

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 SOSIN<sup>1</sup>, SCHUMACHER<sup>2</sup> 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.<sup>3</sup>) 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. Naturforschg. 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. Anlaufversuche 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  $\text{pond/mm}^2$ . 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. HOLMES<sup>1</sup> benutzt die Vorstellung<sup>2</sup>, daß die Versetzungen durch die Bestrahlungsfehler festgehalten werden und eine Mindestkraft notwendig ist, um sie von derartigen

\* Dissertation München 1962.

<sup>1</sup> D. K. HOLMES, ORNL—2413 [1957].

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



Verankerungspunkten loszureißen. Die Größe dieser Kraft hängt von der Art des Fehlers ab, der sie festhält. Erhöht man die äußere Spannung, so baucht sich die Versetzungslinie ein wenig aus und übt dabei eine Zugkraft auf ihre Verankerungsplätze aus, die von der äußeren Spannung und ihrer Länge abhängt. Gleichzeitig aber führt die Versetzungslinie Temperaturschwingungen aus. Die dadurch auf ihre Verankerungsplätze im Mittel ausgeübte Kraft addiert sich zu der durch die äußere Spannung erzeugten, bis die Summe einen Schwellwert überschreitet und die Versetzung losreißt. Das geschieht gerade dann, wenn die äußere Last der KSS entspricht. Dieses Bild ist im wesentlichen statisch und betrachtet nicht die Bewegung der Versetzung durch das Gitter. Die von HOLMES daraus abgeleitete Formel enthält darum zwar eine Temperaturabhängigkeit der KSS, aber nicht eine Abhängigkeit von der Dehnungsgeschwindigkeit.

Die zweite, von SEEGER aufgestellte Theorie<sup>3, 4</sup> ist eine Spezialisierung der für unbestrahlte Kristalle entwickelten Vorstellung<sup>5</sup>. Sie geht davon aus, daß bei der üblichen dynamischen Versuchsführung die Dehnungsgeschwindigkeit vorgegeben wird und sich die Last danach einstellt. Die Versetzungen, die von der äußeren Kraft gegen Hindernisse angepreßt werden, können diese mit einer Wahrscheinlichkeit überwinden, die außer von der äußeren Spannung im wesentlichen von der Temperatur und einer Aktivierungsenergie abhängt, die für die Hindernisse charakteristisch ist. Als KSS ergibt sich die Spannung, die hinreichend viele Versetzungen mit der nötigen Geschwindigkeit durch den Kristall bewegt, um die vorgegebene Abgleitgeschwindigkeit zu ermöglichen. Die Spezialisierung dieser Vorstellung auf die bei neutronenbestrahlten Kristallen auftretenden Hindernisse führt zu einer Formel, die außer der Temperatur noch die Abgleitgeschwindigkeit und ebenso wie die Theorie von HOLMES die Dosis als Parameter enthält.

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{HOLMES: } & \begin{cases} \tau_0 = A - B T^{1/2} & \text{für } T \gtrsim 0,14 \Theta, \\ \tau_0 = A - B (0,14 \Theta)^{1/2} & \text{für } T \lesssim 0,14 \Theta, \end{cases} \\ \text{SEEGER: } & \tau_0^{2/3} = A' - B' T^{2/3}, \end{aligned}$$

$\tau_0$  kritische Schubspannung,  $T$  Temperatur,  $\Theta$  DEBYE-Temperatur,  $A, B, A', B'$  sind Konstanten bezüglich  $\tau_0$  und  $T$ , enthalten aber die Abreißkraft und die Dosis bei HOLMES bzw. die Aktivierungsenergie, Dosis und Abgleitgeschwindigkeit bei SEEGER als Parameter.

Die beiden Formeln unterscheiden sich bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit nur wenig, wenn man den Bereich  $T \lesssim 0,14 \Theta$  außer acht läßt. Daher ist es verständlich, daß die ersten Messungen, die von BLEWITT und Mitarbeitern<sup>6</sup> an Kupfer-Einkristallen ausgeführt wurden und die, wie aus den Streuungen geschlossen wird, noch starke Meßunsicherheiten enthalten, Übereinstimmung mit *beiden* Formeln brachten. Beide Theorien lassen einen monotonen Gang der Abszissenabschnitte  $A/B$  bzw.  $A'/B'$  mit der Dosis erwarten (bei HOLMES ist  $A/B$  der Abreißkraft proportional, so daß hier auch ein für alle Dosiswerte gleicher Abszissenabschnitt denkbar wäre); er wurde jedoch nicht gefunden<sup>6, 7</sup>.

Weitere ausführliche Messungen der Temperaturabhängigkeit der KSS sind von MAKIN und MINTER<sup>8</sup> an polykristallinem Kupfer und Nickel ausgeführt worden. Ihre Bestätigung der SEEGERschen Formel scheint uns jedoch, wie weiter unten ausgeführt werden soll, nicht stichhaltig zu sein.

Eine Klärung der Frage, welche Theorie das richtigere Bild von der KSS n-bestrahlter Kristalle liefert, steht daher noch aus.

In der folgenden Arbeit wird versucht, eine Entscheidung zwischen den beiden Theorien zu treffen. Eine Verbesserung der Meßgenauigkeit soll die Möglichkeit geben, dies an Hand der Temperaturabhängigkeit der KSS zu tun. Da bisher die Abhängigkeit von der Abgleitgeschwindigkeit noch nicht (bzw. ohne klares Ergebnis<sup>9</sup>) berücksichtigt wurde, soll dieser Parameter mit zur Entscheidung herangezogen werden.

Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen abgeschreckter Goldproben ist bekannt, daß sich nach schwachem Anlassen die eingefrorenen Leerstellen zu Stapelfehlertetraedern umformen<sup>10, 11</sup>, während derartiges bei Kupfer nicht gefunden und wegen der höheren Stapelfehlerenergie auch nicht erwartet wird.

<sup>3</sup> A. SEEGER, Z. Naturforschg. **13a**, 54 [1958].

<sup>4</sup> A. SEEGER, PROC. 2. UN Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Band VI [1958].

<sup>5</sup> A. SEEGER, Handbuch der Physik VII, 2, Springer-Verlag, Berlin 1958.

<sup>6</sup> T. H. BLEWITT, R. R. COLTMAN, R. E. JAMISON u. J. K. REDMAN, J. Nuclear Mat. **2**, 277 [1960]. Hier auch weitere Literatur

über Teilfragen, die von dieser Gruppe bearbeitet wurden.

<sup>7</sup> U. ESSMANN, S. MADER u. A. SEEGER, Z. Metallkde **52**, 443 [1961].

<sup>8</sup> M. J. MAKIN u. F. J. MINTER, Acta Met. **8**, 691 [1960].

<sup>9</sup> I. G. GREENFIELD u. H. WILSDORF, J. Appl. Phys. **32**, 827 [1961].

<sup>10</sup> J. SILCOX u. P. B. HIRSCH, Phil. Mag. **4**, 72 [1959].

<sup>11</sup> S. MADER, A. SEEGER u. E. SINSCH, Z. Metallkde **52**, 785 [1961].

Nach der Vorstellung von SEEGER sind die Bestrahlungsfehler ebenfalls Leerstellenkonglomerate. Es ist denkbar, daß auch sie sich nach schwachem Anlassen bei Gold zu Stapelfehlertetraedern, bei Kupfer dagegen zu Versetzungsringen umformen, was sich auf die KSS verschieden auswirken sollte. Als Ausgangspunkt für derartige Untersuchungen wurden von uns orientierende Messungen an Gold im bestrahlten, aber unangelasenen Zustand vorgenommen.

Zu unseren Experimenten verwendeten wir Cu- und Au-Einkristalle einheitlicher Orientierung, die etwa in der Mitte des Orientierungsdreiecks liegt, um theoretisch übersichtliche Verhältnisse zu haben.

## II. Vorrichtung und Meßmethode

Die zur Messung verwendeten Einkristalle sind nach dem BRIDGMAN-Verfahren an Luft im Graphittiegel hergestellt worden<sup>12</sup>. Sie hatten die gleiche Orientierung ( $\lambda = 44,1^\circ$ ,  $\kappa = 46,3^\circ \pm 0,8^\circ$  für Cu;  $\lambda = 44,8^\circ$ ,  $\kappa = 46,5^\circ \pm 0,8^\circ$  für Au), die der von DIEHL, MADER und BERNER verwendeten „C 14“ sehr nahe liegt (z. B. <sup>13</sup>). Die zylindrischen Kristalle waren 65 mm lang und 4 mm dick. Nach Angaben der Lieferfirmen betrug die Reinheit des Kupfers (OSNABRÜCKER KUPFER- und DRAHTWERK) 99,98% (Spuren Ag und Pb), die des Goldes (HERAEUS, Hanau) 99,995%. Die durch die Bestrahlung maximal erzeugte Verunreinigung liegt bei  $5 \cdot 10^{-6}$  Zn für Cu und bei  $10^{-4}$  Hg für Au. Die Kupferkristalle wurden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (20-proz. Lösung) auf Korngrenzenfreiheit geprüft; bei Gold diente dazu heißes Königswasser.

