

Untersuchung atomarer Fehlstellen in verformtem und abgeschrecktem Nickel

Von DIETER SCHUMACHER, WOLFGANG SCHÜLE und ALFRED SEEGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart,
und dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 17 a, 228–235 [1962]; eingegangen am 22. Dezember 1961)

Polycrystalline nickel (purity 99.9%) was either cold-rolled below room temperature or quenched from 1000 °C. The recovery of the electrical resistivity was studied between 0 °C and 300 °C. After cold-work two separate recovery processes were found in this temperature range (stage III near 80 °C, stage IV near 250 °C) with activation energies of 1.09 ± 0.05 ev and 1.55 ± 0.10 ev, respectively.

After quenching from 1000 °C only stage IV was present (maximum of the recovery rate near 270 °C, activation energy about 1.5 ev), whereas stage III was not observed. On account of the present results and other available data free interstitial migration is attributed to stage III and the migration of single vacancies to stage IV. We estimate that the energy of formation of single vacancies in nickel is 1.3–1.4 ev, and that the volume increase per vacancy is 0.82 atomic volumes.

Die Eigenschaften atomarer Fehlstellen in den Edelmetallen und in Nickel haben durch eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden und durch Vergleiche der bei den verschiedenen Metallen auftretenden Phänomene schon eine weitgehende Klärung erfahren. Das Interesse erstreckte sich dabei in erster Linie auf eine Zuordnung bestimmter Fehlstellen zu den nach Bestrahlung, Verformung und Abschrecken von hohen Temperaturen allgemein beobachteten fünf Erholungsstufen¹. Sind die betreffenden Gitterfehler erst identifiziert, so können daraus wertvolle Rückschlüsse auf den Mechanismus der Fehlererzeugung und die Vorgänge während Bestrahlung, Verformung und Abschrecken gezogen werden.

Bei Nickel sind die oberhalb Raumtemperatur liegenden Erholungsstufen verhältnismäßig gut von einander getrennt, wodurch deren Interpretation erleichtert wird. Schon von TAMMANN und MORITZ² wurden nach Kaltverformung zwei Temperaturbereiche mit starker Erholung des elektrischen Widerstands gefunden, und zwar bei 250 °C und 600 °C. CLAREBROUGH et al. haben sehr sorgfältige Messun-

gen der beim Anlassen freiwerdenden Energie an verformtem Nickel durchgeführt^{3–5}, im Zusammenhang mit Messungen des elektrischen Widerstandes (Meßtemperatur 20 °C)^{3, 5}, der Härte³, der Röntgen-Linienbreite⁴ und der Dichte^{5, 6}. Ausführliche Untersuchungen der Erholung des elektrischen Widerstandes von bestrahltem und verformtem Nickel durch SOSIN und BRINKMAN⁷ gaben Aufschluß über die Kinetik der Erholungsprozesse nach Elektronenbestrahlung und Verformung. In den neuesten der genannten Arbeiten^{5, 7} wurden oberhalb Raumtemperatur drei Erholungsstufen beobachtet, deren Mitten bei etwa 90 °C, 270 °C und 500 °C liegen. Letztere ist mit der vollständigen Erholung der mechanischen und sonstigen Eigenschaften (bei verformten Vielkristallen durch Rekristallisation) verbunden. Entsprechend dem allgemein üblichen Schema¹ bezeichnet man sie als Stufe V und die beiden nächst tieferen Stufen als IV und III.

Im Zusammenhang mit ähnlichen Messungen an Kupfer, Silber und Gold⁸, Relaxationsmessungen an Nickel^{9–10a} sowie elektronenmikroskopischen Untersuchungen¹¹ wurden in der vorliegenden Ar-

¹ H. G. VAN BUREN, Z. Metallkde **46**, 272 [1955].

² G. TAMMANN u. G. MORITZ, Ann. Phys., Lpz. **16**, 667 [1933].

³ L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES u. G. W. WEST, Proc. Roy. Soc., Lond. A **232**, 252 [1955].

⁴ D. MICHELL, Phil. Mag. **1**, 584 [1956].

⁵ L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES, M. H. LORETTU u. G. W. WEST, Acta Met. **8**, 797 [1960].

⁶ L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES u. G. W. WEST, Phil. Mag. **1**, 528 [1956].

⁷ A. SOSIN u. J. A. BRINKMAN, Acta Met. **7**, 478 [1959].

⁸ W. SCHÜLE, A. SEEGER, F. RAMSTEINER, D. SCHUMACHER u. K. KING, Z. Naturforsch. **16 a**, 323 [1961].

⁹ H. KRONMÜLLER, A. SEEGER u. P. SCHILLER, Z. Naturforsch. **15 a**, 740 [1960].

¹⁰ A. SEEGER, P. SCHILLER u. H. KRONMÜLLER, Phil. Mag. **5**, 853 [1960].

^{10a} A. SEEGER, H. KRONMÜLLER, P. SCHILLER u. H. JÄGER, Rendiconti della Scuola Internazionale di Fisica „E. Fermi“, im Druck.

¹¹ S. MADER, A. SEEGER u. E. SIMSCH, Z. Metallkde **52**, 785 [1961].



beit die Erholungsstufen III und IV des elektrischen Widerstandes von Nickel nach plastischer Verformung und nach Abschrecken von hohen Temperaturen untersucht. Dabei sollte insbesondere eine direkte Zuordnung von Leerstellen zu einer der Stufen und die Beseitigung der von SOSIN und BRINKMAN⁷ berichteten Schwierigkeiten bei der Interpretation der Stufe IV versucht werden.

Versuchsdurchführung

Die Messungen wurden an demselben Karbonylnickel (99,9%) durchgeführt, das auch KRONMÜLLER et al.⁸ bei ihren Relaxationsmessungen (s. u.) verwandt haben. Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurden alle Proben zwei Stunden lang im Vakuum bei 1000 °C geglüht, um gleiche Anfangsbedingungen zu schaffen.

