

ENKELE ASPECTEN VAN HET GEDRAG
VAN DE ELECTRISCHE WEERSTAND NA
PLASTISCHE DEFORMATIE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP
AAN DE TECHNISCHE HOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS DR O. BOTTEMA, HOGLERAAR
IN DE AFDELING DER ALGEMENE
WETENSCHAPPEN, VOOR EEN COMMISSIE
UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 28 NOVEMBER 1956
DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

CORNELIS WILLEM BERGHOUT

NATUURKUNDIG INGENIEUR
GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE

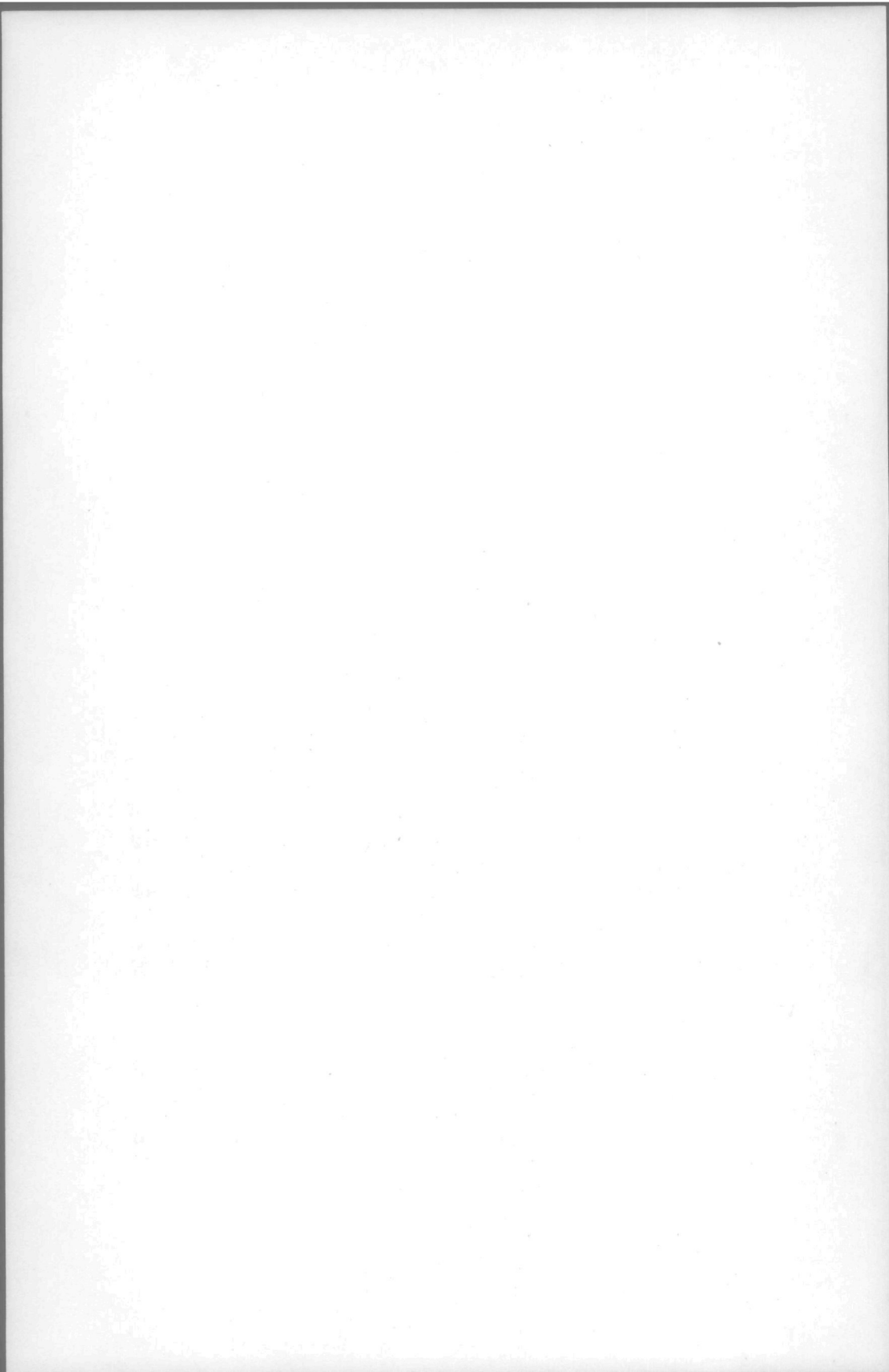


UITGEVERIJ EXCELSIOR - ORANJEPLEIN 96 - 'S-GRAVENHAGE

1012 2.853

Dit proefschrift is goedgekeurd door de promotor :
Prof. Dr. M. J. Druyvesteyn

Dit werk vormt een deel van het onderzoekprogramma van de Werkgemeenschap „Metalen F. O. M. - T. N. O. ” van de „Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie” (F. O. M.) en werd mede mogelijk gemaakt door geldelijke steun van de „Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek” (Z. W. O.).



I N H O U D

I. Inleiding en samenvatting	9
II. De weerstandsverandering door plastische deformatie	12
1. Inleiding	12
2. Overzicht recente literatuur	16
III. Experimentele methoden	21
1. Overzicht van de variabelen	21
2. Beschrijving van de gebruikte apparatuur	23
3. Conditie van het materiaal	30
4. De weerstandsmetingen	31
IV. Metingen en resultaten	33
1. Het verband tussen elektrische weerstand en rekgrens	33
2. Herstelkrommen van de weerstand	35
3. Herstel onder elastische spanning	44
4. Invloed van de meettemperatuur op de door plastische deformatie veroorzaakte weerstandsverhoging	47
5. Invloed van de deformatietemperatuur op de toename van de weerstand door plastische deformatie	48
V. Enkele aspecten van het verband tussen de resultaten van de weerstandsmetingen en het mechanisme van de plastische deformatie	52
1. Bepaling van de weerstand van de dislocaties	52
2. Het verband tussen de rekgrens en de dislocatiedichtheid	53
3. Het verband tussen de dislocatiedichtheid en het aantal tijdens plastische deformatie gevormde puntdefecten	59
VI. Discussie van het herstel	64
1. Het gelijktijdig herstel van weerstand en mechanische eigenschappen	64
2. Herstel van een door vacatures veroorzaakte weerstandsverhoging	67
3. Samenstelling van een volledige herstelkromme van $\Delta\rho_3$	70
4. Berekening van enkele herstelkrommen	73

5. Invloed van een niet homogene diffusieconstante op de herstelkromme	78
6. Nadere discussie van de invloed van inwendige spanningen op het herstel van de derde stap	80
VII. De invloed van een elastische deformatie op de diffusieconstante	87
1. Inleiding	87
2. De beïnvloeding van de sprongenergie door een elastische deformatie	90
3. Berekening van de diffusietensor uit de beweeglijkheid	94
4. Berekening van de numerieke waarde van A uit de experimenten	95
5. Berekening van de gemiddelde diffusieconstante rond een randdislocatie	98
Appendix	104
Summary	110
Literatuur	113

Hoofdstuk I

INLEIDING EN SAMENVATTING

In de vaste stof is de beweging van de atomen niet beperkt tot een trilling om een bepaalde vaste positie maar er bestaat een kans dat de atomen zich over afstanden groter dan de roosterafstand verplaatsen. Betreft deze verplaatsbaarheid de beweging van atomen binnen een systeem met slechts één component dan spreekt men van zelfdiffusie. Deze beweeglijkheid is klein t.o.v. de zelfde grootte bij de gassen; ze is echter uitermate belangrijk in de metallurgie, vooral wanneer het systemen met verschillende componenten betreft. Bij de interpretatie van dit verschijnsel heeft men tot nu toe voornamelijk bij de zelfdiffusie enig succes kunnen boeken. Men mag nu wel als vaststaand aannemen dat, zeker bij de kubisch vlak gecenterde metalen, zelfdiffusie plaatsvindt door middel van een beweging van onbezette roosterplaatsen (vacatures). Om enig inzicht in de diffusieverschijnselen te verkrijgen is dus bekendheid met de gedragingen van vacatures gewenst.

Een verrijking van de experimentele mogelijkheden werd enige jaren geleden verkregen toen het mogelijk bleek, zowel door plastische deformatie als door bestralen met nucleonen, meetbare hoeveelheden vacatures in vaste stoffen te introduceren. Het is nu mogelijk ook bij lage temperaturen over materiaal met vacatures te beschikken. Normaal moet men namelijk in het temperatuurgebied dicht onder het smeltpunt experimenteren om over een metaal met een, voor zelfdiffusiemetingen, voldoende hoeveelheid vacatures te kunnen beschikken.

De aard van de metingen met geïnjecteerde vacatures verschilt uiteraard sterk van de klassieke zelfdiffusiemetingen. Geïnjecteerde vacatures zijn niet, zoals thermische vacatures, in thermodynamisch evenwicht met het rooster. Dit geeft experimentele mogelijkheden. Het is bijvoorbeeld mogelijk om bij *constante temperatuur* het gedrag van één of andere fysische grootte te volgen bij een veranderlijke vacature-dichtheid. Ook met deze methode is het mogelijk gegevens over de beweeglijkheid van vacatures te verkrijgen. Als maat voor de beweeglijkheid dient dan de snelheid waarmee de vacatures - tijdens het zg. herstelproces - uit het

rooster diffunderen. De fysieke grootte die wij daarbij bestuderen is de elektrische weerstand; deze grootte laat een betrekkelijk eenvoudige interpretatie toe.

Bij de interpretatie van metingen aan bestraald of gedeformeerd materiaal dient men echter enige voorzichtigheid in acht te nemen. Bij deformerende en bestralende worden namelijk, behalve vacatures nog andere storingen gevormd (dislocaties, interstitiële atomen); terwijl ook de interactie van de verschillende storingen - de interactie van gelijksoortige storingen niet te vergeten - de verschijnselen enigszins compliceert. Men dient de experimenten dus zo in te richten dat men er zeker van is dat de verkregen resultaten betrekking hebben op vacatures.

Wij zullen bij de bespreking van het gedrag van de elektrische weerstand na plastische deformatie in het bijzonder aandacht besteden aan het optreden van vacatures. De toename van de dislocatiedichtheid, die evenals de gevormde vacatures voor een gedeelte van de weerstandsverhoging aansprakelijk is, komt ook ter sprake; het gedrag van beide effecten hangt namelijk in sommige opzichten zeer nauw samen. Wij kunnen de conclusies waartoe de in dit proefschrift gegeven experimenten aanleiding geven samenvatten in zes punten, in de volgorde waarin ze in dit proefschrift ter sprake komen genummerd a t/m f.

a) De experimenteel gevonden betrekking tussen de kritische rekspanning en de weerstand van de dislocaties volgt, semi-quantitatief, uit de theorie over de versterking.

b) Daar de verhouding van de, tijdens plastische deformatie gevormde, aantallen dislocaties en puntdefecten een tamelijk constante waarde bezit lijkt het vermoeden gerechtvaardigd, dat ook de vorming van geblokkeerde dislocaties plaats vindt na snijding van schroefdislocaties.

c) De wijze waarop kritische rekspanning en extraweerstand tijdens mechanisch herstel samenhangen wijst er op, dat in het eerste stadium van mechanisch herstel voornamelijk polygonisatie optreedt.

De discussie van deze drie punten wordt in hoofdstuk V en hoofdstuk VI § 1 gegeven. De verdere discussie in hoofdstuk VI en VII is geheel gewijd aan problemen die met de beweeglijkheid van vacatures samenhangen. Bij deze discussie wordt zowel aandacht besteed aan een directe interpretatie van het herstelproces (e) en (f) als aan het verkrijgen van gegevens van meer algemene betekenis (d).

d) Het is mogelijk uit metingen aan materiaal met, door plastische deformatie geïntroduceerde, vacatures gegevens te verkrijgen over de invloed van elastische deformaties op de diffusieconstante van vacatures. In hoofdstuk VII geven wij aan hoe men bij iedere deformatie de verandering van de diffusieconstante kan berekenen.

e) Het gedeelte van de extra weerstand, waarvan men het herstel kan waarnemen in het temperatuurgebied tussen -80 en $+40^{\circ}\text{C}$ is een gevolg van de aanwezigheid van vacatures. Wij menen dit te mogen besluiten uit een vergelijking van de theoretische en de experimenteel berekende invloed van elastische deformaties op de diffusieconstante.

f) De vacatures kunnen tijdens het herstelproces slechts op bepaalde, hiervoor geschikte, punten verdwijnen. Een vacature kan een dergelijk punt slechts bereiken door middel van een diffusieproces. Omdat bij aanwezigheid van inwendige spanningen de diffusieconstante sterk inhomogeen is, is de waarde van de diffusieconstante op de plaats waar de vacature gevormd is bepalend voor de snelheid waarmee de vacature verdwijnt.

H o o f d s t u k I I

D E W E E R S T A N D S V E R A N D E R I N G D O O R P L A S T I S C H E D E F O R M A T I E

1. *Inleiding*

Dit proefschrift blijft beperkt tot de weerstandsverhoging door plastische deformatie bij de zuivere metalen. In hoofdzaak zal slechts één metaal ter sprake komen, nl. koper. Dit metaal is, wat deze verschijnselen betreft, karakteristiek voor vele andere metalen. De verschijnselen, die bij koper optreden, treden als regel ook op bij andere metalen. Daarbij bezit koper nog een aantal gunstige eigenschappen, waardoor het voor de te beschrijven experimenten het geschiktste element blijkt te zijn. Het is nl. vrij gemakkelijk in zuivere vorm te verkrijgen, het bezit gunstige plastische eigenschappen en de te meten verschijnselen spelen zich in een gemakkelijk bereikbaar temperatuurgebied af. Een verder voordeel van koper is, dat metingen en berekeningen - zowel op het gebied van de plastische deformatie als van de diffusie *) volgens de meeste publicaties, aan koper verricht zijn. Voor het geval in het vervolg niet uitdrukkelijk anders is vermeld, wordt steeds koper bedoeld.

De reden om ons te beperken tot de zuivere metalen vindt zijn oorzaak niet alleen in de wens om de bij plastische deformatie optredende processen zo eenvoudig mogelijk te houden. Minstens even belangrijk is dat de invloed van de gevormde roosterstoringen op de weerstand zo eenvoudig mogelijk is.

Voor de weerstand van een metaal is als regel de verstrooiing van de geleidingselectronen aan, met storingen van de kristalstructuur samenhangende, elektrische velden maatgevend. In het algemeen zijn verschillende soorten storingen in het rooster aanwezig. De weerstand van het metaal is dan de som van de weerstanden die ieder van de storingen afzonderlijk zou veroorzaken. De weerstand van een „zuiver” metaal bestaat diensgevolge uit een temperatuurafhankelijk gedeelte t.g.v. de roostertrillingen en een - niet temperatuurafhankelijk - gedeelte t.g.v. fouten in het

*) Zoals reeds in hoofdstuk I is vermeld, is het diffusieproces zeer belangrijk bij de te bespreken verschijnselen.

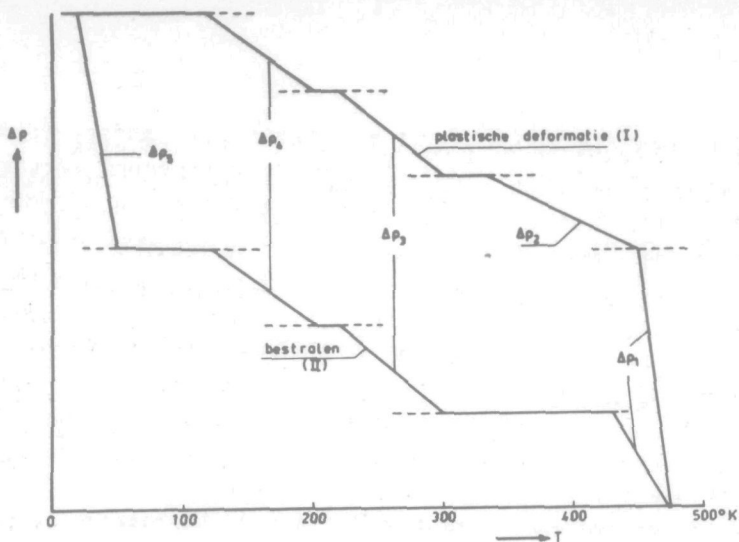
rooster van chemische of fysische aard. De verhoging van de weerstand door een plastische deformatie behoort tot de laatste categorie. Daar het gedrag van deze weerstandsverhoging, als functie van de temperatuur, geheel normaal is (onafhankelijk van de temperatuur) is er geen reden om aan te nemen dat deze weerstandsverhoging niet door een extra verstrooiing van de geleidingsselectronen aan de velden van de door plastische deformatie teweeggebrachte storingen veroorzaakt wordt. De belangrijkste consequentie hiervan voor de interpretatie van onze metingen is, dat de weerstandsverhoging recht evenredig is met het aantal ingebrachte storingen. De evenredigheidsfactor is afhankelijk van de aard van de storing. Zijn meerdere typen storingen aanwezig, dan is de totale weerstandsverhoging de som van de weerstanden die ieder van de typen afzonderlijk zou veroorzaken.

Dit geldt echter alleen voor kleine concentraties.

Uit het experiment, dat aan het einde van deze paragraaf besproken zal worden, blijkt, dat de weerstandsverhoging t.g.v. plastische deformatie uit verschillende delen is opgebouwd. Op het terrein van de theorie van de elektrische weerstand treft men volgens het voorgaande geen interpretatiemoeilijkheden aan. De moeilijkheden liggen dan ook veel meer bij de identificatie van de verschillende storingen. Wat dit betreft, bestaat er in de literatuur nog wel enig verschil van opvatting. Van deze opvattingen zal een kort overzicht gegeven worden in de volgende paragraaf. In deze paragraaf zal eerst nog het in dit verband belangrijkste experiment behandeld worden.

De weerstandsverhoging door plastische deformatie is de som van vier effecten. Dit volgt uit het gedrag van deze weerstandsverhoging na herstellen *) op verschillende temperaturen (fig. 1, I). In figuur 1 is schematisch weergegeven, hoe groot het gedeelte van de weerstandsverhoging is, dat achterblijft na een bepaalde tijd herstellen op de betreffende temperatuur. De herstel-

*) Wanneer een fysische grootte, die door plastische deformatie een wijziging heeft ondergaan, bij een warmtebehandeling beneden de rekristallisatietemperatuur weer verandert in de richting van de normale waarde, spreekt men van herstel (recovery, Erholung) van deze grootte. Voor de betreffende warmtebehandeling is de term „herstellen” ingeburgerd. Men kan dus een metaal herstellen zonder dat herstel van een fysische grootte optreedt. Wij zullen in het vervolg - hoewel dit in verband met de zojuist genoemde definitie niet geheel consequent is - ook spreken van „herstel” en „herstellen” indien het een warmtebehandeling betreft in het temperatuurgebied waar rekristallisatie optreedt.



Figuur 1

Schematische weergave van het herstel van de elektrische weerstand van gedeformeerd koper. In werkelijkheid gaan de verschillende herstelstadia continu in elkaar over.

tijd is bij alle temperaturen dezelfde. Voor de samenstelling van deze figuur is gebruik gemaakt van metingen van Manintveld ¹⁾, Eggleston ²⁾ en van metingen, die in dit proefschrift vermeld worden. Met deze herstelmethode is het bestaan van deze effecten ontdekt en het is nog vrijwel de enige methode waarmee bestudering van deze effecten mogelijk is.

Nadelen heeft deze methode wel; het is niet mogelijk de effecten zonder meer te scheiden omdat het verdwijnen van de verschillende effecten elkaar overlapt *). Verband hiermede houdt de onmogelijkheid om twee effecten, die in hetzelfde temperatuurgebied zouden verdwijnen, te scheiden. Een ander bezwaar is, dat indien een effect tijdens gloeien omgezet wordt in een ander effect met lagere weerstand, dit hetzelfde effect heeft als twee onafhankelijke effecten, die bij verschillende temperatuur verdwijnen.

Door een metaal te bombarderen met snelle deeltjes kan een weerstandsverhoging verkregen worden, die volgens fig. 1, II herstelt. Verschillen met I zijn: $\Delta\rho_1$ is na bestralen veel kleiner; $\Delta\rho_2$ is nauwelijks meetbaar en in het temperatuurgebied rond 40°K bezit het bestraalde materiaal nog een extra herstel stap $\Delta\rho_5$.

*) Dit overlappen is niet weergegeven in fig. 1. Zeer duidelijk is het echter te zien in fig. 8.

Indien men fig. 1 uitbreidt met curven voor andere tijden, kunnen uit deze figuur enkele belangrijke gegevens verkregen worden. Indien de afname van de weerstand bepaald wordt door de snelheid, waarmede een zekere geactiveerde toestand gepasseerd wordt, vindt men deze afname van de weerstand uit $\frac{d(\Delta\rho)}{dt} = H \frac{kT}{h} e^{-Q'/kT}$ ³⁾. Q' is de activeringsenergie van het proces, k en h hebben de gebruikelijke betekenis. De grootheid H bevat, behalve een entropieterm, een functie van $\Delta\rho$. Integratie van deze vergelijking geeft $\Delta\rho = f(P \times t)$ waarbij $P = P_0 e^{-Q'/kT}$. P_0 bevat weliswaar de factor $\frac{kT}{h}$, maar omdat $e^{-Q'/kT}$ zeer sterk temperatuurafhankelijk is mag men veronderstellen dat P_0 onafhankelijk van de temperatuur is ⁴⁾).

Uit het bovenstaande blijkt, dat bij één bepaalde waarde van $P \times t$ een bepaalde waarde van $\Delta\rho$ behoort. Eén bepaalde waarde van $\Delta\rho$ kan echter worden verkregen met verschillende waarden van herstelltijd en temperatuur, indien deze waarden maar zo gekozen worden, dat steeds aan $P \times t = \text{constant}$ wordt voldaan. Zet men nu de bij elkaar behorende waarden van $\log t$ en $\frac{1}{T}$ tegen elkaar uit, dan behoort men een lineair verband te vinden. De helling van de lijn, die dit verband geeft, is $-Q'$. De activeringsenergie wordt op deze wijze berekend. Het zal blijken, dat deze activeringsenergie een zeer belangrijke grootheid is bij de discussie van een herstelstap. Wordt een herstelstap bijvoorbeeld door vacatures veroorzaakt en verdwijnen deze vacatures al diffunderend uit het rooster, dan is de activeringsenergie gelijk aan de sprongenergie van een vacature (Q) ⁵⁾).

Een groot deel van de discussie van het herstel van de elektrische weerstand beweegt zich om deze sprongenergie. Deze sprongenergie is nl. een deel van de activeringsenergie voor de zelfdiffusie (Q_z); $Q_z = Q + Q_v$. (Q_v = vormingsenergie van een vacature). De waarde van Q_z is vrij nauwkeurig bepaald uit metingen

⁴⁾ De relatieve verandering van P door een verandering van T is $\frac{\Delta P}{P} = \frac{1}{P_0} \frac{dP}{dT} \Delta T - \frac{Q'}{kT} \Delta T$. Daar in onze experimenten $\frac{Q'}{kT} \approx 30$ is het al of niet aanwezig zijn van de factor $\frac{kT}{h}$, wat de temperatuurafhankelijkheid betreft, van betrekkelijk weinig invloed.

⁵⁾ Met Q wordt in het vervolg de activeringsenergie voor de sprong van een vacature bedoeld. De activeringsenergie van het herstelproces in het algemeen wordt met Q' aangegeven.

van de zelfdiffusie. Gegevens over de waarde van Q kan men, behalve langs een directe weg, ook verkrijgen uit metingen en berekeningen van Q_v .

Een tweede belangrijke grootheid, die men uit de herstelkrommen kan verkrijgen, heeft alleen zin, indien een weerstandsverhoging wordt veroorzaakt door puntdefecten, die na een diffusieproces uit het rooster verdwijnen.

Deze puntdefecten zijn bijvoorbeeld weer vacatures. De tijd

tussen twee sprongen van een vacature is gegeven door $\frac{e^{\frac{\Delta F}{kT}}}{v}$ ($v =$

Debye frequentie, $\Delta F =$ verschil in vrije energie van de normale en de geactiveerde toestand). Indien de vacature een tijd t nodig heeft om te verdwijnen, dan zijn hier $j = t v e^{-\Delta F/kT}$ sprongen voor nodig. Deze grootheid j is nu de tweede belangrijke factor in het herstelproces. j is alleen niet met een dergelijke zekerheid en precisie als Q te bepalen. Het verschil in vrije energie (ΔF) is in hoofdzaak afkomstig van de activeringsenergie ($\Delta F = Q - T \Delta S$). De entropieterm ΔS is, volgens een schatting van Le Claire ⁴⁾, van de orde van grootte $4 k$. Verwaarlozing van deze term is zeker niet geoorloofd, maar onbekendheid met de juiste grootte geeft dus een zekere mate van onzekerheid bij de bepaling van j (zie ook hoofdstuk VI § 3). Door ΔS te verwaarlozen kan men bij de berekening van j een factor 10 tot 100 fout zijn.

Inplaats van j kunnen andere grootheden gebruikt worden, die men als gelijkwaardig kan beschouwen. Bijvoorbeeld de tijd, die een vacature nodig heeft om te verdwijnen, of de afstand waarover een vacature moet diffunderen voor verdwijning.

De zojuist gegeven beschouwing is niet alleen van toepassing op vacatures. Voor andere puntdefecten, die zich wat hun beweeglijkheid betreft op analoge manier gedragen, geldt hetzelfde.

2. Overzicht recente literatuur

Sinds Mott ⁵⁾ en Seitz ⁶⁾ gewezen hebben op de mogelijkheid van het ontstaan van vacatures tijdens plastische deformatie, zoeken de meeste auteurs over weerstandsverhoging na plastische deformatie hun verklaringen in deze richting. Behalve vacatures moeten echter nog andere storingen gevormd zijn tijdens plastische deformatie, er treden tijdens herstel immers meerdere stappen op. In het vervolg zullen de effecten $\Delta \rho_2$ t/m $\Delta \rho_5$ onder de

verzamelnaam puntdefecten samengevat worden. Wij zullen ons hier beperken tot een kort overzicht van de bestaande literatuur. Meer uitvoerige overzichten kan men vinden bij Broom ⁷⁾, Glen ⁸⁾ en Seeger ⁹⁾.

Enkele zeer duidelijke experimentele feiten de puntdefecten betreffende zijn:

1. De storingen beïnvloeden de rekgrens niet. Dit experiment is de aanleiding geweest tot de ontdekking van deze effecten ¹⁰⁾ bij koudbewerkte metalen. Een geringe invloed van deze effecten op de rekgrens is geconstateerd bij bestralingsexperimenten ^{11,12)}.
2. Het herstel van de oude toestand is slechts mogelijk nadat één of meerdere tussentoestanden met een hogere energie gepasseerd zijn. Dit spreekt eigenlijk vanzelf. Indien dit namelijk niet zo is, kan men het effect niet meten wegens spontane terugval van het systeem in de toestand met de laagste energie.
3. Door bestraling met snelle deeltjes en door plastische deformatie worden storingen in het metaalrooster verkregen, die met dezelfde activeringsenergie en in hetzelfde temperatuurgebied verdwijnen.
4. $\Delta\rho_2$ treedt niet op na bestraling.
 $\Delta\rho_5$ treedt niet op na plastische deformatie.
5. De puntdefecten worden tijdens plastische deformatie gevormd in een vaste verhouding tot de tevens gevormde dislocaties (hoofdstuk V § 3).

Neemt men aan, dat vacatures, interstitiële atomen en combinaties van deze fouten de effecten $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_4$ veroorzaken dan wordt direct aan de punten 1, 2 en 3 voldaan. Punt 4 vergt reeds veronderstellingen. Deze veronderstellingen zullen hierna gediscussieerd worden, samen met gegevens uit andere bronnen over vacatures en de overige fouten. Punt 5 vergt veronderstellingen over het mechanisme van de plastische deformatie. Dit experimentele feit kan daarom beter gebruikt worden om conclusies over dit mechanisme te trekken dan om gegevens over de betreffende roosterfouten te verkrijgen.

In het overige deel van deze paragraaf zal een kort overzicht gegeven worden van de door verschillende auteurs naar voren gebrachte mogelijkheden van identificatie van een herstelstap met een bepaalde storing. Achtereenvolgens worden de vijf herstelstappen behandeld.

$\Delta\rho_1$. Dat $\Delta\rho_1$ de weerstandsverhoging t.g.v. een toename van de

dislocatiedichtheid is wordt algemeen aanvaard. Dit blijkt uit de nauwe koppeling van $\Delta\rho_1$ met de mechanische eigenschappen (rek-grens). Zie bijvoorbeeld hoofdstuk V, § 2 van dit proefschrift.

Er zijn echter feiten, die hiermede niet in overeenstemming zijn. Er bestaat nl. geen overeenstemming tussen de gemeten waarde van $\Delta\rho_1$ en de waarde berekend uit het aantal dislocaties en de weerstand per dislocatie. Ook aan het, door van Bueren ¹³⁾ berekende verband tussen extra weerstand en plastische rek, kan beter voldaan worden, indien dislocaties een te verwaarlozen invloed op de weerstand hebben.

Na bestraling vindt men ook een $\Delta\rho_1$ ¹⁴⁾.

Het is onwaarschijnlijk, dat door bestraling dislocaties gevormd worden, maar er worden door bestraling blijkbaar ook roosterfouten gevormd die slechts door zelfdiffusie kunnen verdwijnen. Deze $\Delta\rho_1$ is tevens de oorzaak van de verhoging van de kritische schuifspanning door bestralen ¹¹⁾.

$\Delta\rho_2$. Gegevens over $\Delta\rho_2$ zijn in de literatuur betrekkelijk vaag. De meeste auteurs beschouwen $\Delta\rho_2$ en $\Delta\rho_1$ zonder meer als één geheel. Brinkman ¹⁵⁾ definieert voor het eerst een $\Delta\rho_2$ als het bovenste gedeelte van $\Delta\rho_1$. Met behulp van de in dit proefschrift beschreven experimenten zal later gepoogd worden $\Delta\rho_2$ scherper te definiëren (hoofdstuk V, § 1).

Brinkman meent, dat $\Delta\rho_2$ door vacatures wordt veroorzaakt. Hij grondt deze mening voornamelijk op experimenten over het verloop van de soortelijke weerstand bij hoge temperaturen. Uit het, volgens Meechan en Eggleston ¹⁶⁾, abnormale verloop van de weerstand bij hoge temperatuur (500 - 1000°C) concluderen deze auteurs dat een gedeelte van de weerstand door vacatures veroorzaakt wordt. Uit het verloop van deze extra weerstand als functie van de temperatuur bepalen zij de vormingsenergie van een vacature (0,9 eV). Omdat de som van vormings- en sprongenergie gelijk is aan de activeringsenergie voor zelfdiffusie (2,1 eV), volgt hier een waarde van 1,2 eV voor de sprong-energie uit. Deze waarde komt overeen met de activeringsenergie van $\Delta\rho_2$.

Een ander argument om $\Delta\rho_2$ met vacatures te vereenzelvigen is volgens Brinkman het ontbreken van $\Delta\rho_2$ na bestraling. Na bestraling zijn vacatures en interstitiële atomen in gelijke aantallen aanwezig. De interstitiële atomen - die reeds bij lagere temperaturen beweeglijk zijn - recombineren dan met de vacatures en men kan de weerstandsverhoging van vacatures niet meer meten omdat er geen vacatures meer zijn. Bij plastische deformatie worden meer

vacatures dan interstitiële atomen gevormd; er blijft dan een aantal vacatures over. Men meet dit als $\Delta\rho_2$.

Berekeningen van de sprongenergie van een vacature (eventueel met behulp van de experimentele waarde van de activeringsenergie voor zelfdiffusie en de berekende waarde van de vormingsenergie) geven waarden in de buurt van 1 eV. Huntington ¹⁷⁾ berekent een waarde van $\sim 0,9$ eV. Een nieuwere waarde van Fumi ¹⁸⁾ stemt beter overeen met de waarde van 1,2 eV, die deze energie volgens bovenstaande interpretatie moet hebben. Le Claire ⁴⁾ berekent op een indirecte wijze de sprongenergie; ook hij komt dan tot een waarde van 1,2 eV.

Een andere opvatting over $\Delta\rho_2$ geeft Nowick ¹⁹⁾. Deze auteur wijst er op, dat men na plastische deformatie (bij Cu) reeds een herstel meet van de inwendige demping ²⁰⁾ bij temperaturen even boven kamertemperatuur. Dit herstel kan, volgens deze auteur, niet door puntdefecten veroorzaakt worden. Hier moet een nog onbekend mechanisme van herrangschikking en verankering van de dislocaties in het spel zijn. Hoewel men niet zonder meer kan inzien, dat een dergelijk proces de elektrische weerstand verlaagt, kan men deze mogelijkheid toch niet uitsluiten. Ook metingen met röntgenstralen ²¹⁾ wijzen er op dat, voor het mechanisch herstel plaatsvindt, reeds aanzienlijke wijzigingen in de dislocatiestructuur optreden.

$\Delta\rho_3$. Deze stap herstelt met een activeringsenergie van 0,7 eV. De auteurs, die van oordeel zijn, dat deze stap door vacatures veroorzaakt wordt, beroepen zich hierbij meestal op de door Huntington berekende waarde van de sprongenergie ¹⁷⁾.

Brinkman ¹⁵⁾ meent, dat $\Delta\rho_3$ door interstitiële atomen veroorzaakt wordt. Seeger is ook deze mening toegedaan ²²⁾. Hij komt tot deze conclusie op grond van (nog niet gepubliceerde) berekeningen van de sprongenergie van een interstitieel atoom. Deze energie is volgens deze schrijver aanzienlijk hoger dan de door Huntington ²³⁾ berekende sprongenergie.