Im FRM (Reaktor in Garching) wurden die Proben mit Neutronen bestrahlt. Dazu betteten wir je zwei Kupferstäbe mit Graphitpulver in Aluminiumhülsen, von denen je drei gleichzeitig in eine Position des Reaktors gebracht werden konnten. Da aus organisatorischen Gründen eine genaue Wiederholung einer bestimmten Bestrahlungsdauer ausgeschlossen war, standen für jede Dosis sechs Proben zur Verfügung. Die Konstanz des Neutronenspektrums sollte durch die Verwendung immer derselben Position im Reaktorkern gewährleistet sein. Zwischen den Bestrahlungen mußte jedoch der Reaktorkern umgebaut werden. Nach Messungen am Reaktor hat sich dabei das Flußspektrum kaum merklich geändert<sup>14, 15</sup>. Der integrale Fluß für die bei der Erzeugung von Gitterfehlern wichtigen Energien  $\geq 0,1$  MeV ist für die von uns verwendeten Bestrahlungspositionen nach diesen Messungen ebenso fast gleich geblieben<sup>16</sup>.

Die Dosisabhängigkeit der KSS unserer Proben ergibt für die Bestrahlungen im alten und neuen Kern

jeweils einen glatten Verlauf, jedoch lassen sich beide Kurven nicht ohne Sprung aneinanderfügen, wenn wir die obengenannte Flußgleichheit annehmen. Andererseits erscheint uns ein glatter Anschluß physikalisch sinnvoll. Nimmt man an, daß der Fluß im neuen Kern in unserer Position nur halb so groß ist wie er im alten war, so ergibt sich der geforderte knickfreie Anschluß. Wir vermuten daher, daß der Fluß in unserer Bestrahlungsposition wirklich im neuen Kern um den Faktor 0,5 kleiner war als im alten. Dies muß keinen Widerspruch zu den Messungen von KÖHLER<sup>14, 15</sup> bedeuten, da 1. bei Flußmessungen am Reaktor Fehler bis zu  $\pm 20\%$  auftreten können, 2. die zu 1 MW angegebene Reaktorleistung nur auf  $\pm 10\%$  genau ist und 3. die Stellung der Steuerstäbe einen Einfluß hat.

Es wird auch vermutet, daß die Dosis nicht der Bestrahlungsdauer streng proportional ist, was wiederum auf die Punkte 2. und 3. zurückführbar wäre. Ferner ist anzunehmen, daß die Flußdichte über den Querschnitt unseres Bestrahlungskanals so stark schwankt (Abfall zum Kernrand hin), daß selbst Proben der gleichen Charge verschieden bestrahlt wurden. Im ganzen machen wir daher die Dosisangaben mit Vorbehalt, setzen aber dabei Proportionalität zwischen Bestrahlungsdauer und aufgenommener Dosis voraus und legen für den alten Kern  $\Phi_{\text{alt}} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ MW}^{-1} \pm 20\%$  ( $E \geq 0,1 \text{ MeV}$ )<sup>14</sup> zugrunde, während für den „neuen“ Kern mit  $\Phi_{\text{neu}} = 0,5 \cdot \Phi_{\text{alt}}$  gerechnet wird.

Die Temperatur, die die Proben während der Bestrahlung erreichten, wurde zu weniger als  $95^\circ\text{C}$  abgeschätzt. Eine direkte Messung war wegen der Sicherheitsvorschriften der Reaktorstation nicht möglich. Statt dessen bestückten wir einige Kristalle mit 5 kleinen (ca. 6 mm<sup>3</sup>) Stückchen Weichlot, deren Schmelzpunkte zwischen  $95$  und  $200^\circ\text{C}$  lagen. Durch geeignete Formgebung vor der Bestrahlung konnte nachher festgestellt werden, welche Lote geschmolzen waren.

Nach der Bestrahlung blieben die Kristalle wenigstens 14 Tage zum Abklingen der Aktivität liegen. Aus technischen Gründen wurden einzelne Proben auch erst ein halbes Jahr nach der Bestrahlung gedehnt. Die verschieden lange Lagerung beeinflusste die KSS nicht, wie sich aus Wiederholungsmessungen nach mehreren Monaten Lagerzeit ergab.

Für die Dehnungsversuche stand eine „Instron“-Tischmaschine zur Verfügung. Der prinzipielle Aufbau des Kryostaten entsprach dem von BLEWITT angegebenen<sup>17</sup>. Als Temperaturbäder verwendeten wir folgende Flüssigkeiten:  $20^\circ\text{K}$ : Wasserstoff,  $70^\circ\text{K}$ : Stickstoff,  $90^\circ\text{K}$ : Sauerstoff,  $160 - 170^\circ\text{K}$ : Äthanol,  $370 - 510^\circ\text{K}$ : Silikonöl.

Temperaturwechsel erforderte ein Entlasten der Probe und beanspruchte je nach beteiligten Flüssigkeiten 5 bis 30 min. Geschwindigkeitswechsel konnte in 1 min erfolgen.

<sup>12</sup> Es wurden jeweils drei Kristalle gleichzeitig „gezogen“ (E. N. DA ANDRADE, F. R. F. ABOAV u. D. A. ABOAV, Proc. Roy. Soc., Lond. A **240**, 304 [1957]).

<sup>13</sup> J. DIEHL, Z. Metallkde **47**, 331 [1956].

<sup>14</sup> W. KÖHLER, FRM-Bericht 30 [1960].

<sup>15</sup> W. KÖHLER, Z. Naturforschg. **16a**, 936 [1961].

<sup>16</sup> W. KÖHLER, mündliche Mitteilung.

<sup>17</sup> T. H. BLEWITT, R. R. COLTMAN u. J. K. REDMAN, in FISHER-JOHNSTON (vgl. Anm. 2).

Die Einspannung der Kristalle führten wir auf folgende Weise aus: Mit einem zweiseitigen Preßwerkzeug wurde ein etwa 6 mm langes Gewinde M 4 auf den bestrahlten Einkristall gepreßt. Die Klemmfassungen (Prinzip: Zweibackenfutter) besaßen das gleiche Gewinde, so daß ein sehr fester Sitz gewährleistet war, der sich für alle Temperaturen eignete und gut bewährt hat. Durch spezielle Experimente konnte sichergestellt werden, daß ein Einfluß dieser „Vorverformung“ auf das Meßergebnis der Dehnungsversuche nicht vorhanden ist. Der Grund liegt in dem speziellen Abgleitmechanismus bei n-bestrahlten Kristallen im Gegensatz zur homogenen Gleitung bei unbestrahlten. Näheres wird weiter unten erklärt werden.

### III. Qualitative Ergebnisse

#### 1. Allgemeines Erscheinungsbild

Wir geben zunächst eine qualitative, phänomenologische Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. Um die Übersichtlichkeit nicht zu stören, werden dabei die verschiedentlich schon von anderen Autoren gemachten Beobachtungen nicht immer streng gegen eigene neue Feststellungen abgegrenzt.

Den Anfangsteil der plastischen Verformung betrachten wir als Funktion der Bestrahlungsdosis und der Temperatur und beziehen uns zunächst auf eine feste Temperatur.

Die auffallendste Erscheinung neben der erheblichen Vergrößerung der KSS gegenüber unbestrahlten Kristallen ist die Inhomogenität des Gleitvorganges. Abb. 1 zeigt einige typische Last-Dehnungs-Kurven. Die Zackigkeit der Kurven weist auf das ruckartige Abgleiten hin, wie es bei LÜDERS-Bandgleitung allgemein auftritt (z. B. <sup>17</sup>). Wir verstehen unter diesem Begriff eine Verformung, die der äußeren Formänderung beim Ziehen eines Drahtes durch ein Zieheisen entspricht: Die Verformung, die zur Verjüngung des Durchmessers führt, ist in jedem Augenblick auf einen Teil der Probe beschränkt und wandert beim Fortschreiten des Vorgangs durch den ganzen Stab (Abb. 2). Beim Einkristall ist dabei die Dichte der (im Mittel gleich starken) Gleitspuren so verteilt, daß sie mit Null beginnend entlang der Verjüngungszone zunimmt und im dünnen Stabteil einen ziemlich konstanten, maximalen Wert annimmt. Die Länge des Verjüngungsabschnittes hängt bei bestrahlten Kristallen von der Dosis und der Temperatur <sup>7</sup> ab. Bei kleiner Dosis ist die Dichteänderung der Gleitspuren pro Kristallängeneinheit bei Zimmertemperatur so klein, daß man kaum noch einen keilfö-

migen Verjüngungsabschnitt erkennt. Danach erscheint die „homogene“ Gleitung unbestrahlter Kristalle als der Grenzfall, bei dem die Dichteänderung der Gleitbänder verschwindet.