Die so vorbehandelten Nickelbleche wurden durch Walzen plastisch verformt. Ihre Ausgangsdicke war so gewählt, daß die Bleche nach der gewünschten Verformung noch 0,20–0,30 mm dick waren. Als Verformungsgrad ist die prozentuale Dickenänderung angegeben. Zwischen jedem Walzstich wurden die Bleche in flüssigen Sauerstoff getaut, so daß die Verformungstemperatur sicher unterhalb Raumtemperatur lag. In der Zeit zwischen Verformung und Erholungsmessung befanden sich die Proben stets in flüssigem Sauerstoff, um ein etwaiges Ausheilen zu verhindern. Die Bleche waren so bemessen, daß aus ihnen nach der Verformung zwei oder mehr Proben der aus Abb. 1 ersichtlichen Form (R_x) ausgeschnitten werden konnten. Potentialabgriffe und Stromzuführungen brauchten auf diese Weise nicht nachträglich angebracht zu werden. Während des Ausschneidens und nachfolgenden Einspannens der Probe in den Proberahmen (Abb. 1, Material: Speckstein oder Glimmer) wurde durch wiederholtes Eintauchen in flüssigen Sauerstoff sorgfältig darauf geachtet, daß die Probentemperatur immer unterhalb des zu untersuchenden Erholungstemperaturbereichs blieb.

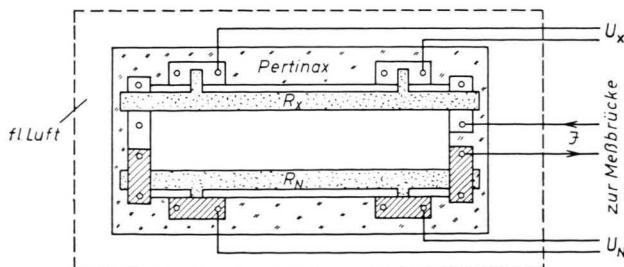


Abb. 1. Proberahmen und elektrische Schaltung. R_x = Probe, R_N = Vergleichswiderstand, U_x und U_N Potentialabgriffe, J Stromzuführung. Bei den Einklemmbäcken (Messing) der Probe sind die oberen Messingplättchen weggelassen.

Das Einspannen der Probe geschah durch Festschrauben der Strom- und Spannungsabgriffe zwischen je zwei gleich großen Messingplättchen, an denen die Zuleitungsdrähte befestigt waren.

In den Abschreckexperimenten befanden sich die Probenbleche 30 Minuten bei der Abschrecktemperatur im Ofen in einem horizontalen Quarzrohr unter Vakuum. Die Ofentemperatur wurde über ein Ni-NiCr-Thermoelement mit einem Regler geregelt und war auf etwa $\pm 15^\circ$ konstant. Kurz vor dem Abschrecken wurde Argon in das Rohr eingeleitet, dann das Rohr geöffnet und die Probe von Hand an einem langen Draht in ein Wasserbad von 20 °C gezogen, das vor der Rohröffnung aufgebaut war. Die Entfernung Ofenmitte–Wasseroberfläche betrug 60 cm. Die Abschreckgeschwindigkeit war etwa 10 000 Grad/sec. Beim Eintauchen in das Wasserbad wird das Blech etwas verbogen. Durch diese leichte Deformation, die eine grundsätzliche Begleiterscheinung bei allen Abschreckversuchen ist, können zusätzliche Gitterfehler erzeugt werden. Gemessen an den durch starke plastische Verformungen hervorgerufenen Widerstandsänderungen (s. u.) kann man jedoch annehmen, daß die hier möglichen Veränderungen minimal sind und gegenüber dem Gesamteffekt vernachlässigt werden können. Während des Abschreckens bildete sich auf den Proben eine dünne Oxydschicht, die vor Beginn der Messung schnell abgeätzt wurde.

Die für die Kinetik der Erholungsprozesse charakteristischen Aktivierungsenergien wurden nach dem von MEECHAN und BRINKMAN¹² angegebenen Verfahren bestimmt, wobei von zwei Proben mit gleicher Vorgeschichte die erste isotherm und die zweite isochron (gleiche Haltezeiten bei schrittweise erhöhten Temperaturen) angelassen wird. Die Bedingung der gleichen Vorgeschichte war dadurch gewährleistet, daß die zunächst zusammenhängenden Proben erst nach Verformung bzw. Abschrecken auseinandergeschnitten wurden. Die Wärmebehandlung der Proben erfolgte in Alkohol-, Wasser- bzw. Ölthermostaten, oberhalb 300 °C im Vakuumofen.

Der elektrische Widerstand wurde bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs mit einer AEG-THOMSON-

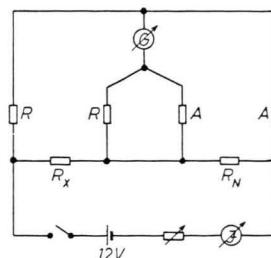


Abb. 2. Prinzipschaltbild der Thomson-Brücke. A = gestöpselter Verzweigungswiderstand, R = eingestellter Widerstand der Kurbeldeckaden, R_x = Probenwiderstand, R_N = Vergleichswiderstand.

¹² C. J. MEECHAN u. J. A. BRINKMAN, Phys. Rev. 103, 1193 [1956].

