

Temp. °C	k K_2IrBr_6 min^{-1}	k K_2OsBr_6 min^{-1}	k $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ min^{-1}
100	$\sim 0,046$	$\sim 0,039$	$\sim 0,051$
150	$\sim 0,077$	$\sim 0,063$	$\sim 0,086$
200	$\sim 0,115$	$\sim 0,125$	$\sim 0,125$

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der „schnellen“ ^{82}Br -Ausheilung in neutronenbestrahltem K_2IrBr_6 , K_2OsBr_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$.

sind in Tab. 2 die Geschwindigkeitskonstanten entsprechend einer Reaktion erster Ordnung für die verschiedenen Ausheiltemperaturen zusammengestellt. Nach der ARRHENIUSschen Gleichung ergeben sich für alle drei Salze etwa gleich hohe Aktivierungsenergien von 3–4 kcal/mol. Erstaunlicherweise erhält man für die „langsame“ Ausheilung annähernd gleiche Werte. Da reine Platzwechselreaktionen i. allg. eine viel höhere Aktivierungsenergie (20–50 kcal/mol) erfordern, würden die gefundenen Daten eher auf eine Ausheilung in einer sog. „heißen“ Zone hinweisen. (Diese Deutungs-

möglichkeit wird auch durch das thermische Verhalten der Komponente F am $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Abb. 2 nahegelegt.)

Eine eindeutige Charakterisierung der beteiligten Reaktionen stößt jedoch nach wie vor auf recht erhebliche Schwierigkeiten, vor allem auch, weil man im wesentlichen nur die Bruttoreaktion angeben kann und die tatsächlichen, d. h. die individuellen Reaktionspartner offenbar nicht kennt und nur schwer erfassen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie möchten wir an dieser Stelle für die Bereitstellung von Geräten und Forschungsmitteln unseren verbindlichsten Dank sagen. Auch dem Leiter des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt a. M., Herrn Prof. Dr. E. SCHOPPER, und Herrn Prof. Dr. H.-J. BORN, dem Leiter des Instituts für Kernchemie der Technischen Hochschule München, sind wir für bereitwilligst durchgeführte Reaktor-Bestrahlungen sehr zu Dank verpflichtet. Herrn F. GEIS und Frl. K. LINDEMANN danken wir für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

Reaktionskinetische Analyse der Erholung von kaltverformtem Nickel im Temperaturgebiet 0–300° C

Von P. SIMSON * und R. SIZMANN

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. 17 a, 596–603 [1962]; eingegangen am 8. Mai 1962)

An plastisch verformten Nickeldrähten mit den Reinheitsgraden 99,8 und 99,999% wurde im Temperaturbereich zwischen 0–300 °C die Aktivierungsenergie und Reaktionskinetik untersucht. Es ergab sich:

- Bei 99,8% Nickel tritt um 100 °C die Stufe 3, um 240 °C die Stufe 4 auf.
- Bei Reinstnickel wird keine Stufe 4 beobachtet.
- In Stufe 3 ist die Aktivierungsenergie geringfügig vom Reinheitsgrad abhängig; sie beträgt im Reinstnickel $(0,92 \pm 0,04)$ eV, in 99,8% Nickel $(1,09 \pm 0,04)$ eV.
- Die Aktivierungsenergie in Stufe 4 (99,8% Nickel) wurde zu $(1,50 \pm 0,05)$ eV gefunden.
- Der Reaktionsablauf in Stufe 3 (und vermutlich auch in Stufe 4) ist diffusionsbedingt.

Der Erholungsablauf in beiden Stufen läßt sich als eine durch Fremdatome beeinflusste bimolekulare Reaktion von Zwischengitteratomen und Leerstellen deuten.

Die Untersuchungen an kaltverformten, bestrahlten und abgeschreckten Nickelproben von SOSIN¹, SCHUMACHER² und CLAREBROUGH³ haben gezeigt, daß von den allgemein beobachteten fünf Erholungs-

stufen⁴ die Stufe 3 in Nickel bei etwa 100 °C, die Stufe 4 bei 250 °C auftritt.

Stufe 3 wird der Diffusion von Zwischengitteratomen zugeordnet. Hinweis dafür geben die Re-

* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation des Dipl.-Ing. PETER SIMSON, München 1962.

¹ A. SOSIN u. I. A. BRINKMAN, Acta Met. 7, 478 [1959].

² D. SCHUMACHER, W. SCHÜLE u. A. SEEGER, Z. Naturforsch. 17 a, 228 [1962].

³ L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES, M. H. LORETTO u. G. W. WEST, Acta Met. 8, 797 [1960].

⁴ H. G. VAN BUEREN, Z. Metallkde 46, 272 [1955].



laxationsmessungen von SEEGER⁵, die von SOSIN¹ nachgewiesene Reaktionsordnung zwei (nach Bestrahlung) und das Fehlen dieser Stufe nach Abschrecken². Stufe 4 wird die Diffusion von Leerstellen sein. SCHUMACHER² beobachtet in diesem Temperaturgebiet eine Widerstandserholung nach Abschrecken von hohen Temperaturen.

Wir haben in dieser Arbeit nochmals eine reaktionskinetische Untersuchung an den Stufen 3 und 4 mit plastisch verformtem Nickel durchgeführt, aus drei Gründen:

1. Der Vergleich der einzelnen Arbeiten miteinander zeigt, daß dem *Reinheitsgrad* der Proben ein erheblicher Einfluß auf das Erholungsverhalten in den beiden obengenannten Stufen zukommt, was bisher übersehen wurde.