Im Lichtmikroskop erscheinen die Gleitspuren als Gruppen von z. Tl. sehr dicken Linien (Abb. 3 \*). Sie weisen mehr oder weniger starke Querverbindungen auf, die als Gleitspuren im Quergleitsystem oder als Fragmentierungen von Gleitlinien identifiziert wurden <sup>7</sup> (Abb. 4). Wie aus Abb. 4 erkennbar, besteht ein Gleitband aus zahlreichen, dicht benachbarten Linien <sup>7,9</sup>; die Abgleitung ist also nicht in einer Ebene erfolgt, wie es von  $\alpha$ -Messing her bekannt ist <sup>18</sup>. Die Breite und Dichte der Gleitbänder wächst mit zunehmender Dosis. Auch die Unregelmäßigkeiten der Last-Dehnungskurve nehmen mit der Dosis zu.

Einen analogen Gang findet man, wenn man die Bestrahlungsdosis festhält und die Temperatur ändert. Die Abgleitung, die bei hohen Temperaturen sehr inhomogen und ruckhaft verläuft, beruhigt sich bei tiefen, bis sie bei 20 °K auch äußerlich (selbst bei kleinen Dosiswerten) die übliche Form der LÜDERS-Bandgleitung zeigt, mit einem kurzen, keilartigen Verjüngungsabschnitt. Die Dichte der Gleitbänder ändert sich mit der Dosis und der Temperatur nicht gleichsinnig: so steigt die Dichte mit steigender Dosis, jedoch liegen die Gleitbänder bei tiefer Temperatur enger zusammen als bei hoher. Qualitativ verhält sich die Dichte also wie die KSS. Die Abgleitung pro Gleitband wächst mit der Dosis. Bei tieferen Temperaturen ist dieser Wert wahrscheinlich kaum größer als bei hohen <sup>7</sup> (Abb. 3). Gleichsinnig mit Temperatur und Dosis ändert sich dagegen die Quergleithäufigkeit.

Die Last-Dehnungskurven beginnen sehr oft bei hohen Lastwerten und sinken allmählich auf einen ziemlich konstanten Wert, wobei die Kurven meist auch glatter werden, der Gleitvorgang also weniger inhomogen abläuft (Abb. 1). Die oben erwähnte, graduell unterschiedliche Form der Gleitbandbildung bei kleinen und großen Dosiswerten oder niedrigen und hohen Temperaturen spiegelt sich analog in der Zackigkeit der Last-Dehnungskurve. Während bei hohen Temperaturen Lastschwankungen von ca. 4% auf einer Dehnungsstrecke von 0,5% auftreten, ist die entsprechende Schwankung bei 90 °K kleiner als 1% (beides für  $6,6 \cdot 10^{18}$  nvt).

\* Abb. 3 und 4 auf Tafel S. 606 a, b.

<sup>18</sup> H. WILSDORF u. J. T. FOURIE, Acta Met. 4, 271 [1956].

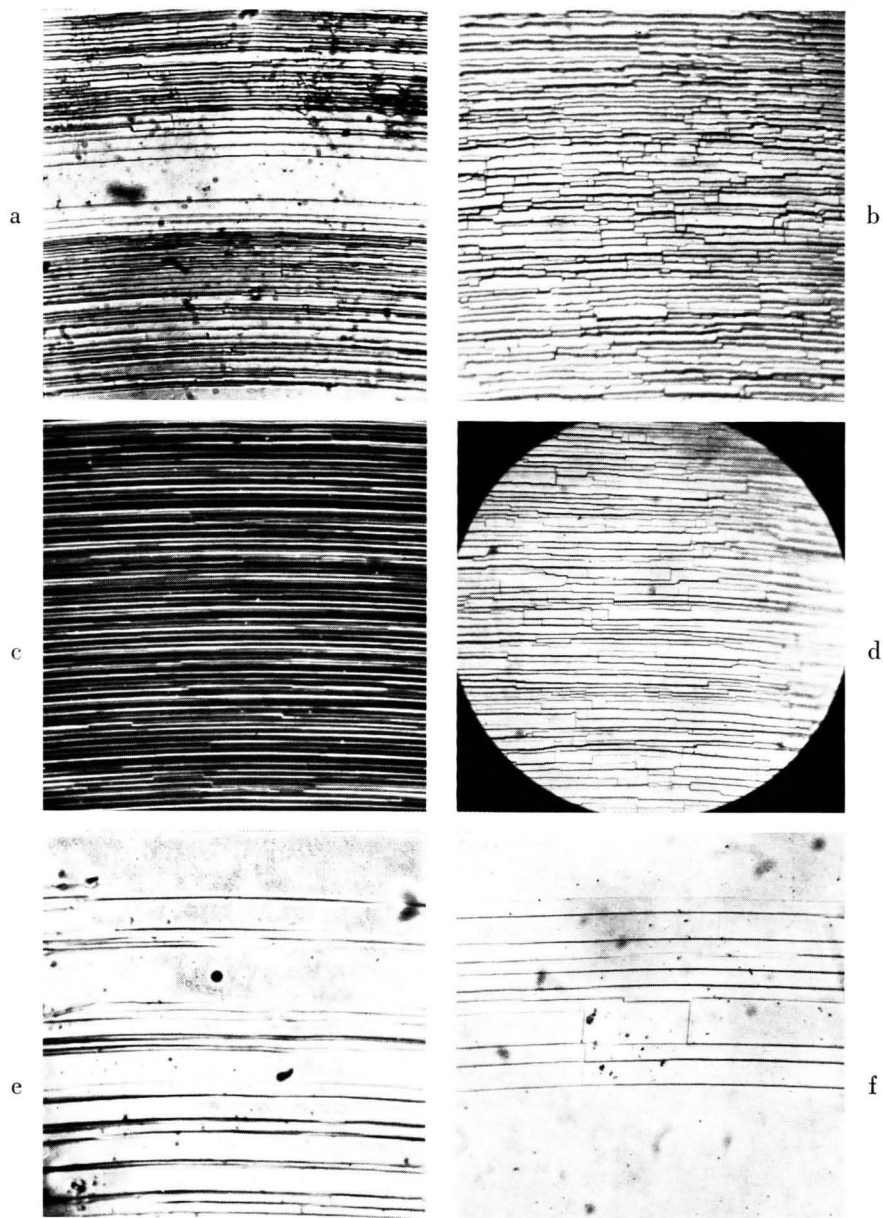


Abb. 3. Lichtmikroskopische Gleitbandbilder ( $230\times$ ) auf der Oberfläche von verformten Kupfer-Einkristallen. Die linke Spalte zeigt Gleitbänder nach einer Dehnung bei  $90^\circ\text{K}$ , die rechte nach Dehnung bei  $294^\circ\text{K}$ . Die Bestrahlungsdosis ändert sich von Zeile zu Zeile: 1)  $6,6 \cdot 10^{18}$  nvt, 2)  $2 \cdot 10^{18}$  nvt, 3)  $1 \cdot 10^{17}$  nvt. Bild c) ist eine Dunkelfeldaufnahme, die übrigen sind Hellfeldaufnahmen. Die Bilder wurden am Anfang (f), in der Mitte (a, e) oder gegen Ende des Fließbereichs (b, c, d) hergestellt. In Bild a) liegen 2, in Bild e) 6 Bandgruppen vor, in Bild f) nur eine, die Zwischenräume füllen sich noch auf, doch entspricht die in den Gruppen erkennbare Banddichte etwa der am Ende des Fließbereichs erreichten maximalen Dichte.

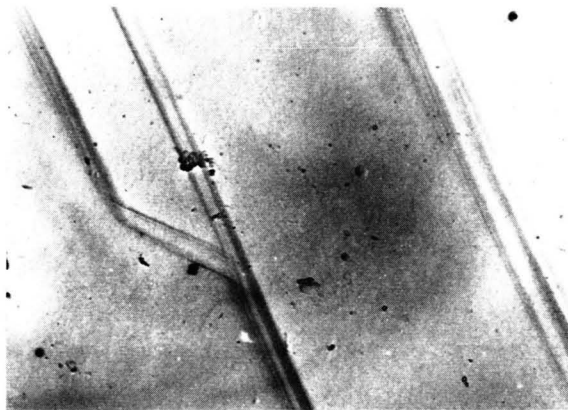


Abb. 4. Gleitbänder mit doppelter Quergleitung (Elektronenmikroskopische Aufnahme  $8250\times$ ); Kristall ( $5,6\cdot 10^{17}$  nvt) bei  $294^{\circ}\text{K}$  verformt.

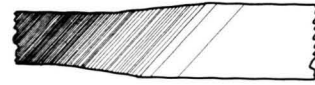
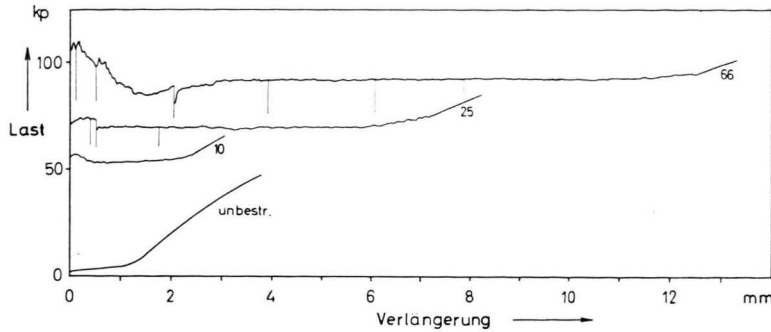


Abb. 2. Schematische Darstellung des äußeren Erscheinungsbildes einer Lüders-Bandleitung auf einem Einkristall. Die schrägen Striche deuten Gleitbänder an.