Brücke (Abb. 2) gemessen. Der Vergleichswiderstand R_N war eine vollständig ausgeheilte Probe aus dem zu untersuchenden Materials, die auf dem Proberahmen unmittelbar neben dem R_x eingespannt war (Abb. 1). Zur Widerstandsmessung konnte der ganze Proberahmen mit einem Teil der Zuleitungsdrähte in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Sauerstoff getaucht werden. Wegen ihrer benachbarten Anordnung waren auf diese Weise Probe und Vergleichswiderstand immer auf gleicher Temperatur, wodurch Schwankungen durch Temperaturänderungen herauskompensiert wurden. Zum Anlassen wurde der gesamte Proberahmen in die Badflüssigkeit und anschließend zu jeder Widerstandsmessung wieder in den flüssigen Sauerstoff gehängt. Die elektrischen Kontakte blieben also während der gesamten Messung unverändert.

Der Abgleich der Brücke erfolgte mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer. Mit dieser Anordnung konnten Widerstandsänderungen bis zu $3 \cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}$ festgestellt werden. Der Meßstrom betrug 3 A.

Bei der Auswertung der Messungen nach MEECHAN und BRINKMAN¹² werden entsprechende Widerstandsabnahmen in isothermen und isochronen Anlaßkurven miteinander verglichen. Die Bezugspunkte, auf welche die Widerstandsänderungen bezogen werden, meist Stufenfangs- oder -endwert, müssen in beiden Fällen übereinstimmen. Sie sind bei den Messungen jeweils angegeben. Bei niedriger Anlaßtemperatur heilt gewöhnlich bei isothermem Anlassen der Zusatzwiderstand der betreffenden Stufe nicht vollständig aus. In diesen Fällen wurde die Probe nach dem Abbruch der Isotherme noch isochron unter Erhöhung der Temperatur angelassen bis zum Erreichen des Stufenendwertes, dessen Lage aus der vorher gemessenen Isochrone schon bekannt war. Die dabei noch erfolgende Widerstandsabnahme ist in den Abbildungen durch eine gestrichelte Linie am Ende der Isotherme angedeutet.

Versuchsergebnisse

Beim Anlassen der unterhalb Raumtemperatur plastisch verformten Proben wurden im Bereich -40°C bis 300°C zwei Erholungsstufen von ϱ gefunden; die erste bei etwa 80°C , die zweite zwischen 170°C und 300°C mit maximaler Erholungsgeschwindigkeit bei ca. 250°C . Die Stufen sind deutlich voneinander getrennt. In Abb. 3 sind zwei Erholungsisochronen von 40% bzw. 80% verformten Proben dargestellt. Die $\Delta\varrho$ -Werte und prozentualen Änderungen sind hier und im folgenden bezogen auf den durch Auslagern bei 310°C bestimmten Erholungsendwert der Stufe IV. Es ist also jeweils aufgetragen $\Delta\varrho/\varrho_{310^\circ}$ mit $\Delta\varrho = \varrho - \varrho_{310^\circ}$. Abb. 4 zeigt die isotherme Erholung einer 80% verformten Probe (gleiche Vorgeschichte wie die entsprechende Probe der Abb. 3) bei $T = 60^\circ\text{C}$. Dieser unteren

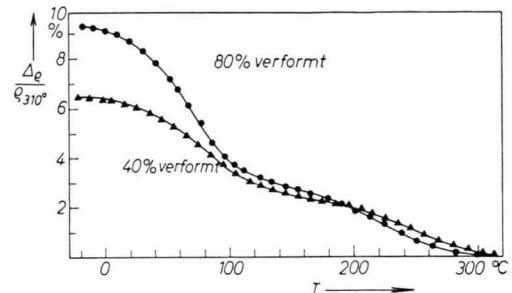


Abb. 3. Isochrone Erholung des elektrischen Widerstandes in 99,9% Nickel nach 40% bzw. 80% Verformung durch Walzen unterhalb Raumtemperatur. Haltezeiten $\Delta t = 10$ min. $\Delta\varrho$ -Werte bezogen auf den Endwert der Stufe IV bei 310°C .

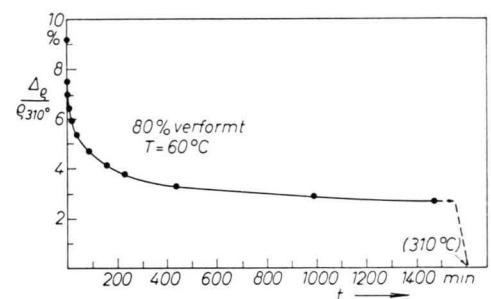


Abb. 4. Isotherme Erholung in Stufe III bei $T = 60^\circ\text{C}$ nach 80% Verformung. (Gleiche Vorgeschichte wie die 80% verformte Probe der Abb. 3.) Der letzte Meßwert bei 2200 min ist nicht mehr eingezeichnet. Der Bezugswert für die $\Delta\varrho$ -Werte (Ende der Stufe IV) wurde durch anschließendes isochrones Anlassen bestimmt (gestrichelte Linie).

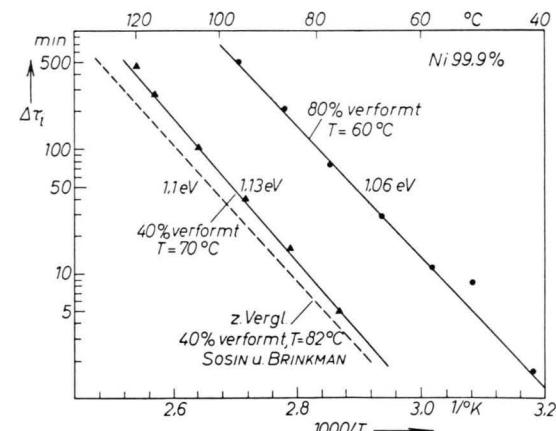


Abb. 5. Bestimmung der Aktivierungsenergie des Ausheilvorganges in Stufe III nach 40% bzw. 80% Verformung (Walzen unterhalb Raumtemperatur) aus den Isochronen in Abb. 3 und den dazugehörigen Isothermen bei $T = 70^\circ\text{C}$ (nicht dargestellt) bzw. $T = 60^\circ\text{C}$ (Abb. 4) mit gleicher Vorgeschichte. Zum Vergleich ist gestrichelt eine von SOSIN und BRINKMAN⁷ bestimmte Gerade eingezeichnet.