Een geheel andere visie op deze herstelstap is afkomstig van Lomer en Cottrell ²⁴⁾. Deze auteurs berekenen, uit de metingen van verscheidene auteurs, het aantal sprongen dat een vacature maakt tot het ogenblik van verdwijnen (j). Volgens hen is deze waarde zo laag, dat een diffusie van de vacatures naar kristalgrenzen en dislocaties uitgesloten is. Lomer en Cottrell veronderstellen dan dat de activeringsenergie van deze stap niet de normale sprongenergie van een vacature is maar de energie, die nodig is om een vacature van een onzuiverheid los te maken. Deze vacatures zijn

in een eerder herstelstadium bij de onzuiverheden ingevangen. Berekeningen over j vindt men ook in hoofdstuk VI, § 3 van dit proefschrift. De resultaten waartoe wij op die plaats komen, geven geen steun aan de hypothese van Lomer en Cottrel.

$\Delta\rho_4$. De door verschillende auteurs gemeten waarden van de activeringsenergie van $\Delta\rho_4$ lopen sterk uiteen ^{1,25,26,27,28}). Overhauser ²⁸) meent, dat deze stap geen constante activeringsenergie heeft, maar de methode waarmee hij dit bepaalt, is niet nauwkeurig genoeg om hierover uitsluitel te geven.

De stap kan door interstitiële atomen veroorzaakt worden, indien de door Huntington ²³) berekende waarde van de sprongenergie van een i. a. juist is. Seeger (zie boven) meent echter, dat de waarde van deze energie hoger moet liggen. Seeger denkt dan – gelijk ook anderen voor hem reeds als mogelijkheid gezien hebben ²⁹) – dat het herstel van $\Delta\rho_4$ de migratie van combinaties van vacatures voorstelt.

Overhauser is van oordeel, dat bij het herstel van $\Delta\rho_4$ een recombinatie van vacatures en interstitiële atomen over korte afstand plaats vindt.

$\Delta\rho_5$. Deze stap treedt alleen op na bestralen. Men kan hier te maken hebben met (afgeschrikte) gesmolten zones ³⁰), maar ook interstitiële atomen zijn mogelijk. Volgens de berekeningen van Huntington is het zeer goed mogelijk, dat de sprongenergie van een interstitieel atoom nog lager is dan 0,25 eV. De absolute fout in de berekende waarde van de sprongenergie is bijna even groot als de sprongenergie zelf. Wanneer $\Delta\rho_5$ door interstitiële atomen wordt veroorzaakt strookt dit ook met de opvatting, dat de vormingskans van een interstitieel atoom tijdens plastische deformatie veel geringer is dan de vormingskans van een vacature. Men zal alleen na bestraling merkbare hoeveelheden interstitiële atomen kunnen aantreffen.

Men kan verschillende van de zojuist besproken effecten ook meten aan in vacuüm opgedampt materiaal ³¹) of aan materiaal dat van hoge temperaturen afgeschrikt is ^{32,33,34}). Indien men de metingen van Bauerle e. a. ³⁴) aan Au mag vergelijken met de metingen aan gedeformeerd of bestraald materiaal, die hoofdzakelijk aan Cu verricht zijn, lijkt het waarschijnlijk dat de sprongenergie van een vacature 0,7 eV is. Dit heeft uiteraard consequenties voor de interpretatie van onze metingen. Wij willen er echter op wijzen dat de overeenstemming tussen de verschillende auteurs ^{32,33,34}) te wensen over laat.

H o o f d s t u k I I I

E X P E R I M E N T E L E M E T H O D E N

In dit hoofdstuk zullen de gebruikte experimentele methoden in het algemeen besproken worden. Experimentele technieken, die betrekking hebben op een bepaald experiment, worden in hoofdstuk IV behandeld.

Alvorens over te gaan tot een beschrijving van de gebruikte apparatuur, verdient het aanbeveling eerst na te gaan over welke variabelen men, van zuiver experimenteel standpunt uit gezien, kan (eventueel moet) beschikken.

1. *Overzicht van de variabelen*

Tussen de grootheden die, bij de in dit proefschrift beschreven processen, optreden, bestaat geen éénduidig verband. Het is niet mogelijk voor de plastische deformatie een toestandsvergelijking op te stellen. Om deze reden ziet men bijvoorbeeld de temperatuur op drie manieren als variabele optreden.

1 t/m 4. $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_4$. De weerstandsverhoging is, zoals reeds vermeld is, de som van vier weerstandsverhogingen. Ieder van deze weerstandsverhogingen is weer een variabele. Deze zijn genummerd $\Delta\rho_1$ t/m $\Delta\rho_4$. $\Delta\rho_1$ verdwijnt bij de hoogste hersteltemperatuur etc. Wordt de totale waarde van een stap - d.i. de waarde direct na deformatie - bedoeld, dan wordt de notatie $\Delta\rho_{01}$ t/m $\Delta\rho_{04}$ gebruikt. Met $\Delta\rho$ wordt de totale (resterende) weerstandsverhoging na een bepaalde herstelbehandeling bedoeld. $\Delta\rho_0$ is weer de totaalwaarde direct na deformatie ($\Delta\rho_0 = \Delta\rho_{01} + \Delta\rho_{02} + \Delta\rho_{03} + \Delta\rho_{04}$).

5. σ . Met σ wordt de plastische rekspanning bedoeld. Deze is gedefiniëerd als de mechanische spanning waarbeneden het metaal minder dan een bepaald percentage plastisch vervormd.

6. σ_e . σ_e is de elastische spanning tijdens herstellen. Deze spanning beïnvloedt het herstelproces. Bij de berekeningen zal als variabele niet deze spanning - die maar een toevallige experimentele grootheid is - gebruikt worden, maar de tensor voor de elastische deformatie.

7. ϵ . Plastische deformatie. Deze wordt meestal gedefinieerd als de relatieve verlenging van de gedeformeerde draad. Deze grootheid heeft meer experimentele dan fundamentele betekenis. Door deze grootheid is de deformatietoestand van een metaal nog niet vastgelegd. Men moet hierbij ook de aard van de deformatie opgeven (rekken, trekken door stenen, walsen). De deformatietoestand is nl. ook hiervan afhankelijk).

8. T . Herstel-temperatuur. Een $\Delta\rho$ zal als functie van de tijd weer naar de oorspronkelijke nulwaarde teruggaan. Dit proces verloopt sneller naarmate de hersteltemperatuur hoger is.

9. T_d . Deformatie temperatuur. Bij constante ϵ hangen $\Delta\rho_{on}$ ($n = 1, 2, 3$ of 4) en σ af van de temperatuur waarop de deformatie teweeg gebracht wordt.

10. T_m . Meet-temperatuur. Zowel σ als $\Delta\rho_{on}$ hangen af van de temperatuur waarop men ze meet. Voor $\Delta\rho$ staat dit bekend als afwijkingen van de wet van Matthiessen. Men zal T_m meestal zo laag mogelijk kiezen. Men voorkomt hiermede het optreden van herstel tijdens de weerstandsmeting, maar ook de meetnauwkeurigheid is met een lage meettemperatuur gebaat.

11. t . De tijd treedt als variabele op in het herstelproces en niet in het deformatieproces. De reksnelheid is namelijk niet van invloed op onze metingen.

12. Als laatste een nog al vage variabele, nl. de mate van perfectie van het rooster. Deze is beter naarmate het aantal storingen van de kristalstructuur geringer is. Deze storingen zijn: opgeloste vreemde atomen en dislocaties. De dislocaties zijn meestal in het gegloeide materiaal in de vorm van kristal- en mozaïekgrenzen aanwezig. Een grootheid die, hoewel hij strikt genomen hier niet thuishoort, in dit verband toch wel genoemd kan worden, is de textuur. Deze drie grootheden (fysische en chemische perfectie en textuur) zijn de oorzaak van vele moeilijkheden bij het reproduceren van bepaalde metingen.

Er is bij de in het volgende hoofdstuk beschreven experimenten zoveel mogelijk naar gestreefd, te voorkomen dat deze invloeden de reproduceerbaarheid zouden beïnvloeden. In de eerste plaats is de voorbehandeling van de draden gestandaardiseerd. Bovendien worden draden waaraan metingen verricht worden, die men onderling wil vergelijken, allen gelijktijdig op de gewenste diameter getrokken en gegloeid.

2. Beschrijving van de gebruikte apparatuur

Het is meestal niet nodig, dat men alle genoemde variabelen in hetzelfde apparaat aan dezelfde draad kan meten. De apparatuur bestaat dan ook uit twee gedeelten, nl. een rek-apparatuur en de herstelapparatuur.

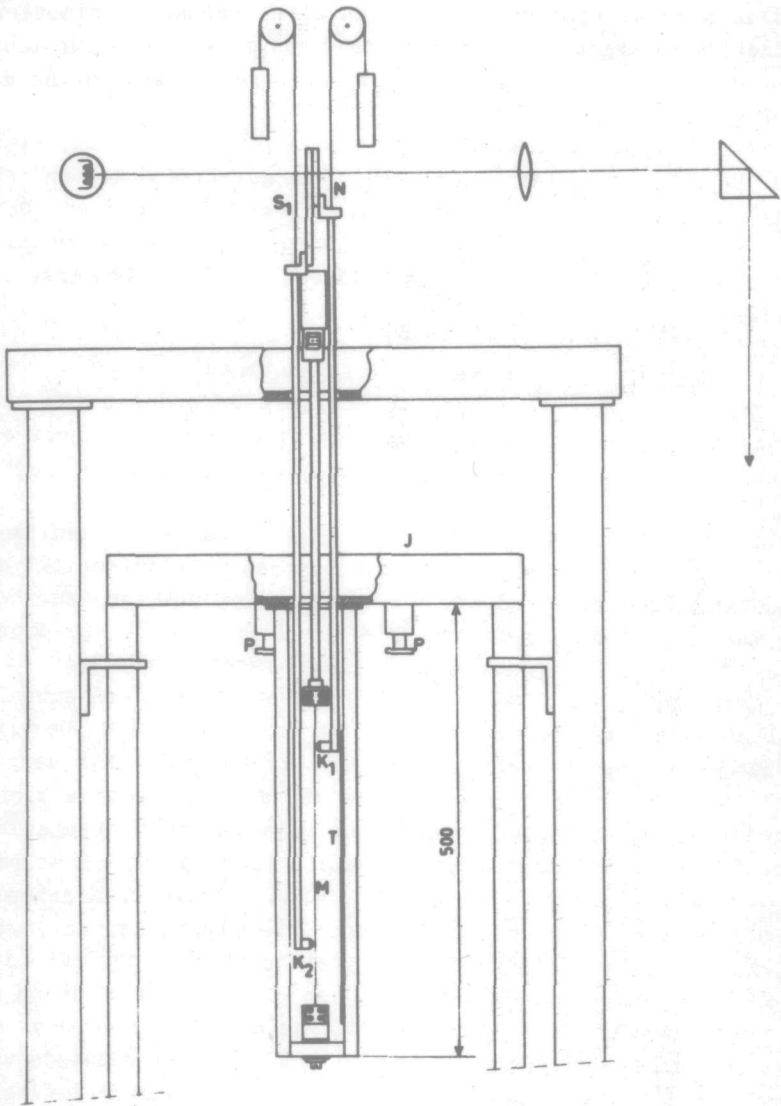
In het rek-apparaat kunnen $\Delta\rho_0$ en σ als functie van ε gemeten worden. De deformatie-temperatuur (T_d) kan gevarieerd worden, en in beperkte mate is het mogelijk herstelmetingen te doen. Dit laatste kan beter met de herstel-apparatuur geschieden. Ook bij de herstelmetingen is het mogelijk deformatie- en meettemperatuur te variëren.

a. Beschrijving van het rekapparaat

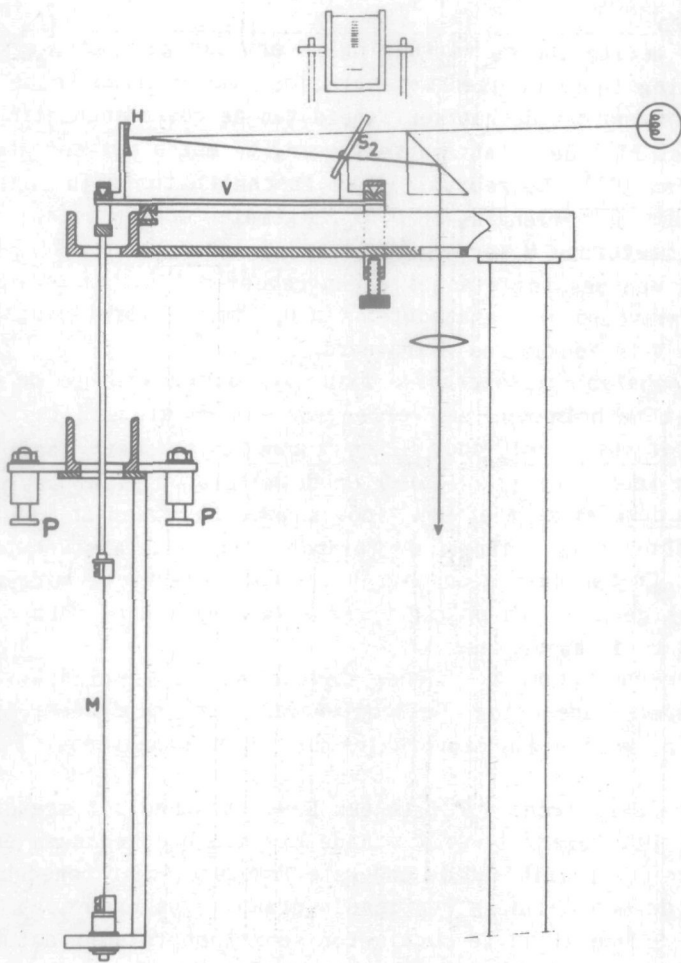
In fig. 2 en 3 zijn de meest essentiële onderdelen van het rekapparaat weergegeven. Fig. 2 is een vooraanzicht en geeft in hoofdzaak de rekmeting weer. Fig. 3 is een zijaanzicht en geeft in hoofdzaak de krachtmeting.

De draad waaraan gemeten wordt (M) is ingespannen tussen twee koppen, waarvan de bovenste opgehangen is aan de bladveer (V) en de onderste star bevestigd aan het juk (J). Dit juk kan naar beneden bewogen worden; hierdoor wordt de draad gerekt. De doorbuiging van de veer V is een maat voor de kracht (fig. 3).

De doorbuiging van V wordt gemeten met behulp van een schaalverdeling en een merkstreep op S_2 en een holle spiegel H. De wijze, waarop de schaalverdeling en de merkstreep op S_2 zijn aangebracht is in fig. 3 nog eens met een afzonderlijk vooraanzicht weergegeven. Met H wordt de schaal op de merkstreep afgebeeld. Indien V buigt, verplaatst, door de draaiing van H, de schaal zich over de merkstreep. Dit wordt, 10 maal vergroot, afgebeeld op een matglazen plaat (niet getekend). De plaatsing van zowel spiegel, schaal en merkstreep op de veer heeft het voordeel, dat fouten t.g.v. een positieverandering van de veer t.o.v. de omgeving vermeden worden. De verplaatsing van de merkstreep over de schaal is zonder meer een maat voor de kracht op het uiteinde van de veer. De schaal heeft een lengte van 1 cm en is onderverdeeld in 100 schaaldelen. De afleesnauwkeurigheid kan bij volle uitslag 1% bedragen. De gevoeligheid kan men wijzigen door een veer van een grotere of kleinere dikte te gebruiken. Door het linkeruiteinde van de veer (afstand tussen het middelste steunpunt en het punt waar de te meten kracht aangrijpt) kort te kiezen, wordt bereikt, dat bij een bepaalde hoekverdraaiing de verplaatsing



Figuur 2
Vooraanzicht van het rekapparaat.



Figuur 3
Zijaanzicht van het rekapparaat.

van de bovenste inspankop klein is. Men bereikt hierdoor, dat de verlenging van de draad niet wordt beïnvloed door de krachtmeting (opgedrukte rek). De schuine plaatsing van S_2 is noodzakelijk, omdat door het buigen van V de spiegel H ook enigszins in achterwaartse richting verplaatst wordt. Hierdoor verloopt ook het beeldvlak. Door een schuine plaatsing van S_2 wordt dit bezwaar ondervangen.

Bij de meting van de verlenging is er naar gestreefd een directe meting te verkrijgen met vermijden van systematische fouten. In verband met de nauwkeurigheid van de weerstandsmeting kan het gewenst zijn de relatieve verlenging te meten met een absolute fout van 10^{-4} . De gebruikelijke inspanlengtes zijn ongeveer 20 cm, zodat de verlenging op 0,01 mm gemeten moet worden.

Op de meetdraad M worden de messen K_1 en K_2 vastgeklemd. K_2 vormt via een messing stangetje een geheel met S_1 . Op S_1 is een schaal gegraveerd met schaaldelen van 0,1 mm. K_1 vormt een geheel met N . Op N is een nonius gegraveerd.

Beide schalen met toebehoren zijn uitgebalanceerd, om de meetdraad niet te belasten. De verlenging van de afstand tussen K_1 en K_2 wordt dus direct door S_1 en N aangegeven. Deze aanwijzing wordt ook weer vergroot ($\sim 10\times$) op de matglazen plaat geprojecteerd. Op deze wijze meet men - ook wanneer de draad in vloeibare lucht geplaatst is - direct de verandering van de afstand tussen K_1 en K_2 . Er behoeven geen correcties aangebracht te worden. Er treden ook geen fouten op t.g.v. krimpverschillen of mechanische nawerking in de apparatuur.

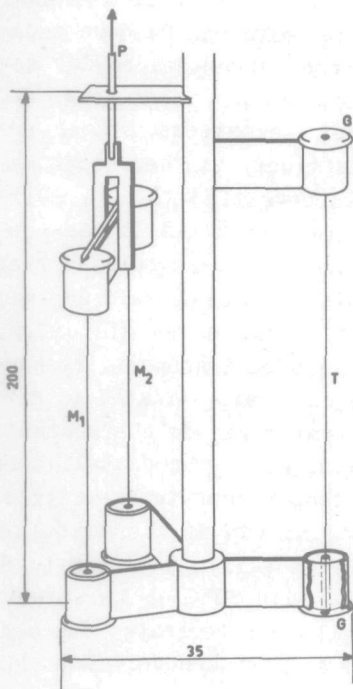
De messen K_1 en K_2 dienen tevens als potentiaal-klemmen voor de weerstandsmeting. De lengteverandering en de weerstandsverandering worden dan aan precies hetzelfde draadgedeelte gemeten.

De vloeibare lucht wordt in een Dewarvat rond het meetobject gebracht. Dit Dewarvat wordt aan de klemmen P opgehangen en beweegt zich dus gelijk met de onderste inspankop naar beneden.

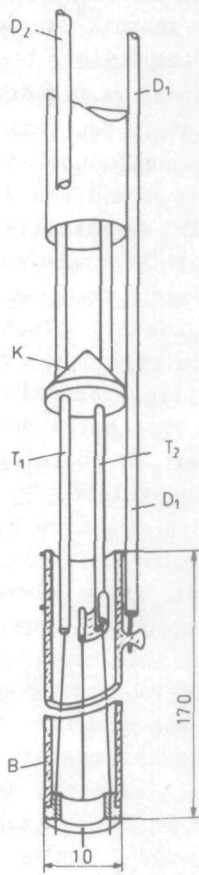
Naast de meetdraad is een tweede draad (T) aangebracht. Deze dient om de weerstand te corrigeren voor temperatuurfluctuaties (zie hoofdstuk IV § 2 en § 4 van dit hoofdstuk).

b. Apparatuur voor herstelmetingen

Bij de herstelmetingen behoeft de verlenging niet gemeten te worden, terwijl bij de meeste metingen ook de belasting niet bekend behoeft te zijn. De meetdraad kan dan samen met de draad voor de temperatuurcorrectie in een eenvoudige houder gemonteerd



Figuur 4
Draadhouder voor hersteltemperat-
uren boven kamertemperatuur.

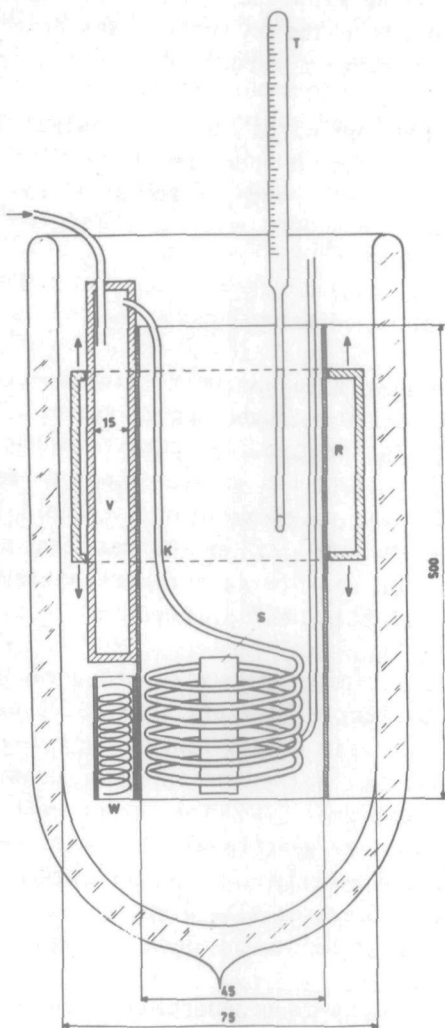


Figuur 5
Draadhouder voor temperatuur
lager dan kamertemperatuur.

worden. Een dergelijke houder is in fig. 4 getekend. Het apparaat is geheel van metaal, alleen in de inspankoppen bevinden zich glaspereels (G), waarmee de draden van het chassis geïsoleerd zijn. In deze houder kunnen twee draden (M_1 en M_2) gerekt worden; (zie hoofdstuk IV §2). Het rekken geschiedt door de trekstang (P) naar boven te bewegen. Ook bij deze metingen is weer de aanwezigheid van een niet gedeformeerde draad (T) noodzakelijk, voor de berekening van de temperatuurveranderingen. Tijdens de weerstandsmeting wordt deze houder opgehangen in een Dewarvat met vloeibare stikstof. Om de draad te herstellen wordt de gehele houder overgeplaatst in de thermostaat. De zojuist beschreven houder

kan alleen dienen voor hersteltemperaturen boven kamertemperatuur. Bij gebruik van deze houder in het temperatuurgebied beneden kamertemperatuur bestaat het gevaar, dat de meetdraad tijdens het transport vanuit de thermostaat naar het Dewarvat met vloeibare stikstof, een temperatuur verkrijgt boven de hersteltemperatuur. De opwarmsnelheid van een in lucht van kamertemperatuur geplaatste draad van de gebruikelijke diameter (0,25 mm) kan, bij -100°C gemakkelijk 20°C per seconde bedragen. Om deze reden wordt voor temperaturen beneden kamertemperatuur een houder gebruikt, waarin de draad tijdens transport beschermt wordt (fig. 5). In deze houder worden de drie draden gemonteerd binnen een kwartsbuis (B). Deze kwartsbuis is door middel van een soort bajonetsluiting aan drie draagstangetjes bevestigd (D_1 , D_2 , D_3). T_1 en T_2 zijn holle messingbuisjes, die dienen als stroomtoe- en -afvoer. De potentiaaldraadjes worden door deze buisjes heen naar boven geleid. T_2 dient tevens als trekstang voor de twee meetdraden. De klep K kan de kwartsbuis van boven afsluiten, waardoor convectie door de kwartsbuis tijdens transport tegengegaan wordt. In de thermostaat en in de vloeibare stikstof is deze klep open, om een ongehinderde doorstroming van de thermostaatvloeistof (zie onder) mogelijk te maken. Dit is noodzakelijk om een snelle opwarming en een homogene temperatuur te verkrijgen. Plaatst men de houder in pentaan (vulling van de thermostaat), die op kamertemperatuur is, dan is het mogelijk de draad in de kwartsbuis binnen 5 seconden van $+190$ naar 20°C op te warmen. Wordt de houder in lucht van kamertemperatuur geplaatst dan meet men bij -170°C een opwarmsnelheid van 4° per seconde. Omdat het transport van de houder vanuit de thermostaat naar het Dewarvat met vloeibare stikstof nooit langer dan 0,5 sec. duurt kan men de invloed van het transport verwaarlozen.

In fig. 6 is een schets gegeven van de bij de lage temperaturen ($+160$ tot 20°C) gebruikte thermostaat. Deze bestaat uit een Dewarvat (gevuld met vloeibaar pentaan of vloeibaar propaan), waarbinnen het metalen binnenwerk opgehangen is. Koeling wordt verkregen door, in de verdamper V, vloeibare lucht onder druk (0,2 ato) naar binnen te persen. De verdampte koude lucht wordt, na eerst nog door de koelspiraalk K geleid te zijn, naar buiten afgevoerd. Omdat de thermostaat, door het gebruik van een Dewarvat, slechts langzaam opwarmt, is de aanwezigheid van een stookelement (S) vereist om de temperatuur geheel naar wens te kunnen instellen. De roerder R houdt door op en neergaande beweging de vloeistof in beweging. De houder met de draden kan in de open



Figuur 6
Thermostaat.

ruimte naast de vloeistofthermometer opgehangen worden. Er wordt met hersteltijden van maximaal 250 min. gewerkt. Dit maakt automatische regeling van de temperatuur noodzakelijk. Deze regeling wordt verkregen door de spanning, afkomstig van de weerstandsthermometer (W), aan een reguleerder toe te voeren. Deze reguleerder bedient een perspompje en een magnetische kraan. De perspomp

levert de overdruk op de vloeibare lucht; de magnetische kraan dient om de overdruk af te kunnen voeren. Met deze middelen kan een aan-uitregeling verkregen worden, die de temperatuur binnen 1°C constant houdt.

Boven kamertemperatuur wordt een thermostaat gebruikt die ongeveer op dezelfde wijze gebouwd is. Deze thermostaat heeft uiteraard geen koelinrichting; een siliconenolie vormt de vloeistofvulling.

3. *Conditie van het materiaal*

Vrijwel alle metingen zijn aan Cu verricht. Alleen in hoofdstuk IV, § 2a worden enige metingen aan Zr vermeld. De zuiverheid van het Cu is 99.97%. Als voornaamste onzuiverheden bevat het Cu: 0,01% Fe en 0,01% Si. Het Cu was geleverd door de fa. Johnson and Matthey. Het Zr bevat als voornaamste onzuiverheid 1% Hf; verdere onzuiverheden zijn: Fe, Sb, Cr en Ti met een percentage van 0,001%. Het percentage gasvormige verontreinigingen zal voorts niet groter dan 0,01% zijn; het Zr heeft nl. een breukrek van 20 - 30% *).

Het metaal heeft de draadvorm. De diameter van de koperdraden bedraagt 0,25 mm. De lengte varieert tussen 100 en 400 mm. Voor de lengte van de draad zijn de afmetingen van het apparaat waarin de draad gemonteerd moet worden maatgevend. De diameter is het resultaat van een compromis. Dikkere draden hebben een grotere breukrek, waardoor grotere weerstandsverhogingen verkregen kunnen worden; de elektrische weerstand is echter lager. Bij een diameter van 0,25 mm is de breukrek altijd groter dan 25%. De elektrische weerstand bedraagt bij de temperatuur van vloeibare stikstof dan ongeveer 0,01 Ω .

Voor de draden gerekt worden ondergaan ze een gloeibehandeling teneinde inwendige spanningen, die het gevolg zijn van vorige deformaties, te verwijderen. Dit gloeien geschiedt in een vacuüm beter dan 10^{-4} Torr. De gloeitemperatuur en de tijd worden vastgelegd (550°C en 1,5 u) **). De kristalgrootte bedraagt na deze gloeibehandeling $\sim 0,05$ mm.

*) Wij wensen hier Prof. J.D. Fast te bedanken; dank zij zijn bemiddeling konden wij dit Zr van de N.V. Philips gloeilampenfabrieken betrekken.

***) Bij de gloeibehandeling van Zr ligt de temperatuur iets hoger (700°C). Ook wordt bij Zr zorg gedragen, dat het vacuüm minstens 10^{-5} Torr is. Dit metaal bezit nl. een grote affiniteit tot vele gassen.

4. De weerstandsmetingen

De weerstand van de draden wordt bepaald uit de spanning, welke men meet tussen twee op de draad bevestigde contactpunten, wanneer door de draad een stroom vloeit. Deze spanning wordt gemeten met een compensator. Wanneer men steeds de weerstand van het specimen (R) betreft op de weerstand van een in serie met het specimen geschakelde (niet veranderlijke) weerstand, kan men de verandering van R meten met een fout van 10^{-4} . R. Deze nauwkeurigheid wordt geheel bepaald door de kwaliteit van de compensator. In onze metingen kan, hoewel het verschil niet groot is, deze nauwkeurigheid niet bereikt worden. Maatgevend voor de precisie is in ons geval steeds de onzekerheid t.g.v. temperatuurfluctuaties van de draad. Om voor temperatuurveranderingen te corrigeren wordt naast het specimen een draad aangebracht die niet gedeformeerd wordt. Deze draad is opgenomen in hetzelfde circuit als het specimen. Met behulp van de veranderingen van de weerstand (R_2) van deze draad (die dus alleen een gevolg van de temperatuurveranderingen zijn) kan men de weerstandswaarde van het specimen (R_1) corrigeren. Deze correcties hebben uiteraard alleen dan zin, indien beide draden dezelfde temperatuur bezitten. Dit kan in voldoende mate bereikt worden door beide draden zo dicht mogelijk naast elkaar in de vloeibare stikstof te plaatsen. De temperatuurverschillen, die ook dan nog blijven bestaan, bepalen de nauwkeurigheid van onze metingen.

Om de invloed van fouten bij de dimensiemetingen van een draad te ontgaan, wordt $\Delta\rho$ steeds betrokken op ρ , de soortelijke weerstand van de draad. Bij de bepaling van $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ zijn geen dimensiemetingen vereist. Deze ρ is echter zelf ook een veranderlijke grootte (temperatuur en verontreinigingen van het rooster). Men moet dus een ρ vastleggen (op 0,1%) als de weerstand van een bepaald metaal bij een bepaalde temperatuur. Deze waarde van de soortelijke weerstand (ρ_0) is daarom vastgelegd als de weerstand van het nog niet gedeformeerde koper bij een bepaalde temperatuur. Deze temperatuur is weer vastgelegd door een bepaalde waarde van de weerstand aan een platinadraad. Het is noodzakelijk de temperatuur op deze wijze vast te leggen (indien men tenminste de vereiste nauwkeurigheid wil bereiken). Het is bijvoorbeeld niet voldoende om ρ_0 vast te leggen als de weerstand bij de temperatuur van vloeibare stikstof. De temperatuur van de gebruikte

vloeibare stikstof kan nl. met 1°C variëren. ρ_0 is dan slechts op 3% bepaald.

De platina weerstand wordt alleen gebruikt indien metingen waar een groot tijdverloop tussen ligt (weken of maanden), vergeleken moeten worden. Voor metingen binnen een korter tijdsbestek wordt voor de temperatuurcorrecties een niet gedeformeerde koperdraad gebruikt. Deze koperdraad is dan eerst tegen de platina draad geijkt. Het voordeel van het gebruik van de koperdraad is alleen een vereenvoudiging van de berekeningen.

Om een idee te geven van deze berekeningen zal een herstel-meting worden behandeld. Voor een weerstandsbepaling zijn drie spanningsmetingen nodig, namelijk: het meten van de spanning op het specimen, de spanning op de draad voor de temperatuurcorrecties en de spanning op een normaalweerstand. De twee eerste weerstanden bevinden zich in de vloeibare stikstof, de laatste is uiteraard op kamertemperatuur. De drie weerstanden zijn in serie geschakeld. Wanneer men de spanningen over de eerste twee draden op de spanning van de normaalweerstand betreft, geeft dit de weerstanden van deze draden (R_1 en R_2). Indien nu R_{o1} en R_{o2} de weerstanden van deze draden zijn, indien de soortelijke weerstand ρ_0 is *), dan volgt de extra weerstand van het specimen uit:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{R_1}{R_{o1}} - \frac{R_2}{R_{o2}}$$

Met deze formule wordt geheel correct voor de temperatuurveranderingen gecorrigeerd. Indien men echter met een minder grote precisie kan volstaan kan men de volgende formule gebruiken:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{R_1/R_2}{R_{o1}/R_{o2}} - 1. \text{ De } \frac{\Delta\rho}{\rho} \text{ die men op deze manier berekent is enigszins}$$

afhankelijk van de temperatuur. Echter zijn nu zowel de metingen als de berekeningen enigszins eenvoudiger. Met deze formule zijn de metingen aan Zr berekend (hoofdstuk IV, § 2a).

*) R_{o2} wordt bepaald uit een ijking met de platina weerstand. Voor de bepaling van R_{o1} kan naar hoofdstuk IV, § 2 verwezen worden.

Hoofdstuk IV

METINGEN EN RESULTATEN

Alle, in dit hoofdstuk vermelde, experimenten hebben betrekking op Cu. Alleen in § 2a worden enige experimenten aan Zr vermeld.

1. Het verband tussen elektrische weerstand en rekgrens

In 1933 werd reeds door Tamman ^{35,36,38,38)} geconstateerd dat bij Ni, Fe, Pd en Pt de verhogingen van de rekgrens en de elektrische weerstand door plastische deformatie, niet dezelfde oorzaak kunnen hebben. Uit latere publicaties van Molenaar en Aarts ⁸⁾ en Druyvesteyn en Manintveld ³⁹⁾ bleek, dat wanneer men de experimenten uitbreidt naar temperaturen beneden kamertemperatuur, de zelfde verschijnselen ook bij andere metalen optreden. De, in deze paragraaf vermelde, experimenten zijn in de eerste plaats bedoeld als een uitbreiding van de experimenten van de genoemde auteurs. M.a.w. we wensen meer gedetailleerd de samenhang tussen $\Delta\rho$ en σ tijdens het herstelproces te kennen. Deze samenhang wordt bepaald door $\Delta\rho$ en σ beide als functie van de hersteltemperatuur te meten. Na eliminatie van de hersteltemperatuur verkrijgt men dan het verband tussen $\Delta\rho$ en σ .