← Abb. 1. Beispiele einiger Last-Dehnungs-Dehnungskurven. Cu bei 20 °C, Dosis in  $10^{17}$  nvt, Probenlänge ca. 50 mm,  $\phi$  4 mm.

## 2. Geschwindigkeitsabhängigkeit und Streckgrenzen-effekt

Eine Beobachtung zeigte, daß die Gleitbänder nacheinander entstehen, d. h. daß kein bzw. nahezu kein Tiefenwachstum besteht<sup>9</sup>. Dies erweist sich deutlich, wenn man die bei einer ersten Verformung entstandenen Gleitbandgruppen abpoliert und dann weiter verformt: Neue Gleitspuren treten entweder an den Rändern der abpolierten Gruppen auf oder völlig unabhängig davon und in größerem Abstand von alten Gleitbändern in jungfräulichem Kristallgebiet.

Auf diesem Weg – Neubildung und Fortsetzung der alten Gebiete – entstehen immer mehr Stellen, die gleichzeitig an der Dehnung teilnehmen. Die von der Maschine erzwungene Dehnung wird nur von den gerade aktiven Gleitgebieten in Ableitung umgesetzt, so daß die Ableitgeschwindigkeit auch abhängig ist von der Zahl der pro Zeiteinheit betätigten Gleitbänder. Zu Beginn wird die Ableitung oft nur von wenigen (3 bis 10) Gleitbändern getragen, später sind es dann um zwei Größenordnungen mehr.

Aus den mikroskopischen Beobachtungen erkennt man, daß jede Gleitbandgruppe an ihren beiden Seiten Anregung zu weiterer Ableitung gibt. Ist  $n$  die Zahl der Gleitbandgruppen, so ist die Ableitgeschwindigkeit  $\dot{a}$

$$\dot{a} \sim \dot{\epsilon}/n,$$

wobei  $\dot{\epsilon}$  die Dehnungsgeschwindigkeit der Maschine ist. (Die Änderung der Proportionalitätskonstanten durch Gitterdrehung u. ä. ist vernachlässigt.) Entstehen nun neue Gleitbandgruppen im jungfräulichen Kristallgebiet, so ändert sich die Ableitgeschwindigkeit gemäß

$$\Delta \dot{a} \sim -(\dot{\epsilon}/n^2) \cdot \Delta n,$$

d. h. für große  $n$  bleibt  $\dot{a}$  fast konstant, wenn ein paar neue Gleitbandgruppen dazukommen.

Im Gegensatz zur Feststellung von GREENFIELD und WILSDORF<sup>9</sup> fanden wir eine ausgeprägte Abhängigkeit der Fließspannung von der Dehnungsgeschwindigkeit. Tab. 1 gibt einige Beispiele.

Dosis [nvt]	Metall	Temp. [°K]	Fließspannung $\tau_0$ [kp/mm <sup>2</sup> ]	relat. Toleranz bezügl. $\tau_0$ bei $\dot{\epsilon} = 0,05$ [kp/mm <sup>2</sup> ]	Dehnungsgeschw. $\dot{\epsilon}$ [cm/min]
$1 \cdot 10^{17}$	Cu	294	1,37	—	0,05
		294	1,47	$\pm 0,01$	0,8
		90	2,34	—	0,05
		90	2,43	$\pm 0,01$	0,8
		20	2,98	—	0,05
		20	3,02	$\pm 0,01$	0,8
$9 \cdot 10^{17}$	Cu	90	4,13	—	0,05
		90	4,41	$\pm 0,015$	0,8
		90	4,66	$\pm 0,02$	8,0
$7,6 \cdot 10^{17}$	Au	90	2,74	—	0,05
		90	2,87	$\pm 0,01$	0,8
		90	3,02	$\pm 0,01$	10,0

Tab. 1.

Die Beobachtungen über die Gleitbandhäufigkeit und über die Geschwindigkeitsabhängigkeit von  $\tau_0$  erklären die oft festgestellte Lastüberhöhung zu Beginn des Gleitvorganges und die allmähliche Glättung der Kurven. Nach unserer Meinung stellt sich der Vorgang so dar: Der Beginn einer Gleitbandbildung ist mit einem Streckgrenzeneffekt verbunden, dessen Größe mit steigender Dosis zunimmt. Zur vollen Breite entwickelt sich das Band dann mit verringerter Spannung. Andererseits ist die Ausbildung eines Bandes sicher mit einer Verfestigung verbunden, da sonst der Prozeß nicht enden würde. Erst nachdem sich ein Gleitband fast völlig ausgebildet hat, entsteht daneben ein neues. Gemäß statistischen Schwankungen in Dichte und Art von Grundstruktur und Bestrahlungsfehlern schwankt die für die Bildung eines Gleitbandes aufzuwendende Spannung.

Da zu Beginn der Verformung nur wenige Stellen an der Dehnung beteiligt sind, äußern sich diese Schwankungen direkt und über die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Fließspannung recht heftig: Die Fließspannung ist hoch, die Kurve sehr zackig. Bei zunehmender Verformung nimmt die Zahl der Abgleitstellen zu: Die Spannung sinkt, die Schwankungen mitteln sich stärker aus und die Kurve wird glatter (Abb. 1).

Ist nach Einsetzen der Gleitbandbildung kein allmähliches Abnehmen der Spannung zu beobachten, so halten wir das für einen Einspannungseffekt. Bei jeder Einspannung treten mehr oder weniger inhomogene Spannungsfelder in Fassungsnähe auf. Besonders bei nicht zu hoher KSS wird dadurch die Abgleitung schon bei äußeren Lasten ermöglicht und eingeleitet, die etwas unterhalb der für ausgiebige plastische Verformung notwendigen liegt, so daß zu Beginn des eigentlichen Fließvorganges die Abgleitung gleichzeitig an vielen Stellen in der Nähe der Fassung vor sich geht und der erwähnte Geschwindigkeitseffekt nicht auftritt.

Die Verfestigung im Fließbereich könnte durch die Spannungsfelder der abgeglittenen Teile, die auch verhindern, daß die Gleitbänder zu dicht nebeneinander entstehen<sup>7</sup>, hervorgerufen sein, während die bevorzugte Neubildung von Gleitbändern in offensichtlichem Zusammenhang mit alten Bändern durch die Mithilfe von doppelt quergeglittenen Versetzungen ermöglicht werden könnte.

Danach sollte die Verfestigung im letzten Teil des Fließbereichs stärker steigen, da dann die Gleitbandgruppen schon ziemlich dicht liegen und die hindernden Spannungsfelder sich wegen der kleineren Abstände stärker auswirken können. Wegen der Inhomogenität des Gleitvorgangs läßt sich jedoch die übliche Darstellung der Spannung  $\tau$  gegen die Abgleitung  $a$  nicht durchführen und die Verfestigung kann daher höchstens pauschal am Ende des Fließbereichs angegeben werden.

Aus diesen Vorstellungen über die Vorgänge im Fließbereich zogen wir folgende Konsequenz: Die kritische Schubspannung wird da bestimmt, wo die Dehnung unter konstanter Last verläuft und dadurch ein stationäres Gleitverhalten angezeigt wird. Außerdem darf das LÜDERS-Band den Kristall erst zum Teil durchlaufen haben, damit sich noch genaue Aussagen über Stabquerschnitt und Gitterdrehung machen lassen, was besonders bei stark bestrahlten Proben nicht mehr möglich ist, wenn schon der ganze Kristall

mit Gleitspuren bedeckt ist. Fassungseinflüsse können sich nicht mehr auswirken, und die Abgleitgeschwindigkeit sollte auch von Kristall zu Kristall nicht mehr wesentlich schwanken. Es soll aber betont werden, daß sich die Abgleitgeschwindigkeit hier noch weniger aus der Dehnungsgeschwindigkeit bestimmen läßt als bei unbestrahlten Kristallen, da die Voraussetzung der homogenen Gleitung hier sicher nicht erfüllt ist. Es läßt sich daher auch nicht mit Bestimmtheit sagen, ob trotz gleicher Dehnungsgeschwindigkeit die Abgleitgeschwindigkeit, die sich einstellt, einen Gang mit der Bestrahlungsdosis oder der Temperatur besitzt. Abschätzungen für die Absolutgröße der Abgleitgeschwindigkeit lassen Werte von  $10^{-1}$  bis  $10^{+1} \text{ sec}^{-1}$  bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von  $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm sec}^{-1}$  möglich erscheinen.