Erholungsstufe III liegt ein einheitlicher Prozeß zugrunde, dessen Aktivierungsenergie sich nach dem Verfahren von MEECHAN und BRINKMAN¹² zu $1,09 \pm 0,05$ eV ergibt (Abb. 5). Innerhalb dieser Fehlergrenze liegen die aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Aktivierungsenergien. Der Fehler bei der Einzelmessung ist etwa $\pm 0,02$ eV. Trägt man die Widerstandsänderung der in Abb. 4 dargestellten Isotherme – vermindert um den Anteil der Stufe IV – reziprok gegen die Anlaßzeit auf, so ergibt sich nach den ersten Minuten ein linearer Verlauf, was auf eine Reaktion zweiter Ordnung hindeutet (Abb. 6). In dieser Stufe ändert sich nach 40- bzw. 80-proz. Verformung der Widerstand um 3,8% bzw. 6% des Bezugswertes bei 310°C .

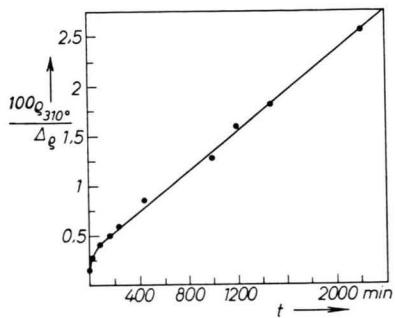


Abb. 6. Bestimmung der Reaktionsordnung des Ausheilvorganges in Stufe III nach Verformung aus der in Abb. 4 dargestellten Isotherme. Die um den Anteil der Stufe IV verminderte Widerstandsänderung ist reziprok gegen die Zeit aufgetragen. Ein linearer Verlauf entspricht einer Reaktion 2. Ordnung.

Die obere Stufe IV ($170^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$) erstreckt sich über einen sehr weiten Temperaturbereich, und die Widerstandsänderung beträgt nur etwa die

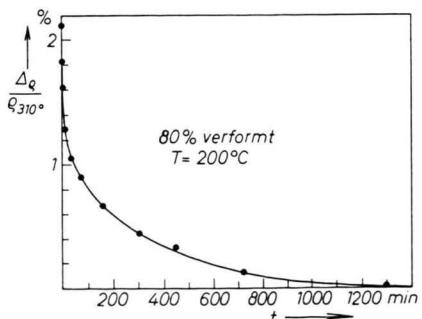


Abb. 7. Isotherme Erholung in Stufe IV bei $T=200^\circ\text{C}$ nach 80% Verformung. (Gleiche Vorgeschichte wie die 80% verformte Probe der Abb. 3.) Vor Beginn der Isotherme wurde die Probe isochron bis zum Ende der Stufe III angelassen. $\Delta\varrho$ -Werte bezogen auf den Endwert der Stufe IV bei 310°C .

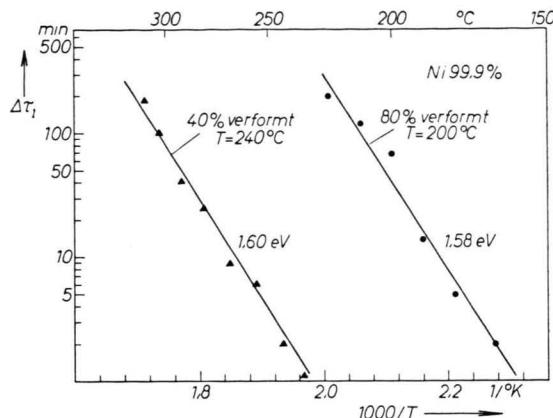


Abb. 8. Bestimmung der Aktivierungsenergie des Ausheilvorganges in Stufe IV nach 40% bzw. 80% Verformung (Walzen unterhalb Raumtemperatur) aus den Isochronen in Abb. 3 und den dazugehörigen Isothermen bei $T=240^\circ\text{C}$ (nicht dargestellt) bzw. $T=200^\circ\text{C}$ (Abb. 7) mit gleicher Vorgeschichte.

Hälften der in Stufe III gefundenen. Nach anfänglich flachem Verlauf nimmt gegen Ende der Stufe die Widerstandsabnahme zu (Abb. 3). Die Erholungsisotherme ($T=200^\circ\text{C}$) der 80% verformten Probe ist in Abb. 7 dargestellt. Für den Erholungsprozeß wurden Aktivierungsenergien von $1,55 \pm 0,1$ eV gefunden (Abb. 8). Der Fehler der Einzelmessung beträgt hier $\pm 0,05$ eV.

Nach Abschrecken von 1000°C wird nur eine Erholungsstufe gefunden, deren Temperaturintervall mit demjenigen der nach plastischer Verformung gefundenen Stufe IV übereinstimmt. Ihr Maximum liegt bei ca. 270°C (Abb. 9). In diesem Fall tritt

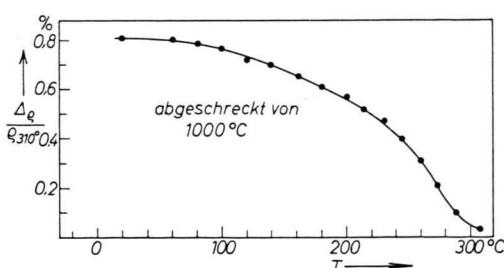


Abb. 9. Isochrone Erholung des elektrischen Widerstandes in 99,9% Nickel nach Abschrecken von 1000°C . Haltezeiten $\Delta t=10$ min. $\Delta\varrho$ -Werte bezogen auf den Endwert der Stufe IV bei 310°C .

also die Stufe III nicht auf. Aus der Isochrone (Abb. 9) und der zugehörigen Isotherme bei $T=270^\circ\text{C}$ (Abb. 10) ergibt sich die Aktivierungsenergie des Erholungsprozesses zu etwa 1,5 eV (Abb. 11).

