

DE INVLOED VAN ELASTISCHE DEFORMATIE  
OP DE ELECTRISCHE EIGENSCHAPPEN  
VAN ENIGE METALLEN/

Verslag van : J.A.Manintveld.

Juni 1950 - October 1951.

De Invloed van Plastische Deformatie op de  
Electrische Eigenschappen van Enige Metalen.

Inhoudsopgave.

	Pag.
Hoofdstuk I : Samenvatting.	1
Hoofdstuk 2 : Inleiding.	1
Hoofdstuk 3 : Meetmethode.	3
Hoofdstuk 4 : Resultaten.	5
Hoofdstuk 5 : Discussie en Theoretische Beschouwing.	9
Hoofdstuk 6 : Literatuur.	18

= = = = =

Hoofdstuk I : Samenvatting.

Uit metingen van Molenaar en Aarts blijkt (I), dat, door plastische deformatie van metalen draden bij vloeibare-luchttemperatuur, zowel een verandering optreedt van de mechanische- als van de electrische eigenschappen van het metaal. Tevens blijkt, dat de laatste zich reeds kunnen herstellen bij een temperatuur, waarbij mechanisch nog geen verandering optreedt.

In dit verslag worden metingen beschreven, die de afhankelijkheid van genoemd herstel geven van temperatuur en tijd.

Aan de hand van de resultaten wordt verder een mogelijke theorie van de waargenomen effecten gegeven.

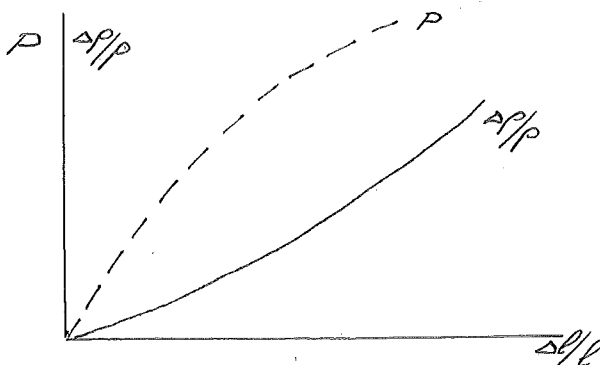
Tenslotte wordt nagegaan, in hoeverre de experimenten de gestelde hypothese ondersteunen.

- - - - -

Hoofdstuk 2 : Inleiding.

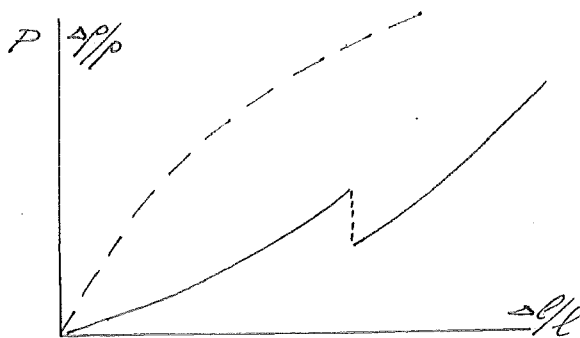
Wanneer een draad van metaal plastisch wordt gerekt bij de temperatuur van vloeibare lucht, blijken de mechanische spanning ( $P$ ) en de relatieve verandering van de soortelijke weerstand ( $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ ) van o.a. Cu, Ag en Au af te hangen van de relatieve rek ( $\frac{\Delta l}{l}$ ) als figuur I kwalitatief weergeeft.

De krommen voor  $P$  en  $\Delta\rho/\rho$  vertegenwoordigen respectievelijk een verandering van de mechanische en de elektrische eigenschappen van het materiaal van de draad.



Figuur I :  $P$  en  $\Delta\rho/\rho$  als functie van  $\Delta\varepsilon/l$  bij vloeibare lucht-temperatuur.

Wanneer, na een bepaalde rek ( dus een bepaalde  $\Delta\rho/\rho$  ) in vloeibare lucht, de draad op kamertemperatuur wordt gebracht en gedurende een zekere tijd (b.v. 1 uur) daarop wordt gehouden, blijkt, als daarna weer in vloeibare lucht de waarden van  $P$  en  $\Delta\rho/\rho$  gemeten worden, dat *[althans bij deze [ruwe] metingen]* de mechanische eigenschappen onveranderd zijn gebleven, terwijl de elektrische eigenschappen zich door de tussentijdse warmtebehandeling gedeeltelijk hersteld hebben. Wanneer tenslotte in vloeibare lucht verder gerekt en gemeten wordt, krijgen wij een totaal beeld als in figuur 2 te zien is.



Figuur 2 : De invloed van een tussentijdse warmtebehandeling op  $P$  en  $\Delta\rho/\rho$  .

Deze metingen werden aan Cu en Ag uitgevoerd door Molenaar en Aarts. Voor quantitative gegevens wordt verwezen naar hun publicatie (1) en naar het afstudeerverslag van Molenaar.

Wanneer wij aannemen, dat plastische deformatie plaatsvindt door het ontstaan en de beweging van dislocaties in het kristalrooster (2) en dat versteviging - i.e. de verandering van mechanische eigenschappen - veroorzaakt wordt door een tijdens deformatie ontstaan dislocatie-patroon (3), kunnen wij dus concluderen, dat de toename van  $\Delta\rho/\rho$  door deformatie

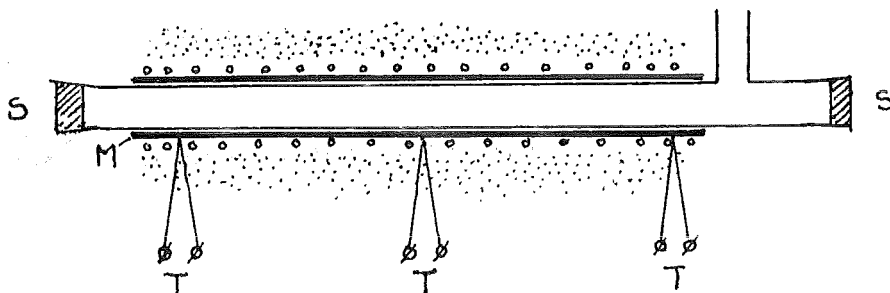
niet uitsluitend een gevolg is van dislocaties. Het zou dan immers noodzakelijk zijn, dat ook de mechanische eigenschappen een herstel zouden vertonen na een tussentijdse warmtebehandeling bij kamertemperatuur. Behalve deze dislocaties moet er dus nog een andermechanisme aanwezig zijn om de  $\Delta\rho/\rho$ -toename in zijn geheel te kunnen verklaren. Uit de metingen van figuur 2 blijkt dan tevens, dat dit mechanisme geen (meetbare) invloed mag hebben op de mechanische eigenschappen. Om tot meer experimentele gegevens te komen zijn metingen verricht, die tot doel hadden: de grootte van het herstel van  $\Delta\rho/\rho$  te bepalen als functie van de tijd en de temperatuur van de tussentijdse warmtebehandeling. In het volgende hoofdstuk worden deze metingen beschreven.