### 3. Ergänzende Beobachtungen

Das Aufpressen der Gewinde an den Probenenden ändert, wie oben schon erwähnt, die gemessenen  $\tau_0$ -Werte nicht, da unsere Meßvorschrift für die KSS den Anfangsteil der Fließkurve unberücksichtigt läßt. Um diese Aussage zu bestätigen, führten wir folgenden Versuch aus: Ein Kristall wurde nach anfänglicher Dehnung — das LÜDERS-Band hatte etwa ein Drittel des Kristalls durchlaufen — mit einer Zange grob gequetscht und abermals gedehnt.  $\tau_0$  ergab sich zum gleichen Wert wie beim ersten Mal ( $\pm 0,5\%$ ). Das gleiche Ergebnis erhielten wir nach abermaliger Quetschung. Die Gleitspuren waren in nächster Nähe der Quetschungen etwas dichter, auch traten vereinzelt Spuren eines anderen Gleitsystems auf. Derartige Erscheinungen waren auch sonst an den Fassungen zu beobachten. Nie jedoch setzte sich ein unerwartetes Gleitsystem abgleitungsbestimmend durch, sondern endete regelmäßig in näherer Umgebung der Fassung.

Bis auf wenige Ausnahmen unterwarfen wir jede Probe mehreren Dehnungen bei verschiedenen Temperaturen, von höheren zu niederen Gradwerten fortschreitend. Dabei sorgten wir für Überlappung der Meßbereiche. Wurde z. B. ein Kristall bei 500, 370 und  $294^\circ\text{K}$  gedehnt, so untersuchten wir den nächsten gleicher Dosis bei 294, 160 und  $90^\circ\text{K}$ . Diese Methode hatte den Vorteil, viele Meßpunkte mit verhältnismäßig wenig Proben zu ergeben und machte uns etwas unabhängiger von Schwankungen, die von Kristall zu Kristall zu erwarten waren. Die Berechtigung zu diesem Verfahren ergab sich aus der guten Übereinstimmung der Meßwerte bei den Anschluß-

temperaturen und aus Beobachtungen des Gleitvorganges. Änderten wir nach einer Verformung bei 294 °K die Temperatur z. B. auf 90 °K und dehnten nun weiter, so beschränkte sich die Abgleitung bei verhältnismäßig kleiner, aber langsam steigender Spannung auf die Stellen, die schon bei 294 °K abgeglitten waren. Erst, wenn die Verfestigung in diesen Gebieten eine Fließspannung zur Folge hatte, wie sie der für 90 °K im unverformten Kristall entspricht, begann die Abgleitung wie üblich, sich an den Rändern solcher Gebiete fortzusetzen; die Kurve verlief dann sehr ruhig auf konstantem Lastwert.

Alle erwähnten Eigenschaften und Betrachtungen gelten qualitativ in gleicher Weise für Cu wie für Au. Wegen der Schwierigkeit, die Goldkristalle zu polieren, sind die Oberflächenuntersuchungen ungenauer.

#### IV. Quantitative Ergebnisse

##### 1. Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung und Anlaßversuche

Wir besprachen eingangs die Unterschiede, die sich aus den Formeln von HOLMES und SEEGER für das Verhalten der KSS als Funktion der Temperatur und der Abgleitgeschwindigkeit ergeben. Insbesondere enthält die Formel von HOLMES auf Grund ihrer Herleitung keine Geschwindigkeitsabhängigkeit der KSS. Aus unseren Experimenten ergab sich aber für alle Dosiswerte eine mit fallender Temperatur schwächer werdende Geschwindigkeitsabhängigkeit, für die Tab. 1 einige Beispiele zeigt. Außerdem sollte nach HOLMES die Temperaturabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen verschwinden. Der Übergang zwischen den zwei Bereichen wird bei Kupfer in der Umgebung von 45 °K erwartet. Unsere Messungen (Abb. 5) zeigen im Gegensatz zu denen von BLEWITT<sup>6</sup> ein Steilerwerden der Kurven bis zu 20 °K hinunter und keine Abflachung.

Wegen dieser beiden Unstimmigkeiten halten wir die Funktion von HOLMES für ungeeignet, unsere Meßwerte zu interpretieren.

MAKIN und MINTER finden bei ihren Messungen an polykristallinem Kupfer eine „vorzügliche“ Übereinstimmung mit SEEGERs Formel<sup>8</sup>. Bedenkt man jedoch, daß damit gleichzeitig SEEGERs Ansatz in dem Sinn bestätigt wird, daß nur eine einzige Aktivierungsenergie vorhanden ist, so widerspricht dem die Schlußfolgerung, die die Autoren unter anderem

aus ihrem Anlaßversuch ziehen. Die Änderung der Temperaturabhängigkeit der Fließspannung nach Anlaßerwärmung zeigt ihnen, daß in neutronenbestrahltem Kupfer Fehler mit einem ganzen Spektrum von Aktivierungsenergien vorliegen und für die Verfestigung verantwortlich sind. Auch die Statistik der Entstehungsprozesse spricht für das Vorhandensein mehrerer verschiedener Aktivierungsenergien, so daß eine Übereinstimmung der Meßwerte mit SEEGERs Formel nicht auftreten dürfte. Diese Ansicht wird durch den Einwand von MEAKIN<sup>19</sup> gegen das experimentelle Auswerteverfahren von MAKIN und MINTER bestätigt: Danach ist das von MAKIN und MINTER an polykristallinem Material bestimmte  $\sigma_i$  nicht mit dem  $\tau_0$  der SEEGERs Formel vergleichbar.

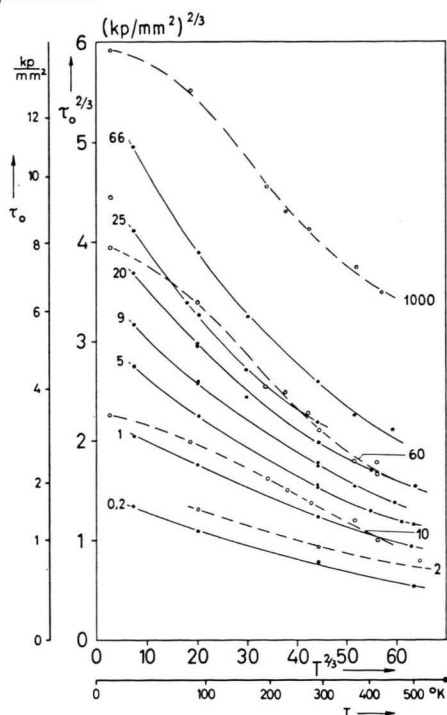


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cu-Einkristallen. — eigene Messungen, — — — fremde Messungen. Kurvenparameter ist die Bestrahlungsdosis in  $10^{17}$  nvt.

Unsere eigenen Messungen erfüllen nicht die Geradenforderung der SEEGERs Formel: In Abb. 5 ist der größte Teil unserer Messungen dargestellt. Zum Vergleich sind Messungen von BLEWITT und Mitarbeitern und die Messung von ESSMANN ( $2 \cdot 10^{17}$  nvt) eingetragen<sup>20</sup>. Die Dosiswerte der fremden und

<sup>19</sup> J. D. MEAKIN, Acta Met. 9, 521 [1961].

<sup>20</sup> Alle einer Darstellung in <sup>7</sup> entnommen.

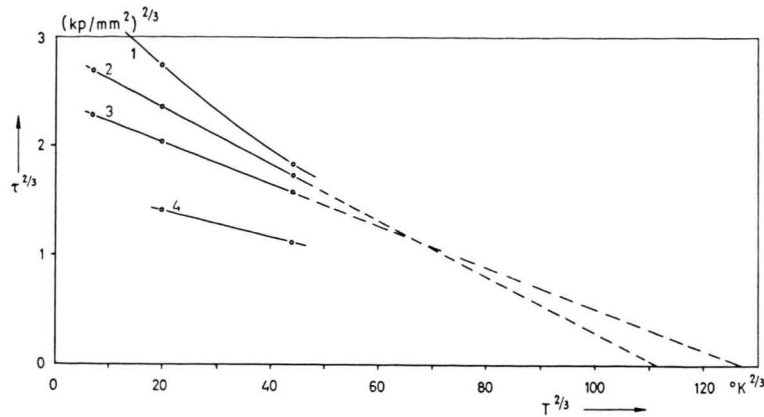


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung einiger gleich bestrahlter Cu Proben in nicht angelassenem und angelassenem Zustand. 1 nicht angelassen; 2 8,3h bei 247 °C, 3 60m bei 294 °C, 4 29h bei 274 °C angelassen.

unserer eigenen Messungen passen nicht zusammen. Unseres Erachtens liegt das daran, daß die Bestrahlungen an verschiedenen Reaktoren durchgeführt wurden, bei denen die Flußspektren nicht übereinstimmen. Die Unsicherheiten bei der Absolutbestimmung des schnellen Flusses dürften ebenfalls dazu beitragen.

Zur Erklärung der Ergebnisse mit der SEEGERschen Modellvorstellung wäre eine Modifizierung der Formel in zweierlei Weise möglich.