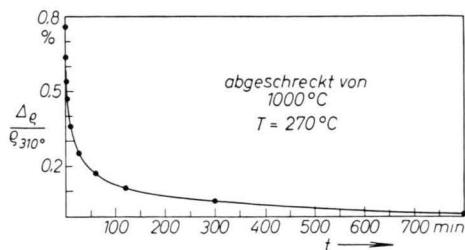


Abb. 10. Isotherme Erholung in Stufe IV bei $T = 270$ °C nach Abschrecken von 1000 °C. (Gleiche Vorgeschichte wie die Probe der Abb. 9.) Δq -Werte bezogen auf den Stufenendwert bei 310 °C.

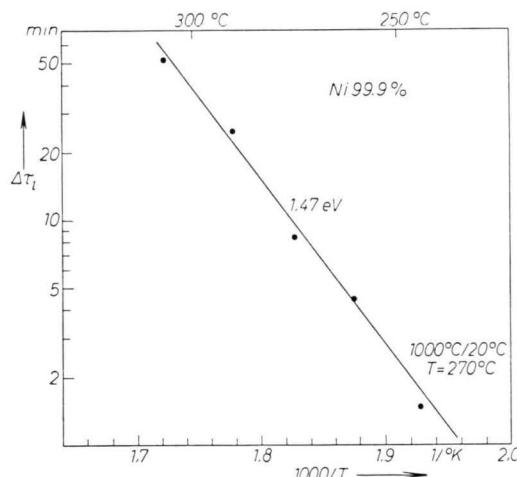


Abb. 11. Bestimmung der Aktivierungsenergie des Ausheilungsvorganges in Stufe IV nach Abschrecken von 1000 °C aus der Isochrone in Abb. 9 und der Isotherme in Abb. 10 (gleiche Vorgeschichte).

Diskussion

Die Erholungsstufe III bei 80 °C wurde von SOSIN und BRINKMAN⁷ sowohl nach plastischer Verformung als auch nach Elektronenbestrahlung gefunden. Der Erholungsprozeß war durch Aktivierungsenergien von $1,08 \pm 0,09$ eV bzw. $1,03 \pm 0,04$ eV charakterisiert und entsprach bei den bestrahlten, nicht aber bei den verformten Proben einer Reaktion 2. Ordnung. Nach Verformung wurde für kleine Anlaßzeiten das bekannte \sqrt{t} -Gesetz gefunden, welches eine Diffusion an Senken mit unendlicher Kapazität nahelegen würde. Die genannten Autoren ordnen der Stufe III die Wanderung freier Zwi-

schengitteratome zu und stützen ihre Argumentation hauptsächlich auf die nach Bestrahlung gefundene Reaktionsordnung 2. Der Prozeß kann dann so verstanden werden, daß die Zwischengitteratome – auf Grund ihrer größeren Beweglichkeit – zu Leerstellen wandern und dort durch Rekombination ausheilen.

In Einklang mit dieser Interpretation steht unsere Beobachtung, daß nach Abschrecken von hohen Temperaturen die Stufe III nicht auftritt. Ganz ähnlich wie bei den Edelmetallen sollten auch bei Nickel wegen ihrer hohen Bildungsenergie Zwischengitteratome beim Abschrecken keine Rolle spielen. Die Abschrecktemperatur von 1000 °C liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes von Nickel. Analog zu den Verhältnissen in Gold¹³ kann man daher annehmen, daß unter den vorliegenden Abschreckverhältnissen Einfachleerstellen eingefroren wurden. Wenn die Stufe III der Wanderung von Einfachleerstellen zuschreiben wäre, wie gelegentlich vorgeschlagen wurde, müßte sie insbesondere nach Abschrecken auftreten. Das ist aber nicht der Fall.

Die von uns in Stufe III ermittelte Aktivierungsenergie von $1,09 \pm 0,05$ eV stimmt mit den Werten von SOSIN und BRINKMAN⁷ überein. Im Gegensatz zu diesen Autoren finden wir auch nach plastischer Verformung einen Erholungsprozeß 2. Ordnung, nicht aber das \sqrt{t} -Gesetz zu Beginn der Isothermen. Man darf also annehmen, daß nach Verformung wie nach Bestrahlung in der Stufe III eine Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen stattfindet. Dies entspricht auch der Vorstellung, daß während der Verformung trotz der verschiedenen Bildungsenergien etwa gleich viele Zwischengitteratome und Leerstellen erzeugt werden¹⁴. Aus dem Auftreten bzw. Nichtauftreten des \sqrt{t} -Gesetzes in den ersten Minuten der Erholung darf man wohl keine weitreichenden Schlüsse ziehen, zumal die unterhalb 2 Minuten liegenden Meßpunkte einer Isotherme mit einem Fehler behaftet sind wegen des relativ großen Anteils der Aufheiz- und Abkühlzeiten zwischen Meßtemperatur und Anlaßtemperatur.

Eine überzeugende Bestätigung für die Wanderung von Zwischengitteratomen in Stufe III brachten die Relaxationsmessungen von SEEGER et al.^{9-10a}. Nach Rechnungen von GIBSON et al.¹⁵ und SEEGER

¹³ J. E. BAUERLE u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. **107**, 1493 [1957].

¹⁴ A. SEEGER, Proc. Second Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, 6, 250 [1958].