- - - - -

### Hoofdstuk 3 : Meetmethode.

- - - - -

Voordat aan de draden gemeten wordt, worden deze eerst zachtgegloeid in vacuum. Aangezien het mogelijk is, dat de te meten effecten afhangen van de temperatuur van deze voorbehandeling, is het een vereiste met een redelijke nauwkeurigheid deze uitgloeitemperatuur te kunnen bepalen. Hiertoewerd een oventje gemaakt, dat in figuur 3 schematisch wordt weergegeven.



Figuur 3 : Schematische voorstelling Uitgloeioven.

De draden kunnen geplaatst worden in een Suprimax glazen buis, welke - vacuum-afgedicht met de stoppen S - aangesloten is aan de vacuumpomp. Om deze glazen buis bevindt zich een messingpijp M. Deze messingpijp is omwikkeld met Kanthaldraad, waardoor een gelijkmatige temperatuur langs de draden verkregen kan worden.

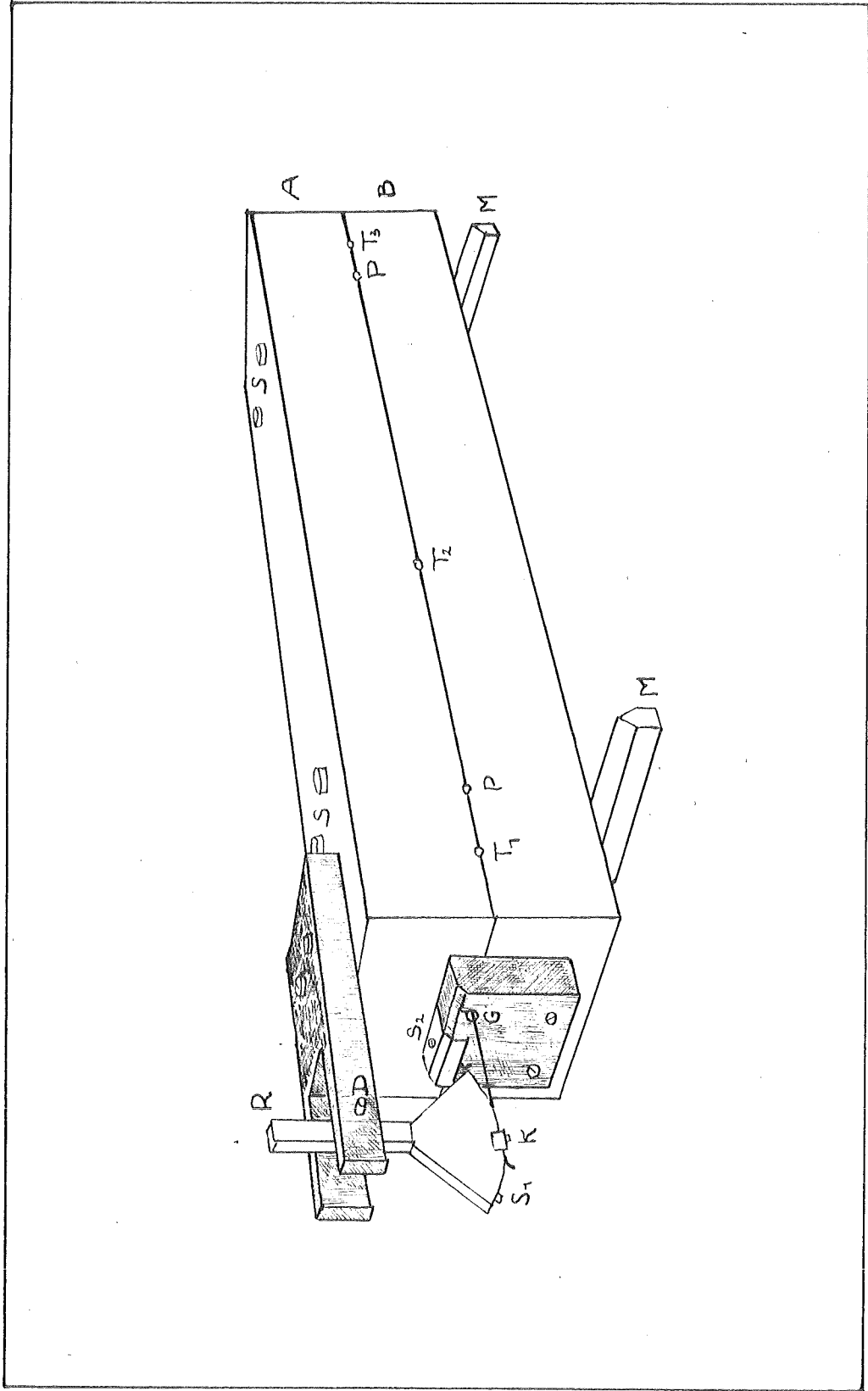


figure 4

Het geheel is goed geïsoleerd tegen warmteverliezen naar buiten.

De temperatuur wordt bepaald met 3 Ni-NiCr thermoelementen, welke zich in het midden en aan de uiteinden bevinden tussen de glazen buis en de messing pijp.

Zo is het mogelijk draden in vacuum uit te gloeien tot een temperatuur van  $700^{\circ}\text{C}$  met een nauwkeurigheid van  $10^{\circ}\text{C}$ .

De draden kunnen nu in vloeibare lucht gerekt worden met behulp van het z.g. meetblok.

Dit meetblok is een vernikkeld massief blok koper, dat zoals in figuur 4 te zien is, uit twee helften A en B bestaat.

Met vier boutjes S zijn deze helften aaneen te voegen. Axiaal in dit blok bevindt zich een nauwe gleuf, waarin twee draadjes gemonteerd kunnen worden.