Wie oben erwähnt, legen die Anlaßversuche<sup>8</sup> (Abb. 6) das Vorhandensein eines Spektrums von Aktivierungsenergien nahe. Eine quantitative formelmäßige Berücksichtigung liegt bisher nicht vor, jedoch ergeben qualitative Überlegungen eine Durchbiegung der Geraden im gleichen Sinn wie die der gemessenen Kurven.

Man kann auch daran denken, ebenso wie bei der Theorie der KSS unbestrahlter Metalle<sup>5</sup>, ein temperaturunabhängiges inneres Spannungsfeld  $\tau_G$  zu berücksichtigen, das die Versetzungsbewegung behindert und durch die Bestrahlungsfehler erhöht wird. Für das gemessene  $\tau_0$  sollte also gelten  $\tau_0 = \tau_S + \tau_G$ . Die qualitative Abschätzung führt auch hier zu einer Krümmung im beobachteten Sinn, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man die Gleichung

$$\tau_S^{2/3} = (\tau_0 - \tau_G)^{2/3} = A' - B' T^{2/3}$$

mit der von SEEGER vergleicht.

Eine Entscheidung, welcher der beiden Erklärungs-möglichkeiten für die beobachtete Krümmung der Vorzug zu geben ist, erscheint uns möglich an Hand von Anlaßversuchen, deren Ergebnis in Abb. 6 dargestellt ist. Nach schwachem Anlaßerwärmen wird im wesentlichen die KSS bei tiefen Temperaturen erniedrigt, während sie sich für hohe Temperaturen nur wenig ändert. Die Temperaturabhängigkeit der

KSS folgt schon nach diesen geringen Erwärmungen im Rahmen der Meßgenauigkeit streng der SEEGERschen Formel. Dieser Umstand ändert sich nicht, wenn stärker angelassen wird. Nimmt man an, daß das Verschwinden der Krümmung dadurch verursacht wird, daß entweder das temperaturunabhängige Spannungsfeld  $\tau_G$  oder das Aktivierungsenergiespektrum durch den Anlaßvorgang abgebaut werden, so kann man schließen, daß ein Verschwinden des  $\tau_G$ -Feldes zu einem Widerspruch mit den Experimenten führt, denn hätte vornehmlich  $\tau_G$  vorher die Krümmung verursacht und verschwände nun, so müßte das Ergebnis eher eine Tangente an den Tieftemperaturteil der Kurve sein als eine solche an den Hochtemperaturteil, wie es tatsächlich der Fall ist. Man prüft diesen Sachverhalt leicht nach, indem man gemäß  $\tau_S^{2/3} = (\tau_0 - \tau_G)^{2/3}$  von jedem Meßwert  $\tau_0$  ein festes  $\tau_G$  abzieht. Bei großem  $\tau_0$  ist die Korrektur von geringem Einfluß, während sich bei kleinem  $\tau_0$ , also bei hohen Temperaturen, eine stärkere Erniedrigung ergibt. Andererseits werden gerade diejenigen Fehler beim Anlassen zuerst und vornehmlich verschwinden, die zur Ausheilung einer kleineren Aktivierungsenergie bedürfen: Das Spektrum wird daher schmaler werden, seinen Schwerpunkt zu größeren Werten hin verschieben, und es läßt sich dann eher durch eine feste Aktivierungsenergie annähern. Man darf wohl annehmen, daß Fehler, die in diesem Zusammenhang zur Ausheilung eine große Aktivierungsenergie benötigen, auch einer großen bezüglich der SEEGERschen Schneidprozesse bedürfen und daß sie auch geometrisch groß sind.

Da die Kurven der angelassenen Proben Geraden im  $\tau_0^{2/3} - T^{2/3}$ -Diagramm sind, wenden wir die SEEGERsche Formel auf sie an und können aus den durch Extrapolation erhaltenen Abszissenabschnitten auf die Aktivierungsenergie  $U_0$  schließen.

Nach SEEGER ist <sup>21</sup>

$$\tau_0^{2/3} = A' - B' T^{2/3} \quad \text{mit} \quad A' = \left( \frac{N_z}{G b} \right)^{1/3} \frac{U_0}{4 x_0 b}$$

$$\text{und} \quad B' = A' \cdot \left( \frac{k}{\alpha U_0} \ln \frac{N b v_0}{N_z \dot{a}} \right)^{2/3}$$

Für  $\tau_0 = 0$  ergibt sich daraus

$$U_0 = \frac{3}{2} k T_0 \ln [ (N b v_0) / (N_z \dot{a}) ]$$

mit  $T_0^{2/3}$  Abszissenabschnitt;  $k$  BOLTZMANN-Konstante;  $N$  Zahl der im Gleitsystem aktiven Versetzungen pro  $\text{cm}^3$ ;  $b$  BURGERS-Vektor;  $v_0$  Frequenz, mit der die Versetzungen gegen Hindernisse anlaufen;  $N_z$  Zahl der Bestrahlungshindernisse pro  $\text{cm}^2$  der Gleitebene;  $\dot{a}$  Abgleitungsgeschwindigkeit;  $G$  Schubmodul;  $x_0$  ist ein Maß für die Entfernung, über die sich der Potentialwall, dessen Höhe  $U_0$  ist, erstreckt.

Bei einer Dosis von  $10^{18}$  nvt erhält man

$$N_z = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}.$$

Dabei gehen wir davon aus, daß

$$N_z = \Phi \sigma N_n \beta (d/b)$$

ist;  $\Phi$  integraler Fluß;  $\sigma$  mittlerer Wirkungsquerschnitt für Verlagerung von Kupferatomen durch Neutronenstoß ( $\approx 3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ );  $N_n$  Atomzahl pro  $\text{cm}^2$  Gleitebene;  $\beta$  Zahl der Zonen, die im Mittel durch ein primär angestoßenes Cu-Atom erzeugt werden;  $d$  Durchmesser der Zonen, soweit er in bezug auf die Behinderung der Versetzungsbewegung eine Rolle spielt;  $b$  Gleitebenenabstand. In der Wahl der Größen  $\beta$  und  $d$  besteht eine gewisse Willkür. Wir verwenden  $\beta = 1$ ;  $d/b = 8$ . Setzen wir ferner  $v_0 = 2 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ ,  $\dot{a} = 1 \text{ sec}^{-1}$ ,  $N = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , so ergibt sich

$$U_0 = 1,4 \text{ eV nach } 8,3^{\text{h}} \quad 247^{\circ} \text{C},$$

$$U_0 = 1,7 \text{ eV nach } 1,0^{\text{h}} \quad 294^{\circ} \text{C},$$

wobei  $N_z$  konstant gehalten wurde. Das bedeutet physikalisch eine Umordnung innerhalb der Zonen ohne Änderung ihrer Zahl – sicher eine Vereinfachung, denn es erniedrigt sich auch die Anzahl, da ja nach stärkerem Anlassen schließlich die Fehler ganz ausheilen. Eine Verkleinerung von  $N_z$  während des Anlassens würde den Unterschied der beiden  $U_0$ -Werte nur wenig vergrößern, da  $N_z$  im Logarithmus steht. Dagegen wirkt sich eine  $N_z$ -Änderung bei

einer Bestimmung von  $x_0$  aus den Ordinatenabschnitten stärker aus.

$$x_0 = \frac{U_0}{4 b \tau_{00}^{2/3} \left( \frac{N_z}{G b} \right)^{1/3}}; \quad \tau_{00}^{2/3} = \text{Ordinatenabschnitt.}$$

Mit den Werten  $N_z$  und  $U_0$  von oben ergibt sich

$$x_0 = 6,0 \text{ \AA nach } 8,3^{\text{h}} \quad 247^{\circ} \text{C},$$

$$x_0 = 8,7 \text{ \AA nach } 1,0^{\text{h}} \quad 294^{\circ} \text{C}.$$

Mit stärkerem Anlassen wächst also sowohl  $U_0$  als auch  $x_0$  an. Beide erscheinen in vernünftiger Größenordnung. Da sich im wesentlichen der Potentialanstieg bei SEEGER über die Länge  $4 x_0$  erstreckt, sollte 8 bis  $10 x_0$  etwa der Durchmesser der Zonen sein. Das ergäbe ca. 50 Å, eine Größe, die mit der von MAKIN, WHAPHAM und MINTER <sup>22, 23</sup> an „dots“ gemessenen von ca. 25 Å verglichen werden kann.

Die gleichen Autoren beobachten beim Anlassen eine Vergrößerung der Zahl ihrer „dots“. ESSMANN, MADER und SEEGER <sup>7</sup> erklären diesen Umstand durch das Anwachsen der dot-Größe, wodurch eine wachsende Zahl die Auflösungsgrenze der Aufnahmen überschreitet und sichtbar wird. Wenn diese Deutung zutrifft, entspricht MAKINS Beobachtung unserem Ergebnis über das Wachsen von  $x_0$  beim Anlassen.