In het temperatuurgebied tussen -180 en $+250^\circ\text{C}$ zijn geen bijzondere experimentele moeilijkheden te verwachten. Dit is wel het geval bij de temperaturen boven 250°C . Bij deze temperaturen is zowel $\Delta\rho$ als σ sterk afhankelijk van de hersteltemperatuur. Deze afhankelijkheid verandert bovendien zeer sterk met de zuiverheid en de deformatiegraad van het metaal. Bij een koperdraad, die 20% gerekt is, vindt het herstel van de mechanische eigenschappen tussen 270 en 290°C plaats, terwijl bij een 5% gerekte draad dit herstel pas tussen 410 en 430°C optreedt.

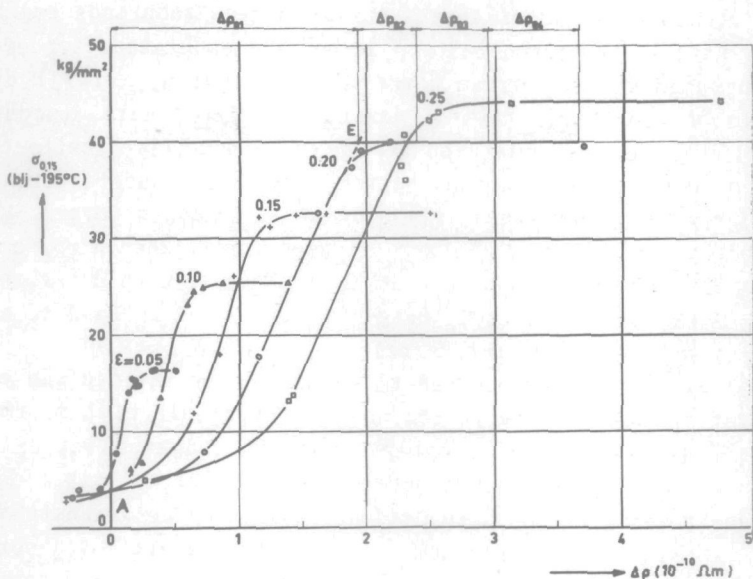
Om fouten, ten gevolge van deze afhankelijkheden, te vermijden, wordt het experiment als volgt ingericht: In de eerste plaats worden de metingen verricht aan koperdraden, die alle tegelijkertijd hun voorbehandeling krijgen (op de gewenste diameter brengen en gloeien op 550°C). Hierdoor zijn de verschillen in fysische en chemische zuiverheid tussen de draden zo klein mogelijk (zie ook hoofdstuk III § 3).

Vervolgens wordt een aantal draden precies evenveel gerekt (rek op 0,1% gelijk). De plastische rekspanning en de weerstandsverhoging worden daarbij gemeten. De deformatie en de meting geschiedt in het in hoofdstuk III § 2 beschreven rekapparaat, bij de temperatuur van vloeibare stikstof (-195°C). Op deze wijze worden vijf series draden vervaardigd. Iedere serie heeft een andere rek. Deze rekpercentages zijn 5, 10, 15, 20 en 25%. De draden van eenzelfde serie worden daarna op verschillende temperaturen hersteld. Dit herstellen geschiedt in vacuüm gedurende 30 min. *). De herstelde draad wordt vervolgens weer in het rekapparaat gemonteerd en de weerstand gemeten. Hierna wordt een trekrek kromme opgenomen. Ook deze meting geschiedt weer geheel in vloeibare stikstof. Uit de verkregen gegevens kunnen dan $\Delta\rho$ en σ (na een zekere herstelbehandeling) bepaald worden. Voor σ is de mechanische spanning bij een plastische rek van 0,15% gebruikt.

De noodzaak van het gebruik van draden met dezelfde voorbehandeling en precies dezelfde rek is zonder meer duidelijk. De meting van $\Delta\rho$ en σ aan dezelfde draad heeft het voordeel, dat de reproduceerbaarheid van de oventemperatuur, de fout in de meting van de hersteltijd en eventuele kleine verschillen in zuiverheid tussen de draden onderling, niet van invloed zijn op de bepaling van een punt in het $\Delta\rho - \sigma$ diagram. De enige fout, die men nog kan maken, is die tengevolge van een temperatuurgradient tijdens gloeien. Omdat hierdoor de draad macroscopisch inhomogeen wordt, zal het in het algemeen onjuist zijn om $\Delta\rho$ en σ over de gehele draad te middelen (waarop de meting eigenlijk berust). Met de volgende controlemeting kan men uitmaken of deze fout optreedt. Een draad die op de normale wijze gerekt is, wordt gegloeid op die temperatuur waar $\Delta\rho$ en σ het gevoeligst zijn voor temperatuurveranderingen. Na het gloeien wordt de draad in drie gelijke stukken geknipt en van ieder van deze stukken wordt een trekrek kromme bepaald. Het verschil tussen de hoogste en de laagste $\sigma_{0.15}$ bleek 15% te zijn. Middelen over de gehele draad is dan nog steeds goorloofd.

De resultaten van de metingen zijn in fig. 7 weergegeven. Het punt A stelt in deze figuur de toestand van gegloeid materiaal voor ($\Delta\rho = 0$; $\sigma = 4 \text{ kg/mm}^2$). Uit deze figuren blijkt ook dat na een volledig herstel de weerstand lager is dan voor de deforma-

*) De tijd nodig voor opwarmen naar de hersteltemperatuur bedraagt ongeveer 5 min. De onzekerheid in de hersteltijd, die hierdoor ontstaat is niet van invloed op de resultaten.



Figuur 7
 Het verband tussen rekgrens en elektrische
 weerstand tijdens herstel.

tie. Dit verschijnsel zal in hoofdstuk VI § 1 nader besproken worden.

Aan het ene uiteinde van de getekende krommen ligt dus het punt A. Het punt aan het andere uiteinde geeft de weerstand (verhoging) en $\sigma_{0,15}$ bij -195°C en bij een bepaalde rek. De tussengelegde punten geven aan hoe bij voortschrijdend herstel $\Delta\rho$ en σ samenhangen. Het horizontale gedeelte van deze kromme bevat $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_4$ (dit is aangegeven in fig. 7 in de kromme voor $\epsilon = 0,2$). Het gedeelte waar de rekspanning wel met de weerstand verandert ($\Delta\rho_1$) bestaat weer uit twee gedeeltes. Voor een nadere discussie van deze figuur kan worden verwezen naar hoofdstuk V § 1 en 2 en hoofdstuk VI § 1.

2. Herstelkrommen van de weerstand

De herstelkrommen geven de afhankelijkheid van de extra-weerstand van hersteltemperatuur en tijd weer.

De herstelkrommen worden gemeten aan draden, die in de in

fig. 4 en 5 getekende houders gemonteerd zijn. De draden worden in de vloeibare stikstof gerekt en vervolgens gedurende een bepaalde tijd in de thermostaat op de hersteltemperatuur gehouden. De weerstand van een draad wordt altijd gemeten, terwijl deze zich in de vloeibare stikstof bevindt ¹⁾. Een nadere discussie behoeven bij deze experimenten alleen enige mogelijke meetfouten.

In de eerste plaats moeten buiten t en T alle andere variabelen, die van invloed kunnen zijn, constant gehouden worden. Voor variabelen zoals T_d en T_m levert dit geen moeilijkheden op, omdat de temperatuurvariatië rond -195°C te klein zijn en de afhankelijkheid van $\Delta\varphi$ met T_d en T_m te gering is om van invloed te zijn (zie § 4 en § 5 van dit hoofdstuk).

Meer aandacht dient besteed te worden aan de invloed van ε op de herstelkrommen, terwijl men ook een eventuele niet reproduceerbare invloed van de roosterverontreinigingen dient uit te schakelen. Het laatste wordt bereikt door, juist zoals bij de in § 1 beschreven metingen, alle draden tegelijk op de gewenste diameter te brengen en te gloeien. Ook is het belangrijk te voorkomen, dat de draad bij de montage geen ongewenste deformaties ondergaat. De rek wordt bij deze metingen niet precies vastgelegd. Om toch metingen te verkrijgen, die bij een van te voren vastgelegd rekpercentage behoren, worden steeds twee draden met een iets verschillend rekpercentage tegelijk gemeten. Van ieder van deze draden kan achteraf uit de weerstandsverandering na de deformatie en het bekende verband tussen weerstand en rek, de rek bepaald worden *). Door interpolatie vindt men dan de weerstandswaarden bij het vastgelegde rekpercentage. De meting aan twee draden met verschillende deformatie heeft bovendien het voordeel, dat men zich tevens een idee kan vormen over de invloed van de deformatie op de herstelkrommen. Het verschil in deformatiegraad tussen de beide draden bedraagt voor de herstelmetingen beneden 250°C ongeveer 5%. Boven 250°C moet dit interval kleiner genomen worden (enkele malen 0,1%).

Geheel bepalend voor de nauwkeurigheid van de herstelmetingen zijn de weerstandsmetingen. In hoofdstuk III § 4 is reeds vermeld, dat de nauwkeurigheid van de weerstandsmetingen weer begrensd wordt door de kleine temperatuurverschillen tussen het specimen en de draad voor de temperatuurcorrecties. Ook is reeds aangegeven hoe de correcties voor de temperatuurvariatië aangebracht worden. Er is daarbij niet verder ingegaan op het vast-

*) Het is niet mogelijk in de beschreven houders de rek met voldoende nauwkeurigheid uit de lengteverandering te bepalen. Om deze reden wordt de rek (en de verandering van de soortelijke weerstand) uit de weerstandsverandering bepaald ¹⁾.

leggen van R_{o1} . De berekening van R_{o1} geschiedt gelijk met de bepaling van $\Delta\rho$ voor een gedeformeerde draad.

De experimenten worden dan op de volgende wijze verricht. Van de voor deze metingen bestemde hoeveelheid draden wordt eerst in

het rekapparaat het verband tussen $\frac{\Delta\rho_o}{\rho_o}$ (ρ_o is de soortelijke

weerstand bij de temperatuur, waarbij dit verband bepaald wordt) en de weerstandsverandering opgenomen. Indien nu later een deformatie bij precies dezelfde temperatuur plaatsvindt, kan men dus $\Delta\rho$ (en ϵ) bepalen uit de weerstandsverandering van de draad. In het algemeen zal de deformatietemperatuur iets verschillen van de temperatuur, waarbij de weerstand gelijk aan ρ_o is. Hiervoor wordt gecorrigeerd. Als maat voor de temperatuur dient hierbij de waarde van de platinaweerstand (zie ook hoofdstuk III § 4). Het is dan mogelijk bij het rekken van een koperdraad $\Delta\rho_o$ te bepalen

uit alleen maar weerstandsmetingen. Uit de formule $\frac{\Delta\rho}{\rho_o} = \frac{R_1}{R_{o1}} - \frac{R_2}{R_{o2}}$

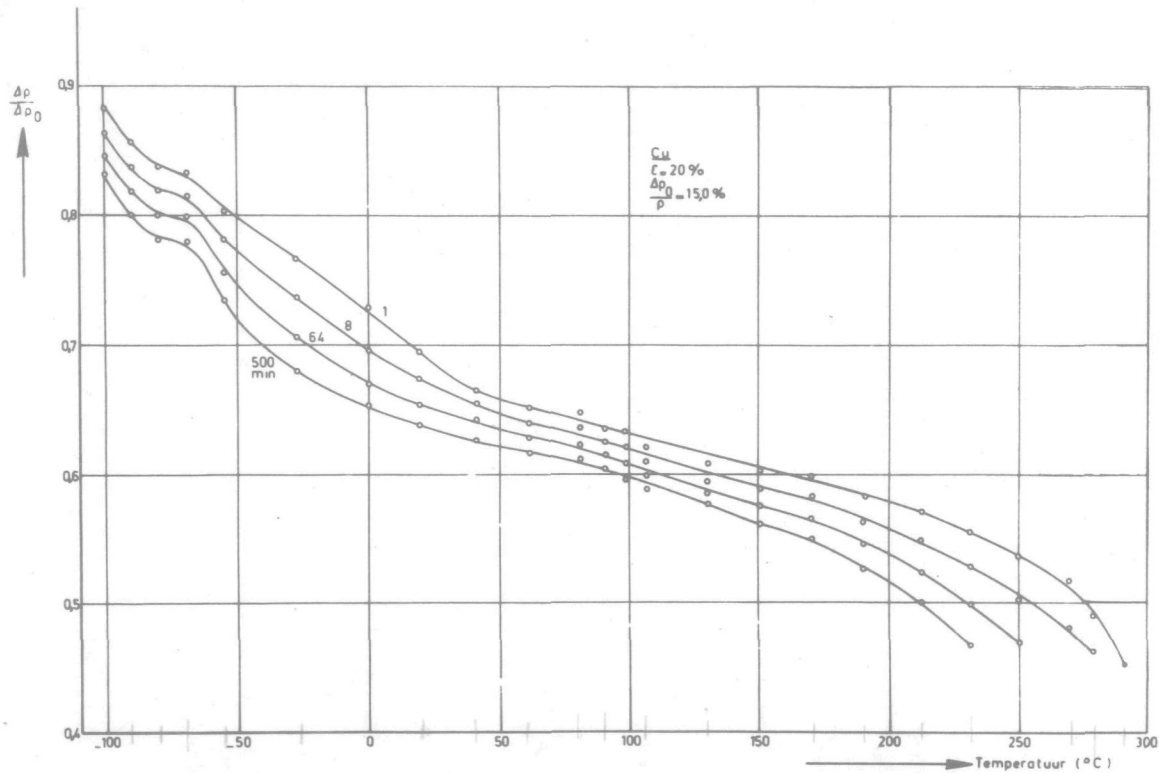
(III, 4) kan R_{o1} berekend worden wanneer men $\Delta\rho = \Delta\rho_o$ stelt (voor de bepaling van R_{o2} zie weer III, 4). Nadat R_{o1} en R_{o2} vastgelegd zijn, wordt het herstel van de weerstand als functie van de tijd gemeten (bij een zekere hersteltemperatuur). Tijdens de weerstandsmetingen bevindt de houder met de draden zich echter steeds in de vloeibare stikstof. Bij deze weerstandsmetingen meet men R_1 en R_2 . Met de bekende waarden van R_{o1} en R_{o2} berekent men dan $\frac{\Delta\rho}{\rho_o}$. Bij de in fig. 8 en 9 gegeven resultaten is deze waarde van

$\Delta\rho$ betrokken op de weerstandsverhoging bij $t = 0$ ($\Delta\rho_o$). De weerstand bij het vastgelegde rekpercentage is bepaald na lineaire interpolatie tussen de overeenkomstige gereduceerde weerstandswaarden van de twee gerekte draden. De in fig. 8 en 9 gegeven resultaten hebben betrekking op het herstel bij een $\frac{\Delta\rho_o}{\rho_o}$ van 15,0%.

Deze weerstandsverhoging correspondeert met een rek van 20,0%.

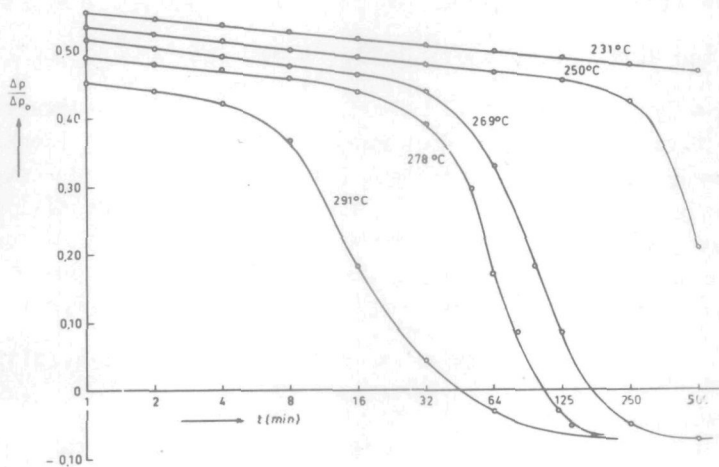
De nauwkeurigheid van de metingen volgt uit de reproduceerbaarheid van de herstelkromme bij 20°C. Deze reproduceerbaarheid blijkt 0,2% in $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_o}$ te zijn. Deze nauwkeurigheid bepaalt de nauwkeurigheid, waarmee de hersteltemperatuur en -tijd bekend moeten

zijn. De toegestane fout in de temperatuur volgt dan uit $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_o} \right)$

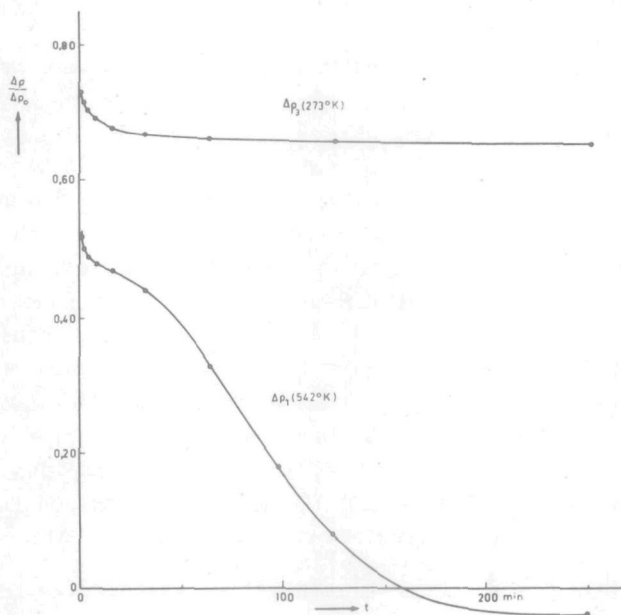


Figuur 8

Het gedrag van de elektrische weerstand na plastische deformatie bij -195°C als functie van hersteltemperatuur en tijd.



Figuur 9
 Het herstel van de elektrische weerstand bij de hoge temperaturen ($\frac{\Delta\rho_0}{\rho} = 15,0\%$, $\varepsilon = 20,0\%$).



Figuur 9A
 Ook wanneer men de herstelkrommen op een lineaire tijdschaal uitzet blijkt er een groot verschil te bestaan tussen het herstel van $\Delta\rho_1$ en het herstel van de overige stappen.

op een kromme voor constante tijd. De ΔT , die op het steilste deel van deze kromme correspondeert met een $\Delta\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}\right)$ van 0,2% is 1°. Aan deze voorwaarde is ruimschoots voldaan. De nauwkeurigheid in de tijdmeting kan vergroot worden door de hersteltijden langer te kiezen. Dan worden de tijden, die nodig zijn voor de opwarming tot de hersteltemperatuur klein t.o.v. de totale hersteltijd. Men zal, om sneller te kunnen werken, deze tijden liefst zo kort mogelijk houden. Het kortste tijdverloop (tevens het eerste) wordt daarom zo gekozen, dat de fout, die t.g.v. deze opwarmtijd gemaakt wordt weer correspondeert met de onnauwkeurigheid in $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$.

Deze kortste tijd is dan 1 min.

In fig. 8 zijn de resultaten voor koper weergegeven. Bij iedere temperatuur, waarbij gemeten is, zijn voor tien tijden weerstandswaarden bepaald nl. bij 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 125, 250 en 500 min. Van deze kromme zijn alleen de waarden bij $t = 1, 8, 64$ en 500 min. in fig. 8 en 9 overgebracht. In fig. 8 zijn de herstelstappen $\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_2$ gegeven. De herstelstap $\Delta\rho_1$ is afzonderlijk in fig. 9 weergegeven.

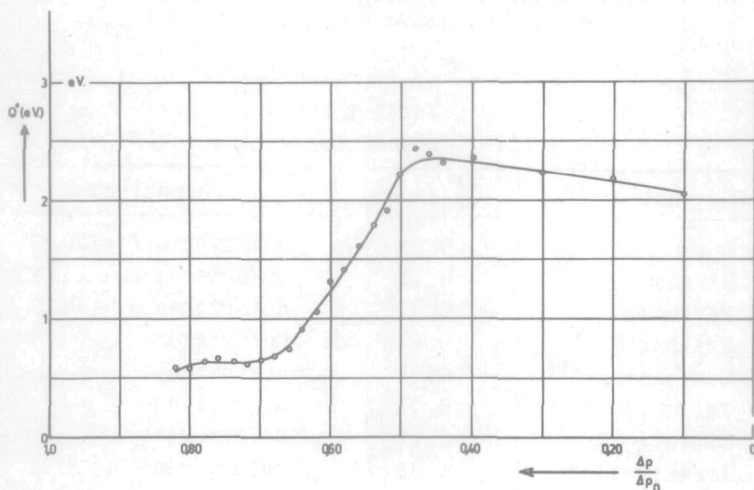
Om het afwijkend karakter van de herstelkrommen van $\Delta\rho_1$ nog eens duidelijk te laten uitkomen, is voor twee stappen ($\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_1$) het herstel uitgezet op een lineaire tijdas (fig. 9a).

Hoewel in hoofdstuk VI een nadere analyse van de herstelkromme gegeven wordt kan op deze plaats reeds het resultaat van de berekening van de activeringsenergieën uit de figuren 8 en 9 vermeld worden. In hoofdstuk II § 1 is reeds uiteengezet, dat men kan verwachten, dat de herstelkrommen functies zijn van een veranderlijke $P \times t$ (waarbij $P = P_0 e^{-Q/kT}$, P_0 is een temperatuuronafhankelijke constantè). De activeringsenergie berekenen wij uit de verschillende waarden van t en T , waarmede eenzelfde herstel verkregen kan worden. Zet men de, bij een bepaalde waarde van $\Delta\rho$ behorende, waarden van $\ln t$ en $1/T$ tegen elkaar uit, dan volgt uit de helling van de rechte lijn, die het verband tussen $\ln t$ en $1/T$ geeft, de activeringsenergie van het proces. Op deze wijze kan men bij iedere waarde van $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$ een activeringsenergie bepalen. In fig. 10 zijn de op deze wijze verkregen waarden van de activeringsenergie uitgezet als functie van $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$.

In het hersteltraject van $\Delta\rho_3$ en van $\Delta\rho_1$ vindt men inderdaad een ongeveer constante activeringsenergie. Voor $\Delta\rho_1$ kan men hierbij een waarde van $2,2 (\pm 0,1)$ eV en voor $\Delta\rho_3$ een van $0,65 (\pm 0,02)$ eV aannemen *). De waarde Q' voor de derde stap wijkt sterk af van de door Manintveld gemeten waarde ($0,82$ eV). Eggleston ²⁾ mat aan gedeformeerd koper een activeringsenergie, die beter met onze waarde overeenkomt ($0,67$ eV). De reden van het verschil is onbekend.

De herstelstap $\Delta\rho_2$ heeft geen constante activeringsenergie. $\Delta\rho_2$ is dus kennelijk niet een functie van een veranderlijke $P \times t$. Indien men dit echter toch veronderstelt, blijkt, dat het verband tussen de bij elkaar behorende waarden van $\ln t$ en $1/T$ zeer goed lineair is.

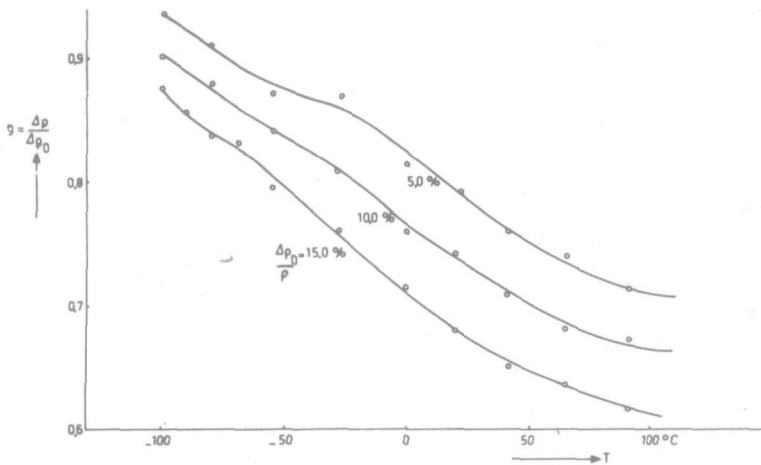
Met nadruk moet er tenslotte op gewezen worden, dat de in fig. 10 weergegeven functie geen enkele fundamentele betekenis heeft; men heeft met deze figuur alleen een overzicht over het gedrag van de activeringsenergieën van de verschillende stappen.



Figuur 10

De activeringsenergie als functie van de gereduceerde weerstandsverhoging. $\frac{\Delta\rho_0}{\rho} = 15,0\%$ (bij -195°C). $\epsilon = 20,0\%$.

*) De fout in de activeringsenergie is gegeven door de nauwkeurigheid waarmee de ligging van de herstelkrommen bekend is. Deze nauwkeurigheid volgt uit de precisie van de weerstands-



Figuur 11

Het herstel van de weerstand voor verschillende waarden van de totale weerstandsverhoging ($\Delta\rho_0$). De hersteltijd is voor drie krommen constant (1 min.).

Tabel I
Activeringsenergie van $\Delta\rho_3$

Auteur	Q^{\dagger} (in eV)	behandeling
Berghout	0,65	deformeren $\epsilon = 20\%$
Berghout	0,72	deformeren $\epsilon = 14\%$
Berghout	0,68	deformeren $\epsilon = 7\%$
Eggleston ¹⁴⁾	0,67	deformeren
Overhauser ²⁸⁾	0,68	bestralen
Eggleston ²⁾	0,72	bestralen
Manintveld ¹⁾	0,82	deformeren
Manintveld ¹⁾	0,88	deformeren
Marx e. a. ²⁵⁾	0,9	bestralen

metingen. Houdt men hiervoor de in deze paragraaf genoemde waarde van 0,2% in $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$ aan, dan is de mogelijke fout in de activeringsenergie van $\Delta\rho_3$: 0,02 eV. De fout in de activeringsenergie van $\Delta\rho_2$ is groter omdat de herstelkrommen in dit hersteltraject vlakker verlopen. Bij $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} = 0,6$ bedraagt de fout bijvoorbeeld 0,1 eV.

In fig. 11 zijn herstelkrommen gegeven bij verschillende deformaties. Alleen de herstelkrommen bij een hersteltijd van 1 min. zijn in deze figuur gegeven. De activeringsenergieën, die men voor de lage deformaties berekent zijn in Tabel 1 gegeven, tesamen met resultaten van andere auteurs.

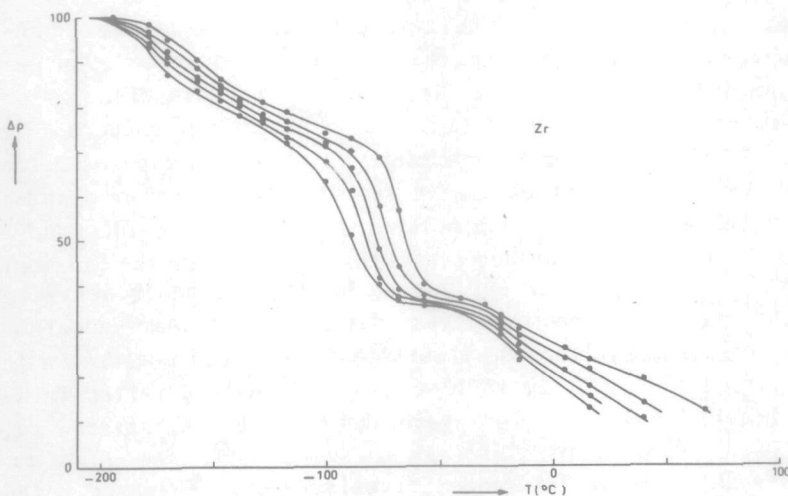
2a. Herstel van Zirkoon

In fig. 12 is het herstelproces van Zr tussen -200 en 100°C gegeven.

Het rekpercentage bij de herstelmetingen bedraagt 20%. Uit fig. 12 blijkt dat de overeenkomstige hersteltemperaturen bij Zr lager liggen, dan bij Cu. De activeringsenergieën, welke voor Zr bepaald kunnen worden zijn in Tabel II gegeven.

Tabel II
Activeringsenergieën van Zr

Temp. traject	activeringsenergie
-200 tot -100°C	$0,28 \pm 0,05$ eV
-100 tot -10°C	$0,45 \pm 0,05$ eV
boven -10°C	$0,9 \pm 0,05$ eV



Figuur 12

Het herstel van Zr. De vijf krommen corresponderen met hersteltijden van 40 sec, 2, 6, 18 en 54 min. (in de bekende volgorde). De ordinaat is verdeeld in willekeurige eenheden.

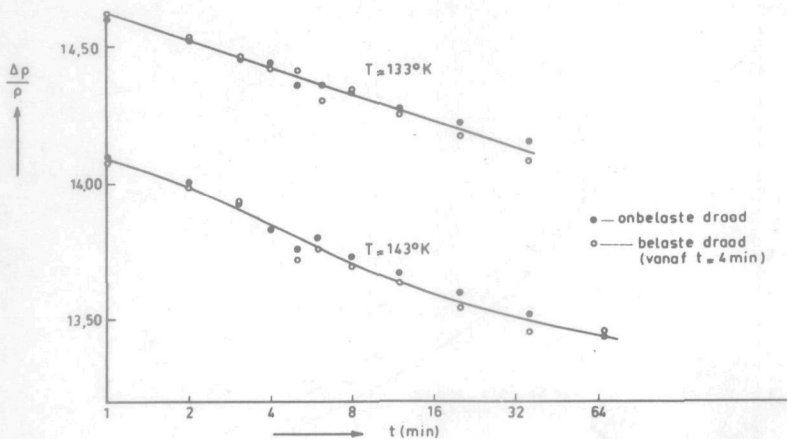
De verticale schaal van fig. 12 is in willekeurige eenheden. Het nulniveau correspondeert niet met de weerstand van uitgegloeid Zirkoon, want onder het nulniveau resteert nog de weerstand van de dislocaties. Deze is - zoals bij koper - ongeveer even groot als het gedeelte van de weerstandsverhoging, dat in de figuur gegeven is. De herstelstap boven 0°C moet $\Delta\rho_2$ zijn; men meet nl. bij kamertemperatuur reeds een geringe verlaging van de rekgrens, juist zoals bij koper in het temperatuurgebied tussen 50°C en 250°C .

3. Herstel onder elastische spanning

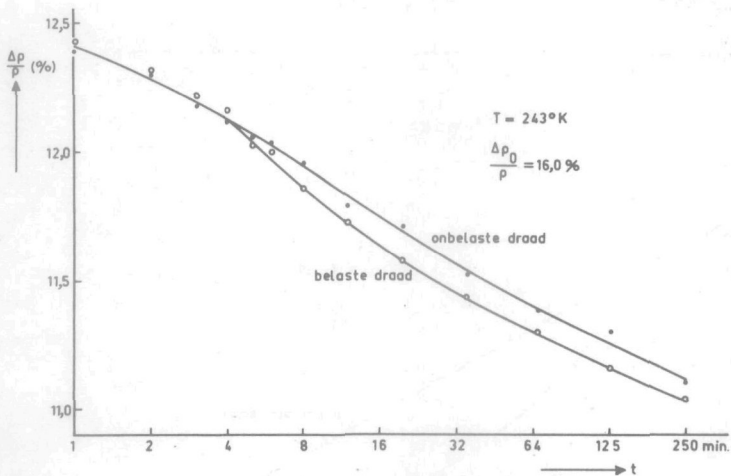
De experimenten betreffende de invloed van elastische spanningen op het herstel zijn geheel gelijk aan de in de vorige paragraaf beschreven experimenten. Het enige verschil is, dat bij de in deze paragraaf gegeven experimenten de draad gedurende het herstel belast wordt. De belasting wordt aangebracht door tijdens herstel aan de draad een gewicht te hangen. Dit gewicht blijft steeds in de thermostaat. Aan het begin van een hersteltijd wordt het gewicht dan vastgehaakt en aan het einde weer losgehaakt.

De invloed van een belasting bestaat uit een versnelling van de weerstandsafname. Om een betrouwbare vergelijking te verkrijgen met herstel zonder een beïnvloeding door uitwendige spanningen wordt gelijktijdig aan een draad, die precies evenveel gedeformeerd is, het herstel gemeten op de normale wijze. Voor deze meting dienen dan de in fig. 4 en 5 beschreven houders, die immers plaats bieden aan twee draden. Om te controleren of beide draden evenveel gedeformeerd zijn, wordt de eerste vier minuten het herstel aan beide draden normaal gemeten (dus beide draden onbelast). Vertonen de draden een klein verschil dan kan hiervoor gecorrigeerd worden door één van de herstelkrommen zodanig in verticale richting te verschuiven, dat de punten voor de eerste vier minuten samenvallen. De resultaten van enkele metingen zijn in de fig. 13, 14, 15, 17 en 18 gegeven. In alle gevallen is de belasting 17 kg/mm^2 , hetgeen overeenkomt met een elastische rek van 1,4%.

Om te laten zien, dat zonder elastische spanningen de beide draden even snel herstellen is in fig. 16 het herstel bij 20°C weergegeven van de twee draden, die reeds bij -30°C (fig. 15) hersteld zijn. Tijdens het herstel bij 20°C zijn beide draden onbelast. Omdat het temperatuurverschil (tussen -30 en 20°C) zo

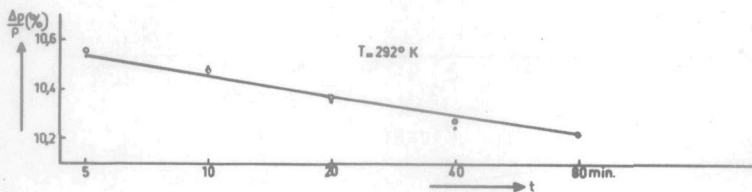


Figuur 13 en 14



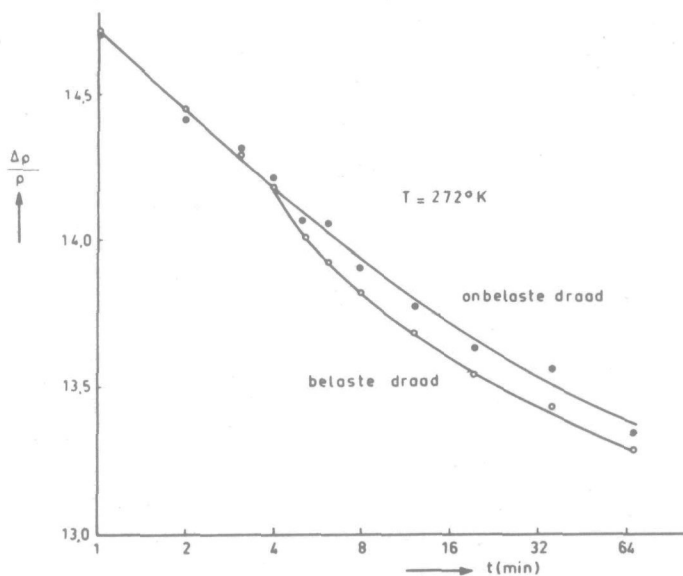
Figuur 15

Invloed van een elastische rek op het herstel van de elektrische weerstand. Vanaf $t \approx 4$ min. is een van de beide draden belast.