2. SOSIN¹ konnte an bearbeitetem Nickel in Stufe 3 die \sqrt{t} -Beziehung nachweisen, nicht aber die Reaktionsordnung zwei (im Gegensatz zu seinen Bestrahlungsmessungen). Er schloß daraus, daß es sich hier um eine diffusionsbedingte Reaktion punktförmiger Fehlstellen mit Senken unendlich hoher Kapazität handelt. SCHUMACHER² hingegen fand für diese Stufe z. Tl. die Reaktionsordnung zwei bestätigt, konnte jedoch das Anfangsverhalten nicht deuten.

3. In Stufe 4 ist nach Angabe von SOSIN die Senkenkonzentration unabhängig vom Bearbeitungsgrad. Dieses Ergebnis ist schwer vereinbar mit der Vorstellung, daß Versetzungen in Stufe 4 als Senken für Leerstellen wirken.

Die nachfolgend aufgeführten Erholungsmessungen sind deshalb mit zwei verschiedenen Reinheitsgraden vorgenommen worden. Außerdem haben wir für die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Ordnungsgrades im Gegensatz zu SOSIN und SCHUMACHER andere Auswertverfahren gewählt.

Versuchsdurchführung

99,8% (Vereinigte Deutsche Nickelwerke, Schwerdt/Ruhr) und 99,999% (Fa. Johnson Matthey, London) reine Nickeldrähte wurden unterhalb Raumtemperatur von verschiedenen Anfangsdurchmessern (1,5–0,48 mm) auf gleiche Enddurchmesser (0,42 mm) gezogen. Der Bearbeitungsgrad ist definiert als das logarithmische Verhältnis des Anfangsquerschnittes zum Endquerschnitt $\ln(A/A_0)$.

Die Probenhalterung bestand aus einem 50 cm langen V2A-Rohr, an dessen unterem Ende zwei perforierte Teflonscheiben im Abstand von 10 cm als Aufhängvorrichtung sowohl für die Potential- und Stromzuführungen als auch für den Meßdraht selbst angebracht waren. Die 1,5 m langen Proben wurden in eine 10 cm lange Spirale gewandelt und so zwischen die Scheiben eingehängt, daß die beiden Drahtenden an der unteren Scheibe mit den Zuführungen verlötet werden konnten.

Die Widerstandsmessung erfolgte mit einer fünfdekadischen THOMSON-Brücke (A E G) in Verbindung mit einem hochempfindlichen Galvanometer (Kipp Zernike Zc). Als Vergleichswiderstand diente ein ausgeglühter Nickeldraht gleichen Materials wie die Meßprobe. Er war auf eine eigene Halterung montiert und mußte deshalb, während der Versuchsdraht einer Wärmebehandlung unterzogen wurde, nicht aus dem Meßbad (flüssiger Sauerstoff) genommen werden. Die Nachweisempfindlichkeit der Anordnung war $8 \cdot 10^{-12} \Omega$ cm, die Reproduzierbarkeit $\pm 1,3 \cdot 10^{-11} \Omega$ cm.

Bei der Wärmebehandlung unterscheiden wir drei Verfahrensweisen:

a) Isothermen: Die Temperatur ist konstant, die Zeit variabel.

b) Isochronen: Die Probe wird jeweils für ein vorgegebenes, konstantes Zeitintervall Δt bei konstanten Temperaturen gehalten; die Temperatur wird stufenweise erhöht.

c) Aufheizkurven: Die Temperatur-Zeitbeziehung hat die Form $dT = V dt$, gekennzeichnet durch die Aufheizgeschwindigkeit V . Die Wärmebehandlung der Proben geschah in einem mit Ucon gefüllten Thermostaten. Eine elektronische Regelung erlaubte alle obengenannten Verfahrensweisen. Temperaturkonstanz: Isothermen, Isochronen $\pm 0,05^\circ$. Beim Aufheizen waren die Abweichungen vom Sollwert $\pm 0,2^\circ$.

Für die Widerstandsmessung wurde die Wärmebehandlung nach verschiedenen Zeitintervallen unterbrochen, die Proben durch Eintauchen in Trichloräthylen und Aceton auf Raumtemperatur gebracht und dann in das Meßbad getaucht.

Das Auswertverfahren

Die Aktivierungsenergie der Widerstandserholung wird nach zwei Verfahren ermittelt: Mit der Temperatursprungmethode von OVERHAUSER⁶ (aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit beim Sprung von einer Temperatur auf eine andere) und mit dem Verfahren von MEECHAN-BRINKMAN⁷ (Vergleich einer isotherm und einer isochron erhaltenen Probe). Beide Methoden gaben die gleichen Werte. Die Temperatursprungmethode hat den Vorzug, daß sich die Akti-

⁵ M. KRONMÜLLER, A. SEEGER u. P. SCHILLER, Z. Naturforschg. **15a**, 740 [1960]. — A. SEEGER, M. KRONMÜLLER u. P. SCHILLER, Phil. Mag. **5**, 853 [1960].

⁶ A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **90**, 393 [1953].

⁷ C. J. MEECHAN u. J. A. BRINKMAN, Phys. Rev. **103**, 1193 [1956].

vierungsenergie in zahlreichen Punkten des Erholungsablaufs mit nur *einer* Probe bestimmen läßt.