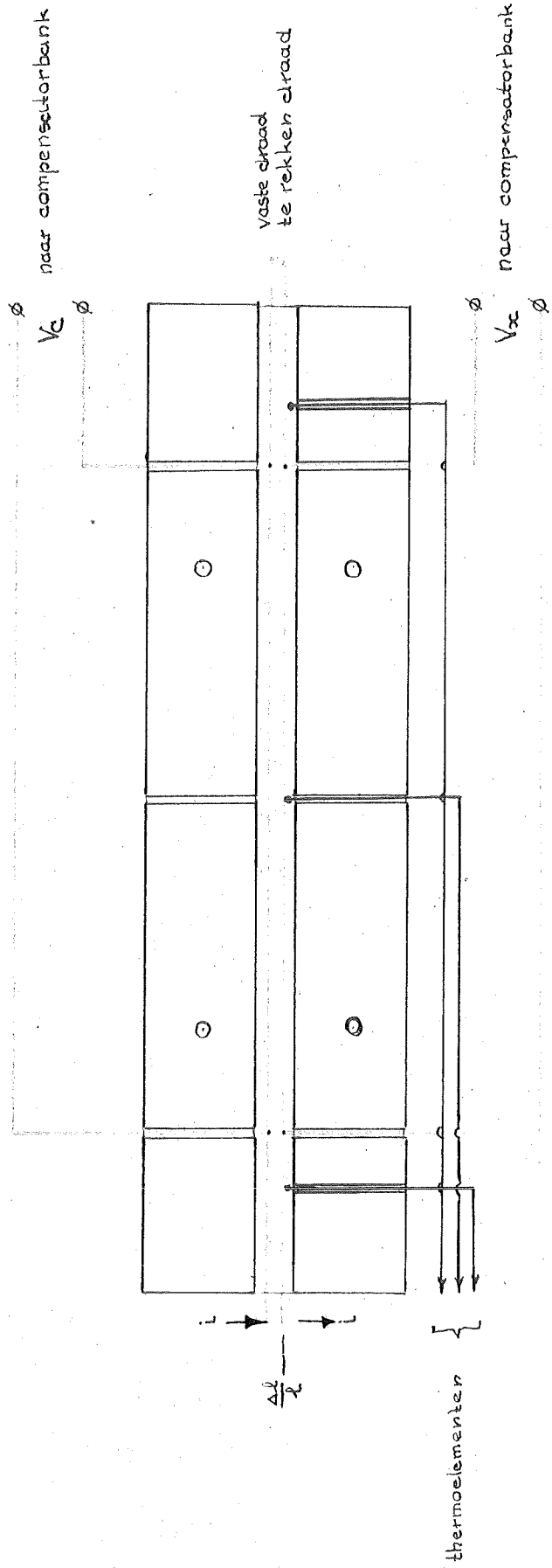
Door een gaatje G in een van de montageblokjes, kan de te rekken draad buiten het meetblok gevoerd worden naar het hefboompje R, waaraan de draad met een klemstukje K te bevestigen is. Door draaien van dit hefboompje om een as D kan de draad gerekt worden. Zowel op de te rekken draad als op de vaste draad worden dunne potentiaaldradjes gesoldeerd. Deze worden door kleine gaatjes P naar buiten gevoerd. De temperatuur van de draden kan gemeten worden met drie thermoelementen, welke door de gaatjes T naar buiten gevoerd worden. Deze elementen zijn Cu-Constantaan thermoelementen, waarvan de gegevens uit de literatuur zijn verkregen. (4)

Dit meetblok met toebehoren kan nu in zijn geheel op twee messen M in een koperen bak geplaatst worden, die goed geïsoleerd is voor warmteverliezen naar buiten. Deze koperen bak kan gevuld worden met vloeibare lucht.

Wanneer nu door de beide draden, die in serie staan, een constante stroom gaat, zal een weerstandsverandering van de gerekte draad te meten zijn via de spanningsverandering op haar potentiaaldradjes. De spanning op de potentiaaldraden wordt gemeten met een Diesselhorst compensatiebank. Daar ons slechts de relatieve verandering interesseert, zijn de ingeschakelde compensatie-weerstanden van de bank alleen van belang, mits de stroom door de compensator eveneens goed constant is. De vaste draad dient voor een compensatie van optredende kleine temperatuursveranderingen van de vloeibare lucht. De weerstandswaarden van de te rekken draad kunnen zodoende alle tijdens de meting op een bepaalde temperatuur teruggebracht worden.

Figuur 5 geeft nog een schematisch overzicht van de werking van het meetblok.

Na rek in vloeibare lucht wordt deze verwijderd. Het meetblok kan dan tot een bepaalde temperatuur opgewarmd worden. De tussentijdse warmtebehandeling - het houden van de draden gedurende een zekere tijd op een bepaalde temperatuur - is dan mogelijk.



figuur. 5

De opwarmtijd dient t.o.v. de hersteltijd zélf zéér kort te zijn. Een snelle opwarming wordt bereikt met behulp van een te stoken element onder het meetblok, een Philips droogstraler en een föhn.

De opwarmtijden, zo bereikt, variëren van 0,5 minuut tot 8 minuten over het temperatuurtraject van  $-180^{\circ}\text{C}$  tot  $50^{\circ}\text{C}$ .

De temperatuur van de warmtebehandeling kan tot 45 minuten toe constant gehouden worden op enkele  $^{\circ}\text{C}$  nauwkeurig. Dit is mogelijk door de zéér langzame opwarming van het meetblok en eventueel het ingieten van een weinig vloeibare lucht.

Na de warmtebehandeling wordt de koperen bak weer gevuld met vloeibare lucht en de  $\Delta\rho/\rho$  waarde gemeten.

De grootte van een eventueel herstel is dan bekend. Dat aan de tussentijdse verwarming elke willekeurige tijdsduur en temperatuur gegeven kan worden, is duidelijk.

De waarde van  $\Delta\rho/\rho$  zelf wordt niet gemeten, maar de waarde van  $\Delta R/R$ .

Uit het verband  $R = \rho \frac{l}{d}$ , waarin  $l$  de ~~waarde~~ lengte van de draad en  $d$  haar doorsnede voorstelt, volgt, onder aanname, dat het volumen van de draad constant blijft bij deformatie;

$$\Delta\rho/\rho = \frac{\Delta R/R - \{2\Delta l/l + (\Delta l/l)^2\}}{1 + 2\Delta l/l + (\Delta l/l)^2}$$

Wij moeten dus behalve  $\Delta R/R$  ook  $\Delta l/l$  kennen. Voor een bepaald metaal bestaat bij dezelfde beginconditie - dus een bepaald verband tussen  $\Delta R/R$  en  $\Delta l/l$ , of ook tussen  $\Delta\rho/\rho$  en  $\Delta l/l$ . Dit verband wordt nu voor de te meten metalen eerst bepaald. Dit gebeurt met de opstelling en volgens de methode, die Molenaar gebruikte. Voor nadere bijzonderheden zij daarom verwezen naar diens afstudeerverslag.

De  $\Delta R/R$ , die gemeten wordt met het meetblok, correspondeert dus met een bepaalde  $\Delta l/l$ .

Uit deze beide waarden vinden we dan de  $\Delta\rho/\rho$ .

De resultaten van de metingen worden in het volgende hoofdstuk gegeven.

- - - - -

#### Hoofdstuk 4 : Resultaten.

- - - - -

De metingen werden gedaan aan Au, Ag en Cu draden. Gebruikt werd het zuiverste materiaal dat verkregen kon worden\*. De diameter van de draden was voor Au en Ag : 0,20 mm, die voor Cu : 0,24 mm.

Molenaar had gevonden, dat zijn effect onafhankelijk was van de diameter der draden ( zie zijn verslag ).