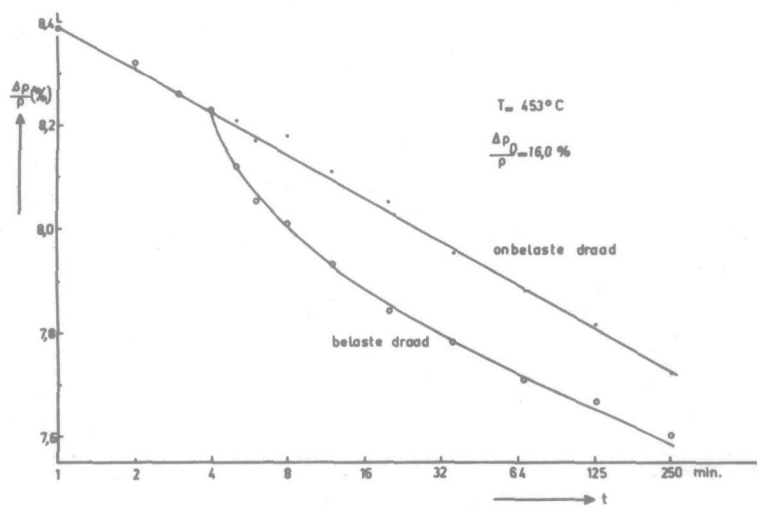


Figuur 16

Voortzetting van de in fig. 15 gegeven metingen. Tijdens het herstel zijn nu echter beide draden onbelast.



Figuur 17



Figuur 18

groot is dat de invloed van het herstel, dat reeds bij -30°C plaatsgevonden heeft, niet meer van invloed kan zijn, moeten beide krommen (bij 20°C) samenvallen. Dit meet men inderdaad.

Volgens de figuren kan men de invloed van elastische spanningen op $\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_2$ bewezen achten. Een invloed op $\Delta\rho_4$ (fig. 13 en 14) kan niet aangetoond worden.

De versnelling van het herstel kan men beschrijven met een verandering van de constante P (indien het herstel tenminste een functie is van $P \times t$). De verandering van P kan uit de gegeven figuren berekend worden. Bij constante $\Delta\rho$ moet namelijk $P \times t_1 = P' \times t_2$ zijn, waarbij t_1 en t_2 de tijden zijn, waarin op de kromme met normale P en op de kromme met P' hetzelfde herstel plaats gevonden heeft.

4. Invloed van de meettemperatuur op de door plastische deformatie veroorzaakte weerstandsverhoging *)

De invloed van de meettemperatuur is gering, m.a.w. er treden slechts kleine afwijkingen van de wet van Matthiessen op.

Uit vroegere metingen van de auteur ⁴⁰⁾ blijkt, dat voor koper in het temperatuurgebied, boven $+190^{\circ}\text{C}$ geen meetbare afwijkingen van de wet van Matthiessen optreden. Zilver en goud vertonen geringe afwijkingen **). Deze laatste gegevens hebben alleen betrekking op de bij kamertemperatuur veroorzaakte weerstandsverhoging (hoofdzakelijk de dislocaties dus). In deze paragraaf worden nog enige metingen gegeven in een ander temperatuurtraject (zie tabel III). Afwijkingen van de wet van Matthiessen kunnen op verschillende manieren beschreven worden. Meet men een bepaalde weerstandsverhoging bij twee temperaturen dan zullen, indien afwijkingen van de wet van Matthiessen optreden, de bij deze temperaturen gemeten waarden van de weerstandsverhoging een bedrag $\Delta\rho_T$ verschillen. In de tabel is deze $\Delta\rho_T$ gegeven t.o.v. de betreffende weerstandsverhoging ($\Delta\rho$). Tevens is gedeeld door het temperatuurverschil.

*) De in § 4 en § 5 vermelde metingen bij temperaturen lager dan 78°K zijn verricht in het Kamerlingh Onnes laboratorium te Leiden. We wensen hier prof. dr C. J. Gorter, die zo vriendelijk was ons hiervoor alle faciliteiten te verlenen, te bedanken.

Een beschrijving van de voor deze experimenten gebruikte apparatuur blijft achterwege.

***) Onze resultaten stemmen niet overeen met metingen van Nicholas ⁴¹⁾. Deze auteur geeft een negatieve temperatuurscoëfficiënt op voor de weerstandsverhoging. Onze resultaten wijzen altijd op positieve temperatuurcoëfficiënten.

Tabel III

Metaal	Effect	Deformatie	Temp. traject	$\frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta \rho_T}{\Delta \rho}$
Cu	$\Delta \rho_3 + \Delta \rho_4$	0 - 15%	20-78°K	$2,5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
Cu	"	"	4-20°K	0 ($< 10^{-4}$)
Cu	$\Delta \rho_1 + \Delta \rho_2$	"	20-78°K	$4 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
Cu	"	"	4-20°K	0 ($< 10^{-4}$)
Zr	$\Delta \rho_3$	20%	78-90°K	$2,5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
Zr	$\Delta \rho_4$	20%	78-90°K	$2,5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

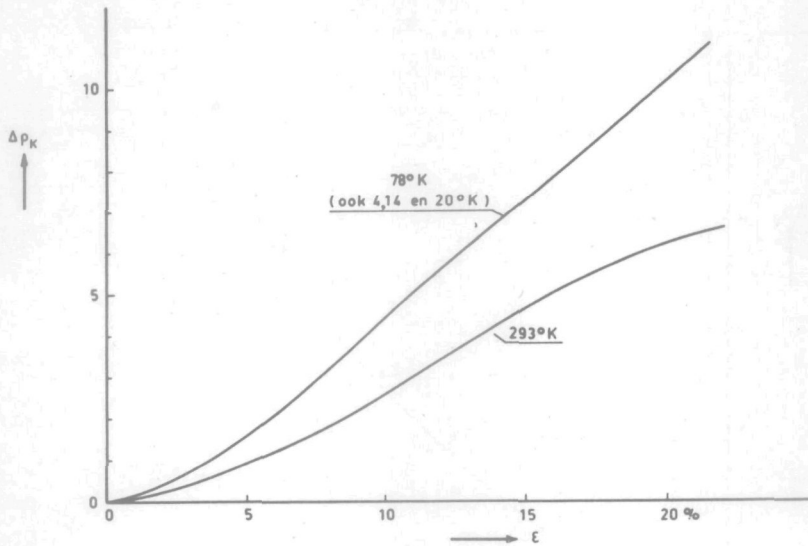
5. *Invloed van de deformatietemperatuur op de toename van de weerstand door plastische deformatie*

Onderzoekingen over de invloed van de deformatie temperatuur zijn het eerst door Broom ⁴²⁾ uitgevoerd *). Omdat deze auteur de weerstand mat bij dezelfde temperatuur, waarbij hij deformeerde, is de door hem gevonden afhankelijkheid de som van drie effecten. In de eerste plaats kan er tussen de verschillende meettemperaturen herstel optreden, waardoor men bij lage temperaturen effecten kan meten, die bij de hoge temperaturen geen lange levensduur hebben (zie figuur 1). In de tweede plaats is de grootte van ieder van de effecten afhankelijk van de meettemperatuur (zie § 4 van dit hoofdstuk). Tenslotte is de grootte van ieder van de bij een bepaalde temperatuur en een bepaalde deformatie gevormde effecten afhankelijk van de temperatuur waarop een effect gevormd wordt. Indien men alleen deze derde invloed wenst te bestuderen, dient men ervoor te zorgen, dat alle overige variabelen constant zijn. De weerstandsverhogingen, die bij verschillende deformatietemperaturen teweeggebracht zijn, worden in onze experimenten steeds bij dezelfde temperaturen gemeten. Voor fig. 19 is dit 78°K en voor fig. 20: 20°K. Tevens wordt er op gelet, of er tussen de deformatie-temperaturen herstel kan optreden.

In fig. 19 zijn twee krommen gegeven. Bij de ene kromme is de deformatietemperatuur 293°K en bij de andere 78°K.

In beide gevallen staat hier uit: de weerstandsverhoging, die

*) Men zie ook Van Bueren ⁴³⁾.

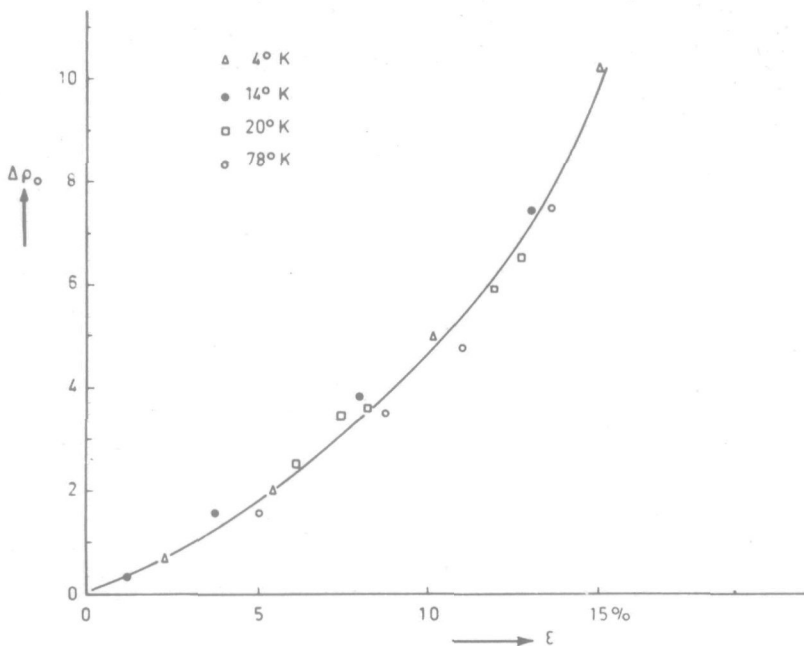


Figuur 19

Invloed van de deformatietemperatuur op de bij kamertemperatuur aanwezige extra weerstand ($\Delta\rho_K$ is gegeven in willekeurige eenheden).

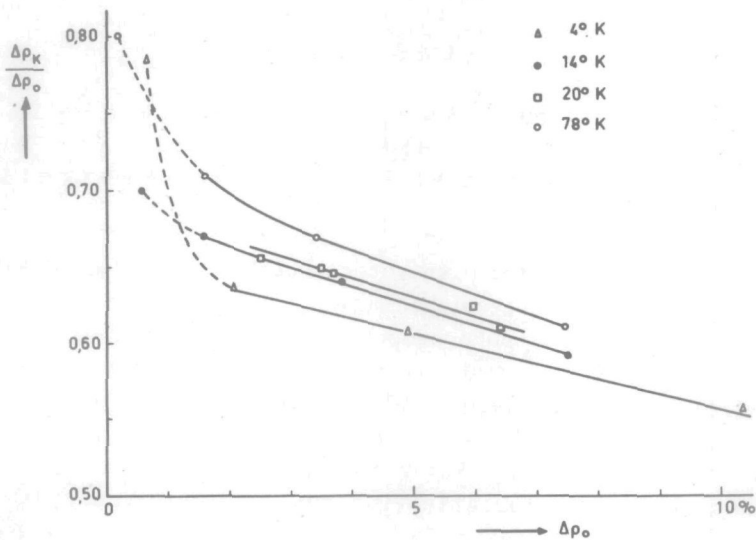
bij kamertemperatuur behouden blijft ($\Delta\rho_K$ *). Deze weerstand ligt niet precies vast, want volgens de herstelproeven is $\Delta\rho_K$ een functie van de tijd. De kromme met een deformatietemperatuur van 293°K is aan één draad binnen de tijd van enkele uren opgenomen. Voor de kromme bij 78°K is voor ieder punt een nieuwe draad gebruikt. Deze draad wordt bij 78°K gerekt en daarna gedurende één dag op kamertemperatuur hersteld. De weerstandsmetingen worden voor beide krommen steeds in de vloeibare stikstof verricht. Hoewel de hersteltijd van de bij 78°K gerekte draad dus langer gekozen is dan de hersteltijd van de bij 293°K gedeformeerde draad ligt de weerstandsverhoging van de laatste beduidend lager. Uit fig. 20 blijkt, dat een dergelijke afhankelijkheid met de deformatietemperatuur (voor $\Delta\rho_o$) niet bestaat bij temperaturen beneden 78°K. In fig. 20 zijn meetpunten gegeven van bij 4, 14, 20 en 78°K teweeggebrachte weerstandsverhogingen. Om fouten t.g.v. afwijkingen van de wet van Matthiessen te vermijden zijn alle weerstandsverhogingen gemeten bij 20°K. In alle gevallen meet men $\Delta\rho_o = \Delta\rho_{o1} + \Delta\rho_{o2} + \Delta\rho_{o3} + \Delta\rho_{o4}$, omdat tussen de verschillende temperaturen (4, 14, 20 en 78°K) geen herstel optreedt. Als eenheid voor $\Delta\rho_o$ is 1% van de weerstand bij 78°K gebruikt.

*) $\Delta\rho_K \approx \Delta\rho_{o1} + \Delta\rho_{o2}$.



Figuur 20
Invloed van de deformatietemperatuur op de totale weerstandsverhoging ($\Delta\rho_0$ is gegeven in willekeurige eenheden).

Vergelijking van beide figuren (19 en 20) is moeilijk; men kan wel van de bij 4, 14 en 20°K gedeformeerde draden $\Delta\rho_K$ (weerstand na herstel bij kamertemperatuur) meten. Ook deze waarden vallen dan vrijwel samen met $\Delta\rho_K$ voor 78°K (reeds in fig. 19 aangegeven). Toch is een bij 78°K veroorzaakte weerstandsverhoging niet geheel gelijk aan de bij lager temperaturen teweeggebrachte weerstandsverhogingen. In fig. 21 is het percentage, dat na herstel op kamertemperatuur (gedurende 14 dagen) behouden blijft, uitgezet als functie van de totale weerstandsverhoging ($\Delta\rho_0$). $\frac{\Delta\rho_K}{\Delta\rho_0}$ is op een vrij grote schaal uitgezet. Het gebruik van weerstandswaarden in plaats van de rek op de abcis heeft slechts in zoverre betekenis, dat hiermede de spreiding geëlimineerd wordt, die in fig. 20 optreedt t.g.v. een onnauwkeurige bepaling van ϵ bij de daar gegeven experimenten. De met fig. 21 aangetoonde invloed van de deformatie-temperatuur kan betekenen, dat bij lager temperatuur de



Figuur 21

De extra weerstand die bij kamertemperatuur behouden blijft als functie van de totale weerstandberhoging.

verschillende effecten in een andere verhouding gevormd worden, maar het is ook mogelijk, dat van een bij lager temperatuur gevormde weerstandsverhoging het herstel sneller verloopt. Omdat de herstelstappen niet scherp gescheiden zijn, maar het herstel van de verschillende effecten elkaar overlapt, is het moeilijk hier een onderscheid te maken. Op de betekenis van dit effect zal dan ook in dit proefschrift niet worden ingegaan.

Uit deze metingen blijkt echter wel, dat men om reproduceerbare resultaten te verkrijgen, de deformatie-temperatuur binnen 5°C moet vastleggen (indien men tenminste de in § 2 van dit hoofdstuk gediscussieerde nauwkeurigheid wenst te verkrijgen).

Hoofdstuk V

ENKELE ASPECTEN VAN HET VERBAND TUSSEN DE RESULTATEN VAN DE WEERSTANDSMETINGEN EN HET MECHANISME VAN DE PLASTISCHE DEFORMATIE

De vorming van vacatures en interstitiële atomen door plastische deformatie is een gecompliceerder proces dan de vorming van deze fouten door een bombardement met snelle deeltjes. In het laatste geval is het aantal gevormde fouten recht evenredig met de hoeveelheid bombarderende deeltjes. De enige complicatie, die hierbij optreedt, is de zg. „irradiation annealing”. Voor een overzicht van deze materie kan verwezen worden naar Glen ⁸⁾.

Bij plastische deformatie vindt waarschijnlijk de vorming van genoemde fouten plaats door een „jog” *) in een bewegende schroefdislocatie. Een dergelijke jog kan in de schroefdislocatie ontstaan zijn na snijden van deze dislocatie met een andere schroefdislocatie. Ook dit mechanisme is reeds uitvoerig besproken ^{6.44)}. Zowel gebruik makend van de veronderstelling, dat puntdefecten op de genoemde wijze gevormd worden, als van experimentele gegevens over het aantal gevormde puntdefecten, kan men tot conclusies komen over het mechanisme van de plastische deformatie (zie § 3 van dit hoofdstuk). Een meer directe wijze om over dit laatste punt gegevens te verkrijgen, is de meting van de weerstand van de dislocaties ($\Delta\rho_1$). Een discussie over de samenhang tussen $\Delta\rho_1$ en de rekgrens (σ) vindt men in § 2. Alvorens echter tot deze discussie over te kunnen gaan, dienen wij eerst te onderzoeken welk gedeelte van de totale weerstandsverhoging ($\Delta\rho_0$) overeenkomt met de weerstand van de dislocaties ($\Delta\rho_{01}$).

1. Bepaling van de weerstand van de dislocaties

In fig. 1 zijn de verschillende componenten van de extra weerstand weergegeven als scherp gescheiden stappen. Naar uit fig. 8 blijkt, is de scheiding niet zo scherp, maar de effecten gaan continu in elkaar over. Het is dus wenselijk methoden te

*) Wij zullen de Engelse term „jog” (letterlijk: hoek of inkeping) niet vertalen.

vinden, waarmede men de effecten ondubbelzinnig van elkaar kan onderscheiden. Een dergelijke methode - waarbij men alleen de (constante) activeringsenergie van de effecten dient te kennen - wordt in hoofdstuk VI, § 3 behandeld. Voor de scheiding van $\Delta\rho_{01}$ en $\Delta\rho_{02}$ kan echter ook gebruik gemaakt worden van de samenhang, die tussen de rekgrens en de door dislocaties veroorzaakte weerstandsverhoging moet bestaan. In fig. 7 is σ tegen $\Delta\rho$ uitgezet. Extrapolleert men de twee gedeelten, waaruit $\sigma = f(\Delta\rho)$ (bij constante ε) bestaat, dan vervangt men de geleidelijke overgang van $\Delta\rho_2$ en $\Delta\rho_1$ door een abrupte (zie E in fig. 7). Veronderstelt men, dat $\Delta\rho_2$ de rekgrens niet beïnvloedt en dat in het eerste stadium van mechanisch herstel de afname van $\Delta\rho_1$ evenredig is met de afname van σ , dan stelt E , $\Delta\rho_{01}$ en σ voor bij een rek van 20%. Volgens hetzelfde procédé zijn de punten B, C, D en F in fig. 22 verkregen. In deze figuur stelt de lijn A - B - C - D - E - F het verband tussen de rekgrens en de weerstand van de dislocaties voor tijdens rekken. Hiermede is $\Delta\rho_{01}$ ondubbelzinnig gedefinieerd.

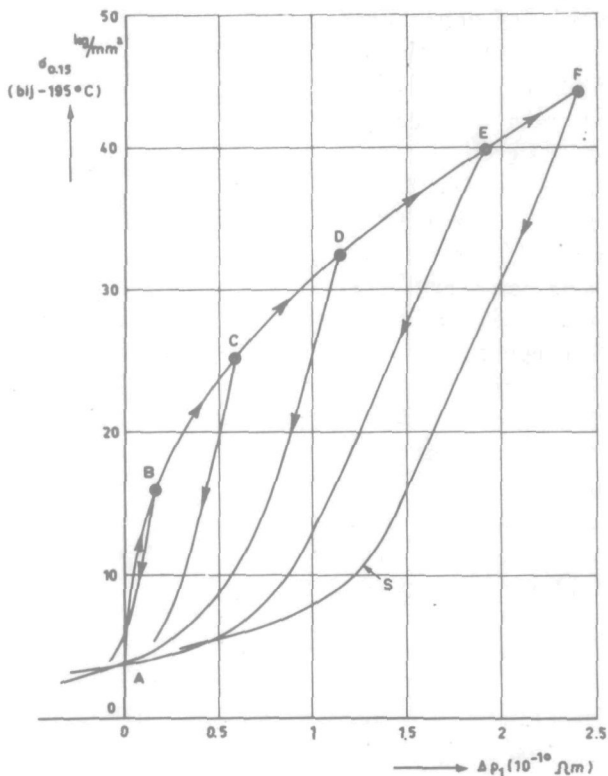
De overgang van een $\Delta\rho_2$ naar een $\Delta\rho_1$ blijkt ook uit het gedrag van de activeringsenergie in fig. 10. Zowel op grond van fig. 7 als van fig. 10 menen wij een duidelijk onderscheid te kunnen maken tussen $\Delta\rho_2$ en $\Delta\rho_1$. Dit onderscheid is bij hogere deformaties vermoedelijk niet zo scherp ⁴⁵). Om $\Delta\rho_2$ aan de bovenzijde te begrenzen beschikken wij alleen over de herstelkrommen van de weerstand. Met enige veronderstellingen over het verloop van de activeringsenergie in fig. 10 komen wij in hoofdstuk VI §.3 tot de conclusie dat de bovengrens van $\Delta\rho_2$ bij $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} = 0,63$ ligt.

2. Het verband tussen rekgrens en dislocatiedichtheid

Indien $\Delta\rho_1$ evenredig is met het aantal dislocaties per oppervlakte-eenheid (N), is in figuur 22 feitelijk $\sigma = f(N)$ weergegeven. De krommen, waarvan bijvoorbeeld F - S - A er één is, geven dit verband tijdens het herstelproces.

Uit fig. 22 blijkt dus dat het verband tyssen σ en $\Delta\rho$ niet éénduidig is. Men kan bij eenzelfde aantal dislocaties sterk uitlopende waarden van σ vinden. Dit is niet zo verwonderlijk, want het is bekend, dat de rekgrens sterk moet afhangen van de positie van de dislocaties.

Om van $\Delta\rho_1$ op N over te kunnen gaan, dient men de weerstand



Figuur 22
De rekgrens als functie van de weerstand van de dislocaties.

per dislocatie te kennen. Deze weerstand is berekend door Hunter en Nabarro ⁴³). Zij vinden voor een dislocatiedichtheid van 10^{13} cm^{-2} een weerstandsverhoging van 4×10^{-10} Ωm . Deze schrijvers wijzen er ook op, dat het aantal dislocaties dat men met hun waarde berekent een factor 20 te hoog is, wanneer men deze waarde vergelijkt met het aantal dat volgt uit de extra energie-inhoud van een gedeformeerd metaal *). De lage waarde van N is vermoedelijk de betrouwbaarste, omdat anders de energie van een dislocatie

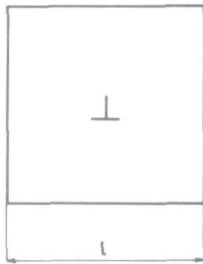
*) Deze schrijvers gebruiken voor de door dislocatie veroorzaakte weerstand de $\Delta\rho$ bij kamertemperatuur. Volgens onze opvattingen is dit dus $\Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 (= \Delta\rho_K)$. Het verschil is hier te gering om van invloed te zijn.

tie onwaarschijnlijk laag zou moeten zijn ($< 0,2$ eV) en bovendien ook metingen met röntgenstralen op een lage waarde van N wijzen⁵⁰⁾ Er blijven dus twee mogelijkheden. In de eerste plaats kan men veronderstellen, dat $\Delta\rho_1$ niet de weerstand van de dislocaties is. Wij achten dit, gezien de nauwe koppeling van dit effect met σ onwaarschijnlijk en moeten het dus op de andere mogelijkheid houden, namelijk: de berekende waarde van de weerstand van een dislocatie is te laag. In het vervolg zal als maat voor de weerstand van dislocaties gelden, dat een dichtheid van 10^{10} dislocatie cm^{-2} een weerstandsverhoging van $8 \times 10^{-12} \Omega\text{m}$ geeft. Deze waarde is dus ontleend, aan de uit calorische metingen en uit metingen met röntgenstralen bekende dislocatiedichtheid.

Het uitzetten van σ tegen $\Delta\rho$ werd het eerst door Pry en Hennig⁴⁷⁾ gepropageerd als een soort verbeterde trek-rekkromme. Zij concludeerden, op louter experimentele gronden, dat de trek-weerstand-kromme minder gevoelig is voor de uitgangstoestand van het materiaal dan de trek-rekkromme. Om in te zien waarom dit zo is en waarom de trek-weerstandkromme het verloop heeft, dat in fig. 22 is weergegeven, dient men te weten waardoor de kritische rekspanning bepaald is. Hiervoor kan naar Seeger⁴⁸⁾ verwezen worden. Van hem is de verdeling van τ (kritische schuifspanning) in $\tau_T + \tau_G$ afkomstig. Hierbij is τ_G de schuifspanning die ontstaat door elastische interactie van de dislocaties, die de afschuiving veroorzaken, met de reeds geblokkeerde dislocaties. Deze τ_G is op de zelfde wijze als de glijdingsmodulus van de temperatuur afhankelijk. τ_T wordt veroorzaakt door geometrische interactie van de dislocaties (jogvorming). τ_T is sterk afhankelijk van de temperatuur. Bij de vorming van een jog zijn maar enkele atomen betrokken; hierdoor is de activeringsenergie van een jog betrekkelijk laag en om deze reden wordt de spanning die nodig is om een dislocatie door een aantal snijdende dislocaties te bewegen door de thermische energie verlaagd. τ_T is daarom sterk afhankelijk van de temperatuur.

Zowel uit experimenten⁴⁹⁾ als uit de berekeningen van Seeger blijkt, dat τ_T klein is t.o.v. τ_G (5 à 10%). Wij zullen daarom τ_T verwaarlozen. Voor een berekening van τ dient men dan alleen het verloop van de inwendige spanningen te kennen. Uit de verhoging van de elektrische weerstand is alleen het aantal dislocaties bekend dat de inwendige spanningen veroorzaakt. Over de positie (die volgens fig. 22 toch ook van invloed moet zijn) en de aard (rand of schroefdislocatie) verkrijgt men geen informatie. Men

gebruikt in dergelijke situaties dan vaak het volgende model. Men veronderstelt dat alle dislocaties randdislocaties zijn; alle dislocaties staan met hun as loodrecht op het zelfde platte vlak. Denkt men zich vervolgens de assen nog min of meer regelmatig over dit vlak verdeeld, dan is het materiaal op te vatten als de periodieke voortzetting van de ruimte rond één dislocatie. Zijn N dislocaties cm^{-2} aanwezig en is de éénheidscel een cylinder rond de dislocatie-as met een vierkant in het vlak loodrecht op de as als richtkromme (fig. 23) dan is de ribbe (l) van dit vierkant gegeven door $l = \frac{1}{\sqrt{N}}$. Een iets algemener beeld dat tevens enigszins rekening houdt met andere rangschikkingen van de dislocaties



Figuur 23
Eenheidscel van het dislocatierooster.

laat de mogelijkheid open, dat de randdislocaties in groepen over het rooster verdeeld zijn. Deze groepen dient men op te vatten als een aantal (n) randdislocaties met gelijk voorteken die zich op korte afstanden van elkaar bevinden. Deze onderlinge afstanden dienen klein te zijn t.o.v. de afstand tot een naburige groep. Een dergelijke groep (piled-up dislocation) kan men opvatten als een grote dislocatie met Burgers-vector $n \cdot \lambda$. Een „piled-up dislocation” ontstaat indien achter een dislocatie meerdere dislocaties, die zich op het zelfde glijvlak bewegen, blijven steken. Bevat het metaal N dislocaties cm^{-2} en zijn deze dislocaties verdeeld over $\frac{N}{n}$ groepen, dan wordt de ribbe van de éénheidscel $l = \sqrt{\frac{n}{N}}$.

Indien het rooster geen dislocaties bevat, beweegt een dislocatie reeds bij een geringe schuifspanning door het rooster. Zijn echter inwendige spanningen aanwezig, dan moet, om de dislocatie

een ongehinderde doortocht te verzekeren de aangelegde spanning minstens gelijk zijn aan de grootste spanning die de dislocatie op zijn weg kan ontmoeten. De spanningen rond de zojuist beschreven grote dislocatie zijn van de orde van grootte $\frac{n \cdot G \cdot \lambda}{2 \cdot \pi \cdot r}$ (r = afstand tot het centrum van de grote dislocatie; G = glijdingsmodulus).

De dislocaties kunnen op een afstand van hoogstens $\frac{l}{2}$ passeren. Hieruit volgt dan voor de kritische schuifspanning: $\tau = \frac{G \cdot \lambda}{\pi} \sqrt{N \cdot n}$.

Met deze formule kan men het gedrag van twee soorten versteviging nagaan. In het ene geval heeft men $\frac{N}{n}$ vaste plaatsen waar de dislocaties geblokkeerd worden. De versteviging (het groter worden van de inwendige spanningen) bestaat daaruit, dat steeds meer dislocaties op deze vaste plaatsen geblokkeerd worden. In dit geval is de kritische schuifspanning recht evenredig met N (en dus ook met $\Delta\rho_1$). Dan is nl. $\tau = \frac{G \cdot \lambda}{\pi} N \sqrt{\frac{n}{N}}$ ($\frac{N}{n} = \text{constant}$). Dit is

in strijd met de experimenten. Men vindt namelijk $\sigma \div N^{0.4}$. Dit sluit beter aan bij de veronderstelling, dat n constant is; dan wordt namelijk σ evenredig met \sqrt{N} . Wij mogen dus besluiten uit het voorafgaande, dat misschien enige „piling-up” kan plaatsvinden maar dat de versteviging in hoofdzaak beïnvloed wordt door de verankering van dislocaties op steeds nieuwe plaatsen. De orde

van grootte van n kan uit $\tau = \frac{G \lambda}{\pi} \sqrt{N \cdot n}$ berekend worden, daar alle

grootheden hierin bekend zijn op n na. Men dient er echter rekening mede te houden, dat de gegeven formule een benadering is; de waarde van n die wij er mede berekenen geeft dan ook slechts een orde van grootte *). Stelt men $\sigma = 2\tau$ dan vindt men (zie fig. 22) voor $\sigma = 40 \text{ kg/mm}^2$ en $\Delta\rho_1 = 1,8 \times 10^{-10} \text{ } \Omega\text{m}$ een waarde 6 voor n . Deze resultaten zijn niet in tegenspraak met reeds bekende metingen. Een gelijkluidende conclusie over de „pile-up” volgt bijvoorbeeld ook uit metingen van Williamson en Smallman ⁵⁰⁾ aan Al en W.

Tot slot van deze paragraaf nog een opmerking over het door Pry en Hennig geconstateerde experimentele feit dat de weerstand-

*) Deze orde van grootte moet volgens ons model één zijn.

rek-kromme minder gevoelig is voor de uitgangstoestand van het materiaal dan de trek-rek-kromme. Hoewel wij dit niet geheel kunnen onderschrijven lijkt ons het gestelde, wanneer geen mechanisch herstel plaatsgevonden heeft, in hoofdzaak juist. In de zojuist besproken weerstand-rek-kromme treft men als enige onzekere (structuurafhankelijke) factor de positie van de geblokkeerde dislocaties aan. Deze factor komt ook in de trek-rek-kromme naar voren, maar daar naast treft men in uitdrukkingen voor de trek-rek-kromme nog een structuurafhankelijke factor aan nl.: de weg (L_d) die een dislocatie aflegt voor hij geblokkeerd wordt. Het verband tussen de variabelen N en ε is $\frac{dN}{d\gamma} = \frac{1}{\lambda L_d}$ (γ is de afschuiving; deze hangt dus via een geometrische factor met ε samen). In de reeds verkregen uitdrukking voor τ kan men door substitutie γ in plaats van N als onafhankelijk variabele opnemen. Men betreft dan de door een dislocatie veroorzaakte afschuiving ook in de formule voor τ . Het aanwezig zijn van deze afschuiving in de formule(s) voor de trek-rek-kromme, is er de oorzaak van dat de trek-rek-kromme minder goed vast te leggen is dan de trek-weerstand kromme *).

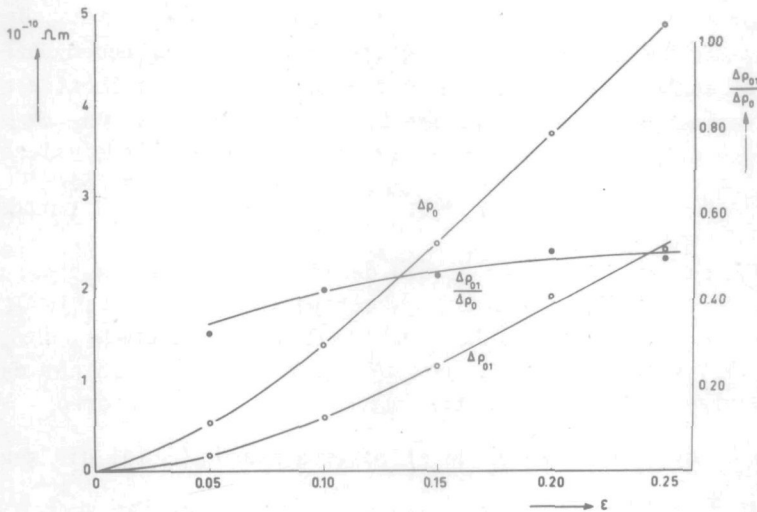
Enigszins vereenvoudigend kan men de inhoud van deze paragraaf samen vatten tot: De experimenten over het verband tussen kritische rekspanning en verhoging van de elektrische weerstand zijn niet in tegenspraak met hetgeen bekend is over de kritische rekspanning. Omdat de kritische rekspanning veroorzaakt wordt door de elastische interactie van de bewegende dislocaties met de inwendige spanningen, is het logischer de kritische rekspanning te meten als functie van de weerstand, dan als functie van de rek. Uit de weerstandsmetingen verkrijgt men enige informatie over de inwendige spanningen (men meet nl. een gemiddelde dislocatiedichtheid). De rek is minder eenvoudig te interpreteren.