Weiterhin ist der Mechanismus der Erholung zu klären. Es wird angenommen, daß in den hier interessierenden Erholungsstufen 3 und 4 Punktfehler miteinander reagieren (bimolekulare Reaktion) oder an unerschöpfliche Senken verschwinden. Es ist daher erforderlich, daß zumindest einer der Reaktionspartner beweglich ist. Es bestehen nun für den Ablauf zwei Möglichkeiten: Entweder ist der *Transport* der Partner zueinander oder ihre *unmittelbare Reaktion* geschwindigkeitsbestimmend. Im ersten Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit diffusionsbestimmt; die Theorie hierfür hat WAITE⁸ gegeben. Im zweiten Fall ist die übliche einfache chemische Kinetik anzusetzen.

Für die diffusionsbestimmte Reaktion zwischen Punktfehlern (z. B. Leerstellen und Zwischengitteratomen mit den Konzentrationen v und z) gilt bei homogener Anfangsverteilung

$$dv/dt = dz/dt = -k D (1 + \lambda (4 D t)^{-1/2}) z v. \quad (1)$$

λ und k sind ein Maß für die Größe des gegenseitigen Einzugsgebietes der Defekte, innerhalb dessen spontane Reaktion erfolgt. D ist die Summe der Diffusionskoeffizienten der Partner; es ist, wenn insbesondere die Zwischengitterdiffusion sehr viel rascher verläuft als die Leerstellendiffusion,

$$D = D_z = D_0 \exp(-Q/RT)$$

(Q = Aktivierungsenergie für Zwischengitterdiffusion). Sind die Konzentrationen z und v gleich, ergibt die Integration der Gl. (1)

$$1/v = 1/v_0 + k D t + k \lambda (D t)^{1/2} \quad (2)$$

($v_0 = z_0$ ist die Anfangskonzentration).

Für die chemische Kinetik einer Reaktion zweiter Ordnung gilt

$$dv/dt = dz/dt = -k' z v \quad (1')$$

(k' ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion).

Ist $v = z$, so liefert die Integration der Gl. (1')

$$1/v = 1/v_0 + k' t. \quad (2')$$

Man erkennt, daß formell für lange Zeiten Gl. (2) in Gl. (2') übergeht. Der Übergang in Gl. (2) zu einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung ist für

$$t > \lambda^2/D$$

gegeben. Für kürzere Zeiten ist dagegen die Kinetik bestimmt durch

$$1/v = 1/v_0 + k \lambda (D t)^{1/2}. \quad (3)$$

Dieser Anfangsverlauf gilt für um so längere Zeiten, je größer das Einzugsgebiet und je kleiner der Diffusionskoeffizient D ist; also je tiefer die Temperatur. Bezogen auf den Reaktionsumsatz besteht jedoch keine Temperaturabhängigkeit.

Man prüft den Anfangsverlauf einer Erholungsreaktion auf die Gesetzmäßigkeit Gl. (3) durch Aufnahme einer Isotherme (d. h. Auftragen von $1/v$ gegen $t^{1/2}$) und untersucht, ob eine geradlinige Abhängigkeit vorliegt.

Bei Widerstandsmessungen wird eine zu v proportionale Größe erhalten als $R - R_\infty$, wobei R_∞ der Widerstand bei völliger Ausheilung der betreffenden Stufe ist. R_∞ ist meist nicht genau bestimmbar, vor allem, wenn sich verschiedene Erholungsvorgänge überlagern. Eine Umformung der Gl. (3) gibt:

$$v_0 - v = v_0 v k \lambda (D t)^{1/2}.$$

Für kleine Umsätze ist $v \approx v_0$ und es wird $v_0 - v \sim t^{1/2}$. In diesem Fall ist der Restwiderstand nicht erforderlich, da $v_0 - v \sim R_0 - R$ (R_0 , Anfangswiderstand bei $t=0$).

Die Temperaturabhängigkeit der Neigung m der $t^{1/2}$ -Geraden ist gegeben durch

$$d \ln m / dT = \frac{1}{2} (Q/RT^2).$$

Wenn $t > \lambda^2/D$, gilt nach Gl. (2)

$$1/v = 1/v_0 + k D t. \quad (4)$$

Zur Prüfung dieses Reaktionsgesetzes ist dann die graphische Darstellung $1/v$ gegen t geeignet. Geradliniger Verlauf der Meßpunkte deutet auf die Gesetzmäßigkeit hin. Die Neigung m der Geraden ist proportional D ; die Temperaturabhängigkeit also

$$d \ln m / dT = Q/RT^2. \quad (5)$$

Es zeigt sich jedoch, daß der Übergang der $t^{1/2}$ - zur t -Abhängigkeit nicht scharf ist und man findet daher (wie eine Modellrechnung zeigt) vielfach Geraden mit zu kleiner Neigung. Das hat zwei Folgen: Es wird der Übergang vom $t^{1/2}$ -Gesetz zum t -Gesetz bei der Auftragung $1/v$ gegen t bei zu kleinen Zeiten gefunden; oft wird sogar die $t^{1/2}$ -Abhängigkeit dabei übersehen. Weiterhin wird der $t^{1/2}$ -Einfluß auf die Geradenneigung bei höheren Temperaturen geringer, und die Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Gl. (5) liefert zu niedrige Werte.

