



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Charakterisierung von nanokristallinen Metallen durch
Röntgen-Linienprofilanalyse

Verfasser

Roman Schuster

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat)

Wien, 2011

Studienkennzahl lt. Studienblatt:	A 411
Studienrichtung lt. Studienblatt:	Physik
Betreuerin / Betreuer:	Ao. Univ.-Prof. Dr. Erhard Schafner

Kurzfassung

Gerade bei nanokristallinen Materialien hat die Mikrostruktur große Bedeutung für ihre makroskopischen Eigenschaften. Zu den bedeutendsten Verfahren zur Herstellung von massiven nanokristallinen Materialien gehören die Methoden der „Severe-Plastic-Deformation“ (SPD). Unter diesen ist „High-Pressure-Torsion“ (HPT), also Torsionsverformung unter hohem hydrostatischen Druck, die am besten geeignete Methode, um grundlegende systematische Untersuchungen durchzuführen. In dieser Arbeit wurde mittels Liniprofilanalyse von Röntgenbeugungsmessungen - eine der wichtigsten Methoden zur Quantifizierung von Kristallitgrößen und der Natur und Dichte von Gitterdefekten - HPT-verformtes Kupfer, Nickel und Silber sowie gesintertes Ruthenium untersucht. Für HPT-verformtes Kupfer und Nickel wird gezeigt, dass die Entlastung vom hydrostatischen Druck nach der HPT-Verformung erheblichen Einfluß auf die verbleibende Mikrostruktur hat. Dabei kommt es zu massiver Versetzungsannihilation durch Mobilisierung von Leerstellen, während die Fragmentierung des Materials schon im Laufe des HPT-Verformungsprozesses unter hydrostatischem Druck weitgehend abgeschlossen ist. In HPT-verformtem Silber kommt es aufgrund der niedrigen Stapelfehlerenergie neben hohen Versetzungsdichten auch zu erheblicher Produktion von Verformungszwillingen. Außerdem können spannungsinduzierte Erholungs- bzw. Rekristallisationseffekte bei hohen Verformungsgraden und hohem hydrostatischen Druck festgestellt werden. Die mikrostrukturelle Analyse von kompaktiertem Ruthenium-Nanopulver ergibt aufschlußreiche Unterschiede in Abhängigkeit von den angewandten Sintermethoden und -temperaturen. Ebenso werden wichtige Erkenntnisse über die optimale Anwendung verschiedener Auswerteverfahren der Profilanalyse gewonnen.

Abstract

The microstructure is very important for the macroscopic behaviour of materials, especially in the case of nanocrystalline materials. The methods of severe plastic deformation (SPD) belong to the most important techniques for the production of bulk nanocrystalline materials. Among these, high pressure torsion (HPT), which is torsional deformation under high hydrostatic pressure, is the most convenient method to conduct fundamental and systematic research. In this work X-ray line profile analysis, which is one of the most important methods to quantify crystallite sizes and the nature and density of lattice defects, was used to study HPT-deformed copper, nickel and silver as well as sintered ruthenium. For HPT-deformed copper and nickel it is shown that the unloading of the hydrostatic pressure after the HPT-deformation strongly influences the remaining microstructure. The unloading leads to a massive annihilation of dislocations due to the higher mobility of vacancies, whereas the fragmentation of the material is -for the most part- completed already during the HPT-deformation under hydrostatic pressure. Due to the low stacking fault energy of silver twins in addition to high dislocation densities are produced during HPT-deformation. Furthermore, stress induced recovery and recrystallization effects are observed at high deformations and high hydrostatic pressures. The analysis of the microstructure of compacted ruthenium nano-powder yields interesting characteristics due to different sintering methods and sintering temperatures. Moreover, important insights into the ideal application of different evaluation methods of line profile analysis are achieved.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theorie	9
2.1	Gitterdefekte	9
2.2	Röntgenbeugung	13
2.3	Synchrotronstrahlung	17
2.4	Linienprofilanalyse	21
2.5	CMWP	31
2.6	Williamson-Hall Analyse	34
3	Experimentelles	37
3.1	High-Pressure-Torsion-Verformung	37
3.2	Proben	39
3.3	Röntgenstreuexperimente	42
3.4	Auswertung	47
4	Ergebnisse und Diskussion	59
4.1	Entlastexperimente an HPT-Kupfer und HPT-Nickel	59
4.2	Silber	69
4.3	Ruthenium	73
5	Zusammenfassung	81