*) Uit het verloop van $\Delta\rho_{01} = f(\varepsilon)$ volgt reeds dat L_d niet constant is tijdens deformatie. Indien L_d constant is moet namelijk $\Delta\rho_{01}$ evenredig met ε zijn (want $L_d = \frac{1}{\lambda \frac{dN}{d\gamma}}$). Uit fig. 24

blijkt, dat dit niet zo is.

3. Het verband tussen de dislocatiedichtheid en het aantal tijdens plastische deformatie gevormde puntdefecten

Berekeningen over het aantal puntdefecten, dat tijdens plastische deformatie gevormd wordt, vindt men bij v. Bueren ¹³). De resultaten waartoe deze auteur komt kunnen als volgt samengevat worden: Vorming van puntdefecten ($\Delta\rho_{o2}$, $\Delta\rho_{o3}$ en $\Delta\rho_{o4}$) geschiedt als functie van ϵ volgens ϵ^{δ_p} , waarbij de macht δ_p altijd groter dan één en kleiner dan 2 is. Dislocaties worden gevormd volgens ϵ^{δ_d} , maar δ_d is altijd kleiner dan één. Dit laatste is niet in overeenstemming met de experimenten; men vindt dat in beide gevallen de macht groter is dan één. Dit blijkt uit fig. 24; in deze figuur zijn de totale weerstandsverhoging ($\Delta\rho_o$) en de weerstandsverhoging t.g.v. de aanwezigheid van dislocaties gegeven. Fig. 24 is afgeleid uit fig. 7 en 22. De verhouding van $\Delta\rho_{o1}$ en de totale weerstandverhoging is vrijwel constant; de afwijking bij de lagere deformaties kan in ieder geval niet met de zojuist vermelde theorie verklaard worden.



Figuur 24
De totale weerstandsverhoging ($\Delta\rho_o$), de weerstand van de dislocaties ($\Delta\rho_{o1}$) en de verhouding van beide grootheden als functie van de rek.

In deze paragraaf zullen wij trachten een aannemelijke verklaring te vinden voor de evenredigheid van dislocatieweerstand

en de totale weerstandsverhoging. Deze evenredigheid treedt niet alleen op in het zojuist vermelde experiment, ook onder totaal andere omstandigheden vindt men ongeveer dezelfde verhoudingen. Wij kunnen bijvoorbeeld wijzen op de zeer hoge deformaties die in de walsmetingen van Manintveld ¹⁾ bereikt werden en op de experimenten van Blewitt ⁵¹⁾ aan éénkristallen. Hoewel $\Delta\rho_{01}$ bij deze experimenten niet bepaald werd volgens de in § 1 van dit hoofdstuk behandelde methode, maar de auteurs alleen een weerstandswaarde na herstel bij kamertemperatuur geven, mag men omdat deze waarden ongeveer overeenkomen met de weerstandswaarde die in fig. 8 van dit proefschrift gegeven is besluiten, dat ook onder de door de genoemde auteurs beschreven omstandigheden $\Delta\rho_{01}$ niet belangrijk anders is.

In de eerste plaats zal nu de verhouding van aantal puntdefecten en aantal dislocaties berekend worden, zonder ε hierin te betrekken. Hierbij zal gebruik gemaakt worden van het door Seitz gegeven mechanisme voor de vorming van puntdefecten door middel van snijdende schroefdislocaties. De bewegende schroefdislocatie wordt, nadat hij een zekere weg heeft afgelegd, geblokkeerd.

Wordt het glijvlak van een schroefdislocatie, die aan de afschuiving deelneemt, door N_K schroefdislocaties gesneden, dan zal een elementair stukje dl van de bewegende schroefdislocatie nadat het een afstand x afgelegd heeft $x \cdot N_K \cdot dl$ jogs bevatten. Is L_d de weg die dit stukje vanaf zijn ontstaan tot de blokkade aflegt dan

worden door dit stukje $dN_v = \int_0^{L_d} x \cdot N_K \cdot dl \cdot \frac{dx}{\lambda} = \frac{N_K}{2\lambda} L_d^2 dl$ puntdefecten gevormd.

In § 2 is gesproken over L_d als de afstand die iedere dislocatie aflegt. In het algemeen zal L_d echter voor ieder stukje dl een andere waarde hebben, zodat het totaal aantal gevormde puntdefecten (N_v) verkregen wordt door dN_v langs de gehele in het metaal aanwezige schroefdislocatielengte (F) te integreren; $N_v =$

$\frac{N_K}{2\lambda_F} \int L_d^2 \cdot dl$. Voeren we nu de effectieve waarde \bar{L}_d in, die gegeven

wordt door $\bar{L}_d^2 = \frac{1}{F} \int L_d^2 \cdot dl$, dan gaat de uitdrukking voor N_v over

in: $N_v = \frac{N_K}{2\lambda} F \cdot \bar{L}_d^2$. Geeft men nu met q aan welk gedeelte van de ge-

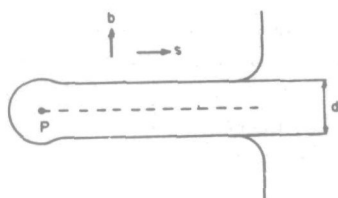
blokkeerde dislocaties schroefkarakter heeft en bedenkt men voorts, dat de weerstand van een puntdefect van dezelfde orde van grootte is als de weerstand van een dislocatie per atoomvlak, dan wordt de verhouding van de weerstanden van puntdefecten en dis-

locaties gegeven door $\frac{1}{2} \bar{L}_d^2 \cdot N_K \cdot q$. Volgens het experiment moet gelden $\frac{1}{2} \bar{L}_d^2 \cdot N_K \cdot q = 1$. Deze relatie is voorts onafhankelijk van de deformatie en de uitgangstoestand van het materiaal. Het is echter bekend, dat zowel \bar{L}_d als N beslist niet constant zijn onder die omstandigheden. \bar{L}_d neemt af bij de hogere deformaties. Dit blijkt bijvoorbeeld uit de metingen van $\Delta\rho_{01}$ als functie van de deformatie (zie § 2 van dit hoofdstuk). Ook N_K is niet constant; deze grootte zal wanneer dubbele afschuiving gaat optreden in sterke mate toenemen. Omdat $\bar{L}_d^2 \cdot N_K \cdot q$ constant dient te zijn (orde van grootte één) moeten dus in deze uitdrukking \bar{L}_d , N_K en q systematisch samenhangen. q zal geen orde van grootte met 0,5 verschillen. Men moet dan besluiten tot een samenhang tussen L_d en N volgens $\bar{L}_d = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Bedenkt men nu, dat $\frac{1}{\sqrt{N}}$ de afstand voorstelt tussen twee, het beschouwde glijvlak snijdende, dislocaties, dan blijkt uit deze beschouwing, dat onder alle omstandigheden, de weg die een dislocatie tot zijn blokkade aflegt, gelijk is aan de afstand tussen twee schroefdislocaties die hij op zijn weg snijdt.

Dit resultaat geeft interpretatiemoeilijkheden. Veronderstelt men namelijk dat een dislocatie gestopt wordt zodra hij op zijn weg een snijdende dislocatie ontmoet, dan worden in dit model geen puntdefecten meer gevormd omdat de schroefdislocaties elkaar niet meer snijden.

Een vrij eenvoudige verklaring van de relatie tussen \bar{L}_d en N kan men echter geven indien men veronderstelt, dat tijdens plastische deformatie geen interstitiële atomen gevormd worden maar op de plaats waar een rij interstitiële atomen gevormd had moeten worden, twee randdislocaties achterblijven met tegengesteld teken en glijvlakken die juist een atoomaafstand verschillen. Dit is schematisch in fig. 25 weergegeven. De schroefdislocatie beweegt zich in de richting s . In P snijdt een andere schroefdislocatie het glijvlak van de eerste. Zijn de schroeven gelijk (beide linksdraaiend of rechtsdraaiend) dan kan vorming van interstitiële atomen optreden volgens de getekende stippellijn. Is de energie van een dergelijke rij interstitiële atomen echter hoger dan de energie van twee dislocaties op een onderlinge afstand d , dan zal de door de getrokken lijn weergegeven situatie ontstaan. De energie van een interstitieel atoom is volgens Huntington²³⁾ zeker groter dan 4 eV. De energie van een paar randdislocaties



Figuur 25

hangt af van de afstand d . Bij een afstand van 10λ *) bedraagt de elastische spanningsenergie 0,5 eV per atoomvlak. Deze energie moet dan nog vermeerderd worden met de zelfenergieën van de beide dislocaties. Deze zelfenergie van een randdislocatie bedraagt ~ 1 eV per atoomvlak, zodat de energie van het bovenstaande dislocatiepaar $\sim 2,5$ eV is. Volgens deze schatting is vorming van een dislocatiepaar waarschijnlijker dan de vorming van interstitiële atomen. Interstitiële atomen kunnen alleen gevormd worden indien de snijdende dislocatie enigermate het karakter van een randdislocatie bezit. Daar na deze snijding relatief minder interstitiële atomen gevormd behoeven te worden, is de energie van een dergelijke rij interstitiële atomen lager. Indien deze energie lager is dan de energie van twee dislocaties (die dus gedeeltelijk schroefkarakter verkrijgen) is de vorming van interstitiële atomen mogelijk.

Het beeld, dat men nu van de plastische deformatie verkrijgt ziet er als volgt uit. De schroefcomponenten van de dislocaties die de afschuiving veroorzaken laten op hun weg door het kristal in hoofdzaak twee soorten fouten achter nl. vacatures en randdislocaties. De vacatures ontstaan uit een jog in de schroefdislocatie, dat ontstaan is uit de snijding van deze dislocatie met een niet gelijke schroefdislocatie (linksdraaiend snijdt rechtsdraaiend of omgekeerd). De dislocatieparen ontstaan achter jogs die verkregen zijn door snijding van gelijke schroeven. De op deze wijze gevormde dislocaties veroorzaken $\Delta\varphi_{01}$ en zijn tevens de oorzaak van de versteving. Dit laatste sluit zeer goed aan

*) De „evenwichtsafstand” tussen de twee dislocaties zal direct samenhangen met de afstand waar de, volgens de elasticiteitstheorie berekende, formules hun geldigheid verliezen. Schattingen van deze afstand geven meestal een waarde van enkele malen de roosterconstante. Wij menen dat een evenwichtsafstand van 10λ aan de hoge kant is. Mocht de evenwichtsafstand kleiner zijn, dan wordt de energie van het dislocatiepaar nog lager.

bij het experimentele gegeven, dat versterking voornamelijk dan optreedt, wanneer dubbele afschuiving mogelijk is ⁵²).

Uit het gegeven beeld is direct duidelijk, dat vacatures en dislocaties onder alle omstandigheden in gelijke mate gevormd worden omdat het vormingsmechanisme van beide storingen hetzelfde is. Om in te zien waarom de afstand van de geblokkeerde dislocaties gelijk is aan de afstand van de snijdende dislocaties, zien we even af van de wijze waarop de dislocaties, volgens ons beeld, geblokkeerd worden en letten wij alleen op het resultaat. Dit resultaat had ook verkregen kunnen worden, door randdislocaties die een afstand \bar{L}_d doorlopen hebben te blokkeren. Men treft dan echter geen vacatures aan. Het in deze paragraaf ontworpen beeld geeft dus een aannemelijke verklaring van de relatie $\bar{L}_d = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Wij dienen er voorts op te wijzen, dat de zojuist beschreven blokkade van de dislocaties ook werkelijk effectief is, m.a.w. door een aan te leggen schuifspanning kunnen de dislocaties, waaruit een dergelijk paar bestaat, niet meer uit elkaar bewogen worden. Indien op een afstand $10, \lambda$ de wisselwerking tussen de dislocaties weer volkomen elastisch is dan is de schuifspanning die nodig is om de twee dislocaties uit elkaar te bewegen minstens $\frac{1}{40} G$. Dit is enkele malen groter dan de bij gedeformeerde metalen optredende kritische schuifspanningen. Het gevormde dislocatiepaar is dus niet beweeglijk.

Indien interstitiële atomen tijdens plastische deformatie een kleinere vormingskans hebben dan vacatures, moet men een verschil kunnen constateren tussen de herstelkrommen na plastische deformatie en de krommen na bestralen. Verschillen tussen beide krommen bestaan inderdaad. De voornaamste verschillen zijn:

1. $\Delta\rho_2$ treedt niet op na bestralen en wel na plastische deformatie.
2. $\Delta\rho_5$ treedt alleen op na bestralen.

Zowel 1 als 2 kan verband houden met het in mindere mate aanwezig zijn van interstitiële atomen na plastische deformatie. In hoofdstuk II § 2 zijn reeds verschillende mogelijke verklaringen van beide punten genoemd. Mede in verband met onze conclusie, dat $\Delta\rho_3$ door vacatures veroorzaakt wordt (zie hoofdstuk VII § 4) menen wij $\Delta\rho_5$ aan de aanwezigheid van interstitiële atomen te moeten toeschrijven. Het niet optreden van $\Delta\rho_5$ na plastische deformatie is dan tevens verklaard.

H o o f d s t u k VI.

D I S C U S S I E V A N H E T H E R S T E L

1. *Het gelijktijdig herstel van weerstand en mechanische eigenschappen*

De afname van $\Delta\rho_1$ gaat gepaard met rekristallisatie. Aangezien rekristallisatie niet het onderwerp van dit proefschrift is zal met een enkele opmerking over dit herstel worden volstaan.

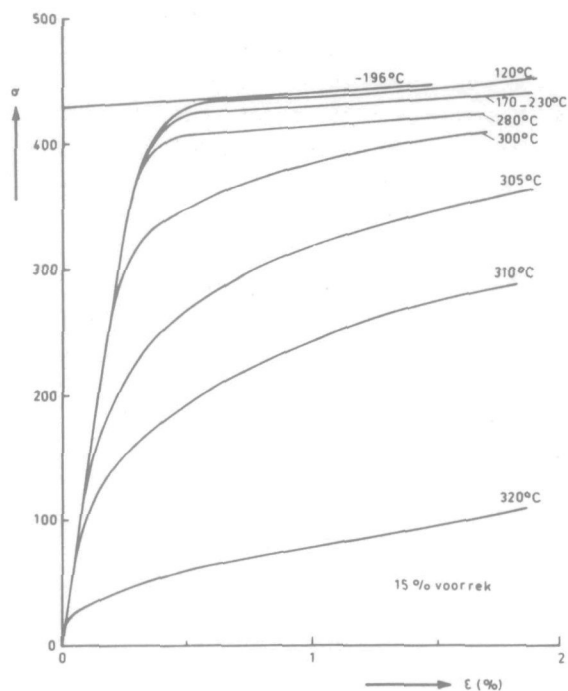
Rekristallisatie is door vele auteurs, met behulp van de verandering van diverse fysische eigenschappen, onderzocht. Onze waarnemingen wijken niet af van hetgeen reeds bekend is. De waarde van de activeringsenergie is $\sim 2,2$ eV. Ook het verloop van $\Delta\rho_1$ als functie van de tijd, wijst er op, dat rekristallisatie plaatsvindt. Immers, eerst blijft $\Delta\rho_1$ over lange tijd vrijwel constant en plotseling vindt dan binnen een tamelijk kort tijdsverloop het gehele herstel plaats (fig. 9)⁵³). Een eenvoudige verklaring voor dit trage herstel bij de korte tijden is wellicht de volgende (Cottrell⁵⁴): De kiemen, waaruit de nieuwe kristallen groeien, hebben een klein oriëntatieverschil met het kristal waaruit ze zijn ontstaan. Nu is gebleken, dat de groeisnelheid van een gerekristalliseerd kristal in sterke mate afhankelijk is van het oriëntatieverschil tussen dit kristal en zijn nog niet gerekristalliseerde burens. Deze snelheid is groter naarmate het oriëntatieverschil groter is. Kiemen van nieuwe kristallen hebben slechts een klein oriëntatieverschil t.o.v. hun directe omgeving (Cahn⁵⁵). De groeisnelheid zal dientengevolge in de eerste groeistadia gering zijn. Pas wanneer de kiem al enigermate uitgegroeid is en aan verder verwijderde gedeelten van het oude kristal gaat grenzen zal zijn groeisnelheid hoger zijn door de grotere oriëntatieverschillen.

De theorie van Cahn⁵⁵) over rekristallisatie geeft ook een redelijke verklaring van het, door ons geconstateerde, verband tussen $\Delta\rho_1$ en σ tijdens herstel (fig. 7). In deze theorie wordt verondersteld, dat het eerste stadium van mechanisch herstel bestaat uit een heroriëntatie van de dislocaties, hoofdzakelijk op de plaatsen waar de inwendige spanningen het grootst zijn. De, hierdoor ontstane, spanningsvrije gebiedjes zijn de zojuist ge-

noemde kiemen van de nieuwe kristallen. Uit fig. 7 blijkt, dat men het mechanisch herstel kan verdelen in twee gedeelten, namelijk: een gedeelte waar σ relatief sterker afneemt dan de weerstand (zie bijv. F-S in fig. 22) en een gedeelte waar de rek-grens nog maar weinig daalt, de weerstand daarentegen nog aanzienlijk afneemt (S-A in fig. 22). Men kan dit aldus opvatten: in het eerste herstelstadium nemen, door de spanningsvrije rangschikking van de dislocaties de inwendige spanningen sterk af; het aantal dislocaties (en dus ook $\Delta\rho_1$) neemt echter in mindere mate af. Naarmate het herstel verder voortschrijdt zullen enkele gunstig gelegen kiemen in sterke mate gaan uitgroeien (rekristallisatie). Bij deze rekristallisatie zullen alle nog aanwezige dislocaties vernietigd worden, waardoor tijdens rekristallisatie de weerstand nog sterk af kan nemen.

Hoewel deze verklaring van het gedrag van weerstand en rek-grens tijdens herstel zeer wel acceptabel is, dienen wij echter toch nog in te gaan op de vraag of dit gedrag ook te verklaren zou zijn uit de inhomogeniteit van het materiaal tijdens rekristallisatie. Rekristalliseert de draad bijvoorbeeld zodanig, dat men hem op kan vatten als een serieschakeling van gerekristalliseerd en niet gerekristalliseerd metaal, dan zal de waarde van σ relatief sterker afnemen dan de waarde van $\Delta\rho_1$. Een dergelijke structuur kan men echter tijdens rekristallisatie niet verwachten. De draad bestaat tijdens rekristallisatie immers uit hard materiaal met groeiende kernen van zacht materiaal. Deze nieuwe kristallen blijven altijd kleiner dan de draaddiameter (de kristalgrootte is 0,05 mm en de draaddiameter 0,25). Veronderstelt men, dat de nieuwe kristallen zo weinig tot de trek-rekkromme bijdragen, dat men deze kristallen als niet aanwezig kan beschouwen, dan is de afname van σ in dit model recht evenredig *) met de afname van $\Delta\rho_1$; de rechte lijn die in het $\Delta\rho_1 - \sigma$ diagram dit verband weergeeft moet een zodanige helling hebben, dat hij na verlenging door A gaat. Dit blijkt niet zo te zijn. Men kan zelfs met de trek-rekkrommen aantonen, dat de afname van σ in 't geheel niet te wijten is aan een gedeeltelijke rekristallisatie van de draad, maar dat veeleer de afname van σ tot stand komt door een homogeen zachter worden van het materiaal. Indien namelijk in het metaal gerekristalliseerde gedeelten voorkomen moet voor span-

*) In dit model is zowel de afname van de weerstand als de afname van de rek-grens evenredig met het volume van het gerekristalliseerde materiaal.



Figuur 26
Trek-rekkrommen van 15% voorgerekte en bij verschillende temperaturen herstellende draden. σ is gegeven in willekeurige eenheden.

ningen groter dan de rekgrens van gerekristalliseerd materiaal, ook het elastische gedeelte van de trek-rekkromme lager liggen dan normaal. Uit fig. 26 blijkt, dat dit verschijnsel niet optreedt.

Het lijkt dan uitermate waarschijnlijk, dat het in fig. 22 gegeven verband tussen $\Delta\rho_1$ en σ betrekking heeft op een structuurwijziging in het kristal zelve. Een bevestiging van deze opvatting kan verkregen worden door met roentgenstralen de textuur van de draad te bepalen. Het blijkt, dat de textuur in S en F niet verschilt; tussen S en A bemerkt men echter een verandering van textuur. Dit wijst er ook op, dat het grootste gedeelte van de rekristallisatie tussen S en A plaatsvindt.

Een merkwaardige eigenschap van de herstellkrommen is dat $\Delta\rho$ negatieve waarden aan kan nemen (fig. 9). Er zijn controlemetin-

gen uitgevoerd om na te gaan of hier een precipitatie van onzuiverheden in het spel is. Deze metingen zijn uitgevoerd met draden die na gloeien op 550°C langzaam afgekoeld zijn tot 200°C. Op deze temperatuur zijn de draden 70 uur gegloeid en daarna weer langzaam afgekoeld tot kamertemperatuur. Wanneer men aan deze draden herstelmetingen verricht, vindt men dezelfde negatieve waarde van $\Delta\rho$.

Een verklaring van dit effect zou gevonden zijn, indien kristalgrenzen een merkbare invloed op de weerstand hebben. Het materiaal kan na de rek en de gloeibehandeling grofkorreliger zijn dan in de uitgangstoestand, waardoor een lager weerstand verkregen wordt. Veronderstelt men bijvoorbeeld, dat een kristalgrens op een zodanige wijze uit dislocaties opgebouwd is, dat men evenveel dislocaties in de grens aantreft als deze atoomrijen bevat, dan treft men in een metaal met een kristal grootte van 0,05 mm 3×10^{10} dislocaties per cm^2 in de grenzen aan. Gebruikt men de in hoofdstuk V § 2 gediscussieerde (experimentele) waarde voor de weerstand van een dislocatie, dan geven 3×10^{10} dislocaties cm^{-2} een weerstandswaarde die de goede orde van grootte heeft. Een belangrijk verschil in kristal grootte tussen de beide gegloeide toestanden kon echter niet geconstateerd worden. Het is dus niet goed mogelijk het verschil in weerstand uit een verschil in kristal grootte te verklaren. Het is wel mogelijk dat in het materiaal met de laagste weerstand de kristallen beter passen; d.w.z. de oriëntatieverschillen tussen aangrenzende kristallen zijn kleiner. De grenzen bevatten dan minder dislocaties en de weerstand is lager. De mogelijkheid dat veranderingen in de mozaïekstructuur van invloed zijn, kan men echter niet uitsluiten.

2. *Herstel van een door vacatures veroorzaakte weerstandsverhoging*

In deze en de volgende paragrafen zal het herstel van een, door vacatures veroorzaakte, weerstandsverhoging besproken worden *). Het gedrag van een dergelijk herstel zal vergeleken wor-

*) Voor zover in dit hoofdstuk geen absolute waarde van de diffusiecoëfficiënt bekend behoort te zijn, gelden de te geven beschouwingen ook wanneer het herstelproces veroorzaakt wordt door (bijvoorbeeld) diffusie en vernietiging van interstitiële atomen. In dit verband verdient speciaal de herstelkromme B₂ (§ 4) de aandacht.

den met de experimentele herstelkrommen. Zoals reeds in hoofdstuk II § 2 ter sprake gekomen is, komen voor een dergelijke vergelijking zowel de herstelkrommen van $\Delta\rho_2$ als van $\Delta\rho_3$ in aanmerking. Wij zullen ons beperken tot een bespreking van $\Delta\rho_2$ en $\Delta\rho_3$, $\Delta\rho_4$ blijft geheel buiten beschouwing. Ook zal geen poging worden ondernomen om, wanneer op grond van onze experimenten blijkt, dat $\Delta\rho_2$ niet aan vacatures kan worden toegeschreven, een andere reden voor het optreden van $\Delta\rho_2$ te geven.

Het verschil tussen de herstelkrommen van $\Delta\rho_1$ en de overige herstelstappen is duidelijk te zien (zie fig. 9 en 9a). Bij $\Delta\rho_1$ ziet men als functie van de tijd eerst een geringe en vervolgens een zeer snelle afname. De herstelkrommen van de overige stappen dragen een geheel ander karakter; het herstel verloopt eerst zeer snel, maar wordt naar langer tijden steeds trager. De helling van de herstelkromme kan met vele factoren 10 afnemen zonder dat (zoals dit bij een negatieve e -macht het geval zou zijn) de herstelstap tot een te verwaarlozen waarde daalt.

Hoe moet men zich nu denken dat de weerstandsafname tot stand komt? Op $t = 0$ zijn de vacatures op één of andere wijze over het rooster verdeeld. Is de temperatuur hoog genoeg, dan zullen de vacatures zich sprongsgewijs verplaatsen. Ze zullen zich slechts zolang in het rooster bevinden, tot ze, al diffunderend, bij een plaats geraken, waar ze geëlimineerd worden (dislocaties *) of kristalgrenzen). Het aantal sprongen dat nodig is om van de positie op $t = 0$ tot de plaats van verdwijnen te geraken, zal voor iedere vacature afzonderlijk een grootheid zijn die afhankelijk is van het toeval; er bestaat tussen de opeenvolgende sprongen van de vacature geen correlatie. Na middelen over grote aantallen mag men echter voor vacatures die zich dicht bij een plaats van verdwijnen bevinden, een kortere diffusietijd verwachten dan voor degenen die zich verder weg bevinden. Gemiddeld bevindt een vaca-

*) De eliminatie van vacatures (en interstitiële atomen) bij dislocaties is slechts uit veronderstellingen bekend. Uit geometrische en energetische beschouwingen volgt direct, dat de gunstigste plaats voor de eliminatie van een vacature, een jog in een lijndislocatie is. De energiewinst is dan juist gelijk aan de vormingsenergie van een vacature. De toestand na het inspringen is energetisch nl. volkomen gelijk aan de toestand voor het inspringen. Het enige (geometrische) verschil is, dat de jog een atoomafstand langs de dislocatie-as opgeschoven is. Bereikt een vacature de dislocatie-as op een punt waar zich geen jog bevindt, dan zal de vacature langs de as diffunderen tot hij een jog bereikt. Daar de beweeglijkheid in de dislocatie-as hoog is, zal men de tijd die nodig is voor de diffusie langs de as kunnen verwaarlozen.

ture zich gedurende een tijd $v^{-1} e^{\frac{\Delta F}{kT}}$ (ΔF = verschil in vrije energie tussen de geactiveerde en de normale toestand van een vacature) op een bepaalde roosterplaats. Is de vacature ten tijde t verdwenen, dan heeft de vacature gedurende deze tijd een aantal

sprongen $j = t \cdot v \cdot e^{-\frac{\Delta F}{kT}}$ gemaakt. Is de herstelkromme bekend dan kan men uit deze kromme dus zonder meer aflezen hoeveel vacatures een bepaald aantal sprongen moet maken voor ze bij een plaats geraken waar ze geëlimineerd worden. Uit de herstelkromme kan men dus een frequentiekromme van de sprong aantallen samenstellen. Verticaal zet men het aantal vacatures uit met een bepaald aantal, tot de eliminatie, afgelegde sprongen. Horizontaal staat het aantal sprongen uit. Stelt men de genormaliseerde frequentiekromme voor door $f(j)$ en de herstelkromme door $g(t)$ dan is het verband tussen

beide krommen gegeven door: $g(t) = \int_{j=t}^{\infty} v \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) f(j) dj$. De frequen-

tiekromme bezit een zekere spreiding. Het zal nu blijken, dat de spreiding welke men experimenteel vindt, groter is (factor 100) dan de spreiding die men mag verwachten (wanneer we tenminste veronderstellen, dat de puntdefecten verdwijnen na een diffusie in homogeen materiaal).

Een grote spreiding in de frequentiekromme betekent voor g , dat het herstel binnen een groot interval van de $\log t$ as plaatsvindt *). Om theorie en experiment te vergelijken zal in het vervolg de herstelkromme (g) dienen. In § 3 wordt de experimentele herstelkromme bepaald, in § 4 zal deze kromme met diverse berekende krommen vergeleken worden.

Voor de bepaling van een experimentele herstelkromme is dus een door vacatures veroorzaakte weerstandsverhoging nodig. Een dergelijke weerstandsverhoging kan $\Delta\rho_3$ zijn. Hoewel er nog meningsverschillen bestaan over de aard van de storing (interstitiële)atomen of vacatures) kan de discussie over de herstelkrommen in § 4 zelfs onafhankelijk daarvan plaatsvinden. Een vergelijking van de berekende herstelkrommen met de herstelkrommen van

*) Met de uitdrukking: „het herstel vindt plaats binnen een bepaald interval van de $\log t$ as“ wordt bedoeld dat voor tijden kleiner dan de onderste grens van het interval het herstel kleiner is dan een bepaald percentage, terwijl voor tijden groter dan de bovenste grens de gehele stap hersteld is, op een bepaald percentage na. Omdat het herstel zich over verscheidene decaden uitstrekt worden de krommen als functie van $\log t$ uitgezet.

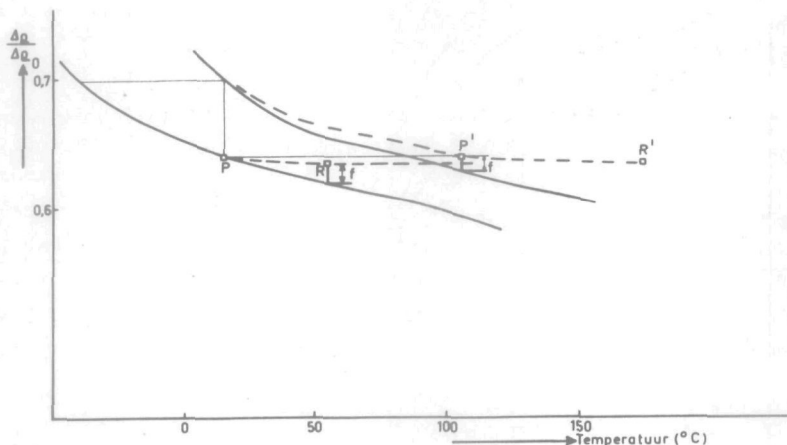
$\Delta\rho_2$ zal niet plaatsvinden. De reden hiervoor volgt uit de veronderstelling, dat het materiaal een homogene diffusiecoëfficiënt heeft. Het blijkt uit de experimenten, dat $\Delta\rho_2$ geen constante activeringsenergie bezit, zodat indien $\Delta\rho_2$ door puntdefecten veroorzaakt wordt, deze storingen nooit een homogene diffusiecoëfficiënt kunnen bezitten. Het zal echter blijken, dat ook $\Delta\rho_3$ geen homogene diffusiecoëfficiënt kan bezitten. Wanneer wij dan ook in § 5 veronderstellen, dat het materiaal niet homogeen is (wat de diffusieconstante betreft) zal $\Delta\rho_2$ opnieuw in de beschouwingen betrokken worden.

De berekende herstelkrommen zijn altijd functies van een veranderlijke $\frac{D \cdot t}{L^2}$, waarbij L één of andere karakteristieke lengte is in het bij de berekening gebruikte model. Omdat de waarde van de factor $\frac{D_0}{L^2}$ nogal onzeker is, worden alle krommen wanneer ze als functie van de tijd uitgezet zijn zodanig langs de $\log t$ as verschoven tot de beste onderlinge aanpassing verkregen wordt. De waarde van L kan in de verschillende gevallen dan variëren van $10^{-2} - 10^{-5}$ cm en blijft dus aanvaardbaar.

3. Samenstelling van een volledige herstelkromme van $\Delta\rho_3$

Een volledige herstelkromme is bij één temperatuur nooit gemeten. Hiervoor zijn te lange tijden nodig. Een dergelijke volledige herstelkromme zal uit de metingen bij de verschillende temperaturen samengesteld moeten worden. Omdat de herstelkrommen functies zijn van $D \cdot t$ *) volgen de verhoudingen van de waarden van D bij de verschillende hersteltemperaturen direct uit de verhoudingen van de tijden die nodig zijn voor een bepaald herstel. Een volledige herstelkromme kan verkregen worden door de metingen, bij de verschillende temperaturen, aan elkaar te passen, na omrekening van de tijdassen bij de verschillende temperaturen op dezelfde tijdas. Als tijdseenheid is in fig. 28 gebruikt 1 min. hersteltijd bij -30°C .

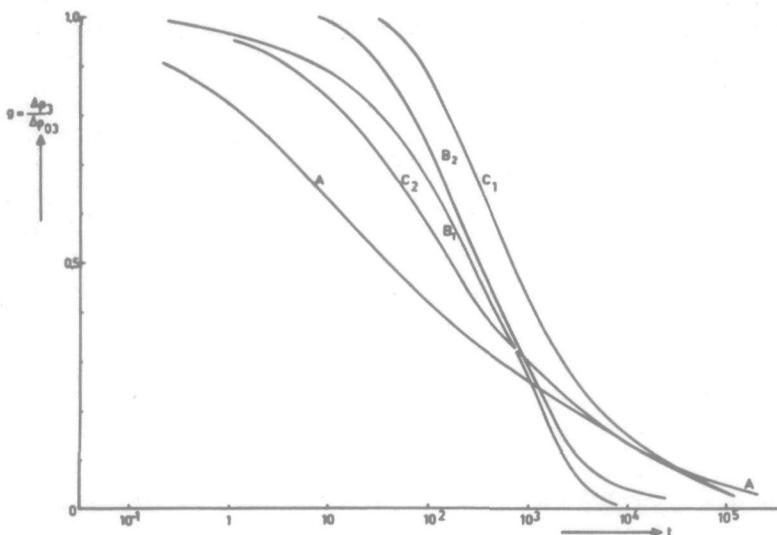
*) Wanneer de puntdefecten door een diffusieproces verdwijnen, is P (zie hoofdstuk II § 1) gelijk aan de diffusieconstante van deze storingen. Met D wordt de diffusieconstante van vacatures bedoeld. Uit de differentiaalvergelijking $\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c$ volgt direct, dat de herstelkrommen functies van $D \times t$ zijn. Ook D bestaat weer uit een temperatuurafhankelijk en een onafhankelijk deel volgens $D = D_0 \cdot e^{-Q/kT}$.



