehen, wo kein Einfluß der Versetzungen erkennbar war, da nach 6 und 12 Ziehstufen eine höhere Versetzungskonzentration vorliegt als nach der 1. Ziehstufe und der Einfluß der Versetzungen erst bei höheren Konzentrationen geschwindigkeitsbestimmend werden kann. Allerdings spricht der Erholungsbeginn mit  $\sqrt{t}$  nicht für einen vorherrschenden Einfluß von Versetzungen. Man müßte dann annehmen, daß zu Beginn der Erholung die Ausscheidung der Leerstellen an Korngrenzen überwiegt, in den späteren Stadien des Erholungsvorganges dagegen der Einfluß der Versetzungen überwiegt.

Es gibt aber noch eine weitere Möglichkeit zur Deutung dieser Beobachtung. Wie bei der Diskussion des Restwiderstandsanstiegs mit steigender Ziehverformung (Abb. 1) bemerkt wurde, hängt die Sättigungstendenz im Restwiderstandsanstieg unter Umständen damit zusammen, daß nur in den ersten Ziehstufen eine Deformation der einzelnen Kristallfasern, d. h. ein Gleiten im Innern der Faserkristalle stattfindet, mit zunehmender Verformung und damit zunehmender Verfestigung aber schließlich ein „Korngrenzengleiten“ überwiegt.

Wenn das so ist, dann sollte man erwarten, daß sich die Faserkristalle nur in den ersten Verformungsstufen im Durchmesser verändern und sich dann, wenn die Korngrenzengleitung überwiegt, im wesentlichen nur noch relativ zueinander verschieben. In diesem Falle würden also die Durchmesser der Kristallfasern von der 1. bis zur 6. Ziehstufe abnehmen und dann annähernd konstant bleiben. Ein

solches Verhalten würde sowohl den Anstieg des Restwiderstandes mit steigender Verformung wie auch den Gang der Erholungsgeschwindigkeit mit der Zahl der Verformungsstufen zwanglos und ohne weitere Zusatzannahme erklären.

Auf elektronenmikroskopischen Gefügeaufnahmen sollte man diesen Gang in den Durchmessern der Faserkristalle mit der Zahl der Ziehstufen nachweisen können. Jedoch ist die Abdrucktechnik bei den relativ dünnen Drähten schwierig, so daß sich aus bisher vorliegenden Aufnahmen noch keine sicheren Schlüsse ziehen lassen. Im Augenblick muß es also noch offen bleiben, ob der beobachtete Gang der Erholungsgeschwindigkeit mit der Zahl der Ziehstufen mehr dem Einfluß der Versetzungskonzentration oder mit dem Auftreten eines gewissen Grenzdurchmessers der Faserkristalle zuzuschreiben ist, der bei stärkeren Verformungen nicht mehr wesentlich unterschritten wird. Die zweite Deutung erscheint uns aber wahrscheinlicher.

## 7. Bemerkungen zum Mechanismus der Selbstdiffusion in kubisch-raumzentrierten Metallen

Während bei den kubisch-flächenzentrierten Metallen, wie Kupfer, Silber und Gold, ein Leerstellenmechanismus für die Selbstdiffusion als wahrscheinlich zutreffend angesehen wird, ist dies für die kubisch-raumzentrierten Übergangsmetalle umstritten.

Die Schlüsse, die bisher für  $\alpha$ -Fe und W gezogen wurden, beruhen auf sehr dürftigen experimentellen Unterlagen. ZENER<sup>15</sup> und LeCLAIRE<sup>16</sup> sehen auf Grund ihrer Analysen der Diffusionsdaten einen Ringmechanismus als begünstigt an, BUFFINGTON und COHEN<sup>17</sup> lassen auf Grund einer ähnlichen Analyse auch den Leerstellenmechanismus zu. Der Nachweis eines KIRKENDALL-Effektes bei Ti—Mo-Legierungen durch SHEWMAN und BECHTOLD<sup>20</sup> spricht gegen einen Ringmechanismus, so daß im Augenblick dem Leerstellenmechanismus größere Wahrscheinlichkeit zukommt.

Da man jetzt durch mehrere unabhängige Messungen die Wanderungsenergie für Leerstellen in W kennt (1,73 eV/Atom oder 40 kcal/mol), würde man in der Beurteilung des Selbstdiffusionsmechanismus weiter kommen, wenn man einen Anhalts-

<sup>20</sup> P. G. SHEWMAN u. J. H. BECHTOLD, Acta Met. 3, 452 [1955].



punkt über die Größe der Bildungsenergie von Leerstellen in W und verlässliche Werte über die Gesamtaktivierungsenergie der Selbstdiffusion hätte.