Diese Unsicherheiten werden vermieden, wenn man zur Prüfung der Reaktionsordnung nicht von

⁸ T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 463 [1957].

der *isothermen* Erholungskurve ausgeht, sondern hierzu *isochrone* Meßwerte verwendet (s. auch PARKINS et al.⁹). Für isochrone Erholung liefert Gl. (2') bzw. Gl. (4)

$$1/v_e - 1/v_a = \Delta t k_0 \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

(v_e und v_a sind End- und Anfangswert der Erholung bei der Temperatur T für die Zeit Δt .)

Durch Auftragen von $\ln(1/v_e - 1/v_a)$ gegen $1/T$ ist jetzt wiederum ein geradliniger Verlauf zu erwarten; die Neigung der Geraden in diesem Fall ist jedoch genau angebar: $-Q/R$. Die Aktivierungsenergie Q läßt sich aus anderen Verfahren einfach bestimmen. Es ist leicht festzustellen, welcher Teil des Reaktionsablaufes einer Reaktion zweiter Ordnung genügt und ob Reaktionen höherer Ordnung (wie es bei diffusionsbestimmter Reaktionsgeschwindigkeit scheinbar der Fall ist) oder niedriger Ordnung (z. B. Wanderung von Punktfehlern an unerschöpfliche Senken) überlagert sind.

Wenn zu Anfang der Reaktion die $t^{1/2}$ -Abhängigkeit vorherrscht, so weichen bei der hier diskutierten isochronen Auftragung die Meßpunkte von der Geraden ab.

Für Reaktionen 1. Ordnung, auch mit Diffusionsanlauf, gelten die gleichen Vorteile der Auswertung der isochronen Erholungskurven an Stelle der bisher üblichen Verwendung isothermer Kurven.

Die Meßergebnisse

Abb. 1 zeigt das Aufheizverhalten von 99,8% Ni zwischen 0 und 300 °C. Die Aufheizgeschwindigkeit ist 1°/min (die Kurven sind differenziert aufgetragen):

- in 99,8% Ni treten bei 80 bis 90 °C und 250 bis 260 °C zwei ausgeprägte Maxima auf.
- das zweite Maximum umfaßt nahezu den doppelten Temperaturbereich wie das erste und ist in verschiedene Zwischenbereiche aufgliedert.
- der Gesamtbetrag der Erholung wird im zweiten Maximum weniger vom Bearbeitungsgrad beeinflusst als im ersten.

Wir haben an 99,999% Ni den gleichen Temperaturbereich isochron ausgemessen. Die Haltezeit nach einem Temperatursprung von 10° war 5 Minuten.

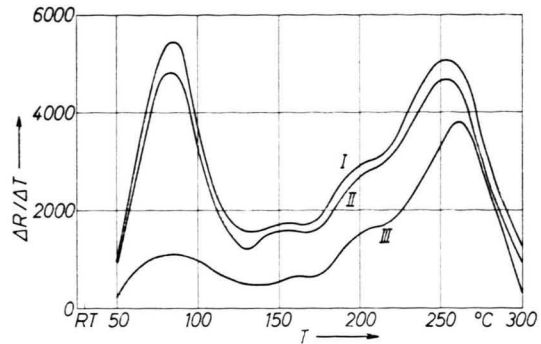


Abb. 1. Aufheizkurven von 99,8% reinen, kaltgezogenen Nickeldrähten im Temperaturbereich 0–300 °C. Auf der Ordinate ist die Widerstandsänderung nach jeweils 10° Temperaturerhöhung aufgetragen. Bearbeitungsgrade: $\ln(A/A_0) = 2,41$ (I), 1,18 (II), 0,60 (III). Aufheizgeschwindigkeit: 1 Grad/min.

Das Ergebnis der Abb. 2:

- in 99,999% Ni ist *nur das erste* Maximum ausgeprägt zu finden. Es ist im Vergleich zu 99,8% Ni größer und um etwa 20° nach höheren Temperaturen verschoben.
- die Abhängigkeit vom Bearbeitungsgrad im ersten Maximum ist qualitativ gleich der in 99,8% Ni.

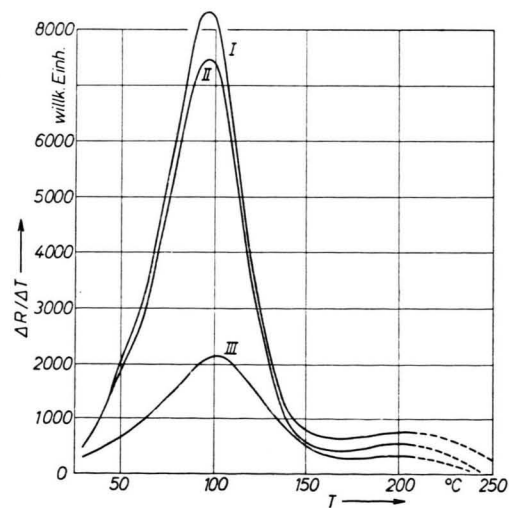


Abb. 2. Isochron gemessene Widerstandserholung von 99,999% reinen, kaltgezogenen Nickeldrähten im Temperaturbereich 0–250 °C. Haltezeit bei einer Temperatur: 5 min; Temperaturstufen: 10°. Bearbeitungsgrade: $\ln(A/A_0) = 2,41$ (I), 1,18 (II), 0,12 (III).

In Abb. 3 ist an einer Reinstnickelprobe das Widerstandsverhalten bis in das Gebiet der Rekristallisation isochron weiterverfolgt worden. Es ist also auch über 300 °C keine Stufe 4 mehr zu beobachten.

⁹ W. E. PARKINS, G. J. DIENES u. F. W. BROWN, J. Appl. Phys. **22**, 1012 [1951].