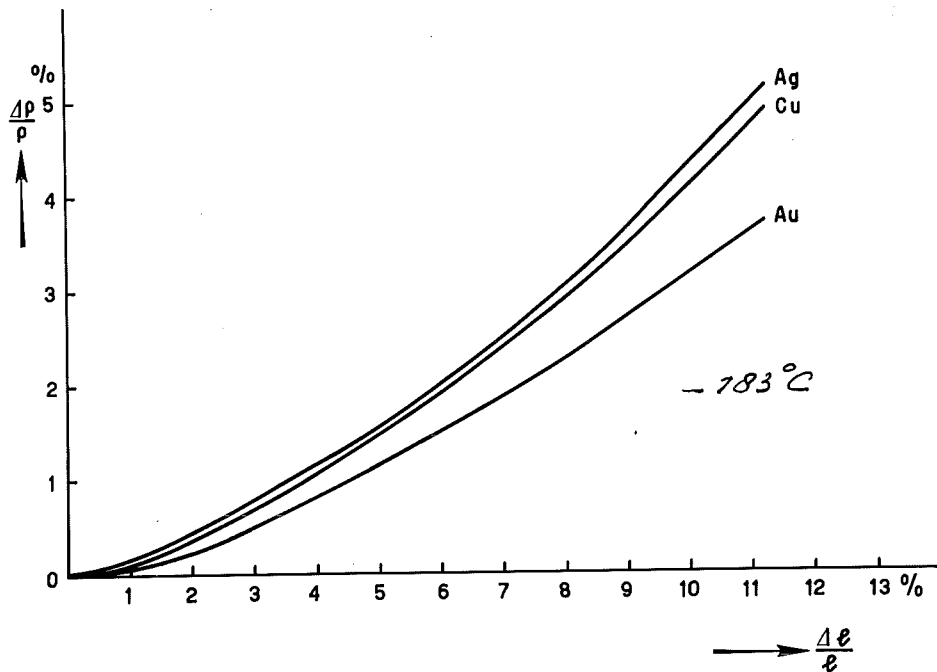
Alle draden werden eerst gedurende 1,5 uur in vacuum gegloeid op  $550^{\circ}\text{C}$ .

Voordat de eigenlijke herstelmetingen verricht werden, is eerst het in hoofdstuk 3 beschreven verband tussen  $\Delta\rho/\rho$

\* zie hiernaast



en  $\frac{\Delta l}{l}$  bepaald voor de drie metalen.  
 Figuur 6 geeft het resultaat van deze metingen weer. Uitgezet is  $\frac{\Delta p}{p}$  voor Au, Ag en Cu als functie van  $\frac{\Delta l}{l}$  in vloeibare lucht.



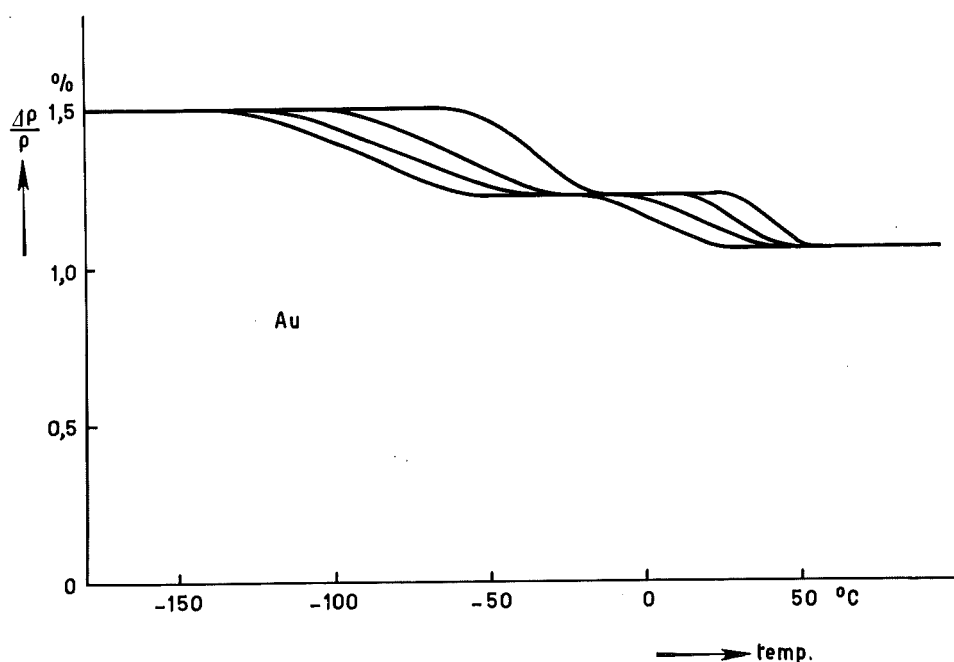
Figuur 6 :  $\frac{\Delta p}{p}$  als functie van de rek  $\frac{\Delta l}{l}$  in vloeibare lucht van Au, Ag en Cu.

Deze krommen zijn de gemiddelden van meerdere krommen voor een metaal gemeten. Bij deze laatste blijkt een spreiding op te treden van 10%, wat juist de fout in  $\frac{\Delta p}{p}$  blijkt te zijn. Hierna werden de eigenlijke herstelmetingen gedaan.

#### 1. Au.

Na deformatie in de vloeibare lucht en meting van  $\frac{\Delta p}{p}$ , werd de draad opgewarmd tot een bepaalde temperatuur en daar 2 minuten opgehouden. De waarde van  $\frac{\Delta p}{p}$  werd daarna weer gemeten in vloeibare lucht.

Deze meting werd voor 2 minuten voor allerlei temperaturen boven die van vloeibare lucht gedaan. De invloed van de warmtebehandeling op  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  is te zien aan de bovenste kromme van figuur 7. Een zelfde afhankelijkheid van het herstel van  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  van de temperatuur werd bij een tijd van 5 minuten bepaald. Dit is de tweede kromme van boven in figuur 7. De twee volgende lijnen geven het verloop voor een tijdsduur der warmtebehandeling van resp. 15 en 45 minuten.

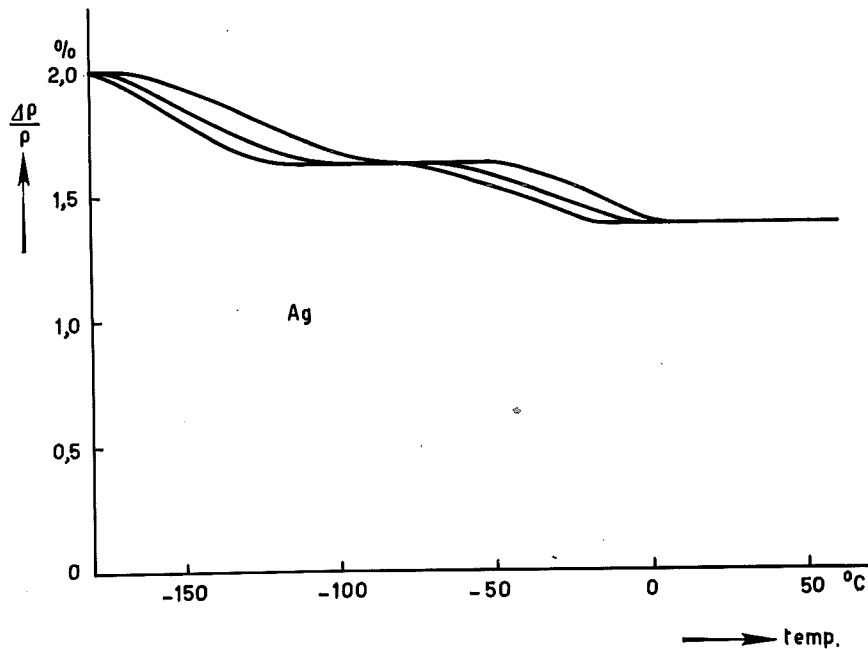


Figuur 7 : Afhangelijkheid van  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  van de temperatuur van de tussentijdse warmtebehandeling bij een tijdsduur hiervan van resp. 2, 5, 15 en 45 minuten. (van boven naar beneden)

De opwarmtijden variëren hierbij van 0 tot 8 minuten over de hele kromme. (zijn bij de 2- en de 5-minuten metingen dus niet te verwaarlozen)

## 2. Ag.

Analoge metingen als aan Au werden aan Ag verricht. De resultaten zijn weergegeven in figuur 8. De tijdsduur van de warmtebehandeling is hier respectievelijk 5, 15 en 45 minuten. De opwarmtijden zijn dezelfde als bij Au. Qualitatief treden dezelfde verschijnselen op als in het geval van Au. Quantitatief liggen de lijnen anders.