¹⁵ J. B. GIBSON, A. N. GOLAND, M. MILGRAM u. G. H. VINEYARD, Phys. Rev. **120**, 1229 [1960].

et al.¹⁶ über Kupfer ist die stabilste Konfiguration der Zwischengitteratome die sogenannte Hantellage. Diese Hanteln sind normalerweise auf die drei $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Kristalls gleichmäßig verteilt. Durch Anlegen einer mechanischen (oder magnetostruktiven) Spannung wird eine dieser Richtungen ausgezeichnet. Die Folge ist ein allmähliches Umlappen eines Teils der Hanteln in diese Richtung. Aus geometrischen Überlegungen sieht man leicht, daß die Aktivierungsenergie dieses Relaxationsvorganges kleiner als (oder gleich wie) die Wanderungsenergie der Zwischengitteratome sein muß. Zu einem ähnlichen Effekt sind in kubischen Metallen alle atomaren Fehlstellen fähig, denen eine niedrigere als kubische Symmetrie zukommt, z. B. auch Doppelleerstellen. Im letztgenannten Falle müssen jedoch die Aktivierungsenergien des Relaxationsvorganges und die Wanderungsenergie gleich sein.

SEEGER et al. konnten diesen Relaxationsvorgang mechanisch und magnetisch an demselben Nickel nachweisen, das auch für unsere Messungen verwandt wurde, und zwar nach Bestrahlung mit Neutronen⁹ und nach Verformung¹⁰. Die Erholung des Effektes fand im Temperaturbereich der Stufe III statt mit einer Aktivierungsenergie von $1,02 \pm 0,03$ eV und Reaktionsordnung 2, in Übereinstimmung mit den oben angeführten Ergebnissen aus den Widerstandsmessungen. Da die Aktivierungsenergie des Relaxationsvorganges mit $0,81 \pm 0,01$ eV kleiner als die des Erholungsprozesses war und da ferner nach Abschrecken ein vergleichbarer Vorgang nicht gefunden wurde^{10a}, kann dieser Effekt keinesfalls Doppelleerstellen, sondern nur den Zwischengitteratomen zugeschrieben werden.

Es fällt auf, daß sowohl bei den Messungen von SOSIN und BRINKMAN⁷ als auch bei unseren die in Stufe III gefundene Aktivierungsenergie bei den bestrahlten Proben ($1,03 \pm 0,04$ eV⁷ bzw. $1,02 \pm 0,03$ eV⁹) etwas kleiner ist als bei verformten ($1,08 \pm 0,09$ eV⁷ bzw. $1,09 \pm 0,05$ eV). Dieselbe Beobachtung wurde auch an Kupfer (nach Bestrahlung $0,60 \pm 0,01$ eV¹², nach Verformung $0,64 \pm 0,03$ eV⁸) und Gold (nach Bestrahlung $0,66 \pm 0,05$ eV¹⁷, nach Verformung $0,71 \pm 0,02$ eV⁸) gemacht, so daß

dieser Effekt reell zu sein scheint, obschon er noch innerhalb der Fehlertgrenzen liegt.

Das hier von der Stufe III gegebene Bild entspricht weitgehend den Ergebnissen an Kupfer, Silber und Gold⁸, wo ebenfalls nach Verformung in der Stufe III ein Erholungsprozeß 2. Ordnung gefunden wurde. Versuche, die Zwischengitteratome auch in diesen Metallen direkt mit Hilfe von mechanischen Relaxationsmessungen nachzuweisen, sind im Gange. Allerdings sind hier die experimentellen Schwierigkeiten erheblich größer als bei Nickel, weil die Zwischengitteratome bereits unterhalb Raumtemperatur ausheilen⁸.

Die Erholungsstufe IV zwischen 200°C und 300°C ist durch eine starke Energieabgabe und eine erhebliche Dichtezunahme charakterisiert⁶. Schon CLAREBROUGH et al. führen diese Erholung auf das Ausheilen von Leerstellen zurück. NICHOLAS¹⁸ hat aus diesen Experimenten die Wanderungsenergie von Leerstellen in Nickel zu 1,0 eV und die Bildungsenergie zu 1,6 eV abgeschätzt. Der Wert von 1,0 eV erscheint in Anbetracht der Aktivierungsenergie in Stufe III als zu niedrig. Man hat dabei zu bedenken, daß die von CLAREBROUGH et al.⁶ verwendete Aufheizmethode keine genauen Bestimmungen von Wanderungsenergien erlaubt. Ebenso ist die Summe aus Wanderungsenergie und Bildungsenergie (2,6 eV), die gleich der Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion sein sollte, kleiner als deren direkt gemessener Wert. (Folgende Werte werden in der Literatur für die Selbstdiffusionsenergie in Nickel angegeben: BURGESS u. SMOLUCHOWSKI 2,8 eV¹⁹, HOFFMAN et al. 2,90 eV²⁰, REYNOLDS et al. 2,77 eV²¹, MACEWAN et al. 3,03 eV²².)

Auf ähnliche Schwierigkeiten stießen SOSIN und BRINKMAN⁷. Sie fanden in Stufe IV nach Verformung bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie nach MEECHAN und BRINKMAN¹² zwei verschiedene Steigungen der Bestimmungsgeraden, entsprechend 1,0 und 2,5 eV. Der obere Wert wird zurückgeführt auf eine teilweise Überlagerung der Stufen IV und V (Rekristallisation). Auch CLAREBROUGH et al.⁵ haben auf diese Möglichkeit hingewiesen. Sie fanden auf Grund von Messungen der gespeicherten Ener-

¹⁶ A. SEEGER, E. MANN u. R. v. JAN, J. Phys. Chem. Solids, demnächst.

¹⁷ R. A. WULLAERT u. J. W. KAUFFMAN, Bull. Amer. Phys. Soc. II **6**, 157 [1961].

¹⁸ J. F. NICHOLAS, Phil. Mag. **46**, 87 [1955].

¹⁹ H. BURGESS u. R. SMOLUCHOWSKI, J. Appl. Phys. **26**, 491 [1955].