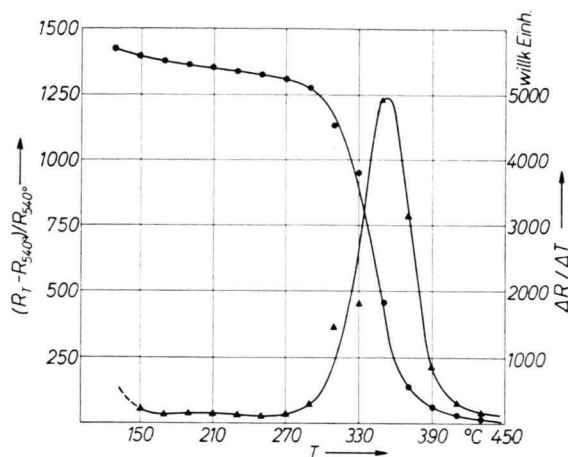


Abb. 3. Isochron gemessene Widerstandserholung von 99,999% Nickel nach plastischer Verformung. Temperaturbereich: 150 bis 450 °C. Haltezeit bei einer Temperatur: 15 min; Temperaturstufen: 20°. Bearbeitungsgrad: $\ln(A/A_0) = 2,4$.

Für die Berechnung der Aktivierungsenergie in beiden Stufen diente die von OVERHAUSER⁶ angewandte Sprungmethode. In Abb. 4 sind an 99,8% Ni die Isothermen für dieses Verfahren angegeben. Am Sprungpunkt wurden die Kurven graphisch mittels eines Derivimeters differenziert. Abb. 5 ist die Zusammenstellung der gefundenen Werte.

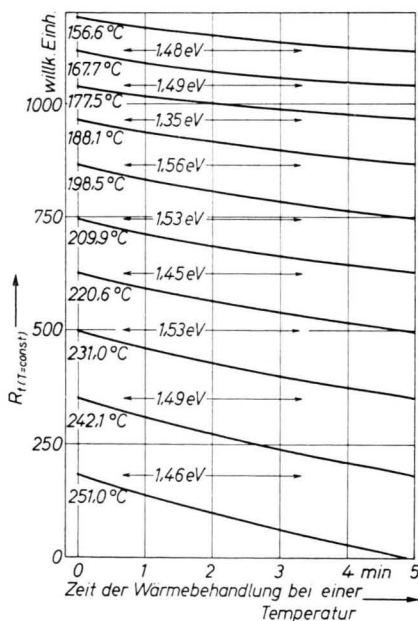


Abb. 4. Bestimmung der Aktivierungsenergie in 99,8% Nickel nach der Sprung-Methode (Stufe 4).

Im Falle des Reinstnickels haben wir das Auswertverfahren etwas geändert. Springt man von

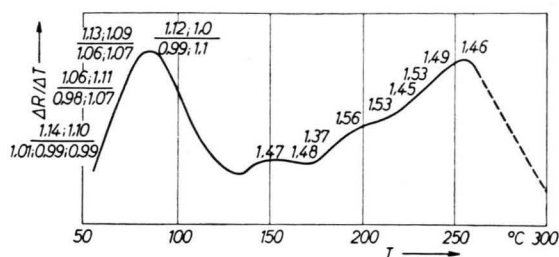


Abb. 5. Aktivierungsenergie in 99,8% Nickel, Stufe 3 und 4. Berechnet nach der Sprung-Methode aus dem Verhältnis der Differentialquotienten $(dR/dt)_{T_1} : (dR/dt)_{T_2}$ zweier aufeinanderfolgenden Isothermen. Alle Zahlenangaben in eV. — Die Werte oberhalb des Bruchstriches im linken Teil der Kurve (Stufe 3) beziehen sich auf Nickel 99,8%, das vor der Bearbeitung bei 600° eine Stunde geglüht war; die Werte unterhalb des Bruchstriches beziehen sich auf 99,8% Nickel, das vor der Bearbeitung bei 1100° eine Stunde geglüht wurde. Die Aktivierungsenergien im rechten Teil der Kurve (Stufe 4) sind unabhängig von der Glühvorbehandlung.

einer Isotherme auf eine zweite höherer Temperatur und dann wieder zurück, so erhält man zwei Rechenwerte, von denen der eine größer, der andere kleiner als die tatsächliche Aktivierungsenergie (AE) ist.

Ergebnisse:

$$99,8\% \text{ Ni, St. 3} \quad AE = (1,09 \pm 0,04) \text{ eV}, \\ (1,03 \pm 0,04) \text{ eV},$$

$$\text{St. 4} \quad AE = (1,50 \pm 0,05) \text{ eV},$$

$$99,999\% \text{ Ni, St. 3} \quad AE = (0,92 \pm 0,04) \text{ eV}.$$

In Abb. 6 wird die Aktivierungsenergie des Reinstnickels an Hand des MEECHAN-BRINKMAN-Verfahrens nachgeprüft.