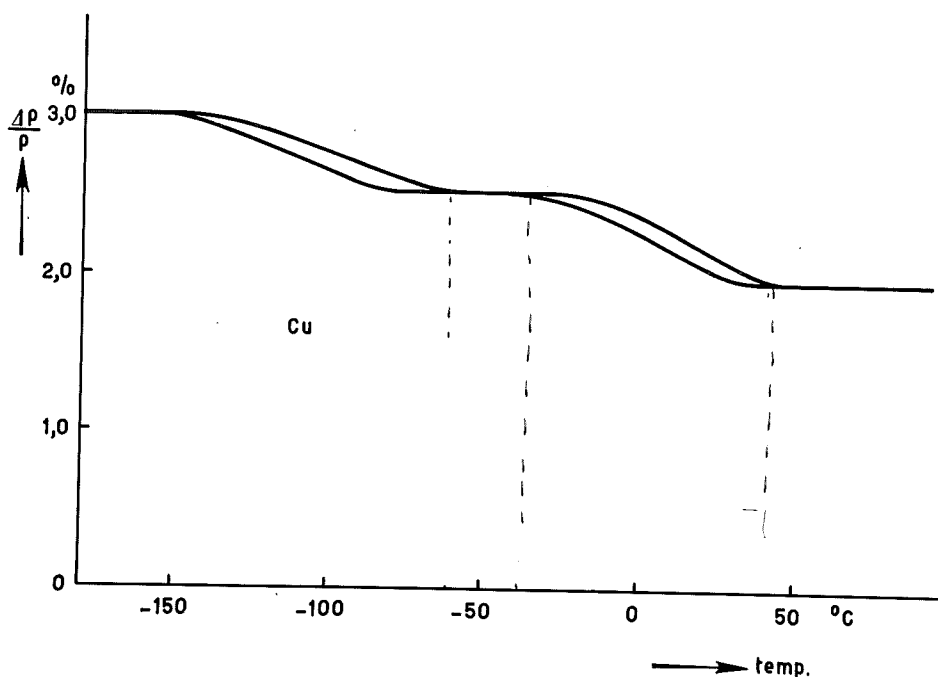


Figuur 8 : Afhankelijkheid van  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  van Ag van de temperatuur van de tussentijdse warmtebehandeling bij een tijdsduur hiervan van resp. 5, 15 en 45 minuten.

### 3. Cu

Hiervoor zijn de resultaten te zien in figuur 9. De hersteltijden voor de twee Cu-krommen zijn 15 en 45 minuten. De opwarmtijden zijn weer 0 tot 8 minuten over het temperatuurtraject van  $-183^{\circ}\text{C}$  tot  $50^{\circ}\text{C}$ . We zien, dat in het geval van Cu ook hetzelfde herstelkarakter optreedt als bij Au en Ag.

Essentieel is verder, dat bij al deze herstelmetingen zowel voor Au, Ag als Cu géén verandering is te constateren van de mechanische eigenschappen. Dit is namelijk nagegaan tot een hersteltemperatuur van  $50^{\circ}\text{C}$  toe.



Figuur 9 : Afhankelijkheid van de  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  van Cu van de temperatuur van de tussentijdse warmtebehandeling bij een tijdsduur hiervan van 15 en 45 minuten.

-----  
 Hoofdstuk 5 : Discussie en Theoretische  
 Beschouwing.  
 -----

Men ziet uit de grafieken van fig. 7, 8 en 9, dat eerst bij een bepaalde temperatuur van de warmtebehandeling herstel van  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  begint op te treden. Dit herstel wordt groter als de temperatuur van de warmtebehandeling hoger wordt genomen. De tijdsduur wordt bij deze beschouwing hetzelfde gehouden ( We gaan dus van links naar rechts langs één kromme.) Na een gegeven temperatuur heeft verhoging van de hersteltemperatuur geen vergroting van het herstel meer tengevolge. Er verschijnt een horizontaal stuk in de kromme. Bij een bepaalde temperatuur ( en steeds dezelfde tijd ) begint de  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  weer te verminderen en bereikt wederom een constante eindwaarde. D.w.z. hogere warmtebehandeling heeft geen invloed meer op de elektrische eigenschappen. Dit laatste werd nagegaan tot 100°C bij Au en tot 50°C bij Ag en Cu.

Wanneer een langere tijd voor het herstel wordt genomen, blijkt t.o.v. het eerste geval eerder herstel op te treden, d.w.z. bij een lagere temperatuur.

In de volgende tabellen zijn nog enige quantitative gegevens van de herstellkrommen (voor 15 en 45 minuten) gegeven.

klein  $\Rightarrow$   $\left. \begin{array}{l} T_b = \text{begin temperatuur van een trap,} \\ T_e = \text{temperatuur waar een trap eindigt.} \end{array} \right\} \text{ in } ^\circ\text{C}$

metaal	trap	15 min.-kromme		45 min.-kromme	
		$T_b$	$T_e$	$T_b$	$T_e$
Au	1	-125	-35	-135	-50
	2	-5	+45	-20	+30
Ag	1	-172	-95	-100	-110
	2	-70	+5	-83	-10
Cu	1	-150	-50	-160	-75
	2	-20	+40	-42	+35

Het totale herstel van Ag na beide trappen wordt gegeven in de volgende tabel:

	Na eerste trap	Na tweede trap
Au	19 %	30 %
Ag	19 %	31 %
Cu	16 %	37 %

De gehele kromme blijkt naar lagere temperaturen te verschuiven. De hoogte van de horizontale stukken blijft hierbij dezelfde. Bij nog langere hersteltijden vindt weer een verschuiving plaats op dezelfde manier.

Essentieel is, dat bij alle gevallen de herstelkromme uit twee trappen bestaat.

Ter verklaring van de gemeten effecten zal nu een mechanisme ingevoerd worden. Dit mechanisme wordt in het nu volgende gedeelte van dit hoofdstuk theoretisch uitgewerkt. In het volgende hoofdstuk wordt dan nagegaan in hoeverre de metingen in staat zijn de gestelde hypothese te ondersteunen.

Met het bewustzijn, dat wellicht andere mechanismen even goed mogelijk zijn, wordt nu verder ingegaan op de hypothese, dat :

- 1/ tijdens deformatie in het kristalrooster lege roosterplaatsen (gaten) ontstaan,
- 2/ dat deze lege plaatsen - buiten de dislocaties - verantwoordelijk zijn voor de toename van  $\Delta\rho/\rho$ .