²⁰ R. E. HOFFMAN, F. W. PIKUS u. R. A. WARD, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs **206**, 483 [1956].

²¹ J. E. REYNOLDS, B. L. AVERBACH u. M. COHEN, Acta Met. **5**, 29 [1957].

²² J. R. MACEWAN, J. N. MACEWAN u. L. YAFFE, Canad. J. Chem. **37**, 1623 [1959].

gie eine starke Abhängigkeit der Auflösung der einzelnen Stufen vom Verunreinigungsgrad. In 99,6-proz. Nickel sind zwar die Maxima der Stufen IV und V um ca. 400 °C voneinander entfernt, aber auch im gesamten Zwischengebiet wird Energie frei. Erst bei 99,96-proz. Nickel und geringer Verformung sind die Stufen klar aufgelöst und eine Störung der Stufe IV durch Rekristallisation ausgeschlossen. SOSIN und BRINKMAN⁷ geben den Reinheitsgehalt ihrer Proben mit 99,98% an.

Es wurde schon weiter oben ausgeführt, daß man in Nickel bei einer Abschrecktemperatur von 1000 °C hauptsächlich Einfachleerstellen erwarten kann. Die starke Abnahme des elektrischen Widerstandes der abgeschreckten Proben bei 270 °C kann daher mit einiger Sicherheit auf das Ausheilen von Leerstellen zurückgeführt werden, im Einklang mit der Auffassung von CLAREBROUGH et al.⁶ und insbesondere auch mit der von diesen Autoren gefundenen starken Dichtezunahme. Die für den Erholungsprozeß in Stufe IV nach Abschrecken gefundene Aktivierungsenergie von 1,5 eV darf somit der Wanderung von Einfachleerstellen zugeschrieben werden. Da bisher die Bildungsenergie von Leerstellen in Nickel experimentell nicht bestimmt worden ist, läßt sich dieser Wert für die Wanderungsenergie nicht an Hand der Beziehung $Q_W + Q_B = Q_{SD}$ (Wanderungs-, Bildungs- und Selbstdiffusionsenergie) überprüfen. Andererseits kann aus dieser Gleichung durch Einsetzen der bekannten Werte die Bildungsenergie für die Leerstellen in Nickel zu etwa 1,3 bis 1,4 eV abgeschätzt werden. Dieser Wert ist mit den von CLAREBROUGH et al.⁵ in Stufe IV gemessenen Werten für die Dichte- bzw. Widerstandsänderung und Energieabgabe durchaus verträglich. Diese Autoren fanden bei 70% Verformung (Kompression) zwischen 200 °C und 350 °C eine Energieabgabe von 0,056 cal/g, eine relative Dichteänderung von $8,7 \cdot 10^{-5}$ und eine Widerstandsabnahme von 0,07 $\mu\Omega$ cm. Legen wir eine Bildungsenergie für Leerstellen von 1,35 eV zugrunde, so errechnet sich daraus das Volumen pro Leerstelle zu 0,82 Atomvolumen und der elektrische Widerstand pro % Leerstellen zu 6,6 $\mu\Omega$ cm. Innerhalb der mit Abschätzungen dieser Art verbundenen Fehlergrenzen entsprechen diese Ergebnisse den theoretischen Erwartun-

gen. Beim elektrischen Widerstand mag ein von der Theorie²³ bisher noch nicht berücksichtigter Anteil hinzukommen, der von der Störung der magnetischen Struktur des Nickels am Ort der Leerstelle herrührt.

Der gegenüber Kupfer (0,97 eV), Silber (1,04 eV) und Gold (0,98 eV) größeren Bildungsenergie in Nickel entspricht die bei 1000 °C Abschrecktemperatur beobachtete, im Verhältnis zu Kupfer, Silber und Gold kleine Widerstandserhöhung bzw. Leerstellenkonzentration.

Bei unseren Erholungsmessungen nach plastischer Verformung scheint sich die Stufe V nicht störend bemerkbar zu machen. Der Erholungsprozeß in Stufe IV läßt sich durch eine Aktivierungsenergie von $1,55 \pm 0,1$ eV beschreiben. Insbesondere finden wir keinen Knick in der Bestimmungsgeraden für die Aktivierungsenergie, jedoch weisen die Streuung der Meßergebnisse und die Breite der Erholungsstufe darauf hin, daß evtl. Sekundäreffekte (etwa Wechselwirkungen mit Verunreinigungen) eine Rolle spielen. In der Übereinstimmung mit dem nach Abschrecken in demselben Temperaturbereich gefundenen Wert von 1,5 eV liegt ein weiterer Beweis für die Leerstellenwanderung in Stufe IV nach Verformung. Dieses Ergebnis entspricht wieder genau den Verhältnissen bei den Edelmetallen⁸, wo allerdings die Stufe IV mit den Nachbarstufen eng zusammenliegt und daher schwieriger nachzuweisen ist als in Nickel.

Die enge Verwandtschaft im Erholungsverhalten zwischen Nickel und den Edelmetallen, insbesondere Kupfer, wurde schon von SOSIN und BRINKMAN⁷ ausführlich diskutiert. Die Erholungsstufen von Nickel liegen durchweg bei höheren Temperaturen als die entsprechenden von Kupfer. Durch Einführung eines bezüglich der Schmelztemperaturen relativen Temperaturmaßstabes lassen sich die Stufen miteinander vergleichen⁷. Stufe I wurde von WALKER et al.²⁴ nach Elektronenbestrahlung im Bereich 40 °K bis 70 °K gefunden und zeigt eine ähnliche Feinstruktur wie die entsprechende Stufe zwischen 14 °K und 65 °K in Kupfer²⁵. Nach plastischer Verformung tritt sie nicht auf²⁶. In diesem Zusammenhang ist ferner eine Arbeit von VAN DEN BEUKEL²⁷ von Interesse, der an verformtem Nickel in der Erholungs-

²³ A. SEAGER, Z. Phys. **144**, 637 [1956].