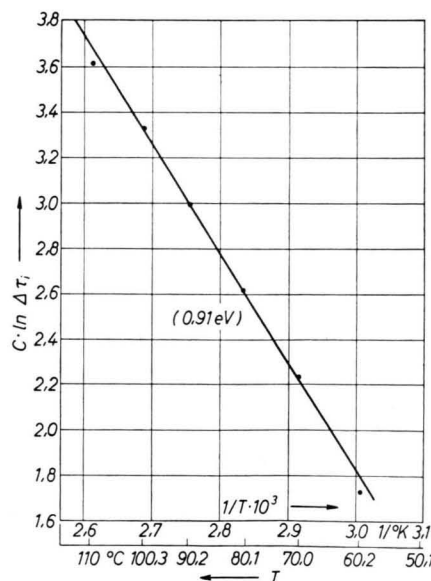


Abb. 6. Bestimmung der Aktivierungsenergie in 99,999% Nickel nach dem MEECHAN-BRINKMAN-Verfahren (Stufe 3).

In Stufe 3 beobachtet man am 99,8% Nickel eine geringe Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Glühbehandlung vor der Bearbeitung. Die

1,09 eV-Proben wurden eine Stunde bei 600 °C, die 1,03 eV-Proben eine Stunde bei 1100 °C ge-
glüht.

In den Kurven der Abb. 7 und 8 ist die Beziehung zwischen der Widerstandsabnahme (bei Reaktionsbeginn) und der Wurzel aus der Zeit aufgetragen. Wie man sieht, zeigt sich in Stufe 3 und 4 bei beiden Nickelsorten Linearität. Die Erholung ist hier somit eine diffusionsbedingte, bimolekulare Reaktion. Die Reaktionsordnung in Stufe 3 wurde nach der isochronen Methode bestimmt (Abb. 9 und 10).

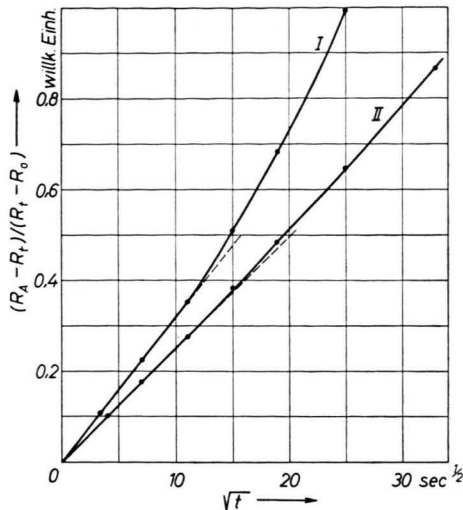


Abb. 7. Das Anfangsverhalten zweier Widerstands Isothermen von 99,999% Nickel. Für kurze Zeiten ist der Betrag der Widerstandsänderung linear mit der Wurzel aus der Zeit. Temperatur: 80 °C. Bearbeitungsgrade: $\ln(A/A_0) = 2,45$ (I) und 0,13 (II). R_A = der Anfangswiderstand, R_0 = der Widerstand am Ende der Stufe 3, R_t = der Widerstand zur Zeit t .

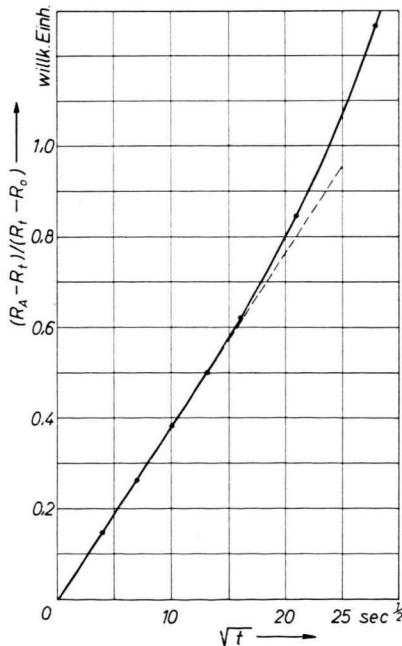


Abb. 8. Das Anfangsverhalten der Widerstands Isotherme von 99,8% Nickel in Stufe 4. Für kurze Zeiten ist der Betrag der Widerstandsänderung linear mit der Wurzel aus der Zeit. Temperatur: 240 °C. Bearbeitungsgrad: $\ln(A/A_0) = 2,41$. R_A = der Anfangswiderstand in Stufe 4, R_0 = der Endwiderstand in Stufe 4, R_t = der Widerstand zur Zeit t .

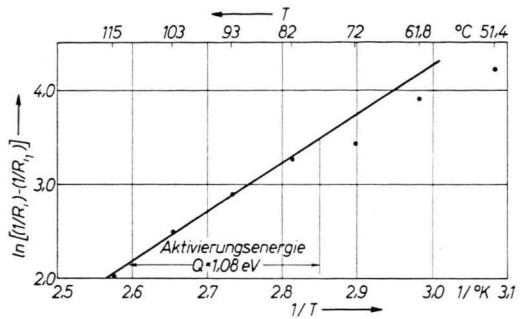


Abb. 9. Nachweis der bimolekularen Reaktion in Stufe 3 an 99,8% Nickel. Die Neigung der Geraden ist im Bereich der Reaktionsordnung zwei gleich $-Q/R$.

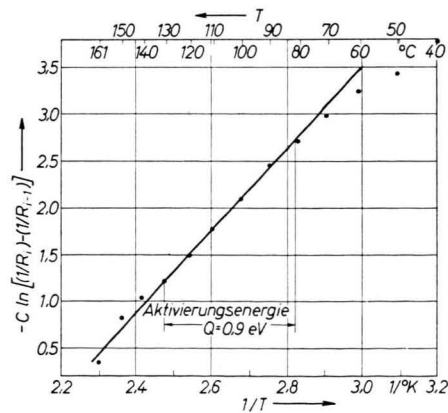


Abb. 10. Nachweis der bimolekularen Reaktion in Stufe 3 an 99,999% Nickel. Die Neigung der Reaktionsgeraden ist im Bereich der Reaktionsordnung zwei gleich $-Q/R$.