We veronderstellen dan tevens,

- a/ dat de mechanische eigenschappen alleen bepaald worden door het ontstane dislocatie-patroon en niet - of anders op een te verwaarlozen wijze\* - door de lege plaatsen.
- b/ dat door een warmtebehandeling in ons geval het dislocatie-patroon gehandhaafd wordt,
- c/ dat de invloed van gaten op  $\Delta\rho/\rho$  gedurende deze warmtebehandeling gedeeltelijk kan verdwijnen.

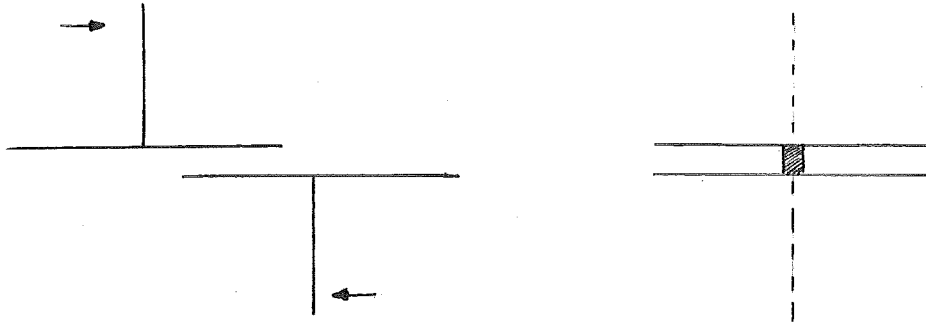
We beschouwen achtereenvolgens de genoemde punten:

- Ad 1/ Deze veronderstelling is niet nieuw; zij werd nl. door prof. Seitz ( Illinois U.S.A. ) gebruikt ter verklaring van ongeveer analoge verschijnselen bij ionengeleiding in o.a. NaCl kristallen. (5) Prof Seitz oppert daarbij ook de mogelijkheid van dit mechanisme bij electronen-geleiding in metalen. Eerst na publicatie van de metingen van Molenaar en Aarts werd hier verder op ingegaan. Het ontstaan van lege plaatsen kan - zoals ook prof. Seitz aangeeft - op verschillende manieren plaatsvinden. (6)

Een eerste mogelijkheid is, dat twee lijn-dislocaties(2) van tegengesteld teken (d.w.z. het extra atoomvlak bevindt zich bij de een boven, bij de ander onder het bijbehorend glijvlak) bij hun ontmoeting een kolom lege roosterplaatsen verwekken, wanneer de glijvlakken zich op enkele atoomafstanden van elkaar bevinden.

\* een eventuele verandering ligt binnen de meetfouten.

Dit is in figuur 10 schematisch voorgesteld.



Figuur 10: Schematische voorstelling van het ontstaan van een kolom lege plaatsen door ontmoeting van twee tegengestelde lijn-dislocaties.

Het is dan niet uitgesloten, dat een ontmoeting van twee dislocaties een dergelijke energie levert, die voldoende is om deze kolom te verbrekken in groepjes van gaten of ( en ) enkele gaten.

Een tweede mogelijkheid is, dat een onverstoord rooster-gedeelte na het passeren van een dislocatie niet in zijn oorspronkelijke toestand terugkomt. De snelheid, waarmee een dislocatie beweegt, is nl. zeer groot (6), (7). Hierdoor is het niet uitgesloten, dat het rooster zodoende plaatselijk verstoord wordt en lege plaatsen ontstaan.

Ad 2/ Dat deze gaten, eenmaal aanwezig, een invloed op de soortelijke weerstand hebben is duidelijk, aangezien een gat een verstoring van het ideale periodieke rooster vertegenwoordigt, die van de grootte-orde is van de golflengte van de electronengolven door het metaal. Hieruit volgt ook, dat een gat relatief een grotere invloed heeft op  $\frac{1}{\rho}$  dan een dislocatie.

Ad a/ Dat een lege roosterplaats geen of zo goed als geen invloed op de mechanische eigenschappen heeft, in vergelijking met een dislocatie, zou exact nagegaan moeten worden. Dit wordt hier niet gedaan. Dat dit echter het geval is, is wellicht wel aan te nemen. Een dislocatie vertegenwoordigt immers een verstoring van het rooster, welke zich over een grote afstand uitspreidt. De verstoring van een lege plaats is echter zéér plaatselijk, d.w.z. mechanisch waarschijnlijk gering. Uit metingen van Linde (8) volgt een afhankelijkheid van de toename van de soortelijke weerstand van een

percentage vreemde atomen in het rooster. Als een gat vergeleken wordt met een vreemd atoom is hieruit een schatting te maken van de dichtheid van lege plaatsen welke bij ons een rol speelt. Deze blijkt dan zeer gering te zijn. [ grootteorde:  $10^{-3}$  at. % . ]

- Ad b/ Dat het dislocatie-patroon gehandhaafd kan blijven bij de tussentijdse warmtebehandeling is een gevolg van het feit, dat de benodigde energie voor verplaatsing relatief groot is. (9)  
 ↳ van de dislocaties.
- Ad c/ Dat de invloed van de lege plaatsen op  $\Delta\rho/\rho$  door een tussentijdse warmtebehandeling af kan nemen, vormt juist het onderwerp van de te geven theoretische beschouwing.

Er zal in het volgende dus verder ingegaan worden op het herstelmechanisme van de  $\Delta\rho/\rho$ .

Nu het lege plaatsen-mechanisme is aangenomen, is het duidelijk, dat tijdens de warmtebehandeling een diffusie optreedt van de gaten, welke tijdens deformatie zijn ontstaan en die de beginwaarde van  $\Delta\rho/\rho$  in vloeibare lucht veroorzaken.

Om dit diffusieprobleem op te lossen worden de volgende voorwaarden aangenomen: [als benadering]

- ← A/ De lege plaatsen diffunderen tijdens het herstel door het kristalliet naar een plaats, waar hun invloed op  $\Delta\rho/\rho$  teniet wordt gedaan.
- B/ Deze plaats zal de rand van het kristalliet\* zijn. De concentratie der gaten is daar nul.
- C/ De gaten diffunderen onafhankelijk van elkaar zonder voorkeursrichtingen. Aan de eerste voorwaarde zal des te beter voldaan zijn, naarmate de beginconcentratie der lege plaatsen kleiner is.
- D/ De vorm van het kristalliet wordt aangenomen een bol te zijn met straal R.

Er blijken nu twee hersteltrappen op te treden. Aangenomen wordt nu, dat de eerste trap veroorzaakt wordt door complexen van gaten, de tweede door enkele gaten. Voor beide processen is de gestelde beschouwingwijze analoog.

Het behandelen van het diffusieprobleem komt neer op het oplossen van de differentiaalvergelijking voor diffusie, welke luidt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c. \quad (1)$$

\* of algemener: een dislocatie.



Hierin stelt  $c$  de concentratie der gaten voor, afhankelijk van plaats en tijd.

$\Delta c$  is de operator naar de coördinaten:  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ .

$D$  is de diffusiecoëfficiënt\*, welke geschreven kan worden als:  $D = D_0 \exp[-Q/kT]$  (2)

Hierin is:  $D_0$  een constante,  
 $T$  de absolute temperatuur,  
 $k$  de Boltzmann-constante en  
 $Q$  de activeringsenergie, nodig voor het zich verplaatsen van het gat over één atoomafstand.

We maken de grootheden dimensieloos door te stellen:

$$\xi = \frac{r}{R}; \quad k = \frac{c}{c_0} \quad \text{en} \quad \tau = \frac{t}{T}$$

Hierin is  $c_0$  de beginconcentratie, i.e. de concentratie ten tijde  $t=0$ ,  
 $R$  de straal van de kristallietbol en  $T$  een nog nader aan te passen grootheid.

(1) wordt hiermede:  $\frac{\partial k}{\partial \tau} = \frac{DT}{R^2} \Delta k$ .

We kiezen  $\frac{DT}{R^2} = 1$ , of  $T = \frac{R^2}{D}$ , waarmee  $T$  aangepast is.

We vinden dan voor de differentiaalvergelijking:  $k = \Delta k$ .

Om deze op te lossen stellen wij:  $k = \exp(-\alpha^2 \tau) \cdot \varphi(\xi)$  (3)

Na substitutie volgt hieruit:  $-\alpha^2 \varphi = \varphi'' + \frac{\xi}{\xi} \varphi'$  of:

$$-\alpha^2 \left[ \frac{\xi}{\xi} \varphi \right] = \left[ \frac{\xi}{\xi} \varphi \right]''$$

Hieraan voldoen de functies:  $\varphi = \frac{\sin \alpha \frac{\xi}{2}}{\alpha \frac{\xi}{2}}$  of:  $\varphi = \frac{\cos \alpha \frac{\xi}{2}}{\alpha \frac{\xi}{2}}$ .

\*\*

We passen de eerste hiervan aan aan de randvoorwaarden van het probleem.

Deze randvoorwaarden luiden: 1/  $\xi = 1 \rightarrow k = 0$

2/  $\tau = 0 \rightarrow k = \varphi = 1$ .

We beschouwen eerst de eerste randvoorwaarde:  
 Hieruit volgt, dat  $\frac{\sin \alpha \frac{\xi}{2}}{\alpha \frac{\xi}{2}} = 0$  moet zijn.

Mogelijke waarden voor  $\alpha$  zijn dus:  $\alpha = \pi, 2\pi, \dots, n\pi$  ±!

De algemene oplossing wordt dan:

... hoeft niet.

$$k = \sum_i A_i \frac{\sin \alpha_i \frac{\xi}{2}}{\alpha_i \frac{\xi}{2}} \exp[-\alpha_i^2 \tau] \quad (4)$$

\* voor gaten, resp. voor complexen.

\*\* de cos. oplossing blijkt niet te gebruiken te zijn.

Met behulp van de tweede randvoorwaarde kunnen de coëfficiënten  $A_i$  bepaald worden.

Dit gebeurt met de bekende Fourier-methode voor onbekende coëfficiënten.

We vinden dan:

$$A_i = \frac{2[\sin \alpha_i - \alpha_i \cos \alpha_i]}{\alpha_i - \sin \alpha_i \cdot \cos \alpha_i} \quad (5)$$

Uit (5) en (3) volgt ook, dat  $\alpha = 0$  niet voldoet. Het resultaat blijkt dan te worden:

$$k = \sum_i 2 \cdot \frac{\sin \alpha_i - \alpha_i \cos \alpha_i}{\alpha_i - \sin \alpha_i \cos \alpha_i} \cdot \frac{\sin \alpha_i \xi}{\alpha_i \xi} \cdot \exp[-\alpha_i^2 \tau] \quad (6)$$

Teruggebracht tot de oorspronkelijke variabelen wordt (6) :

$$\frac{c}{c_0} = \sum_{n=1}^{n=\infty} 2 \cdot \frac{\sin n\pi r/R}{n\pi r/R} \cdot \exp[-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{R^2}] \quad (7)$$

Deze formule geeft dus de concentratie  $c$  als functie van de plaats en de tijd.

Met behulp van (7) wordt vervolgens berekend :

De gemiddelde concentratie per kristalliet als functie van de tijd.

Deze wordt gevonden uit:

$$\bar{c} = \int_0^R \frac{c(r,t) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

We vinden dan :

$$\bar{c} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{R^2}] \quad (8)$$

Hierin stelt  $\bar{c}$  de genoemde gemiddelde concentratie voor.

Wanneer nu in allereerste benadering\* volstaan wordt met de eerste term van (8),

$$\text{dus} \quad \frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{6}{\pi^2} \exp[-\pi^2 \frac{Dt}{R^2}] \quad (9)$$

en wanneer vervolgens van beide kanten van (9) de ln. wordt genomen, volgt hieruit de formule:

$$t = A \cdot \exp[Q/RT] \quad (10)$$

$$\text{waarin } A = \frac{R^2}{\pi^2 D_0} \cdot \ln \left\{ \frac{c_0}{\bar{c}} \cdot \frac{6}{\pi^2} \right\} \quad (11)$$

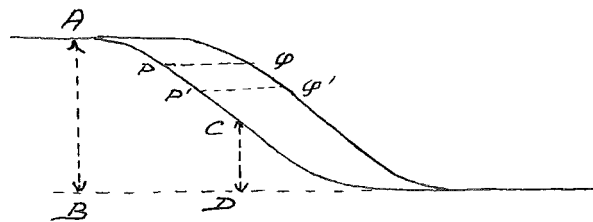
\* hetgeen geoorloofd is voor grotere waarden van  $\frac{Dt}{R^2}$ .

Formule (11) stelt dus in eerste benadering het verband voor tussen de tijd  $t$  en de temperatuur  $T$  van de tussentijdse warmtebehandeling, nodig om een bepaalde waarde van  $\frac{c}{c_0}$  te geven.

=====

De ontwikkelde theorie zal nu toegepast worden op de experimenten. Er kan dan nagegaan worden in hoeverre de metingen de gestelde theorie steunen.

Het is duidelijk, dat in weerstandstaal de verhouding  $\frac{c_0}{c}$  overeenkomt met de verhouding  $\frac{AB}{CD}$  van de afstanden  $AB$  en  $CD$  in figuur 11. Deze figuur geeft kwalitatief nog eens het beeld van de herstelkrommen weer.



Figuur 11 : Kwalitatief beeld van de herstelkrommen.