Figuur 27
De scheiding van $\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_2$.

De waarden van $\Delta\rho_3$ in fig. 28 zijn steeds betrokken op de totaalwaarde van $\Delta\rho_3$ ($\Delta\rho_{o3}$). De waarden van de functie $g = \frac{\Delta\rho_3}{\Delta\rho_{o3}}$ liggen dus tussen 0 en 1. De herstelkromme wordt ontleend aan fig. 8. Men kan in deze figuur niet direct zien bij welke waarden van $\Delta\rho$ de waarden $g = 0$ en $g = 1$ behoren. Uit metingen van andere auteurs ¹⁾ is reeds gebleken dat $\Delta\rho_{o3} = \Delta\rho_{o4}$. Vastleggen van $g = 0$ is dus voldoende om ook te bepalen bij welke waarde van $\Delta\rho$ de waarde $g = 1$ gelegen is *). De waarde $g = 0$ kan bepaald worden door het herstel tussen 0 en 100°C te splitsen in zijn beide componenten. Deze splitsing is uitvoerbaar, indien beide componenten een constante activeringsenergie bezitten. Wij nemen daarom aan, dat in het vermelde temperatuurtraject twee herstelstappen optreden, één stap met een constante activeringsenergie van 0,65 eV en één met 1,3 eV. In fig. 27 zijn de herstelkrommen voor 1 en 500 min. uit fig. 8 overgenomen. Men gaat gemakkelijk na dat de invloed van een volgende stap in de kromme voor de korte tijd reeds bij lager temperatuur meetbaar is dan in de kromme voor de lange tijd. Stel P is een punt op de kromme voor 500 min. waar de invloed van $\Delta\rho_2$ nog niet meetbaar is. Indien bij dezelfde waarde van $\Delta\rho$ dit voor de 1 min. kromme wel zo is, zal deze laatste kromme te laag liggen. Hoe deze kromme zou moeten lopen, indien

*) Het is overigens niet erg belangrijk bij welke waarde van $\Delta\rho$ de waarde $g = 1$ precies gelegen is. De verschillen tussen berekende en experimentele krommen zijn zo groot dat een enigszins andere ligging van deze waarde niet veel invloed heeft op de discussie.



Figuur 28
 Experimentele herstelkromme (A) van $\Delta\rho_3$ en berekende herstelkrommen van een door vacatures veroorzaakte weerstandsverhoging. De tijdseenheid is 1 min. hersteltijd bij -30°C .

alleen herstel van $\Delta\rho_3$ optrad kan men, met behulp van de activeeringsenergie van 0,65 eV, tot P' berekenen uit het verloop van de 500 min. kromme*). Het blijkt dan dat in P' reeds een gedeelte f van $\Delta\rho_2$ hersteld is. Bij welke temperatuur de 500 min. kromme deze afwijking zal vertonen, kan weer met behulp van de activeeringsenergie van 1,3 eV berekend worden; daarmede wordt R verkregen en uit R weer R' enz. Zo voortgaande ziet men beide krommen tot dezelfde asymptotische waarde naderen. Deze waarde bepaalt

dan de nulwaarde van g . Deze nulwaarde ligt bij $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} = 0,63$. Zijn

$\Delta\rho_{0,3}$ en $\Delta\rho_{0,4}$ gelijk, dan ligt dus $g = 1$ bij $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} = 0,81$. Met de-

ze gegevens is de herstelkromme van $\Delta\rho_3$ volledig vastgelegd. In fig. 28 A is de volledige herstelkromme gegeven. De tijd t is zodanig gekozen, dat deze kromme het herstel bij -30°C weergeeft.

Bij -30°C is bij $t = 6$ sec. reeds een merkbaar herstel inge-

*) Ook bij deze berekening maakt men weer gebruik van het feit dat beide herstelstappen functies van $P \cdot t$ zijn, waarbij P verschillend is voor beide herstelstappen.

treden terwijl bij $t = 6 \cdot 10^6$ sec. het herstel van deze stap nog niet geheel afgelopen is. Het aantal sprongen, dat een vacature

gedurende deze tijden maakt, kan berekend worden uit $j = t \cdot v \cdot e^{-\frac{\Delta F}{kT}}$. Bij de berekening van j is de activeringsentropie ΔS (zie ook hoofdstuk II § 1) een tamelijk onzekere factor. Wij zullen bij berekeningen van j , ΔS *) verwaarlozen (Lomer en Cottrell ²⁴). Met een waarde van 10^{13} sec⁻¹ voor de Debye-frequentie en een waarde van 0,65 eV voor Q berekent men, dat genoemde tijden (6 en $6 \cdot 10^6$ sec.) corresponderen met aantallen sprongen van resp. 3 en $3 \cdot 10^6$. In het vervolg zal, zoals in de vorige paragraaf reeds uiteengezet is, niet zozeer op de absolute waarde van dit aantal sprongen gelet worden, maar wel op een juiste aanpassing van berekende herstelkrommen aan de zojuist samengestelde experimentele kromme. Dit komt dus neer op een poging een model te construeren waarmee de grote spreiding in het aantal, door de vacatures gemaakte sprongen, verklaard kan worden.

4. Berekening van enkele herstelkrommen

Bij het kiezen van een model heeft men een grote mate van vrijheid. Deze vrijheid betreft zowel de keuze van de positie van de vacatures op $t = 0$, als de keuze van de plaatsen waar deze vacatures verdwijnen. Om een indruk te krijgen hoe de herstelkromme moet verlopen, zullen in deze paragraaf vier karakteristieke modellen berekend worden. Het eerste model is het meest voor de hand liggende geval; op $t = 0$ is de distributie van de vacatures homogeen. De vacatures verdwijnen op vlakken die zodanig gerangschikt zijn dat het materiaal in gelijke kubussen wordt verdeeld. Bij het tweede model wordt de invloed van een inhomogene begin-distributie nagegaan. Uit het derde model berekenen wij hoe de herstelkromme moet verlopen indien de verdwijnplaatsen geen

*) Door verwaarlozing van ΔS zijn de berekende waarden van j te laag. Men zou ΔS kunnen schatten uit de, met zelfdiffusie-me-

tingen verkregen, waarde van D_0 ($\approx \frac{1}{6} \lambda^2 \cdot v e^{-\frac{\Delta S_z}{k}}$), ware het niet dat de door verschillende auteurs voor D_0 opgegeven waarden zo sterk uiteenlopen, dat men weinig zekerheid heeft over de werkelijke waarde ⁵⁶). Bovendien verschilt ΔS_z , hoewel vermoedelijk weinig, met ΔS in waarde.

vlakken, maar punten zijn. Met het vierde model geven wij ons er tenslotte rekenschap van hoe de herstelkromme moet verlopen, wanneer herstel plaatsvindt door recombinitie van vacatures en een even grote hoeveelheid interstitiële atomen.

Het eerste model, waarmede men getracht heeft het verloop van g als functie van de tijd te verklaren was de diffusie naar het oppervlak van een bol ^{29,30}). De vacatures zijn in dit model op $t = 0$ homogeen over de bol verdeeld (concentratie c_0). Op ieder punt van het boloppervlak kunnen de vacatures geëlimineerd worden.

Door oplossing van de differentiaal vergelijking $\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c$

(c = concentratie van de vacatures), met inachtnaam van rand en beginvoorwaarden, vindt men de concentratie als functie van tijd en plaats. Middelt men de concentratie over de ruimte en stelt

men $\frac{c}{c_0}$ gelijk aan g , dan is de herstelkromme bekend. Voor het

geval de diffusie niet naar het oppervlak van een bol, maar naar de zijden van een kubus plaatsvindt wordt de tijdsafhankelijkheid

gegeven door fig. 28 B_1 . De oplossing is een functie van $\frac{D \cdot t}{L_1^2}$ waar-

bij L_1 de ribbe van de kubus is. De grootte van L_1 is zo gekozen, dat de kromme B_1 enigszins bij A aanpast. Indien $D_0 = 1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ en $Q = 0,65 \text{ eV}$ moet voor L_1 de waarde 10^{-4} cm gekozen worden. De aanpassing is niet bijzonder goed. Vooral bij de lange tijden, waar de kromme B zeer snel afvalt, vertoont de experimentele kromme een veel geringere afname.

Een grotere spreiding in de afstanden waarover de vacatures moeten diffunderen kan verkregen worden, indien de vacatures over minder plaatsen beschikken waar ze kunnen verdwijnen. Een verbetering van de berekende kromme is niet te bereiken door L_1 te vergroten; in dit geval verschuift de kromme alleen langs de $\log t$ as, de vorm van de kromme blijft dezelfde. Ook een andere plaatsing van de vlakken wijzigt het karakter van de herstelkromme niet noemenswaard. Er valt wel een verbetering te verkrijgen indien de vacatures slechts op één van de kubusvlakken kunnen verdwijnen. Omdat een dergelijke situatie zich periodiek in het kristal moet kunnen voortzetten, dient de distributie van de vacatures noodzakelijkerwijs inhomogeen te zijn. Een dergelijke situatie kan het beste toegelicht worden aan de hand van de volgende twee voorbeelden.

In het eerste extreme voorbeeld bevinden alle vacatures zich

op $t = 0$ op een afstand L_2 van het punt van verdwijnen. Het model is één dimensionaal. De situatie bij $x = 0$ zet zich periodiek voort langs de x as, met periode $V \gg L_2$. De rand en beginvoorwaarden luiden: op $t = 0$ geldt voor iedere x $c = 0$ behalve voor $x = L_2$: $c = \infty$ voorts is bij iedere t $c = 0$ in $x = 0$ *).

Deze rand en beginvoorwaarden leiden tot herstelkromme C_1 in fig. 28. L_2 is weer zodanig gekozen dat (voor lange tijden) een zo goed mogelijke aanpassing verkregen wordt ($L_2 = 10^{-5}$ cm).

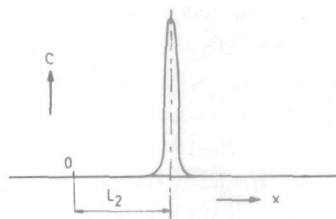
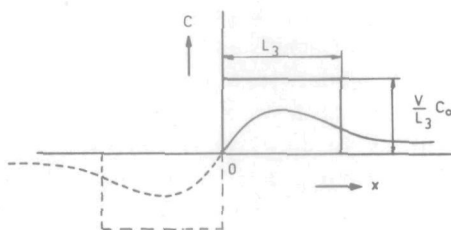


Figure 29
Model voor de berekening van
de herstelkromme C_1 .

Fig. C_2 geeft een iets betere aanpassing te zien. Deze kromme is ontstaan uit een model dat ongeveer gelijk is aan het bovenstaande. In dit model is de concentratiepiek vervangen door een eindige concentratie over een eindige lengte. De vacatures kunnen weer alleen in $x = 0$ verdwijnen *).



Figuur 30
Model voor de berekening van
de herstelkromme C_2 .

De beide laatste krommen benaderen iets beter de experimentele kromme. Bij de lage waarden van g is de overeenstemming zelfs

*) Voor de berekening zie Appendix.

zeer goed te noemen. Bij de hogere waarden bestaat echter nog een grote discrepantie. Dit is niet zo'n bezwaar als de interpretatiemoeilijkheden die dit model geeft. De betere aanpassing van de krommes C is nl. zeer essentieel verbonden met de veronderstelling, dat de op een bepaalde plaats geconcentreerde vacatures slechts één punt van verdwijnen bezitten ($V \rightarrow \infty$). Zodra de vacatures op meerdere punten kunnen verdwijnen benadert de herstelkromme meer het karakter van de kromme B_1 . De veronderstelling dat de plaats waar de vacatures gevormd zijn, zich steeds vlak bij een dislocatie behoort te bevinden, vindt voorts geen enkele steun in theorieën over vorming van vacatures en blokkade van dislocaties tijdens plastische deformatie.

Een ander punt dat met de beschreven modellen niet verklaard kan worden is de afhankelijkheid van de herstelkrommen van de mate van vervorming. In fig. 33 (zie § 6) is met de gestippelde kromme weergegeven hoe het herstel van $\Delta\rho_3$ verloopt bij een draad die minder gedeformeerd is dan de draden waaraan de kromme A gemeten is. Deze verandering van het karakter van de herstelkromme blijkt reeds uit het, door Eggleston ¹⁴⁾ geconstateerde, verschil tussen de herstelkrommen van bestraald en gedeformeerd materiaal. Deze auteur bemerkte dat het herstel van $\Delta\rho_3$ bij bestraald koper in een kleiner temperatuurinterval plaatsvindt dan het herstel van de zelfde stap bij gedeformeerd koper. Uit fig. 11 van dit proefschrift kan men ook afleiden dat voor hogere deformaties het herstel binnen een steeds groter interval van de $\log t$ as plaatsvindt *). Uit fig. 33 blijkt dus dat de herstelkromme bij sterkere deformatie van type B in type C overgaat. Op grond van het model waaraan de krommen C ontleend zijn, zou men eerder het omgekeerde verwachten. Veronderstelt men namelijk, dat na plastische deformatie de vacatures zich in groepen in het rooster bevinden (met enkele dislocaties in de directe omgeving en andere dislocaties op zeer grote afstand), dan is het waarschijnlijker dat bij toenemende dichtheden van vacatures en dislocaties een overgang van type C naar B optreedt.

In het voorgaande is voortdurend aangenomen dat de diffusie naar lijnvormige dislocaties gelijkstaat met de diffusie naar platte vlakken. Om na te gaan hoe een eventueel verschil in de

*) De in fig. 33 gegeven gestippelde kromme heeft slechts illustratieve waarde. Het is, gezien de geringere nauwkeurigheid van de herstelkrommen bij de lagere deformaties, niet mogelijk meer waarde aan de gestippelde kromme toe te kennen.

herstelkrommen naar voren komt, berekenen wij de herstelkromme voor het geval de vacatures in puntvormige verdwijnplaatsen geëlimineerd worden. Zijn, zowel de verdwijnplaatsen (met concentratie $\frac{1}{m}$) als de vacatures homogeen over het rooster verdeeld,

dan wordt de herstelkromme gegeven door $g = e^{-\frac{6D \cdot t}{m\lambda^2}}$ *). Het herstel treedt nu zelfs binnen een zeer klein interval van de $\log t$ as op. Men kan dan niet verwachten dat bij de diffusie naar lijn- of vlakvormige verdwijnplaatsen dit interval groter zal zijn dan wanneer diffusie naar platte vlakken optreedt. Het lijkt dus niet waarschijnlijk dat het verloop van de experimentele herstelkromme verklaard kan worden met behulp van veronderstellingen over het karakter van de verdwijnplaatsen (punt, lijn of vlak).

Uit het laatste model volgt direct de herstelkromme voor het geval het herstel plaatsvindt door een recombinatieproces. Naarmate het recombinatieproces verder voortschrijdt, vermindert de kans op een recombinatie omdat een verdwijnplaats ophoudt te bestaan wanneer de recombinatie heeft plaatsgevonden. Is het aantal plaatsen van verdwijnen even groot als het aantal aanwezige puntdefecten **) dan wordt de herstelkromme gegeven door

$$g = \frac{1}{1 + \frac{6D \cdot t}{\lambda^2} c_0}$$

Deze herstelkromme is gegeven als fig. 28 B₂. Het blijkt dat ook deze kromme het verloop van de experimentele kromme niet kan benaderen ***).

Wij kunnen deze paragraaf aldus samenvatten: wanneer men, uitgaande van de differentiaalvergelijking $\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c$, het verloop van de herstelkromme van een door puntdefecten veroorzaakte weerstandverhoging berekent, blijkt, dat men moeilijk zodanige rand- en beginvoorwaarden kan opstellen, dat het herstel binnen een even groot interval van de $\log t$ as plaatsvindt als bij de experimentele kromme. Ook kan men met de berekende modellen de ver-

*) Zie Appendix.

**) Zowel de bewegende als de niet bewegende puntdefecten kunnen vacatures en interstitiële atomen zijn. Het is bij de berekening trouwens niet essentieel dat een van beide effecten niet beweegt.

***) Voor de berekening zie Appendix.

andering van het karakter van de herstelkromme met de informatie niet verklaren.

5. *Invloed van een niet homogene diffusieconstante op de herstelkromme*

In de vorige paragraaf is geconstateerd dat drastische veranderingen van rand en beginvoorwaarden het gedrag van de herstelkromme niet in sterke mate beïnvloeden. Men kan dus vermoeden dat de differentiaalvergelijking niet juist is. Wil men toch de veronderstelling, dat Δp_3 door puntdefecten veroorzaakt wordt, handhaven en wil men tevens deze storingen door een diffusieproces laten verdwijnen, dan moet men noodzakelijkerwijs veronderstellen dat de diffusieconstante niet homogeen of niet isotroop is. Hoe komt in de herstelkromme naar voren dat het materiaal - bijvoorbeeld - niet homogeen is? Men treft dan, volgens de veronderstelling, in het metaal gebieden aan met een hoge en gebieden met een lage diffusieconstante. Is de temperatuur zo hoog dat herstel plaats kan vinden, dan zullen de vacatures in gebieden met een hoge diffusieconstante het eerst verdwijnen. De diffusie in gebieden met een lagere diffusieconstante zal langer duren en men verkrijgt dus een herstelkromme die zich over een groter interval van de $\log t$ as uitstrekt dan bij normale diffusie. Vervolgens dienen wij de vraag te beantwoorden om welke reden de diffusieconstante inhomogeen kan zijn. De enige grootte die het metaal over grote afstanden inhomogeen kan maken is de inwendige spanning. Deze mogelijkheid bestaat alleen bij gedeformeerd metaal. Om dan in een gedeformeerd metaal de diffusieconstante inhomogeen te doen zijn is een samenhang tussen diffusieconstante en elastische spanningen vereist. Een dergelijke samenhang tussen D en de elastische spanningen menen wij in hoofdstuk IV § 3 geconstateerd te hebben. Op die plaats constateerden wij, dat door het aanleggen van een elastische rek het herstel versneld wordt. Wanneer dit herstel betrekking heeft op diffusie en vernietiging van vacatures wordt, daar de herstelkrommen functies zijn van $\frac{D \cdot t}{L^2}$, de versnelling van het herstel veroorzaakt door een verandering van D of van L . Daar wij het onwaarschijnlijk achten dat, bij een elastische rek van 0,1%, de gemeten versnelling van het herstel door een verandering van L veroorzaakt wordt en daar wij

een eenvoudige verklaring van een verandering van D kunnen geven (zie hoofdstuk VII) besluiten wij tot de laatste mogelijkheid.

Wij zullen nu in deze en de volgende paragraaf op semiquantitatieve wijze nagaan wat de invloed is van de inwendige spanningen op de herstelkrommen. De afhankelijkheid van de herstelkrommen van de mate van vervorming volgt - kwalitatief - direct uit het voorgaande. Wij hebben namelijk een verband gelegd tussen het abnormale gedrag van de herstelkromme en de aanwezigheid van inwendige spanningen. Het is dan ook logisch, dat dit abnormale gedrag duidelijker naar voren komt bij sterker gedeformeerd materiaal.

Hoewel in de volgende paragraaf nader op de kwantitatieve zijde van de invloed van inwendige spanningen op de herstelkromme ingegaan wordt kan men zich op deze plaats snel een idee vormen over de orde van grootte van het effect. Wil dit effect een merkbare invloed hebben op de herstelkromme, dan moet de diffusieconstante in verschillende gebieden van het materiaal een factor 100 *) verschillen. In hoofdstuk III zal aangetoond worden dat de diffusieconstante via de activeringsenergie van de elastische deformaties afhankelijk is. Deze verandering van de activeringsenergie (ΔQ) is evenredig met de deformaties. Uit fig. 15 blijkt dat een spanning van 17 kg/mm^2 de diffusieconstante met 70% doet toenemen. Dit betekent, dat door een dergelijke belasting een gemiddelde verlaging van de activeringsenergie van 0,01 eV optreedt. Wil men de diffusieconstante een factor 100 vergroten dan dient de activeringsenergie met 0,1 eV verlaagd te worden. Uit de evenredigheid van ΔQ met deformaties en spanningen volgt dat de spanningen in het rooster $\pm 85 \text{ kg/mm}^2$ moeten kunnen bedragen. Spanningen van deze orde van grootte kan men inderdaad in vervormde metalen verwachten.

Volgens de zojuist uitgevoerde berekening moet men bij het herstel van $\Delta \rho_3$ een toename (met 0,1 eV) van de activeringsenergie meten. Uit de metingen blijkt dat dit inderdaad zo kan zijn

(fig. 10). Van $\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_0} = 0,81$ tot $\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_0} = 0,63$ neemt Q toe met enkele

*) Deze factor 100 kan men uit fig. 28 afleiden. Het herstelinterval van de experimentele kromme omvat 6 decaden van de $\log t$ as. De berekende krommen omvatten 4 decaden. Het verschil moet van de inwendige spanningen afkomstig zijn. Overigens kan men, zoals uit de hier gegeven discussie blijkt, niet te veel waarde hechten aan de experimentele kromme (fig. 28 A). Bij de samenstelling van deze kromme is namelijk verondersteld dat de activeringsenergie constant is. Wij tonen hier echter aan dat dit niet juist kan zijn.

malen 0,1 eV. Dit is in de vorige paragrafen geïnterpreteerd als de invloed van $\Delta\rho_4$ en $\Delta\rho_2$ op de herstelkrommen van $\Delta\rho_3$. Men kan aan de hand van de herstelmetingen niet uitmaken hoe men dit verloop van de activeringsenergie moet interpreteren. Vermoedelijk treden beide effecten op.

6. *Nadere discussie van de invloed van inwendige spanningen op het herstel van de derde stap *)*

In dit hoofdstuk willen wij niet nader op de details van het verband tussen diffusieconstante en deformaties ingaan. De hiermede samenhangende problemen verkrijgen in hoofdstuk VII een aparte behandeling. Om na te gaan hoe de inwendige spanningen de herstelkromme beïnvloeden dienen wij hier echter de in hoofdstuk VII verkregen resultaten reeds te gebruiken. Dit heeft voornamelijk betrekking op het in § 5 van dat hoofdstuk berekende gedrag van de diffusieconstante rond een randdislocatie.

Met enkele drastische vereenvoudigingen zal in deze paragraaf een herstelkromme berekend worden. Een exacte berekening is niet uitvoerbaar omdat de mathematische beschrijving te gecompliceerd wordt. De berekening is zo ingericht dat men tevens kan nagaan hoe het karakter van de inwendige spanningen de herstelkromme beïnvloedt. Dit laatste is noodzakelijk omdat de verdeling van de inwendige spanningen (aard, grootte en periode) slechts uit veronderstellingen bekend is.

Om na te gaan welke verwaarlozingen toegepast worden, geven wij eerst een opsomming van de factoren waarmee men eigenlijk rekening dient te houden:

- 1) Er moeten veronderstellingen gemaakt worden over de inwendige spanningen.
- 2) Tengevolge van de inwendige spanningen is de diffusieconstante zowel inhomogeen als anisotroop.
- 3) De distributie van de vacatures op $t = 0$ moet bekend zijn.
- 4) De diffusie van de vacatures wordt beheerst door grad q (q = thermodynamische potentiaal van de vacatures). Indien elastische spanningen aanwezig zijn, geven deze ook een bijdrage tot grad q . Dit behoort men ook in rekening te brengen.

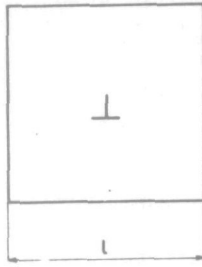
Voor een berekening van een herstelkromme zal nu het bovenstaande op de volgende wijze in rekening gebracht worden.

*) $\Delta\rho_2$ wordt ook hier buiten beschouwing gelaten. De reden hiervoor vindt men in hoofdstuk VII.

- 1) Wij denken ons de inwendige spanningen weer opgebouwd uit randdislocaties (zie ook hoofdstuk IV § 2). Nagegaan wordt wat het effect is van „piled-up” dislocaties.
- 2) De anisotropie van D wordt niet in rekening gebracht, doch er wordt verondersteld dat de diffusieconstante in een bepaald punt van het rooster gegeven wordt door $\bar{D} = \frac{D_{11} + D_{22} + D_{33}}{3}$
 $(D_{11}, D_{22}$ en D_{33} hebben de gebruikelijk betekenis, zie hoofdstuk VII). De inhomogeniteit wordt wel in rekening gebracht, maar op een niet exacte wijze. Er wordt namelijk verondersteld dat een vacature, die zich op $t = 0$ op een plaats bevindt waar de diffusieconstante \bar{D}' is, op $t = \frac{\tau}{\bar{D}'}$ verdwenen is. Deze benadering is alleen zinvol indien \bar{D} , zoals in het hier te behandelen geval, sterk inhomogeen is. τ is een constante die voor alle vacatures dezelfde is.
- 3) De verdeling van de vacatures op $t = 0$ is homogeen.
- 4) Een grad q t.g.v. de elastische spanningen wordt verwaarloosd. Met behulp van deze veronderstellingen berekenen wij de herstelkromme.

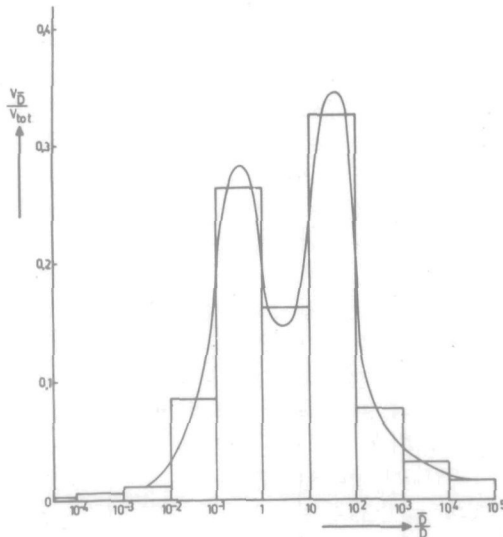
In hoofdstuk VII § 5 wordt berekend hoe D afhangt van de plaats rond een randdislocatie (fig. 38). Veronderstelt men dat in het metaal zich N randdislocaties (per cm^2) bevinden met hun as loodrecht op hetzelfde platte vlak en op onderling gelijke afstanden, dan kan men het metaal opvatten als een periodieke voortzetting van fig. 31 (zie ook hoofdstuk IV § 2). Uit fig. 38 verkrijgt men, door integratie van het volume langs een niveau-kromme van \bar{D} , een frequentiekromme van \bar{D} *). In deze kromme staat het (relatieve) volume, met een bepaalde gemiddelde diffusieconstante, uit als functie van deze gemiddelde diffusieconstante. De integratie van het volume met een bepaalde \bar{D} geschiedt het gemakkelijkst grafisch. De intervallen omvatten een gehele decade. De grenzen van de integratie worden bepaald door het aantal dislocaties en de geometrie van de opbouw van het dislocatierooster. Bij het in fig. 32 gegeven resultaat zijn - voorzover de integratie niet langs een gesloten kromme plaatsvindt - de grenzen van de integratie de zijden van een vierkant (ribbe l). De zijden van het vierkant zijn evenwijdig aan en staan loodrecht op het glij-

*) Deze frequentiekromme is in wezen dezelfde als de in § 2 van dit hoofdstuk besproken frequentiekromme.



Figuur 31
Eenheidscel van het
dislocatierooster

vlak van de dislocatie. l is vastgelegd door het aantal dislocaties; $l = \frac{1}{\sqrt{N}}$. Voor l is een waarde van $60 \cdot \lambda$ gekozen. Dit komt overeen met een dislocatiedichtheid van $6 \cdot 10^{11}$ dislocaties. cm^{-2} . De waarde 60λ is gekozen omdat bij deze waarde van l de invloed van naburige dislocaties nog juist niet groot genoeg is om in rekening te brengen, terwijl deze dichtheid toch van de zelfde orde van grootte is als de dichtheden bij de gebruikte deformaties.

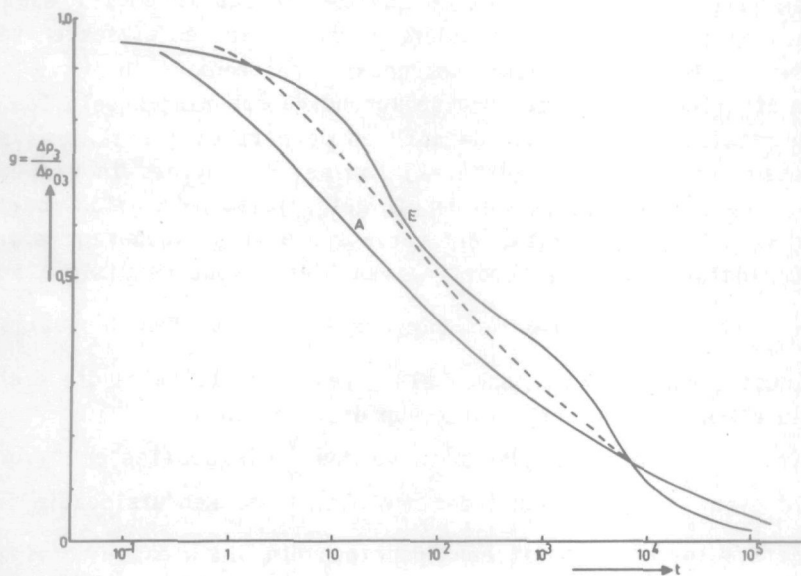


Figuur 32
De frequentiekromme van de gemiddelde diffusieconstante van gedeformeerd Cu. Het materiaal bevat 6×10^{11} homogeen verdeelde randdislocaties per cm^2 .

Bij een homogene verdeling van de vacatures staat in fig. 32 eigenlijk het aantal vacatures uit dat op $t = 0$ in een gedeelte van het materiaal met een bepaalde diffusieconstante aanwezig is. Uit deze figuur volgt dan direct de herstelkromme. Er is onder 2) veronderstelt dat op een bepaalde tijd t alle vacatures verdwenen zijn, die zich op plaatsen bevinden waar $\bar{D} > \frac{\tau}{t}$. De herstelkromme die uit deze veronderstelling volgt wordt gegeven door $g =$

$$= 1 - \int_{\bar{D}=\infty}^{D=\frac{\tau}{t}} f(\bar{D})d\bar{D} \quad (f(\bar{D}) = \text{frequentiekromme}).$$

In fig. 33 is deze herstelkromme (E) gelijk met de experimentele kromme (A) weergegeven.



Figuur 33

Aan de hand van het hier gebruikte model kan de veronderstelling dat op $t = \frac{\tau}{D}$ alle vacatures met $\bar{D} > \bar{D}'$ reeds verdwenen zijn nader gediscussieerd worden. Ter illustratie diene fig. 38. Het is duidelijk dat de vacatures in het gebied onder de dislocatie-as een grote beweeglijkheid bezitten. Deze vacatures zijn dus in staat in een kortere tijd te verdwijnen dan de vacatures boven de as. De diffunderende vacatures zullen in hoofdzaak in de richting

van de dislocatie-as afgevoerd worden omdat de sprongwaarschijnlijkheid in die richting steeds groter wordt. Als ruwe benadering is de diffusieconstante in het punt waar de vacature zich op $t = 0$ bevindt bepalend voor de tijd die verloopt voor de vacature verdwijnt. M.a.w. de eerste sprong is bepalend; na deze eerste sprong komt de vacature in een gebied waar de diffusieconstante zoveel groter is dat de verdere diffusieduur te verwaarlozen is t.o.v. de tijd die verliep voor de eerste sprong plaatsvond. In § 2 van dit hoofdstuk is voor een vacature het aantal sprongen berekend tot het ogenblik van verdwijnen. Uit deze berekening blijkt dat een vacature meerdere sprongen moet maken voor hij verdwijnt. De gebruikte benadering staat dus niet bijzonder dicht bij de werkelijkheid *). De verkregen herstelkromme dient alleen om te illustreren hoe groot de invloed is van inwendige spanningen op de herstelkromme. Andere oorzaken van een afvlakken van de herstelkromme zijn buiten beschouwing gelaten.

Niet alleen de grootte van de inwendige spanningen beïnvloedt de herstelkromme maar ook de aard en de periodiciteit zijn van invloed. Als voorbeeld geven wij aan wat de invloed is van een andere periodieke opbouw van de, in het zojuist behandelde model, gebruikte lijndislocaties. Wij vervangen daartoe (ongeveer zoals in hoofdstuk V § 2) de verdeling van N enkelvoudige dislocaties door $\frac{N}{n^2}$ randdislocaties met Burgersvector $n \cdot \lambda$. Een dergelijke dislocatie kan men zich denken als n gewone dislocaties die dicht tegen elkaar geperst zijn (piled-up dislocation).

In het rooster bevinden zich nu dus $\frac{N}{n}$ dislocaties cm^{-2} verdeeld over $\frac{N}{n^2}$ groepen van ieder n dislocaties. Een dislocatie met Burgersvector $n \times \lambda$ bezit een spanningsveld dat n maal groter is dan het veld van een gewone dislocatie. De afstand tussen de grote dislocaties is echter ook n maal groter (het aantal dislocaties is een factor n^2 kleiner geworden). Hierdoor is de frequentiekromme tenslotte identiek met de frequentiekromme die ver-

*) Voor de lage waarden van g berekent men relatief hoge waarden van j (zie § 2 van dit hoofdstuk). Deze hoge waarden van j zijn, zoals uit deze paragraaf blijkt, fictief. De waarden van j zijn nl. berekend met de veronderstelling dat de activeringsenergie van $\Delta\rho_3$ een constante waarde van 0,65 eV bezit. Dit is niet juist omdat, naarmate het herstel voortschrijdt, vacatures uit gebieden met een lagere diffusieconstante (en dus een hogere activeringsenergie) deelnemen. (Zie ook de opmerking over j aan het slot van deze paragraaf).

kreken werd met N dislocaties die ieder afzonderlijk geplaatst waren. De herstelkromme E , die in fig. 33 gegeven is, kan dus verkregen worden met elk aantal randdislocaties kleiner dan 6×10^{11} , indien men deze dislocaties maar op de boven omschreven wijze in groepen rangschikt.