Eine Auswertung, wie sie oben ausgeführt wurde, ist für die in Abb. 5 dargestellten Messungen wegen der Kurvenkrümmung nach der SEEGERschen Formel nicht unmittelbar möglich. Die Anlaßversuche legen u. E. eine Näherung in der Weise nahe, daß man die Tangente an die Kurven für hohe Temperaturen zeichnet, was nach unserer Deutung dem Verschwinden der kleinen Fehler entspricht und eine Auswertung der Formel ermöglicht. Die Durchführung dieser Methode führt jedoch wegen der Unsicherheit der Meßwerte bei höheren Temperaturen und der verhältnismäßig starken Krümmung der Kurven nicht über Größenordnungsaussagen hinaus. Insbesondere läßt sich aus diesem Grund mit den vorliegenden Messungen die Aufgabe nicht lösen, den Gang der Abszissenabschnitte mit der Dosis zu klären, um zu erfahren, ob mit steigender Dosis die Aktivierungsenergie abnimmt <sup>8</sup> oder nicht.

Bei den Messungen an Gold ist das auffallendste Ergebnis, daß sich Gold in bezug auf die Tempera-

<sup>21</sup> Der Faktor  $\alpha$  ergibt sich aus einer Reihenentwicklung und ist für das von SEEGER verwendete Potential gleich  $2/3$  (mündliche Mitteilung von CHR. SCHWINK).

<sup>22</sup> M. J. MAKIN, A. D. WHAPHAM u. F. J. MINTER, Proc. Europ. Regional Conf. Electr. Microscopy, Band 1, Delft 1960.

<sup>23</sup> M. J. MAKIN, A. D. WHAPHAM u. F. J. MINTER, Phil. Mag. 6, 465 [1961].

turabhängigkeit der KSS genau so wie Kupfer verhält (Abb. 7), was auch hier einen Vergleich mit SEEGER'S Formel erschwert. Man muß Gold jedoch etwa fünfmal so stark bestrahlen, um zur selben KSS zu kommen wie bei Kupfer. Die Steigung der Kurven wird nach SEEGER'S Formel durch  $U_0$  und  $N_z$  gleichermaßen bestimmt (wenn man den Einfluß von  $N_z$  im Logarithmus vernachlässigt), und es besteht keine Möglichkeit, aus den Werten der Abb. 7 zu entscheiden, ob einer der beiden Werte sich im Vergleich zu Kupfer nicht geändert hat.

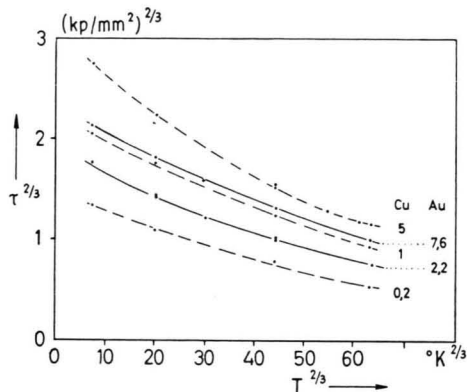


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Au-Einkristallen im Vergleich zu der an Cu gemessenen. Parameter: Dosis in  $10^{17}$  nvt.

## 2. Länge des Fließbereichs

Als Definition für das Ende des Fließbereichs benutzen wir die Abgleitung, bei der die Zackigkeit der Kurve übergeht in den glatten Verlauf des Teils II der Verfestigungskurve, meist verbunden mit einem schwachen Knick in der Last-Dehnungskurve. Aus technischen Gründen ließ sich diese Definition nicht auf die bei  $20^\circ\text{K}$  gedehnten Kristalle anwenden. Hier setzten wir die Länge des Fließbereichs gleich der Abgleitung, die sich aus dem Durchmesser Verhältnis von unverformtem zu maximal abgeglittenem Bereich ergab, wobei wir die Umrechnungsformeln benutzten, wie sie bei unbestrahlten Kristallen verwendet werden. Die Berechtigung dazu sehen wir darin, daß in diesem Fall die Gleitbanddichte so groß ist, daß wie bei homogener Gleitung gerechnet werden kann. Diese zweite Methode ist etwas ungenauer, weil der Durchmesser über die Länge des Kristalls gemessen am Ende des Fließbereichs nicht so konstant ist wie vor der Dehnung. Wie sich aus Vergleichsmessungen ergab, stimmen

jedoch beide Definitionen innerhalb einiger Prozent überein.

Wir trugen in Abb. 8 die so gewonnene Größe  $a_F$  gegen die KSS auf und erhielten im Bereich unserer Bestrahlungsdosen einen linearen Verlauf. Dagegen ergibt sich der gestrichelte Kurvenzug aus der Forderung, daß sich  $a_F$  mit abnehmender Dosis stetig dem  $a_{II}$  unbestrahlter Kristalle nähern muß. Soweit für Gold Meßwerte vorhanden sind, zeigte sich ebenfalls ein Ansteigen von  $a_F$  mit der KSS.

Bei einer Deutung dieses noch ungeklärten Zusammenhangs muß u. E. zweierlei berücksichtigt werden, das bei unbestrahlten Kristallen im Bereich I nicht in Betracht gezogen werden muß: 1. Die Länge des Fließbereichs ergibt sich aus der Abgleitung pro Band und aus der Banddichte. Die mittlere Abgleitung pro Band kann bestimmt sein durch Wechselwirkung der Versetzungen des primären Gleitsystems mit denen sekundärer Systeme; die Gleitbanddichte hängt nach dem oben über den Abstand der Bänder Gesagten jedoch nicht unmittelbar davon ab. 2. Doppelte Quergleitung tritt so häufig auf (auch noch bei Spannungen, die weit unter denen liegen, die durch  $\tau_{III}$  bei unbestrahlten Kristallen gegeben sind), daß sie kaum vernachlässigt werden kann. Das schließt unseres Erachtens das Verfestigungsmodell vom Bereich I unbestrahlter Kristalle aus, wie es von GREENFIELD und WILSDORF<sup>9</sup> verwendet wird.

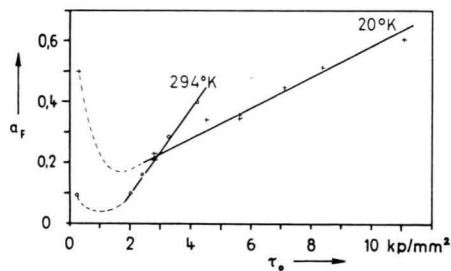


Abb. 8. Die Länge des Fließbereichs von bestrahltem Kupfer als Funktion der kritischen Schubspannung bei zwei Temperaturen. Die Werte für unbestrahlte Kristalle wurden<sup>24</sup> entnommen bzw. durch Extrapolation daraus abgeschätzt.

## 3. Geschwindigkeitsabhängigkeit

Wie oben gesagt wurde, ist die Geschwindigkeitsabhängigkeit der KSS ein wesentlicher Zug der SEEGER'Schen Ableitung im Vergleich zu der von HOLMES. In erster Näherung läßt sich dafür ein Ausdruck berechnen<sup>25</sup>, der einen quantitativen Vergleich mit

<sup>24</sup> J. Diehl u. R. BERNER, Z. Metallkde 51, 522 [1960].

<sup>25</sup> Mündliche Mitteilung von CHR. SCHWINK.

den Experimenten zuläßt. Es ergibt sich

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 = \frac{\tau_1}{\ln \frac{N b v_0}{N_z \dot{a}} \left[ \left( \frac{2 U_0}{3 k T \ln[(N b v_0)/(N_z \dot{a})]} \right)^{2/3} - 1 \right]} \cdot \ln \frac{\dot{a}_2}{\dot{a}_1}$$

oder kürzer  $\Delta\tau = f(T) \cdot \ln \gamma$

mit  $\tau_i$  Fließspannung bei der Abgleitgeschwindigkeit  $\dot{a}_i$ ,  $\gamma = \dot{a}_2/\dot{a}_1$  Verhältnis der Abgleitgeschwindigkeiten.

Die Näherung ist für niedrige Temperatur- und Dosiswerte und nicht zu große Werte von  $\Delta\tau$  gut. In der Kurzform gilt die Formel weitgehend unabhängig von der Form des der SEEGERschen Gleichung zugrunde liegenden Potentials und auch noch dann, wenn  $\tau_G$ -Anteile zu berücksichtigen sind. Mit den in Tab. 1 angegebenen Werten ergibt sich die Darstellung der Abb. 9. In Anbetracht der Tatsache, daß in der Ordinate die Differenz zweier nur wenig verschiedener Werte auftritt, kann von guter Übereinstimmung mit der analytischen Form gesprochen werden.

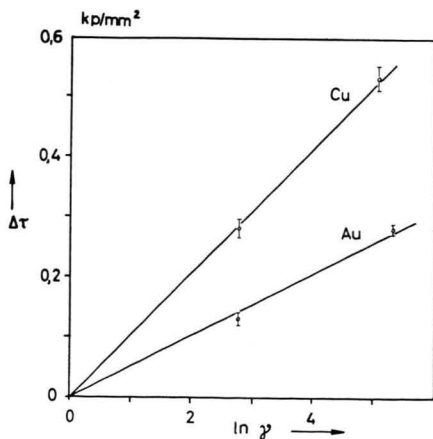


Abb. 9. Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Verformungsgeschwindigkeit an Au (Dosis  $9 \cdot 10^{17}$  nvt) und Cu (Dosis  $7,6 \cdot 10^{17}$  nvt) bei 90 °K.