Uit formule 10 en 11 volgt, dat de  $A$  alleen afhangt van de grootte van het herstel. In de punten  $P$  en  $Q$  is het herstel even groot, wat op alle horizontalen  $P'Q'$  eveneens het geval is. Bij het punt  $P$  behoren voor tijd en temperatuur de waarden  $t$  en  $T$ , bij het punt  $Q$  resp.  $t_2$  en  $T_2$ . Worden voor  $P$  en  $Q$  deze waarden ingevuld, dan volgt hieruit:

$$\begin{cases} t_1 = A \exp [Q/kT_1] \\ t_2 = A \exp [Q/kT_2] \end{cases}$$

Uit deze vergelijkingen volgt:  
waaruit weer gevonden wordt :

$$t_1/t_2 = \exp [Q/kT_1 - Q/kT_2]$$

$$Q = k \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln. t_1/t_2$$

Z o is dus de activeringsenergie te berekenen. Voor de tweede hersteltrap kan voor alle waarden van het herstel  $Q$  berekend worden. Het blijkt dan, dat hieruit een constante  $Q$ -waarde gevonden wordt voor de gehele trap. Deze zij  $Q_1$ . Voor de eerste trap kan hetzelfde gedaan worden. Hieruit volgt dan eveneens een constante waarde van  $Q$  over de gehele trap. Deze wordt  $Q_2$  genoemd.

De waarden, die gevonden worden zijn in onderstaande tabel opgenomen.

metaal	$Q_1$ , in eV.	$Q_2$ in eV.
Au	0,29	0,69
Ag	0,18	0,65
Cu	0,20	0,88

Met de gevonden waarde van  $Q$  kan nu uit de experimentele gegevens de  $A$  berekend worden uit de formule 10.

De aldus verkregen  $A$  kan grafisch uitgezet worden als functie van  $\ln \left\{ \frac{c_0}{\bar{c}} \cdot \frac{b}{\pi L} \right\}$

Voor de verhouding  $c_0/\bar{c}$  wordt dus genomen de verhouding  $AB/CD$  uit de krommen.

De zo verkregen kromme heeft dan voor Au, Ag en Cu kwalitatief het verloop, zoals dit is weergegeven in fig.12.

Zij kan voor Au en Cu voorgesteld worden door

$$A = C \ln \left\{ \frac{c_0}{\bar{c}} \cdot \frac{b}{\pi L} \right\}$$

voor Ag door  $A = C \ln \left\{ \frac{c_0}{\bar{c}} \cdot \frac{b}{\pi L} \right\} + B$ .

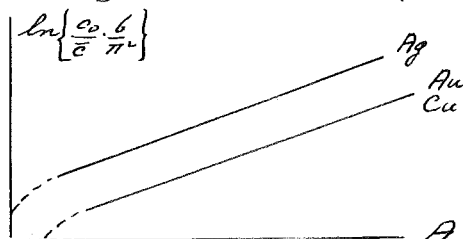


Fig.12:  $A$  als functie van  $\ln \left\{ \frac{c_0}{\bar{c}} \cdot \frac{b}{\pi L} \right\}$  voor Au, Ag en Cu.

Het feit nu, dat over één hersteltrap één constante waarde van  $Q$  wordt gevonden, is een ondersteuning van het gestelde mechanisme.

Quantitatief kunnen de gevonden  $Q$ -waarden van de tweede trappen vergeleken worden met gegevens uit de literatuur van de zelfdiffusie in metalen, eveneens een gaten - mechanisme.

Voor zelfdiffusie geldt:  $D_z = D_{z,0} \exp \left[ - \frac{Q_z}{kT} \right]$

Bij zelfdiffusie heeft men behalve met een zich verplaatsen van lege plaatsen ook te maken met een ontstaan van de lege plaatsen.

Voor het aantal gaten geldt:  $n = n_0 \exp \left[ - \frac{Q_a}{kT} \right]$

Voor de sprongfrequentie :  $\nu = \nu_0 \exp \left[ - \frac{Q_b}{kT} \right]$

Voor het totale diffusie-proces is dan:  $D_z (\therefore) n \nu$

$$\text{dus: } D_z (\therefore) n_0 \nu_0 \exp \left[ - \frac{Q_a + Q_b}{kT} \right]$$

Hierin is  $Q_a$  : de energie, nodig om een gat te maken,

$Q_b$  : de activeringsenergie voor één sprong.

~~en  $K$  : een evenredigheids-constante.~~

Men ziet dus, dat de totale energie voor zelfdiffusie  $Q_z$  geschreven kan worden als:  $Q_z = Q_a + Q_b$ .

Nu is door Seitz een schatting gemaakt van de grootten van  $Q_a$  en  $Q_b$  bij zelfdiffusie en deze vond (6), dat zij ongeveer gelijk zijn.

Dus  $Q_a = Q_b = \frac{1}{2} Q_z$ . Nu is  $Q_b$  juist de de activeringsenergie, die bij de tweede trap van de herstelmetingen een rol speelt, nl. de energie nodig voor één sprong van het gat. De gevonden waarden van  $Q_0$  kunnen dus vergeleken worden met  $\frac{1}{2} Q_z$  uit de literatuur. (19)

Dit geeft:

metaal	$Q_0$ in eV.	$\frac{1}{2} Q_z$ in eV.
Au	<del>0,80</del> 0,69	0,92
Ag	0,65	0,72
Cu	0,80	1,05

Hieruit is te zien, dat van een niet onredelijke overeenstemming sprake is. De experimenten bevestigen derhalve de theorie op een niet onbevredigende wijze.

Voor het experimentele verband tussen A en  $\ln \left\{ \frac{c_0}{c} \cdot \frac{b}{\pi r} \right\}$  werd voor Au en Cu gevonden:  $A = C \ln \left[ \frac{c_0}{c} \cdot \frac{b}{\pi r} \right]$

voor Ag kwam hier in het rechterlid nog een constante bij.

De theorie geeft:  $A = \frac{R^2}{\pi^2 D_0} \ln \left[ \frac{c_0}{c} \cdot \frac{b}{\pi r} \right]$

Voor Au en Cu klopt dit dus heel mooi. De ~~xxx~~ rechten vertonen dicht bij  $\frac{c_0}{c} = 1$  een kromming, hetgeen volgt uit het hier niet meer goed opgaan van de gestelde benadering. Waarom Ag een afwijking vertoont dient nog nader nagegaan te worden.

Tenslotte kan de experimenteel te bepalen waarde van C gebruikt worden om een indruk te krijgen van de grootte van R.

C was immers gelijk aan  $\frac{R^2}{\pi^2 D_0}$

Voor de D nemen wij de waarde van  $D_{z_0}$ , welke gelijk zijn.

De grootte orde van D is 1, zodatvoor de R geldt:  $R = \pi \sqrt{C}$

De waarden van R, die zo voor Au en Cu gevonden worden, zijn respectievelijk:  $0,92 \mu$  en  $0,51 \mu$ .

De reële grootte van de gevonden R is een andere mogelijke bevestiging van de theorie.

Het feit, dat voor R  $0,51 \mu$  gevonden wordt, is wellicht een reden aan te nemen, dat de lege plaatsen niet naar de rand van het kristalliet diffunderen en daar hun invloed op  $\frac{d\rho}{dt}$  verliezen, doch dat dit het geval is aan de mozaiek-grenzen. De grootte van een mozaiekje is nl. van de orde  $1 \mu$ .

Résumé : Uit de inhoud van het voorafgaande moge blijken, dat het gestelde mechanisme van de gemeten effecten - nl. het ontstaan en de diffusie van lege roosterplaatsen - op bevredigende wijze door het experiment ondersteund wordt.

=====