Tenslotte verdient de invloed van de inwendige spanningen op de waarde van de activeringsenergie nog enige aandacht. De uit fig. 10 bepaalde waarde van 0,65 eV is, omdat gebleken is dat de activeringsenergie niet constant kan zijn, een soort gemiddelde waarde. Indien de in fig. 32 weergegeven frequentiekromme symmetrisch was, zou men mogen aannemen dat deze gemiddelde activeringsenergie overeenkomt met de sprongenergie van een vacature. In werkelijkheid is, zoals duidelijk te zien is, de frequentiekromme verschoven naar hogere waarden van $\frac{\bar{D}}{D}$ *). De uit fig. 8 berekende waarde van de activeringsenergie zal lager zijn dan de sprongenergie van een vacature. De activeringsenergie is dus, zij het in geringe mate, afhankelijk van de deformatie. De betrouwbaarste waarde van de sprongenergie van een vacature volgt dan uit metingen aan materiaal zonder inwendige spanningen. De door Eggleston ¹⁴⁾, aan bestraald materiaal gemeten activeringsenergie, van 0,72 eV vertegenwoordigt dan de sprongenergie van een vacature. Deze waarde is hoger dan de door ons bepaalde waarde (0,65 eV) en dan de waarde die Eggleston ²⁾ aan gedeformeerd materiaal mat (0,67 eV).

Wanneer de sprongenergie aan een vacature niet 0,65 eV, zoals wij tot nu toe steeds bij berekeningen aangenomen hebben, maar 0,72 eV bedraagt, is de in § 2 van dit hoofdstuk berekende waarde van j een factor 100 te hoog. Houden wij rekening met het in deze paragraaf besproken model dan berekenen wij voor j de waarde 60 **).

*) Bij de berekening van \bar{D} (uit D_{11} , D_{22} en D_{33}) wordt, wanneer de diffusieconstanten sterk in grootte verschillen, de waarde van D hoofdzakelijk bepaald door de grootte van de drie. Dit heeft tot gevolg dat de frequentiekromme naar de hogere waarden van D verschuift.

***) In het model met de inhomogene diffusieconstante is j voor alle vacatures gelijk. Dit ligt opgesloten in de veronderstelling dat op $t = \frac{\tau}{\bar{D}'}$ alle vacatures verdwenen zijn die zich op plaatsen bevonden waar $\bar{D} > \bar{D}'$. Wanneer τ voor alle vacatures dezelfde waarde heeft is ook j voor alle vacatures gelijk.

Zoals wij in deze paragraaf gezien hebben is j niet het aantal sprongen dat een vacature maakt tot het ogenblik van de eliminatie; in ons model geeft j het aantal sprongen dat een vacature nodig heeft om van de positie op $t = 0$ te geraken in een gebied waar de diffusieconstante groter is. Het in deze paragraaf besproken model geeft dus ook een verklaring van de lage waarde van j .

H o o f d s t u k V I I

D E I N V L O E D V A N E E N E L A S T I S C H E D E F O R M A T I E O P D E D I F F U S I E C O N S T A N T E

1. *Inleiding*

In dit hoofdstuk zal, geheel los van het voorgaande hoofdstuk, het verband tussen de diffusietensor en de deformatie tensor afgeleid worden. In het vorige hoofdstuk is al enigszins op de resultaten van het hier volgende hoofdstuk vooruitgelopen. Voor het afronden van de discussie over het herstel was dit ook noodzakelijk. In het verband van hoofdstuk VI kon echter niet nader ingegaan worden op de samenhang tussen diffusiecoëfficiënt en deformaties. Daar bovendien deze samenhang meer betekenis heeft dan alleen in verband met de herstelmetingen verdient de berekening van deze samenhang een afzonderlijke behandeling. In dit hoofdstuk zullen wij eerst aantonen dat de verandering van de diffusiecoëfficiënt een gevolg moet zijn van een verandering van de sprongenergie. Vervolgens zal de samenhang tussen diffusie- en deformatietensor opgesteld worden (§ 2 en § 3). De fysische constante die in deze vergelijking optreedt wordt in § 4 berekend uit het experiment over de invloed van een elastische spanning op het herstel. Tenslotte worden in § 5 de formules gegeven die het gedrag van de diffusiecoëfficiënt rond een randdislocatie bepalen.

De diffusiecoëfficiënt van vacatures is een term van de coëfficiënt voor zelfdiffusie. Bij kubisch vlak gecenterde metalen is de coëfficiënt voor zelfdiffusie gegeven door $D_z = D \cdot n_v$, waarbij n_v de concentratie van de vacatures voorstelt. De in dit hoofdstuk berekende verandering van D door een elastische deformatie, mag men niet gelijk stellen aan de verandering van D_z met een elastische deformatie. Ook n_v verandert namelijk met een elastische deformatie. De door Nachtrieb^{57,58)} gemeten verandering van de zelfdiffusieconstante van Na en P is dan ook een gevolg van zowel een verandering van D als van n_v .

De diffusiecoëfficiënt van de vacatures geeft het lineaire

verband tussen de concentratiegradient en het aantal in een bepaalde richting diffunderende vacatures. De diffusiecoëfficiënt heeft dus het karakter van een tensor. Deze tensor is symmetrisch. Kubische materialen zijn wat de diffusiecoëfficiënt betreft isotroop, zodat men hier van de diffusieconstante kan spreken. In het algemeen is de diffusietensor echter gegeven door:

$$\begin{array}{ccc} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ & D_{22} & D_{23} \\ & & D_{33} \end{array}$$

De elastische deformatie wordt ook door een symmetrische tensor gegeven ($\epsilon_{12} = \frac{1}{2} \gamma_{12}$):

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ & & \epsilon_{33} \end{array}$$

Deze laatste tensor geeft het lineaire verband tussen de coördinaten van een punt en de elastische verplaatsingen. In een kubisch materiaal verwacht men voor het verband tussen beide tensoren een bitensor met drie verschillende constanten. Een kubisch materiaal, dat een homogene elastische deformatie ondergaat, verkrijgt hierdoor drie diffusiecoëfficiënten. Het materiaal wordt door de deformatie a. h. w. rhombisch.

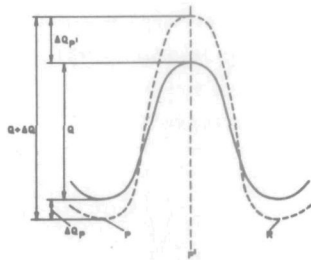
Een bitensor kan echter alleen optreden indien het verband tussen beide tensoren lineair is. Dit blijkt, voor het hier te bespreken geval, niet zo te zijn. Om dit in te zien dient men zich eerst af te vragen waarom, door een elastische deformatie, de diffusieconstante verandert met het bij de experimenten optredende bedrag.

De diffusieconstante is gegeven door de bekende formule $D = 1/6 \lambda^2 v e^{\Delta S/k} e^{-Q/kT}$. De veranderingen in de term $1/6 \lambda^2 v$ zullen van dezelfde orde van grootte als ϵ zijn. Het is reeds bekend uit de experimenten van hoofdstuk IV § 3 dat een rek van 1% de diffusieconstante kan verdubbelen. Alleen veranderingen in ΔS en Q kunnen dan de oorzaak van een verandering van D zijn. Volgens Le Claire ⁴⁾ wordt ΔS gegeven door $h \cdot Q$, waarbij h de temperatuurcoëfficiënt van één of andere elastische constante is. Deze temperatuurcoëfficiënt is ongeveer 10^{-4} . Omdat h niet belangrijk verandert door een elastische deformatie, wordt een verandering van de activeringsentropie gegeven door $h \cdot \Delta Q$ (ΔQ is de verande-

ring van de activeringsenergie). Bij de gebruikelijke temperaturen is de verandering van de term $\frac{\Delta Q}{kT}$ vele malen groter dan een verandering van $\frac{\Delta S}{k}$. Op grond van deze overwegingen besluiten wij dat

de in hoofdstuk IV § 3 gemeten verandering van de diffusieconstante veroorzaakt wordt door een verandering van de sprongenergie. Het verband tussen de beide tensoren is dan niet lineair.

De diffusietensor zal nu berekend worden uit de verandering van de individuele sprongwaarschijnlijkheden. De hier te geven berekeningen gelden voor de kubisch vlak gecenterde metalen. In een dergelijk metaal heeft een vacature, evenals de atomen, 12 gelijkwaardige buren. Er zijn dan 12 sprongmogelijkheden, waarbij in het algemene geval van een homogene elastische deformatie twee inverse sprongmogelijkheden gelijke kansen hebben. Men dient nu in de eerste plaats de verandering van een sprongwaarschijnlijkheid bij een willekeurige elastische deformatie te kennen. Dit komt dus neer op de berekening van ΔQ voor dit geval.



Figuur 34
Schematische voorstelling van de verandering van de energie van een vacature tijdens een sprong.

De activeringsenergie is een verschil tussen twee energietoestanden; ΔQ is dus de som van de veranderingen van beide energieniveaux. In fig. 33 geeft de getrokken lijn de energie van een vacature weer, wanneer een atoom zich van een roosterplaats P naar de onbezette roosterplaats R beweegt. De gestippelde kromme geeft dit energieverloop voor het geval het rooster alzijdig samengedrukt wordt. Hoe ontstaat deze gestippelde kromme?

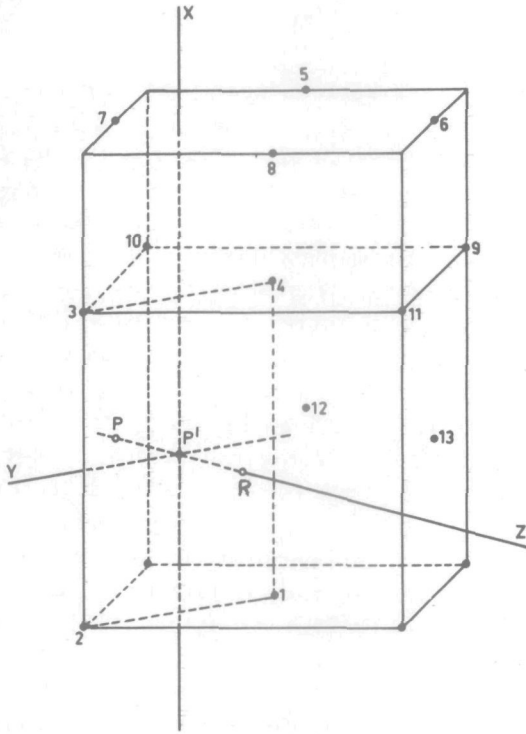
De aanwezigheid van een vacature veroorzaakt in het rooster

elastische spanningen. In de normale toestand (P of R) bevinden de 12 buren van de vacature zich namelijk niet in hun normale positie maar ze zijn iets verschoven in de richting van de vacature. Deze verschuivingen kan men opvatten als een elastische deformatie. Wordt het rooster met de vacature elastisch samengedrukt door uitwendige krachten dan verkrijgt men behalve de eigen-energieën van de uitwendige spanning en de spanningen rond de vacature nog een extra energieterm t.g.v. de interactie van deze twee spanningen. Indien men de deformaties t.g.v. de uitwendige spanningen karakteriseert met ε_1 en de deformaties t.g.v. de aanwezigheid van de vacature door ε_2 dan is de totale energie van deze twee deformaties evenredig met $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2$. Hierin geven de termen met ε_1^2 en ε_2^2 de eigen-energieën van de deformaties afzonderlijk. De term met $\varepsilon_1\varepsilon_2$ is de interactie-energie (ΔQ_P). Wanneer een atoom van P naar R springt heeft het bij P' de hoogste energie. In dit punt bezet het atoom een soort interstitiële positie (zie fig. 35). De interactie-energie van de, in deze positie veroorzaakte, spanningen met de uitwendige spanningen levert $\Delta Q_{P'}$. De vervorming van het rooster in de positie P' is zoveel groter dan de vervorming in de positie P dat voor de verdere berekeningen ΔQ_P verwaarloosd kan worden t.o.v. $\Delta Q_{P'}$. Deze verwaarlozing zal in de volgende paragraaf in de berekeningen verwerkt worden door een speciale keuze van de vorm van de afstotingspotentiaal *). In het vervolg stellen wij dus $\Delta Q = \Delta Q_{P'}$.

2. De beïnvloeding van de sprongenergie door een elastische deformatie

Daar in de vorige paragraaf aangetoond is dat de verandering van de activeringsenergie hoofdzakelijk te wijten is aan de beïnvloeding van de geactiveerde toestand, kan overgegaan worden tot de berekening van de invloed van een willekeurige elastische deformatie. Hiertoe dient fig. 35. We veronderstellen, dat een atoom uit het midden van het linkerzijvlak (P) van de kubus naar het midden van het voorvlak springt (R). In R bevindt zich oorspronkelijk een vacature. De positie met hoogste energie bevindt zich precies halverwege P - R , in het vlak van de vier atomen 1, 2, 3 en 4. Wanneer het springend atoom zich in P' bevindt worden de

*) Een berekening van ΔQ_P kan men bijvoorbeeld bij Eshelby ⁵⁹) vinden. Door ΔQ_P te verwaarlozen zal de fout in het eindresultaat zeker niet groter zijn dan 10%.



Figuur 35
De posities van enkele, bij de sprong van een vacature betrokken, atomen.

atomen 1, 2, 3 en 4 iets uit elkaar gedrukt en ook de verdere omgeving veert mee.

Het assenkruis wordt gekozen met P' als oorsprong en met de assen langs:

$$\begin{aligned} [1 \bar{1} 0] & - y \text{ as} \\ [0 0 1] & - x \text{ as} \\ [1 1 0] & - z \text{ as} \end{aligned}$$

Wanneer het springend atoom zich in P' bevindt heeft het kristal geen kubische symmetrie meer. Indien P' de oorsprong is van het assenstelsel heeft het kristal t.o.v. dit assenkruis rhombische symmetrie. De deformatie t.g.v. de uitwendige spanningen zij gegeven door de deformatietensor:

$$\begin{array}{ccc} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ & & \varepsilon_{zz} \end{array}$$

De verandering van de activeringsenergie kan geschreven worden als een machtreeks van de deformaties. Voor de gebruikelijke kleine deformaties kunnen hierin alle termen met macht groter dan één verwaarloosd worden *). Door de keuze van het assenkruis zijn de termen met ε_{xy} , ε_{yz} en ε_{zx} gelijk aan nul. Dit volgt direct uit de symmetrie van de atoomrangschikking t.o.v. het assenkruis. De uitdrukking voor ΔQ wordt tenslotte $\Delta Q = -A\varepsilon_{xx} - B\varepsilon_{yy} - C\varepsilon_{zz}$. Daar ΔQ , bij positieve ε , negatief is, voeren wij hier het min-teken in de vergelijking in; A , B en C zijn dan positieve constanten. De constanten A , B en C zijn onderling niet gelijk. In de verdere uitwerking van deze formule tot de diffusietensor komen alleen getallen voor, De drie constanten A , B en C zijn dus de fysische constanten die het verband tussen diffusieconstante en deformaties bepalen. Dit aantal (3) is een rechtstreeks gevolg van de kristalsymmetrie en men kan hier een analogie zien met het lineaire verband door middel van een bitensor. In een lineair verband zou men bij deze kristalstructuur ook drie constanten verwachten.

Voor een berekening van A , B en C dient men de door de P' positie veroorzaakte vervorming te kennen. Wij zullen hier dezelfde methode volgen welke (bijvoorbeeld) Huntington ¹⁷⁾ gebruikt om de sprongenergie van een vacature te berekenen. Essentieel is bij deze methode de veronderstelling, dat de deformatie die het gevolg is van de aanwezigheid van een atoom in P' , tot de atomen direct rond P' beperkt blijft. Het voordeel van deze veronderstelling is gelegen in de vereenvoudiging die men verkrijgt, omdat de berekeningen tot enkele atomen beperkt blijven. De deformaties worden nu berekend uit de krachten die de atomen op elkaar uitoefenen.

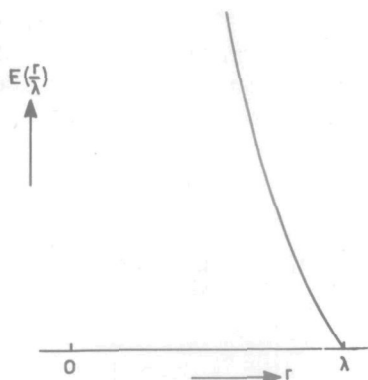
Het nadeel van deze methode is dat de krachten tussen de atomen niet zo goed bekend zijn dat men volkomen betrouwbare resultaten kan verwachten. Er zal daarom van afgezien worden om de constanten A , B en C quantitatief te berekenen uit de afstotings-

*) Bij de interactie van twee volkomen elastische spanningsvelden treden *alleen* eerstestermaten op (zie § 1). Wij menen daarom te mogen besluiten tot een lineaire afhankelijkheid tussen ΔQ en de deformaties.

potentiaal van de atomen. Er doet zich echter een gelukkige omstandigheid voor; het zal namelijk blijken dat de onderlinge verhouding van A , B en C vrijwel onafhankelijk is van de afstotende krachten tussen de atomen. De enige onbekende constante (A bijvoorbeeld), die dan de samenhang tussen diffusieconstante en deformaties beheerst, kan uit het experiment over de invloed van elastische spanningen verkregen worden.

Bij de berekening van de constanten A , B en C worden de volgende veronderstellingen gebruikt:

- 1) De krachten tussen de atomen zijn centraalkrachten. De energie van twee atomen op afstand r wordt gegeven door $E\left(\frac{r}{\lambda}\right)$. (λ is de roosterconstante).
- 2) $E\left(\frac{r}{\lambda}\right) = E'\left(\frac{r}{\lambda}\right) = 0$ voor $\frac{r}{\lambda} > 1$. Voor $\frac{r}{\lambda} < 1$ verloopt de functie zeer steil. De atomen worden dus beschouwd als vrij harde bollen.



Figuur 36
De geschematiseerde afstotingspotentiaal van twee atomen.

Deze veronderstellingen houden in dat krachten over lange afstand (Fermi-energie) niet in rekening gebracht worden. Deze benadering is voor afstanden kleiner dan de roosterafstand, waar voornamelijk de afstoting van de binnenste electronenschillen van belang is, niet zo slecht.

Met behulp van bovengenoemde veronderstellingen berekenen wij twee paar waarden van de verhoudingen $\frac{B}{A}$ en $\frac{C}{A}$. Aan deze bereke-

ningen liggen nog de onder a) of b) genoemde veronderstellingen ten grondslag.

a) In het eerste model wordt, behalve van de reeds vermelde veronderstellingen, nog gebruik gemaakt van de veronderstelling dat de relaxatie van de atomen 1, 2, 3 en 4 nul is. Wanneer een atoom van P naar R springt blijven dus alle andere atomen star aan hun plaats gebonden. Voor de elastische verplaatsingen van de atomen t.g.v. de uitwendige spanningen is de deformatietensor maatgevend. Het verband van ΔQ en de deformaties wordt dan gegeven door $-\Delta Q = A' \varepsilon_{xx} + B' \varepsilon_{yy}$ *), waarbij $A' = \frac{4}{3} \sqrt{3} [E' (\frac{r}{\lambda})]_{r=r_1}$,

$B' = 1/2 A'$ en $C' = 0$. r_1 is de afstand $P' - 4$ ($r_1 = r_2 = r_3 = r_4$).

b) Het tweede model geeft een betere benadering. In dit model wordt rekening gehouden met de relaxatie van de atomen 1, 2, 3 en 4, maar verder blijven alle atomen weer op hun plaats, wanneer het springend atoom in de P' -positie verkeert. Verder wordt er rekening mede gehouden dat de atomen 1, 2, 3 en 4, ook wanneer uitwendige spanningen aanwezig zijn, in een evenwichtspositie verkeren. M.a.w. hun positie wordt niet bepaald door de deformatietensor, maar door de positieverandering van hun burens. De verplaatsingen van deze burens worden wel bepaald door de deformatietensor. Voor het gebied direct rond P' voeren wij dus eigenlijk andere elastische constanten in.

Dit model levert dan de volgende samenhang tussen ΔQ en de deformaties op:

$$\Delta Q = -A \varepsilon_{xx} - B \varepsilon_{yy} - C \varepsilon_{zz} \quad **)$$

$$B = 1/2 A \quad C = 1/4 A$$

In het vervolg zullen wij bij onze berekeningen deze laatste benadering gebruiken.

3. Berekening van de diffusietensor uit de beweeglijkheid

In § 1 van dit hoofdstuk is reeds gewezen op het bestaat van hoogstens zes verschillende sprongwaarschijnlijkheden in een elastisch gedeformeerd kubisch vlak gecenterd materiaal. Blijft de waarschijnlijkheid dat een trillend atoom zich in een bepaalde richting beweegt ongewijzigd door de elastische deformatie, dan

*) Voor de berekeningen en notatie zie Appendix.

**) Voor de berekening zie Appendix.

wordt de sprongwaarschijnlijkheid (kans per seconde) gegeven

door: $p_m = \frac{1}{12} v \cdot e^{\frac{\Delta S}{k}} \cdot e^{-\frac{Q+\Delta Q_m}{kT}}$ (m nummert de positie van de atomen rond de vacature; $1 \leq m \leq 12$).

De diffusieconstanten volgen uit de volgende formules: (α_m , β_m en γ_m zijn de hoeken tussen coördinaatassen van het te kiezen assenkruis en de verbindinglijn tussen de vacature en het m^{de}

$$\text{atoom) } D_{11} = \frac{1}{2} \sum_1^{12} p_m \lambda^2 \cos^2 \alpha_m, \quad D_{12} = \frac{1}{2} \sum_1^{12} p_m \lambda^2 \cos \alpha_m \cos \beta_m$$

$$D_{22} = \frac{1}{2} \sum_1^{12} p_m \lambda^2 \cos^2 \beta_m, \quad D_{23} = \frac{1}{2} \sum_1^{12} p_m \lambda^2 \cos \beta_m \cos \gamma_m$$

$$D_{33} = \frac{1}{2} \sum_1^{12} p_m \lambda^2 \cos^2 \gamma_m, \quad D_{31} = \frac{1}{2} \sum_1^{12} p_m \lambda^2 \cos \gamma_m \cos \alpha_m$$

De, in de vorige paragraaf afgeleide, betrekking tussen ΔQ en de deformaties geeft ΔQ betrokken op zijn symmetrie-assen. Bij een willekeurige stand van het assenkruis dient men iedere ΔQ te transformeren. Voor het geval de coördinaten met de hoofdassen van het kristal samenvallen zijn D_{11} en D_{12} gegeven:

$$\frac{D_{11}}{D} = \frac{1}{4} \left\{ e^{\frac{A}{kT}} \left(\frac{3}{8} \varepsilon_{11} + \frac{3}{8} \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \right) \left(e^{\frac{A}{4kT}} \varepsilon_{12} + e^{-\frac{A}{4kT}} \varepsilon_{12} \right) \right. \\ \left. + e^{\frac{A}{kT}} \left(\frac{3}{8} \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \frac{3}{8} \varepsilon_{33} \right) \left(e^{\frac{A}{4kT}} \varepsilon_{13} + e^{-\frac{A}{4kT}} \varepsilon_{13} \right) \right\}$$

$$\frac{D_{12}}{D} = \frac{1}{4} \left\{ e^{\frac{A}{kT}} \left(\frac{3}{8} \varepsilon_{11} + \frac{3}{8} \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \right) \left(e^{-\frac{A}{4kT}} \varepsilon_{12} - e^{\frac{A}{4kT}} \varepsilon_{12} \right) \right\}$$

4. Berekening van de numerieke waarde van A uit de experimenten

Voor een volledige kennis van de verandering van de diffusieconstante met de deformaties is het gewenst de numerieke waarden van A te bepalen. Er is reeds op gewezen dat een waarde van A , die aan quantitative gegevens over $E\left(\frac{r}{\lambda}\right)$ ontleend wordt, minder betrouwbaar is. A zal daarom aan het experiment ontleend worden. De vraag rijst nu alleen: welk experiment moet hiertoe dienen? In de figuren 13 t/m 18 is de invloed van elastische spanningen op het herstel gegeven. De experimenten bij $+130$ en -140°C kan men

zonder meer terzijde leggen omdat het bijzonder onwaarschijnlijk is dat in dit lage temperatuurgebied diffusie van vacatures optreedt *). Zoals in hoofdstuk II uiteengezet is, lopen de meningen sterk uiteen over de vraag welke van de twee andere stappen ($\Delta\rho_3$ en $\Delta\rho_2$) door vacatures veroorzaakt wordt. Toch is dit voor het hier in discussie zijnde effect een belangrijke vraag, omdat de grootte van de invloed van elastische spanningen op het herstel voor beide effecten sterk verschilt. Onze methode om hier een antwoord te verkrijgen bestaat daaruit dat eerst van beide effecten verondersteld wordt dat het vacatures zijn; op grond van deze veronderstelling wordt voor beide effecten A berekend. Vervolgens wordt A toch ook berekend uit de afstotingspotentiaal van de atomen. Het zal nl. blijken dat de waarden van A die uit de experimenten berekend worden zo sterk verschillen (factor 5) dat de theoretische waarde zonder gevaar gebruikt kan worden om uit te maken welke van de twee experimentele waarden het dichtst bij de theoretische ligt. Dit blijkt dan ondubbelzinnig de aan $\Delta\rho_3$ gemeten waarde te zijn. Men kan dit resultaat tevens zien als een argument voor de juistheid van de theorie die veronderstelt dat $\Delta\rho_3$ door vacatures veroorzaakt wordt.

De grootte A wordt als volgt uit de experimenten berekend. De waarde van $\frac{\bar{D}}{D}$ die uit het experiment volgt is het resultaat van

middelen over drie grootheden. In de eerste plaats is de anisotropie uit de diffusieconstante verdwenen door de drie diffusieconstanten te middelen.
$$\frac{\bar{D}}{D} = \frac{D_{11} + D_{22} + D_{33}}{3} = \frac{1}{12} \sum_1^{12} e^{\frac{\Delta Q_m}{kT}}$$

In de tweede plaats dient men er rekening mede te houden dat het materiaal polykristallijn is. Er moet gemiddeld worden over alle standen die de kristalassen t.o.v. de hoofdasen van de deformatietensor kunnen innemen.

In het voorafgaande is er reeds van uitgegaan dat alle kristallen gelijke deformaties ondergaan. Dit is de derde middeling. Koper is elastisch anisotroop en daarom zullen bij éénzijdige rek de kristallen - afhankelijk van hun oriëntatie en de oriëntatie van de omliggende kristallen - verschillende deformaties ondergaan. Er wordt verondersteld dat in alle kristallen de deformatie gegeven wordt door:

*) Het is namelijk niet erg waarschijnlijk dat de sprongenergie van een vacature zo laag is als de activeringsenergie van $\Delta\rho_4$.

$$\begin{array}{r}
 -\mu\varepsilon \quad 0 \quad 0 \\
 \quad \quad -\mu\varepsilon \quad 0 \\
 \quad \quad \quad \quad \varepsilon
 \end{array}$$

Voor μ wordt dan de waarde gebruikt die volgt uit metingen aan polykristallijn materiaal ($\mu = 1/3$).

De gemiddelde verandering van de diffusieconstante wordt dan gegeven door:

$$\frac{\bar{D}}{D} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\frac{A}{kT} (\varepsilon_{xx} + \frac{1}{2} \varepsilon_{yy} + \frac{1}{4} \varepsilon_{zz})} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\chi$$

θ en φ zijn bolcoördinaten van de z -richting; θ is de hoek tussen de z -as en de draad-as, φ is de hoek tussen de projectie van de z -as op een vlak loodrecht op de draadas en één of andere coördinaat in dit vlak. χ is de hoek tussen een coördinaat-as in $z = 0$ en de x -as.

De deformaties worden in bolcoördinaten gegeven door

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{zz} &= \{(1 + \mu) \cos^2\theta - \mu\} \varepsilon \\
 \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} &= \{(1 - \mu) - (1 + \mu) \cos^2\theta\} \varepsilon
 \end{aligned}$$

Men kan schatten dat de uitdrukking voor $\frac{\bar{D}}{D}$ met een fout die kleiner is dan 1% gelijk is aan:

$$\frac{\bar{D}}{D} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{A}{kT} (\frac{3}{4} \varepsilon_{xx} + \frac{3}{4} \varepsilon_{yy} + \frac{1}{4} \varepsilon_{zz})} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$$

De verdere uitwerking van deze integraal geeft:

$$\frac{\bar{D}}{D} = \frac{\frac{A\varepsilon}{ekT} (\frac{3}{4} - \mu)}{\sqrt{\frac{(1 + \mu) A \varepsilon}{2kT}}} \int_0^{\sqrt{\frac{A\varepsilon}{2kT} (1 + \mu)}} e^{-q^2} \, dq$$

Uit deze vergelijking kan, daar $\frac{\bar{D}}{D}$ uit de experimenten bekend is (zie hoofdstuk IV, § 3), A opgelost worden. Gegevens en resultaten zijn in tabel IV verwerkt.

Voor de berekening van de theoretische waarde van A dienen wij $E(\frac{r}{\lambda})$ te kennen. De grootste bijdrage tot $E(\frac{r}{\lambda})$ levert de „closed shell repulsion”. Een gebruikelijke benadering van deze energie-

Tabel IV

effect	T	ϵ	μ	\bar{D}/D	A
$\Delta\rho_3$	243°K	1,4%	1/3	1,66	32 ± 4 eV
$\Delta\rho_3$	272°K	1,4%	1/3	1,56	32 ± 4 eV
$\Delta\rho_2$	453°K	1,4%	1/3	4,3	148 ± 10 eV

term is de zg. Born-Mayer potentiaal $\Gamma e^{-\frac{\lambda-r_a}{a}}$. Een recente discussie van deze materie vindt men bij Huntington²²). Omdat er - afhankelijk van de gegevens waaraan Γ en a ontleend worden - enige onzekerheid bestaat over de waarden van deze constanten, gebruikt de genoemde auteur twee benaderingen. In de ene benadering is $\Gamma = 0,038$ en $a = 17,2$ (benadering 1) en in de andere $\Gamma = 0,053$ en $a = 13,9$ (benadering 2).

De grootte van A zal nu geschat worden uit de veronderstelling dat $E\left(\frac{\Gamma}{\lambda}\right) = \Gamma e^{-\frac{\lambda-r_a}{a}}$. Dit is een benadering die in ieder geval een goede orde van grootte moet geven. Berekent men bijvoorbeeld de sprongenergie (Q) met deze benadering dan vindt men een waarde van 0,89 eV (benadering 1; tevens relaxatie van de atomen 1, 2, 3 en 4 in acht nemen). Volgens § 2 (zie Appendix) is A gegeven door $A = 8 E'_{r_5} + 8 E'_{r_7}$. r_5 en r_7 kunnen uit de evenwichtsvoorwaarden berekend worden. Men berekent dan $A = 17$ eV (benadering 1), $A = 16$ eV (benadering 2).

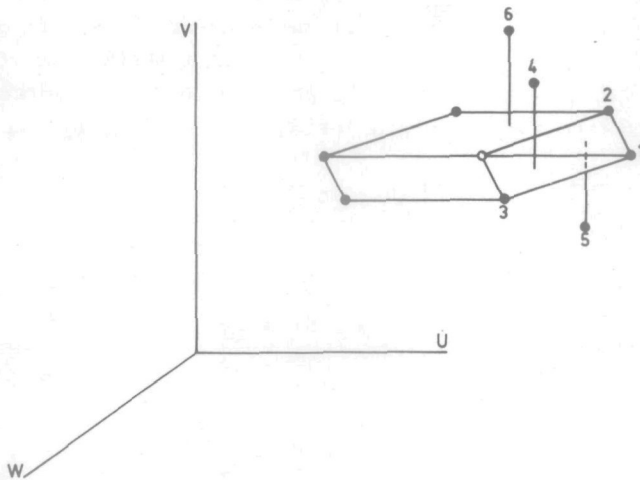
Vergelijkt men deze waarden met de waarde van 32 eV welke men voor $\Delta\rho_3$ en de waarde van 150 eV welke men voor $\Delta\rho_2$ vindt dan lijkt het toch uitermate waarschijnlijk dat $\Delta\rho_3$ door vacatures wordt veroorzaakt. In de verdere berekeningen zal voor A dan ook de waarde 32 eV gebruikt worden.

5. Berekening van de gemiddelde diffusieconstante rond een randdislocatie

In het vorige hoofdstuk is het gedrag van de diffusieconstante rond een randdislocatie reeds besproken bij de discussie van het herstel. Deze afhankelijkheid van \bar{D} van de plaats zal in deze paragraaf berekend worden,

In kubisch vlak gecenterde metalen vindt de afschuiving plaats

op de dichtst bezette vlakken (1 1 1). Is de glijrichting $[1 0 \bar{1}]$ dan worden dislocaties, die aan deze afschuiving hebben deelgenomen, geblokkeerd met hun as langs $[1 \bar{2} 1]$. We kiezen nu de w -as langs $[1 \bar{2} 1]$ en de u -as langs $[1 0 \bar{1}]$ (fig. 37).