Sie hat, wie bereits erwähnt, den Vorteil, daß der Betrag der Aktivierungsenergie die Neigung der Reaktionsgeraden festlegt. Bei Erholungsbeginn bestimmt die \sqrt{t} -Beziehung den Reaktionsablauf.

Die Reaktionsordnung in Stufe 4 konnte aus meßtechnischen Gründen nicht ausreichend genau ermittelt werden.

Diskussion

In Abb. 11 sind unter Einschluß dieser Arbeit (Bild B und D) die Erholungserscheinungen in Ni zwischen 0 und 300 °C in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad der Proben zusammengestellt (schematische Darstellung!). Bild A ist der Arbeit von CLAREBROUGH et al.³ entnommen; Bild C entspricht den Untersuchungen von SOSIN et al.¹ und SCHUMACHER et al.². Man kommt zu folgendem Ergebnis:

- a) mit zunehmendem Reinheitsgrad verschiebt sich der Schwerpunkt der Erholung von Stufe 4 auf Stufe 3;
- b) in stark verunreinigten Proben tritt nur die Stufe 4, in sehr reinen Proben nur die Stufe 3 auf.

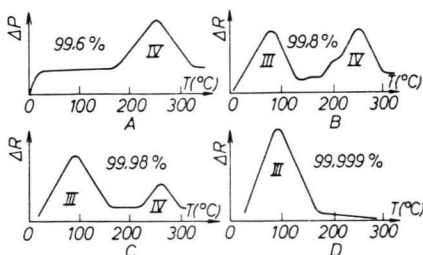


Abb. 11. Verlauf der Widerstandserholung in plastisch verformtem Nickel verschiedenen Reinheitsgrades (schematische Darstellung!); A: CLAREBROUGH et al.³, B: diese Arbeit, C: SOSIN et al.¹ und SCHUMACHER et al.², D: diese Arbeit.

Der Zusatz an Fremdatomen scheint somit ein wesentlicher Faktor für die reaktionskinetische Deutung zu sein. Wir geben im folgenden eine in sich konsistente Erklärungsmöglichkeit für den Erholungsablauf im Temperaturgebiet 0 bis 300 °C, ausgehend von den bisher bekannten Meßergebnissen an Nickel, sowie den eigenen Untersuchungen.

Die Annahme ist: Alle Erholungserscheinungen im oben genannten Temperaturbereich (an Nickel) sind Rekombinationseffekte von Zwischengitteratomen und Leerstellen. Die Verschiebung des Schwerpunktes der Stufen rührt von der Wechselwirkung der Zwischengitteratome mit Fremdatomen her.

Stufe 3: Diese Arbeit hat ergeben, daß in Stufe 3 im ganzen Bereich eine diffusionsbedingte bimolekulare Reaktion zwischen Punktfehlern vorliegt. Das Auftreten der \sqrt{t} -Beziehung am Anfang des Reaktionsablaufes rechtfertigt nicht hinreichend die SOSINsche Annahme, daß nach plastischer Verformung

Zwischengitteratome in dieser Stufe an Senken mit unerschöpflicher Kapazität diffundieren. Das Ausbleiben der Stufe 4 im Reinstnickel spricht sogar für vollständige Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen in Stufe 3. Vorausgesetzt ist hier, daß bei plastischer Verformung beide Gitterfehlertypen in gleicher Anzahl gebildet werden (vgl. dazu SEEGER¹⁰).

Folgende Reaktionen werden in Stufe 3 betrachtet:

- a) Diffusion von Zwischengitteratomen an Leerstellen (mit Rekombination).
- b) Einfang diffundierender Zwischengitteratome an Fremdatomen (bei verunreinigten Proben). Die Bindungsenergie ist so groß, daß innerhalb der Stufe 3 keine Dissoziation mehr auftritt.
- c) Wechselwirkung diffundierender Zwischengitteratome mit Fremdatomen so geringer Bindungsenergie, daß innerhalb der Stufe 3 wiederum teilweise Dissoziation auftreten kann.

Im Reinstnickel bestimmt die Reaktion a) allein das Erholungsverhalten. Alle Zwischengitteratome rekombinieren mit den in gleicher Anzahl vorhandenen Leerstellen, so daß die Stufe 4 nicht mehr auftritt. Die Aktivierungsenergie der diffundierenden Zwischengitteratome ist 0,92 eV.

In verunreinigten Proben werden der Reaktion a) die Vorgänge b) und c) überlagert. Der Widerstand wird während der Reaktion b) nur sehr wenig beeinflusst. Sie bewirkt, daß nach abgelaufener Stufe 3 genau so viele getrappte Zwischengitteratome wie freie Leerstellen übrig bleiben.

Die dritte Reaktion wird dafür verantwortlich gemacht, daß die Aktivierungsenergie in Stufe 3 bei Nickel mit geringerem Reinheitsgrad um etwa 0,1 eV größer ist als im Reinstnickel. Als Partner für die Wechselwirkung kommen entweder Fremdatomsorten in Frage mit geringer Bindungsenergie oder Fremdatom-Zwischengitterkomplexe, deren Bindungsenergie für weitere Zwischengitteratome als sehr gering angenommen wird.