²⁴ R. M. WALKER, J. W. CORBETT u. E. L. FONTANELLA, Bull. Amer. Phys. Soc. II **5**, 146 [1960].

²⁵ J. W. CORBETT, R. B. SMITH u. R. M. WALKER, Phys. Rev. **114**, 1452 [1959].

²⁶ C. J. MEECHAN u. A. SOSIN, J. Appl. Phys. **29**, 738 [1958].

²⁷ A. VAN DEN BEUKEL, Physica **27**, 603 [1961].

stufe II auf Grund von Messungen der gespeicherten Energie eine ähnliche Feinstruktur fand wie sie bereits HENDERSON und KOEHLER²⁸ an Kupfer beobachtet hatten. In beiden Metallen treten während des Anlassens drei deutliche Maxima der Energieabgabe unterhalb Stufe III auf, deren Ursachen jedoch noch nicht recht verstanden sind. Auf Grund der Messungen von MARTIN²⁹ an elektronenbestrahltem Kupfer muß in Stufe II mit einer starken Wechselwirkung zwischen Fehlstellen und Fremdatomen gerechnet werden. Die isochrone Erholung des elektrischen Widerstandes ergab zwischen -150°C und

Stufe III drei Erholungsmaxima, deren Absoluthöhe und Temperaturlage durch kleine Zusätze von Silber, Cadmium und Beryllium beeinflußt wurden. Weitere Untersuchungen müssen ergeben, ob zwischen dieser Feinstruktur der Stufe II und den von VAN DEN BEUKEL²⁷ und HENDERSON und KOEHLER²⁸ beobachteten Maxima der Energieabgabe eine Beziehung besteht.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms Metallphysik unterstützt, wofür die Autoren auch an dieser Stelle danken möchten.

²⁸ J. W. HENDERSON u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. **104**, 626 [1956].

²⁹ D. G. MARTIN, Phil. Mag. **6**, 839 [1961].

Untersuchungen der Struktur von Spaltproduktschwaden

Von H. MÜH und A. SITTKUS

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg; Außenstelle Freiburg-Schauinsland
(Z. Naturforsch. **17 a**, 235—238 [1962]; eingegangen am 26. Januar 1962)

After the stop of the atomic bomb tests in October 1958 samples of fission products have been collected from air and investigated by autoradiographic methods. The blackening spots were measured and the frequency distribution of the particles was determined over the range of $2 \cdot 10^{-12}$ Curie down to $0.5 \cdot 10^{-14}$ Curie. In relation to the total activity of fission products the number of particles containing $2 \cdot 10^{-12}$ Curie decreased quickly, while that of particles smaller than 10^{-13} Curie became constant after a rapid initial drop.

Untersuchungen an Spaltprodukten zeigten, daß in den von atomtechnischen Versuchen stammenden Explosionswolken noch lange Zeit nach der Detonation radioaktive Partikel mit Aktivitäten bis über 10^{-11} Curie-Teilchen („heiße“ Teilchen) vorkommen¹. Zur Ergänzung der Kenntnisse wurden seit Oktober 1958 auf dem Schauinsland bei Freiburg (48°N , 8°E , 1200 m über N. N.) systematische Untersuchungen der Struktur der Spaltproduktschwaden durchgeführt.

Luft wurde aus 2 m Höhe über dem Erdboden entnommen, durch Aerosolfilter (Membranfilter Gruppe 1 der Membranfiltergesellschaft Göttingen) gesaugt und dadurch das radioaktive Spaltprodukt aerosol auf einer Fläche von 170 cm^2 quantitativ abgeschieden. Die Probennahme dauerte jeweils 2—5 Tage, dabei wurden Luftmengen von 6000 bis $10\,000 \text{ m}^3/\text{Probe}$ erfaßt. Wegen der kleinen Eindringtiefe der Aerosolteilchen in die Filter² und des kleinen Staubgehaltes der Luft an der Station waren am Ende der Probennahme praktisch alle Spaltproduktanteile in einer $2-3 \text{ mg/cm}^2$ dicken

Schicht an der Oberfläche der Filter eingebettet. Die Filter wurden auf feste Unterlagen aufgezogen, mit „Hostaphan“-Folie von 10μ Stärke (etwa $1,4 \text{ mg/cm}^2$) abgedeckt und zur Herstellung von Autoradiographien mit RÖNTGEN-Filmen (Kodirex) in Kontakt gebracht. Die Filme wurden maximal 27 Tage lang belichtet. Nach der unter konstanten Bedingungen vorgenommenen Entwicklung ergaben die Autoradiographien die Verteilung der β -Strahlen aussendenden Teilchen des aus der Luft aufgefangenen Spaltprodukt aerosols.

In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen¹ zeigen die Autoradiographien, daß sowohl die Zahl und die Größenverteilung der „heißen“ Teilchen als auch die Schwärzung des Untergrundes durch sehr viele kleine nicht mehr einzeln erkennbare Teilchen von Filter zu Filter variiert. Die Auswertung erfolgte dementsprechend nach 2 Gesichtspunkten. Die einzeln erkennbaren Teilchen wurden ausgezählt und in Größenklassen sortiert, die nicht in Einzelteilchen auflösbare Untergrundschwärzung durch Spaltprodukte wurde photometrisch bestimmt.

Als Maß für die Größe der Aktivität der Einzelteilchen wurde der unter einem Meßmikroskop relativ ein-

¹ Literatur z. B. in „Radioaktive Partikel“, Kolloquium des „Sonderausschuß Radioaktivität“, Schriftenreihe des Bun-

desministers für Atomenergie und Wasserwirtschaft, Heft 12, Verlag Gersbach u. Sohn, Braunschweig 1959.

² K. BACKHEUER, Diplomarbeit, Freiburg 1960.