Figuur 37

Bij de berekening wordt een rooster met één positieve randdislocatie beschouwd; de as van de dislocatie valt samen met de w -as. De uitdrukking voor iedere ΔQ dient naar u , v en w getransformeerd te worden. De zes verschillende sprongmogelijkheden zijn genummerd zoals in fig. 37 weergegeven is. Na transformeren zijn de verschillende waarden van ΔQ gegeven door:

$$-\frac{\Delta Q_1}{A} = \frac{1}{4} \epsilon_{uu} + \frac{2}{3} \epsilon_{vv} + \frac{5}{6} \epsilon_{ww} + \frac{1}{3} \sqrt{2} \epsilon_{vw}$$

$$-\frac{\Delta Q_2}{A} = \frac{11}{16} \epsilon_{uu} + \frac{2}{3} \epsilon_{vv} + \frac{19}{18} \epsilon_{ww} - \frac{1}{6} \sqrt{6} \epsilon_{uv} + \frac{7}{24} \sqrt{3} \epsilon_{uw} - \frac{1}{6} \sqrt{2} \epsilon_{vw}$$

$$-\frac{\Delta Q_3}{A} = \frac{11}{16} \epsilon_{uu} + \frac{2}{3} \epsilon_{vv} + \frac{19}{48} \epsilon_{ww} + \frac{1}{6} \sqrt{6} \epsilon_{uv} - \frac{7}{24} \sqrt{3} \epsilon_{uw} - \frac{1}{6} \sqrt{2} \epsilon_{vw}$$

$$-\frac{\Delta Q_4}{A} = \frac{11}{16} \epsilon_{uu} + \frac{1}{2} \epsilon_{vv} + \frac{9}{16} \epsilon_{ww} - \frac{1}{4} \sqrt{6} \epsilon_{uv} + \frac{1}{8} \sqrt{3} \epsilon_{uw} - \frac{1}{4} \sqrt{2} \epsilon_{vw}$$

$$-\frac{\Delta Q_5}{A} = \frac{11}{16} \epsilon_{uu} + \frac{1}{2} \epsilon_{vv} + \frac{9}{16} \epsilon_{ww} + \frac{1}{4} \sqrt{6} \epsilon_{uv} - \frac{1}{8} \sqrt{3} \epsilon_{13} - \frac{1}{4} \sqrt{2} \epsilon_{vw}$$

$$-\frac{\Delta Q_6}{A} = \frac{1}{2} \epsilon_{uu} + \frac{1}{2} \epsilon_{vv} + \frac{3}{4} \epsilon_{ww} + \frac{1}{2} \sqrt{2} \epsilon_{vw}$$

De deformaties volgen uit de bekende formules voor de spanningen rond een dislocatie. Wij zullen hier, hoewel Cu elastisch anisotroop is, de formules voor isotroop materiaal gebruiken. De enige elastische constante die in deze formules voorkomt is de dwarsconstante (μ). Deze grootheid wordt weer gelijk aan $1/3$ gesteld.

$$\epsilon_{uu} = -\frac{\lambda}{4\pi} \left\{ v \frac{3u^2 + v^2}{(u^2 + v^2)^2} + \frac{\mu}{1 - \mu} v \frac{u^2 - v^2}{(u^2 + v^2)^2} \right\}$$

$$\epsilon_{vv} = \frac{\lambda}{4\pi} \left\{ \frac{\mu}{1 - \mu} v \frac{3u^2 + v^2}{(u^2 + v^2)^2} + v \frac{u^2 - v^2}{(u^2 + v^2)^2} \right\}$$

$$\gamma_{uv} = 2 \epsilon_{uv} = \frac{\lambda}{2\pi(1 - \mu)} u \frac{u^2 - v^2}{(u^2 + v^2)^2}$$

De diffusieconstanten volgen tenslotte uit:

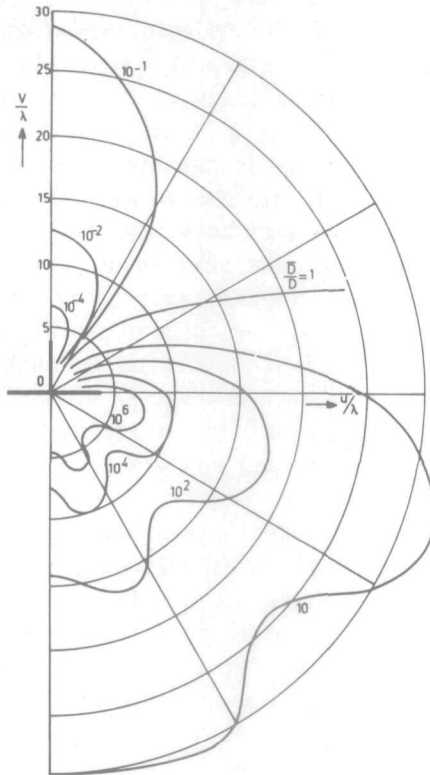
$$\frac{D_{uu}}{D} = \frac{1}{2} e^{-\frac{\Delta Q_1}{kT}} + \frac{1}{8} \left(e^{-\frac{\Delta Q_2}{kT}} + e^{-\frac{\Delta Q_3}{kT}} + e^{-\frac{\Delta Q_4}{kT}} + e^{-\frac{\Delta Q_5}{kT}} \right)$$

$$\frac{D_{vv}}{D} = \frac{1}{3} \left(e^{-\frac{\Delta Q_4}{kT}} + e^{-\frac{\Delta Q_5}{kT}} + e^{-\frac{\Delta Q_6}{kT}} \right)$$

$$\frac{D_{ww}}{D} = \frac{3}{8} \left(e^{-\frac{\Delta Q_2}{kT}} + e^{-\frac{\Delta Q_3}{kT}} \right) + \frac{1}{24} \left(e^{-\frac{\Delta Q_4}{kT}} + e^{-\frac{\Delta Q_5}{kT}} \right) + \frac{1}{6} e^{-\frac{\Delta Q_6}{kT}}$$

De uitdrukkingen voor D_{uv} , D_{vw} en D_{wu} zijn niet opgenomen omdat deze grootheden voor de bepaling van de gemiddelde diffusieconstante van geen belang zijn. In hoofdstuk VI § 6 is er reeds op gewezen dat het niet goed mogelijk is de diffusie te berekenen in een medium waarvan de diffusieconstante zowel sterk inhomogeen als anisotroop is. Op die plaats werd dan ook met een gemiddelde diffusieconstante volstaan. Deze gemiddelde diffusieconstante

wordt gegeven door $\bar{D} = \frac{1}{12} \sum e^{-\frac{\Delta Q_m}{kT}}$. Deze \bar{D} is alleen een functie van de coördinaten (u en v). Met gebruikmaking van de in deze



Figuur 38

Het gedrag van de gemiddelde diffusieconstante van vacatures rond een randdislocatie. De getekende krommen zijn niveauekrommen van de functie $\bar{D}(v,u)$.

paragraaf vermelde gegevens, is \bar{D} rond de dislocatie numeriek berekend. In fig. 38 zijn de niveauekrommen van deze grootheid gegeven in het u - v vlak. Deze berekeningen zijn uitgevoerd voor een temperatuur van -30°C .

Men ziet in de figuur dat alleen in een gebied direct boven de dislocatie-as $\frac{\bar{D}}{D} < 1$ is. In een veel groter gebied geldt *) $\frac{\bar{D}}{D} > 1$.

*) Men kan direct inzien dat de diffusieconstante in de gebieden waar trek of drukspanningen heersen hoger resp. lager dan normaal moet zijn. Maar ook indien alleen schuifspanningen aanwezig zijn (in het glijvlak van de dislocatie) wijkt de gemiddelde diffusieconstante af van de normale waarde. Dit is een

De berekeningen zijn verricht voor $r (= \sqrt{u^2 + v^2}) > 5\lambda$. Voor kleinere waarden van r dan 5λ worden de deformaties zo groot dat het verband tussen ΔQ en de deformaties niet meer lineair is. Bovendien zijn dicht bij de dislocatie-as de formules voor de elastische deformaties niet meer geldig. Beide afwijkingen zullen tot gevolg hebben dat de, volgens de beschreven methode berekende, diffusieconstante hoger zal zijn dan de diffusieconstante die in het gebied rond de dislocatie-as in werkelijkheid op zal treden. Het is daarom op grond van onze berekeningen moeilijk een antwoord te geven op de vraag hoeveel maal groter de diffusieconstante in de as is, vergeleken met de normale diffusieconstante. Daar echter op een afstand 5λ de diffusieconstante reeds een factor 10^6 groter is verwachten wij dat in de as de diffusieconstante toch zeker een factor 10^8 groter kan zijn (bij -30°C). De activeringsenergie voor diffusie in de as is dan ongeveer $0,4\text{ eV}$ lager dan normaal.

Deze laatste gegevens hebben alleen zin indien de dislocatie niet bestaat uit twee, door een stapelfout gescheiden, halfdislocaties. In dat geval blijven de formules voor lange afstanden van het centrum van de dislocatie ongewijzigd. Dicht bij het centrum zullen de deformaties echter geringer zijn, en ook de diffusieconstante zal daar ter plaatse minder van de normale waarde afwijken. Op de beschouwingen van hoofdstuk VI § 6 zal het aanwezig zijn van stapelfouten echter weinig invloed hebben.

Men kan trachten de schatting van de beweeglijkheid van een vacature in de dislocatie-as te vergelijken met de gemeten activeringsenergie voor de diffusie in korrelgrenzen. Daar korrelgrenzen uit dislocaties zijn opgebouwd zal de activeringsenergie voor grensdiffusie gelijk zijn aan de activeringsenergie voor zelfdiffusie in de dislocatie-as. De gegevens waar wij op het ogenblik over beschikken zijn echter nog te onsamenhangend om vergaande conclusies te trekken. Metingen over zelfdiffusie in korrelgrenzen zijn verricht door Hoffmann en Turnbull ⁶⁰⁾ aan Ag door Wajda ⁶¹⁾ aan Zn en door Ockerse ⁶²⁾ aan Pb. Uit de resultaten van deze auteurs volgt dat bij de beschouwde metalen de activeringsenergie voor zelfdiffusie in de grens 30 - 60% lager is dan normaal. Vergelijking met onze resultaten is moeilijk, omdat

gevolg van het niet-lineaire karakter van de samenhang tussen diffusieconstante en deformaties. Indien deze samenhang lineair is moet voor deformaties, waarbij het volume niet verandert, ook de verandering van de gemiddelde diffusiecoëfficiënt gelijk nul zijn.

de diffusiemetingen aan korrelgrenzen zowel betrekking hebben op een verandering van de beweeglijkheid, als op een verandering van het aantal vacatures. Daar bovendien onze metingen betrekking hebben op Cu en de korrelgrensmetingen op Ag, Pb en Zn zien wij er van af conclusies te trekken. Wij willen er echter op wijzen dat men, door te trachten aansluiting te krijgen tussen deze twee soorten metingen, gegevens over de structuur van de dislocaties kan verkrijgen. Directe diffusiemetingen kunnen nl. informatie geven over de situatie direct rond de dislocatie-as waar de elastische benaderingen niet meer geldig zijn.

APPENDIX

Hoofdstuk VI § 4

a) Berekening van de herstelkromme C_1

Zie fig. 29. De beginvoorwaarde luidt: voor iedere x geldt $c = 0$ behalve voor $x = L_2$ $c = \infty$. Voorts moet voor iedere t : $c = 0$ in $x = 0$.

Voor $x > 0$ (maar $x < V$) vindt men de concentratie uit de superpositie van een bron in $x = L_2$ en zijn inverse functie in $x = -L_2$.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{V}{\sqrt{4\pi D t}} \left(e^{-\frac{(x-L_2)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+L_2)^2}{4Dt}} \right)$$

De functie is zo genormaliseerd dat c_0 de gemiddelde concentratie op $t = 0$ geeft.

Uit bovenstaande vergelijking volgt voor de gemiddelde concentratie

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \left(g = \frac{\Delta\rho_3}{\Delta\rho_{03}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{L_2}{\sqrt{4Dt}}} e^{-z^2} dz$$

b) Berekening van de herstelkromme C_2

Zie fig. 30. In dit model is de beginvoorwaarde $c = \frac{V}{L_3} c_0$ voor $0 < x < L_3$, $c = 0$ voor $x < 0$ en $x > L_3$. Ook hier geldt weer dat voor iedere t in $x = 0$: $c = 0$.

Men verkrijgt ook hier weer de oplossing $c = f(t, x)$ door sommatie van twee inverse functies

$$\frac{c}{c_0} = \frac{V}{L_3} \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \left(\int_0^{L_3} e^{-\frac{(x+p)^2}{4Dt}} dp - \int_{-L_3}^0 e^{-\frac{(x+p)^2}{4Dt}} dp \right)$$

Men vindt g weer door $\frac{c}{c_0}$ over x te middelen

$$g = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_{\frac{-L_3}{\sqrt{4Dt}}}^{\frac{L_3}{\sqrt{4Dt}}} e^{-z^2} dz + \frac{\sqrt{4Dt}}{L_3} (e^{-\frac{L_3}{4Dt}} - 1) \right\}$$

c) Berekening van de herstelkromme bij een diffusie naar puntvormige verdwijnplaatsen

Zowel de puntvormige verdwijnplaatsen als de vacatures zijn homogeen over het rooster verdeeld. Is de concentratie van de verdwijnplaatsen gegeven door $\frac{1}{m}$ dan is de kans dat een vacature na j sprongen nog niet verdwenen is gelijk aan $(\frac{m-1}{m})^j (= g)$.

Voor grote waarden van j is deze uitdrukking gelijk aan $e^{-\frac{j}{m}}$.

Daar j volgt uit $j = \frac{6Dt}{\lambda^2}$ wordt de herstelkromme gegeven door

$$g = e^{-\frac{6Dt}{m\lambda^2}}$$

d) Berekening van de herstelkromme B_2 (recombinatie)

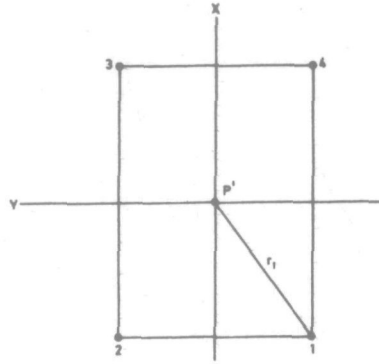
De herstelkromme B_2 volgt direct uit de onder c) gegeven berekening. Het verschil met c) is dat $\frac{1}{m}$ nu variabel is. Indien het aantal aanwezige vacatures even groot is als het aantal interstitiële atomen is op ieder ogenblik $\frac{1}{m} = c$. De differentiaalvergelijking voor het recombinatieproces is dan: $\frac{dc}{dt} = -\frac{6D}{\lambda^2} c^2$. Met inachtname van de beginvoorwaarde $c = c_0$ op $t = 0$ verkrijgt men als oplossing voor c : $\frac{c}{c_0} (= \bar{c} = g) = \frac{1}{1 + \frac{6Dt}{\lambda^2} c_0}$.

$$\frac{c}{c_0} (= \bar{c} = g) = \frac{1}{1 + \frac{6Dt}{\lambda^2} c_0}$$

Hoofdstuk VII § 2

Berekening van model a)

Daar de relaxatie van de atomen 1, 2, 3 en 4 nul is, is de interactieenergie ΔQ geheel afkomstig van de verandering van de bindingen P^1-1 , P^1-2 , P^1-3 en P^1-4



Figuur 39

$$\Delta Q = E'_{r=r_1} \left(\frac{\Delta r_1}{\lambda} + \frac{\Delta r_2}{\lambda} + \frac{\Delta r_3}{\lambda} + \frac{\Delta r_4}{\lambda} \right)^*$$

De verandering van r tengevolge van de elastische deformatie volgt uit de tensor voor de elastische deformatie bijv.

$$\frac{\Delta r_4}{r_4} = \frac{2}{3} (\epsilon_x + \frac{1}{2} \epsilon_y - \sqrt{2} \epsilon_{xy})^*$$

en

$$\frac{\Delta r_3}{r_3} = \frac{2}{3} (\epsilon_x + \frac{1}{2} \epsilon_y + \sqrt{2} \epsilon_{xy})$$

hieruit volgt

$$\Delta Q = \frac{4}{3} \sqrt{3} E'_{r=r_1} (\epsilon_x + \frac{1}{2} \epsilon_y)$$

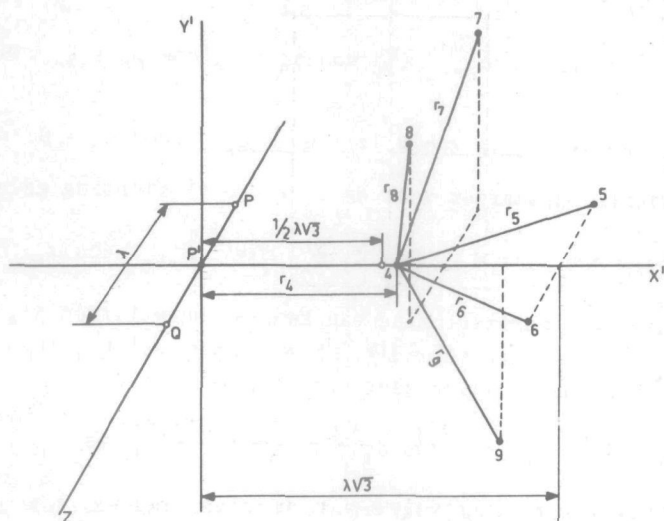
zodat $B' = \frac{1}{2} A'$; $C' = 0$

$$-A' = \frac{4}{3} \sqrt{3} E'_{r=r_1}$$

Model b)

We gaan eerst in fig. 35 na welke buren van de atomen 1, 2, 3 of 4 van invloed zijn op een positieverandering van deze atomen. Omdat de posities van 1, 2, 3 en 4 gelijkwaardig zijn kan men volstaan met de beschouwing van één van de vier (bijv. 4). De buren van 4 zijn $P, P', R, 12, 13, 3, 9, 10, 11, 5, 6, 7$ en 8. Op P en R bevinden zich geen atomen. Voor de atomen 3, 10, 11, 12 en 13 is $r > \lambda$ en volgens de veronderstellingen over het verloop van $E(\frac{r}{\lambda})$ zijn dan E en $E' = 0$.

*) Als verkorte notatie gebruiken wij hier voor $\frac{dE}{d(\frac{r}{\lambda})}$ de schrijfwijze E' . Ook wordt ϵ_{xx} afgekort tot ϵ_x .



Figuur 40

Het atoom wordt dan a. h. w. ingeklemd tussen, aan de ene kant P' en aan de andere kant 5, 6, 7, 8 en 9. In fig. 40 is de situatie rond 4 weergegeven. Het assenkruis is zodanig rond de z -as gedraaid dat de x' -as door P' en 4 gaat. Door de aanwezigheid van een atoom in P' is 4 over een kleine afstand verplaatst. Hierdoor zijn r_5 t/m $r_9 < \lambda$. Het gedeelte van de sprongenergie dat van 4 en zijn burens afkomstig is bedraagt Q' ($= \frac{1}{4} Q$). Er is veronderstelt dat de atomen 5 t/m 9 zich bij een uitwendige deformatie verplaatsen volgens de deformatietensor; zij ondergaan hierdoor verplaatsingen ξ_n , η_n en ζ_n . Ook het atoom 4 zal, afhankelijk van de positieveranderingen van 5 t/m 9 een nieuwe positie gaan innemen. Indien door deze positieveranderingen r_n met een bedrag Δr_n verandert zal de activeringsenergie hierdoor veranderen met

$$\Delta Q' (\neq \frac{1}{4} \Delta Q!!) = \sum_{r=r_n}^9 E'_{r=r_n} \frac{\Delta r_n}{\lambda}.$$

Indien $\cos \alpha_n$, $\cos \beta_n$ en $\cos \gamma_n$ de richtingscosinussen van r_n zijn volgt, met verwaarlozing van kwadratische termen, Δr_n ($n = 5$ t/m 9) uit:

$$\Delta r_n = (\xi_n - \xi_4) \cos \alpha_n + (\eta_n - \eta_4) \cos \beta_n + (\zeta_n - \zeta_4) \cos \gamma_n$$

Vult men Δr_n in de uitdrukking voor $\Delta Q'$ in dan geeft dit:

$$\lambda \Delta Q' = E'_{r=r_4} \Delta r_4 - \xi_4 \sum_5^9 E'_{r=r_n} \cos \alpha_n - \eta_4 \sum_5^9 E'_{r=r_n} \cos \beta_n - \\ - \zeta_4 \sum_5^9 E'_{r=r_n} \cos \gamma_n + \sum_5^9 E'_{r=r_n} (\xi_n \cos \alpha_n + \eta_n \cos \beta_n + \zeta_n \cos \gamma_n)$$

Nu volgt uit de symmetrie t.o.v. $z = 0$: $\sum_5^9 E'_{r=r_n} \cos \gamma_n = 0$.

De evenwichtsvoorwaarden voor de x' en de y' richting geven:

$$\sum_5^9 E'_{r=r_n} \cos \beta_n = 0 \quad E'_{r=r_4} = \sum_5^9 E'_{r=r_n} \cos \alpha_n$$

Daar bovendien met verwaarlozing van kwadratische termen $\Delta r_4 = \xi_4$ zijn in de uitdrukking voor $\Delta Q'$ alle termen met ξ_4 , η_4 en ζ_4 gelijk nul; deze uitdrukking gaat dan over in:

$$\lambda \Delta Q' = \sum_5^9 E'_{r=r_n} (\xi_n \cos \alpha_n + \eta_n \cos \beta_n + \zeta_n \cos \gamma_n)$$

$\Delta Q'$ is blijkbaar onafhankelijk van de verplaatsing van 4.

Voor $\cos \alpha_n$, $\cos \beta_n$ en $\cos \gamma_n$ mogen de waarden gesubstitueerd worden bij $r_n = \lambda$ ($n = 5$ t/m 9). Dit geeft slechts een fout van enkele procenten. Vervangt men tevens ξ , η en ζ door de grootheden van de deformatietensor dan gaat bovenstaande uitdrukking over in:

$$\Delta Q' = (3 E'_{r=r_5} + \frac{3}{2} E'_{r=r_7}) \varepsilon_{x'} + 2 E'_{r=r_5} \varepsilon_{y'} + \\ + (\frac{1}{2} E'_{r=r_5} + \frac{1}{2} E'_{r=r_7}) \varepsilon_z + \frac{1}{2} \sqrt{2} E'_{r=r_7} \varepsilon_{x' y'}$$

Er is tevens nog gebruik gemaakt van $E'_{r=r_5} = E'_{r=r_6}$ en $E'_{r=r_7} = E'_{r=r_8} = E'_{r=r_9}$; dit volgt uit symmetrieoverwegingen en evenwichtsvoorwaarden. Transformatie op x , y en z en optellen van de bijdragen van de atomen 1, 2, 3 en 4 levert tenslotte ΔQ

$$\Delta Q = 8 (E'_{r=r_5} + E'_{r=r_7}) \varepsilon_x + 4 ((E'_{r=r_5} + E'_{r=r_7}) + \frac{1}{2} E'_{r=r_7}) \varepsilon_y + \\ + 2 (E'_{r=r_5} + E'_{r=r_7}) \varepsilon_z$$

Deze uitdrukking is identiek met de reeds in hoofdstuk VII § 2 vermelde relatie $\Delta Q = A \varepsilon_x + B \varepsilon_y + C \varepsilon_z$. Het bovenstaande vergelijkingen volgt direct $C = \frac{1}{4} A$.

Stelt men $B = \frac{1}{2} A$ dan houdt dit verwaarlozing van de term $\frac{1}{2} E'_{r_7}$ in. Door gebruik te maken van numerieke gegevens over $E(\frac{r}{\lambda})$ kan

men inzien dat dit een fout van ongeveer 15% in B geeft. In hoofdstuk VII wordt de volgende benadering gebruikt:

$$\Delta Q = -A\varepsilon_x - B\varepsilon_y - C\varepsilon_z$$

met $B = \frac{1}{2} A$ en $C = \frac{1}{4} A$.

S U M M A R Y

In this thesis, experiments on the behaviour of the electrical resistivity of copper after cold-working are described.

One can divide the extra resistivity, due to cold-working, in two equal parts. One part anneals at low temperatures; this part is not correlated with any recovery of the yield-strength. The other part of the extra resistivity anneals at the same temperatures as the yield-strength. The behaviour of both parts of the extra resistivity, during stretching as well as during recovery, is discussed.

We give experimental results on:

1. The relation between the yield-strength and the resistivity of copper during recovery. In fig. 7 this relation is given for 5 different deformations.
2. In the figures 8 and 9 more detailed experiments on the recovery of the resistivity are given. From the data activation energies are calculated (fig. 10). We find an activation energy of 0.65 eV in the temperature region between -80 and 40°C; above 250°C the recovery takes place with an activation energy of 2.2 eV. In the temperature region between 40 and 250°C the activation energy varies continuously from 0.65 till 2.4 eV.
In fig. 11 the influence of the degree of cold-working is given.
3. The recovery of the resistivity of cold-worked zirconium is given in fig. 12. The activation energies are given in Table II.
4. In the figures 13, 14, 15, 17 and 18 the influence of an elastic strain on the recovery of cold-worked copper is given. The curves in the figures 15 and 17 represent the recovery due to a migration and annihilation of single vacancies. It appears from these figures that by an elastic strain of 1.4%, the diffusion-coefficient increases with 70%.
5. In Table III values are given on the validity of Matthiessens rule.
6. An influence of the deformation-temperature on both parts of the extra resistivity is given in the figures 19, 20 and 21.

From the experiments the following conclusions can be drawn:

- a. From fig. 7 one obtains the relation between the yield-strength and the resistivity of the dislocations. This relation is given in fig. 22. The curve A-B-C-D-E-F is valid during stretching. It is possible to calculate this curve from the theory of work-hardening.
- b. The relation between resistivity and yield-strength during recovery, points to a rearrangement of the dislocations (polygonisation) in the early stage of mechanical recovery.
- c. Since point-defects are generated in a fixed ratio to the number of dislocations, it is likely that the formation of point-defects and dislocations happens in the same way. We suggest that the cutting of screw-dislocations also causes a considerable increase of the total length of the dislocations. A screw-dislocation normally contains two kinds of jogs. When a screw-dislocation moves, these jogs have to generate vacancies or interstitial atoms. The energy of an interstitial atom however, is comparatively high. So it is possible that a jog in a screw-dislocation generates a dislocation pair instead of a row interstitial atoms. We suppose that the major part of the resistance of the dislocations is generated in this way.
- d. The diffusion-coefficient of vacancies depends on the elastic strains. This influence is due to a change of the activation energy for migration of a vacancy. For a certain jump of the vacancy, the change of the activation energy is given by: $-\Delta Q = A\varepsilon_x + B\varepsilon_y + C\varepsilon_z$ (ε_x , ε_y and ε_z denote the dilatations, x , y and z are symmetry-axes of the activated state). We calculate the ratios $\frac{B}{A}$ and $\frac{C}{A}$ from a simplified *) model of the situation around the jumping atom ($\frac{B}{A} = \frac{1}{2}$; $\frac{C}{A} = \frac{1}{4}$); the values of A then follows from the experiments on the influence of an elastic strain on the rate of recovery ($A = 32$ eV).
- e. A comparison of the experimental value and the calculated value of A , shows that the recovery in the temperature-region between -80 and 40°C is caused by a migration and annihilation of single vacancies. The calculated value of A is of the order of magnitude of 16 eV. The recovery between -80 and 40°C gives

*) In order to simplify the situation around the jumping atom we assume that the deformation - caused by this atom - is confined to the nearest neighbours of this atom. We also assume that the forces between the atoms depend only on the distance between the atoms. The values of B/A and C/A appear to be nearly independent of the forces between the atoms.

a value of 32 eV and the recovery between 40 and 250°C a value of 150 eV.

- f. The behaviour of the curves for the recovery (resistivity vs. time) points also to an influence of (internal) strains on the mobility of vacancies. We show that it is difficult to fit the experimental curve (for the recovery between -80 and 40°C) with calculated curves, unless one assumes that the diffusion coefficient of the vacancies is strongly inhomogeneous. It seems reasonable to suppose that this inhomogeneity is caused by the internal strains. Then we are able to describe in a semi-quantitative way: the resistivity-time relation, the dependence of this relation on the degree of cold-working and the cause of the low value of the number of migratory jumps of a vacancy before annihilation.

In our model the diffusion-coefficient is inhomogeneous by the presence of internal strains *). Within the metal the diffusion coefficient can vary with some factors 10. A consequence of this inhomogeneity is for instance the apparent low value of the number of migratory jumps before annihilation (j). In the suggested model, j is not the number of jumps before annihilation, but the number of jumps for getting into a region with a much larger diffusion coefficient.

*) In fig. 38 we give the results of the calculations of the average diffusion coefficient in the environment of an edge dislocation. Let $\frac{\bar{D}}{D}$ denote the (normalised) average diffusion coefficient, then $\frac{\bar{D}}{D}$ is constant on the curves in fig. 38.

L I T E R A T U U R

1. Manintveld J.A., Dissertatie Delft 1954.
2. Eggleston R.R.; Journ.Appl.Phys. **23**, 1400 (1952).
3. Glasstone, Laidler en Eiring; The theory of rateprocesses.
4. Le Claire A.D.; Acta Met. **1**, 438 (1953).
5. Mott N.F.; Proc.Phys.Soc. B, **64**, 729 (1951).
6. Seitz F.; Adv.Phys. **1**, 43 (1952).
7. Broom T.; Adv.Phys. **3**, 26 (1954).
8. Glen J.W.; Adv.Phys. **4**, 381 (1955).
9. Seeger, A.; Handbuch der Physik, Band VII/1.
10. Molenaar J. en Aarts W.H.; Nature **166**, 690 (1950).
11. Redman J.K., Coltman R.R. en Blewitt T.H.; Phys. Rev. **91**, 448 (1953).
12. McReinolds e. a.; Phys.Rev. **94**, 1417 (1954).
13. v. Bueren H.G.; Acta Met. **3**, 519 (1955).
14. Eggleston R.R.; Acta Met. **1**, 679 (1953).
15. Brinkman J.A., Dixon C.E. en Meechan C.J.; Acta Met. **2**, 38 (1954).
16. Meechan C.J. en Eggleston R.R.; Acta Met. **2**, 680 (1954).
17. Huntington H.B.; Phys.Rev. **61**, 325 (1941).
18. Fumi F.G.; Phil.Mag. **46**, 1007 (1955).
19. Nowick A.S.; Acta Met. **3**, 312 (1955).
20. Smith A.D.N.; Phil.Mag. **44**, 453 (1953).
21. Hall W.H. en Williamson G.K.; Acta Met. **1**, 22 (1953).
22. Seeger A.; Z.Naturf. **10a**, 251 (1955).
23. Huntington H.B.; Phys.Rev. **91**, 1092 (1953).
24. Lomer W.M. en Cottrell A.H.; Phil.Mag. **46**, 711 (1955).
25. Marx J.W., Cooper H.G. en Henderson J.W.; Phys.Rev. **88**, 106 (1952).
26. Marx J.W., Koehler J.S. en Wert C.; Phys.Rev. **86**, 643 (1952).
27. Eggleston R.R.; Journ.Appl.Phys. **23**, 1400 (1952).
28. Overhauser A.W.; Phys.Rev. **90**, 393 (1953).
29. Manintveld J.A.; Nature **169**, 623 (1952).
30. Brinkman J.A.; J.Appl.Phys. **25**, 961 (1954).
31. Rasor N.S.; Phys.Rev. **98**, 1555 (1955).
32. Kaufman J.W. en Koehler J.S.; Phys.Rev. **97**, 555 (1955).
33. Lazarev B.G. en Ovcharenko O.N.; C.R.Acad.Sci.U.R.S.S. **100**, 875 (1954).
34. Bauerle J.E., Klabunde C.E. en Koehler J.S.; Phys.Rev. **102**, 1182 (1956).

35. Tamman G. en Dreyer K.L.; Ann.d.Phys. **16**, 111 (1933).
36. Tamman G. en Dreyer K.L.; Ann.d.Phys. **16**, 657 (1933).
37. Tamman G. en Moritz G.; Ann.d.Phys. **16**, 667 (1933).
38. Tamman G. en Caglioti V.; Ann.d.Phys. **16**, 680 (1933).
39. Druyvesteyn M.J. en Manintveld J.A.; Nature **168**, 868 (1951).
40. Berghout C.W.; Physica **18**, 978 (1952).
41. Boas W. en Nicholas J.F.; Austr.J.Phys. **6**, 116 (1953).
42. Broom T.; Proc.Phys.Soc. **65**, 871 (1952).
43. v. Bueren H.G.; Dissertatie Leiden 1956, blz. 54.
44. Seeger A.; Phil.Mag.; **46**, 1194 (1955).
45. Bowen D., Eggleston R.R. en Kropschot R.H.; J.Appl.Phys. **23**, 630 (1952).
46. Hunter S.C. en Nabarro F.R.N.; Proc.Roy.Soc. A **220**, 542 (1953).
47. Pry R.H. en Hennig R.W.; Acta Met. **2**, 318 (1954).
48. Seeger A.; Z.Naturf. **9a**, 870 (1954).
49. Adams M.A. en Cottrell A.H.; Phil.Mag. **46**, 1187 (1955).
50. Williamson G.K. en Smallman R.E.; Phil.Mag. **47**, 34 (1956).
51. Blewitt T.H., Coltman R.R. en Redman J.K.; Report of the Bristol conference on: defects in crystalline solids (1954).
52. Lücke, K. en Lange H., Z.Metallk.; **43**, 55 (1952).
53. Richards T.L., Pugh S.F. en Stokes H.J.; Acta Met. **4**, 75 (1956).
54. Cottrell A.H.; Dislocations and plastic flow in crystals (1953) blz. 194.
55. Cahn R.W.; Proc.Phys.Soc. A **63**, 323 (1950).
56. Dienes G.J., J.Appl.Phys. **21**, 1189 (1950).
57. Nachtrieb N.H. e.a.; J.Chem.Phys. **20**, 1189 (1952).
58. Nachtrieb N.H. en Lawson A.W., J.Chem.Phys. **23**, 1193 (1955).
59. Eshelby J.D., Acta Met. **3**, 487 (1955).
60. Hoffman R.E. en Turnbull D.; Acta Met. **2**, 419 (1954).
61. Wajda E.S.; Acta Met. **2**, 184 (1954).
62. Ockerse B., Dissertatie Delft 1954.