Nach einer Arbeit von DAMASK und DIENES¹¹ müßte sich die Reaktion c) bei der Aktivierungsenergiebestimmung nach der Sprung-Methode oder dem MEECHAN-BRINKMAN-Verfahren in einer Änderung der Energiewerte mit zunehmendem Reaktionsablauf bemerkbar machen. Diese Beobachtung wurde nicht gemacht. Die Änderungen liegen innerhalb des Meßfehlers.

¹⁰ A. SEEGER, Proc. 2. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy 6, 250, Genf [1958].

¹¹ A. C. DAMASK u. G. J. DIENES, Phys. Rev. 120, 99 [1960].

Stufe 4 wird der Diffusion freier Leerstellen an gebundene Zwischengitteratome zugeschrieben (Reaktion b), St. 3). Auch hier ist das Anfangsverhalten durch eine \sqrt{t} -Abhängigkeit gegeben; z. B. durch Leerstellen, die, homogen verteilt, in der Nähe gebundener Zwischengitteratome liegen. Die Messungen von SOSIN¹, SCHUMACHER² und diese Arbeit zeigen, daß bei genügend hoher Bearbeitung der Betrag der Erholung in Stufe 4

- a) *unabhängig* vom Bearbeitungsgrad der Probe wird, jedoch
- b) *abhängig* vom Verunreinigungsgrad des Nickels ist, Abb. 11.

SOSIN hat festgestellt, daß (im Gegensatz zu St. 3) in Stufe 4 die Neigung der \sqrt{t} -Geraden *unabhängig* vom Bearbeitungsgrad ist. Diese Beobachtung bedeutet, daß die Senkendichte (Versetzungsdichte)

nicht vom Betrag der plastischen Verformung abhängt. Das ist schwer verständlich, wenn man annimmt, daß in Stufe 4 Leerstellen an Versetzungen annihilieren. Das Ergebnis läßt sich jedoch vereinbaren mit unserer Vorstellung von der Rekombination freier Leerstellen und getrappter Zwischengitteratome. In diesem Fall ist die Senkendichte gleich der Trappedichte, d. h. durch die Konzentration der Fremdatome festgelegt und somit unabhängig vom Bearbeitungsgrad.

In stark verunreinigten Proben (CLAREBROUGH et al.³) ist überhaupt keine freie Zwischengitterdiffusion an Leerstellen zu erwarten. Es tritt nur Stufe 4 auf. Das diesem Bereich vorgelagerte breite Erholungsband rührt vermutlich von der Wanderung getrappter Zwischengitteratome kleinerer Bindungsenergie her.

Kritische Schubspannung neutronen-bestrahlter Kupfer- und Gold-Einkristalle*

Von JÖRG FISCHER

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität München
(Z. Naturforsch. 17 a, 603—614 [1962]; eingegangen am 16. Februar 1962)

Durch eine genauere Betrachtung des Gleitvorganges gelang es, eine Meßmethode der kritischen Schubspannung (KSS) bestrahlter Kristalle im Dehnungsversuch anzugeben, durch die die Meßgenauigkeit verbessert wird. Die Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der KSS schließen eine Deutung der Bestrahlungshärtung nach der von HOLMES vorgeschlagenen Formel aus. Anlaßversuche legen ein Spektrum von Aktivierungsenergien nahe, wodurch die Abweichung in der Temperaturabhängigkeit der KSS von der SEEGERschen Gleichung qualitativ erklärt werden kann. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit wird mit SEEGERs Ansatz quantitativ bestätigt. Aus der Temperaturabhängigkeit angelassener Cu-Proben und aus der Geschwindigkeitsabhängigkeit der KSS ergeben sich für die Aktivierungsenergie für Kupfer übereinstimmend $U_0 \approx 1,4$ eV bei 10^{18} nvt und für die Zonengröße etwa 50 Å. Aus der Geschwindigkeitsabhängigkeit allein folgt für Gold, das mit $7,6 \cdot 10^{17}$ nvt bestrahlt worden war, $U_0 \approx 1,8$ bis 1,9 eV. Die Dosisabhängigkeit bringt keine neuen Ergebnisse gegenüber anderen Autoren.

I. Problemstellung

Eine wichtige Größe bei der Betrachtung der plastischen Eigenschaften von Kristallen ist die kritische Schubspannung (KSS). Sie ist die Spannung im Gleitsystem, bei der die plastische Verformung einsetzt. Ihr Wert hängt insbesondere vom Material und von der Temperatur ab und liegt für kubisch flächenzentrierte Metalkristalle bei wenigen hundert pond/mm². Bestrahlt man jedoch die Kristalle mit schnellen Neutronen, so wird dadurch die KSS schon

bei mäßigen Dosiswerten (ca. $10^{16} - 10^{18}$ nvt) um ein bis zwei Größenordnungen erhöht. Die Ursache dafür liegt in den durch die Bestrahlung erzeugten Gitterfehlern: Sie behindern die zur plastischen Verformung notwendige Versetzungsbewegung.

Es gibt zwei theoretische Ansätze zur quantitativen Erklärung der KSS bestrahlter Metalle. Sie basieren auf verschiedenen Modellvorstellungen. HOLMES¹ benutzt die Vorstellung², daß die Versetzungen durch die Bestrahlungsfehler festgehalten werden und eine Mindestkraft notwendig ist, um sie von derartigen

* Dissertation München 1962.

¹ D. K. HOLMES, ORNL—2413 [1957].

² G. LEIBFRIED, in FISHER—JOHNSTON, Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, J. Wiley, New York 1957.