Eigene orientierende Versuche, durch Abschrecken dünner W-Drähte die Bildungsenergie für Leerstellen zu bestimmen, hatten keinen Erfolg. Die erreichten Abschreckgeschwindigkeiten von  $10^5$  Grad/sec reichen, wie man leicht nachrechnen kann, bei der niedrigen Wanderungsenergie von 1,7 eV nicht aus, um eine merkliche Fehlstellenkonzentration einzufrieren. Dazu wären Abschreckgeschwindigkeiten von mindestens  $10^6$  Grad/sec erforderlich.

Weiter wurde geprüft, ob sich aus dem elektrischen Widerstand von W bei hohen Temperaturen Anzeichen für das Auftreten von Leerstellen finden lassen. Es existieren ältere, aber recht zuverlässige Widerstandsmessungen an W bei hohen Temperaturen<sup>21</sup>. Es zeigt sich, daß der elektrische Widerstand in der Form  $R = A + BT + CT^2$  dargestellt werden kann. Trägt man  $(R - A)/T = B + CT$  auf, so erhält man eine Gerade für den Bereich 300 bis  $1000^\circ\text{K}$  und dann ein Einbiegen in eine zweite Gerade von geringerer Steigung für den Bereich  $1800 - 3500^\circ\text{K}$ . Es fehlt aber jede Andeutung für das Auftreten eines zusätzlichen Widerstandes proportional  $e^{U/kT}$ , was als typisch für den Beitrag von Leerstellen bei hohen Temperaturen anzusehen wäre. Nachteilig für den Nachweis dieses Effektes ist natürlich die Tatsache, daß der thermisch bedingte Widerstand bei  $3000^\circ\text{C}$  etwa 20-mal größer als bei Zimmertemperatur ist, und der durch Fehlstellen bedingte Zusatzwiderstand dann im Verhältnis zum thermischen Widerstand klein ist.

Eine theoretische Berechnung der Bildungsenergie von Leerstellen für die Metalle W und Mo ist von GIRIFALCO und STREETMAN<sup>22</sup> durchgeführt worden. Danach soll bei Metallen dieser Gruppe die Bildungsenergie von Leerstellen 80% der Sublimationsenergie betragen. Bei Wolfram ist die Sublimationswärme etwa 200 kcal/mol. Als Bildungsenergie für Leerstellen in W würden sich dann etwa 160 kcal/mol und als Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion

$160 + 40 = 200$  kcal/mol ergeben. Das ist ein sehr hoher Wert und wenn diese hohe Bildungsenergie für Leerstellen wirklich zutrifft, dann sind wahrscheinlich andere Selbstdiffusionsmechanismen begünstigt.

Der genaue Betrag der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion ist noch recht unsicher. Als untere Grenze kann man vielleicht den Wert für die Aktivierungsenergie der Korngrenzenrelaxation ansehen, der von SCHNITZEL<sup>23</sup> kürzlich zu 120 kcal/mol bestimmt wurde.

Legt man diesen Wert zugrunde, so würde eine Bildungsenergie von  $120 - 40 = 80$  kcal/mol folgen. Die Bildungsenergie für Leerstellen ist also in dem Bereich von 80–160 kcal/mol unsicher. Bildet man das Verhältnis

$$\lambda = H_2/(H_1 + H_2),$$

$H_1$  Bildungsenergie,  $H_2$  Wanderungsenergie für Leerstellen, so liegt dieser Wert je nach zugrunde gelegter Bildungsenergie zwischen 0,2 und 0,33, wobei ein Wert in der Nähe von 0,3 wahrscheinlicher ist. Das steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von BUFFINGTON und COHEN<sup>17</sup>, die  $\lambda = 0,8$  als wahrscheinlichen Wert für kubisch-raumzentrierte Metalle ansehen.

Diese Diskrepanz mag zu einem Teil davon herrühren, daß bei der Berechnung von  $\lambda$  aus gemessenen  $D_0$ -Werten, wie schon von SHEWMAN und BECHTOLD<sup>20</sup> bemerkt wurde, die Bildungsentropie  $S_1$  gegenüber der Wanderungsentropie  $S_2$  vernachlässigt wurde, was dann zu größeren  $\lambda$ -Werten führen kann. Außerdem ist der Wert  $\lambda = 0,8$  aus Messungen an Na abgeleitet und eine Übereinstimmung für Metalle wie W und Mo kann nicht so ohne weiteres erwartet werden.

Für die hochschmelzenden kubisch-raumzentrierten Metalle wie W und Mo ist jedenfalls ein Wert von  $\lambda \approx 0,3$  als wahrscheinlich zutreffend anzusehen.

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ danke ich für sein großes Interesse und für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. APPEL für anregende Diskussionen.

<sup>21</sup> C. J. SMITHELLS, Tungsten, 3. Aufl., 1952, S. 180.

<sup>22</sup> L. A. GIRIFALCO u. J. R. STREETMAN, J. Phys. Chem. Sol. 4, 182 [1958].

<sup>23</sup> R. H. SCHNITZEL, High Temperature Internal Friction in Tungsten, im Erscheinen.