Aus der Steigung der Geraden läßt sich  $U_0$  berechnen. Mit den schon früher angenommenen Werten bzw. entsprechenden für Gold ergibt sich

für Cu  $9 \cdot 10^{17}$  nvt  $1,26 \text{ eV} < U_0 < 1,47 \text{ eV}$ ,

für Au  $7,6 \cdot 10^{17}$  nvt  $1,76 \text{ eV} < U_0 < 2,05 \text{ eV}$ .

Die Grenzen entsprechen dabei den in Abb. 9 eingezeichneten Meßunsicherheiten.

Der aus den Anlaßversuchen berechnete Wert von  $U_0 = 1,4 \text{ eV}$  für Cu stimmt mit dem hier berechne-

ten gut überein. Da der Wert aus der Geschwindigkeitsabhängigkeit an nicht angelassenen Proben bei 90 °K gewonnen wurde, wo die kleineren Fehler noch stärker wirksam sind, ist für  $U_0$  ein etwas kleinerer Wert zu erwarten als bei der Bestimmung aus den angelassenen Kurven. Die gute Übereinstimmung bei Cu stützt indirekt auch den  $U_0$ -Wert von Gold.

#### 4. Dosisabhängigkeit

Wir beschrieben eingangs ausführlich die Unsicherheiten in der Dosisbestimmung. Sie macht sich störend bemerkbar, wenn man wie in Abb. 10 die

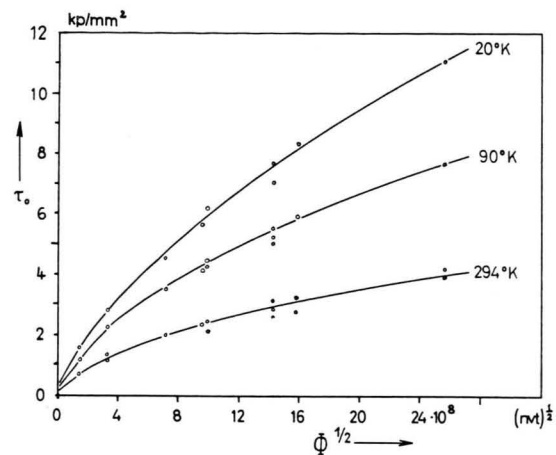


Abb. 10. Dosisabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cu zwischen  $2 \cdot 10^{16}$  und  $6,6 \cdot 10^{18}$  nvt bei verschiedenen Temperaturen.

Dosisabhängigkeit der KSS für Cu aufträgt. Trotzdem läßt sich aus dieser Darstellung erkennen, daß die schon von verschiedenen Autoren <sup>6, 8</sup> beobachtete Abweichung von der theoretisch zu erwartenden Geraden mindestens bei  $10^{16}$  nvt beginnt. Im übrigen zeigen unsere Messungen im Rahmen ihrer Genauigkeit Übereinstimmung mit denen anderer Autoren <sup>6, 8</sup>.

Es sei noch auf einen Versuch hingewiesen, der im Rahmen der Meßgenauigkeit die Unabhängigkeit der KSS von der Versetzungsgrundstruktur zeigt, soweit sie sich in der KSS der unbestrahlten Kristalle auswirkt. In Tab. 2 sind fünf Kristalle aufgeführt, die in unbestrahltem Zustand möglichst verschiedene und ausgefallene  $\tau_0$ -Werte besitzen, deren KSS im bestrahlten Zustand aber nicht mit dem vorher gemessenen  $\tau_0$  sinnvoll korreliert werden können.

Nr.	$\tau_0$ vor der Bestrahlung [p/mm <sup>2</sup> ]	Ableitung vor der Bestrahlung	$\tau_0$ nach Bestr. mit $9,6 \cdot 10^{17}$ nvt [kp/mm <sup>2</sup> ]
1	58	0,004	2,45
2	67	0,006	2,59
3	94	0,006	2,56
4	192	0,006	2,46
5	257	0,006	2,46

Tab. 2. Kritische Schubspannung bei 294 °K.

Die unterschiedlichen  $\tau_0$ -Werte nach der Bestrahlung hängen also nicht mit denen vor der Bestrahlung zusammen. Sie sind u. E. durch den Flußgradienten im Reaktor bedingt; die Kristalle Nr. 1, 4 und 5 lagen in einer Aluminiumhülse, die Kristalle Nr. 2 und 3 in einer anderen. Beide wurden dann nebeneinanderstehend bestrahlt. Eine derartige Gruppenbeziehung zwischen KSS und Bestrahlungs-ort trat bis auf zwei Ausnahmen bei allen 48 Kristallen auf. In einem anderen Versuch wurden je drei Kristalle in zwei Aluminiumhülsen bestrahlt und zwischendurch so vertauscht, daß sich ein even-

tueller Flußgradient herausmitteln sollte. Alle sechs Kristalle zeigten danach die gleiche ( $\pm 1,5\%$ ) KSS. Ob allerdings Streuungen, wie sie in Abb. 10 bei  $2 \cdot 10^{18}$  nvt zu erkennen sind, nur durch diesen Einfluß entstanden sind, erscheint uns fraglich und bedarf weiterer Untersuchungen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. W. ROLLWAGEN, danke ich für die Möglichkeit zu dieser Arbeit und für seine ständige Bereitschaft, Hilfe zu leisten. — Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. CHRISTOPH SCHWINK für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine rege Anteilnahme und viele fördernde Diskussionen. — Von der Reaktorstation in Garching gilt mein Dank besonders Herrn Dr. W. MARTH und Herrn Dr. W. KÖHLER für die Ausführung der Bestrahlungen und wertvolle Hinweise. — Durch die freundliche Genehmigung von Herrn Prof. Dr. W. MEISSNER und der Bayer. Akademie der Wissenschaften konnte uns Herr Dr. W. WIEDEMANN mit flüssigem Wasserstoff versorgen. Ihnen danke ich für diese Hilfe. — Die Arbeit wurde dankenswerterweise vom Bundesministerium für Atomkernenergie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch finanzielle Mittel für Geräte unterstützt.

## Die UV-Absorptionsspektren einiger einfacher Chinoxalin-Derivate

Von H. H. PERKAMPUS

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover  
(Z. Naturforsch. 17 a, 614—621 [1962]; eingegangen am 31. März 1962)

Die UV-Absorptionsspektren 13 einfacher Chinoxalin-Derivate, bei denen die Substituenten keinen Anlaß zu tautomeren Wechselwirkungen geben, wurden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen und diskutiert.

An Hand der Feinstruktur der UV-Absorptionsspektren der 2,3-Di-methoxy- und iso-propoxy-Derivate und deren Fluoreszenzspektren sowie der Lösungsmittelabhängigkeit aller Absorptionsspektren wird versucht, eine Zuordnung der langwelligen, überlagerten <sup>1</sup>L-Banden zu treffen.

Im Zusammenhang mit unseren ir-spektroskopischen Untersuchungen an Chinoxalinen<sup>1</sup> werden in der vorliegenden Arbeit die UV-Absorptionsspektren einiger Chinoxalin-Derivate mitgeteilt und diskutiert. Chinoxalin selbst wurde im Hinblick auf Untersuchungen über die n- $\pi$ -Banden in den UV-Absorptionsspektren von Di-Aza-Verbindungen in letzter Zeit mehrfach untersucht<sup>2</sup>. Unser Interesse gilt daher dem Einfluß von Substituenten auf das Absorptionsspektrum des Chinoxalins, da hierüber, von speziellen Problemstellungen abgesehen<sup>3</sup>, nur wenig Material vorliegt<sup>4</sup>. In dieser Mitteilung sollen zu-

nächst nur Substituenten berücksichtigt werden, die keinen Anlaß zu Tautomerieerscheinungen geben und bei denen ferner die mesomere Wechselwirkung als gering anzunehmen ist. Die untersuchten Derivate sind in Tab. 1 zusammengestellt, wobei die Nummerierung der Ringatome in der beim Stammkörper angegebenen Weise erfolgte.

### 1. Das Absorptionsspektrum des Chinoxalins

Die Grundlage einer Diskussion der Absorptionsspektren der Chinoxalin-Derivate bildet das Absorp-

<sup>1</sup> H.-H. PERKAMPUS u. A. RODERS, Z. Naturforsch. 15b, 1 [1960].

<sup>2</sup> S. F. MASON, J. Chem. Soc., London Spec. Public. No. 3, 139 [1955]. — R. C. HIRT, F. T. KING u. J. C. CAVIGNOL, J. Chem. Phys. 25, 514 [1956]. — G. FAVINI, Nuovo Cim. X, 8, 60 [1958].

<sup>3</sup> G. W. CHEESEMAN, J. Chem. Soc. 1958, 108.

<sup>4</sup> Vgl. die Zusammenstellung in J. C. E. SIMPSON, Condensed Pyridazin and Pyrazin Rings, Interscience Publishers, New York 1953.