1 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Mikrostruktur von nanokristallinen Metallen mittels Linienprofilanalyse. Die Mikrostruktur ist entscheidend für die makroskopischen Eigenschaften eines Festkörpers vor allem für die Festigkeit und Duktilität von Materialien. Die Analyse der Linienverbreiterung von Röntgenbeugungsprofilen ist neben der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Mikrostruktur. Mithilfe der Linienprofilanalyse ist es möglich sowohl durch den Herstellungsprozess als auch durch plastische Verformung eingebrachte Defekte (Versetzungen, Stapelfehler) zu charakterisieren und zu quantifizieren und Informationen über die Größe und Verteilung der „coherent scattering domains“ (CSD) der kleinstmöglichen einkristallinen Volumina im kristallinen Festkörper zu erhalten. Die gute Kenntnis der Mikrostruktur ist besonders wichtig in der Erforschung nanokristalliner Materialien, da sich kleine Kristallitgrößen unter anderem sehr stark auf die makroskopischen mechanischen Eigenschaften auswirken. Bei nanokristallinen Materialien, die mit Verfahren der „Severe Plastic Deformation“ Methode wie etwa „High-Pressure-Torsion“ (HPT) hergestellt werden, ist auch die Defektdichte deutlich höher als bei grobkörnigen Materialien und wirkt sich entscheidend auf deren Eigenschaften aus.

Ziel der Arbeit ist es Linienprofilanalyse zur Untersuchung der Mikrostruktur von Kupfer, Nickel, Silber und Ruthenium einzusetzen und dabei auch Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit verschiedener Methoden der Linienprofilanalyse zu bekommen. Im Speziellen kann man die Aufgabenstellung wie folgt zusammenfassen:

- Untersuchung der mikrostrukturellen Auswirkungen der hydrostatischen Druckentlastung nach HPT-Verformung an Kupfer und Nickel.

- Anwendung verschiedener aktueller Auswertemethoden der Linienprofilanalyse an obigen Messungen.
- Charakterisierung der Mikrostruktur von HPT-verformtem Silber in Abhängigkeit von Verformungsgrad und hydrostatischem Druck.
- Bestimmung der mikrostrukturellen Unterschiede nach Kompaktierung von Rutheniumpulver mittels zweier verschiedener Sinterungsmethoden.

Um die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Messung zu erfüllen, ist es notwendig optimale Messbedingungen für Röntgenbeugung zu haben, wie man sie an Synchrotronanlagen findet. Die für diese Arbeit nötigen hochqualitativen Messungen wurden an der SAXS Beamline des Instituts für Biophysik und Nanosystemsforschung am Sincrotrone ELETTRA bei Triest durchgeführt.

Die Arbeit ist in mehrere Kapitel unterteilt: im Kapitel Theorie werden die Grundlagen der Röntgenbeugung und der Linienprofilanalyse zusammengefasst sowie einige Eigenschaften von Gitterdefekten insbesondere von Versetzungen erläutert. Im Kapitel Experimentelles werden die Probenherstellung, die Durchführung der Röntgenstreuexperimente und die Auswertung der Profile besprochen. Im Kapitel Ergebnisse und Diskussion werden die Ergebnisse der Auswertungen präsentiert und interpretiert sowie mit Resultaten anderer Arbeiten verglichen. Das Kapitel Zusammenfassung gibt nochmals kurz einen Überblick über die Ergebnisse der Arbeit.

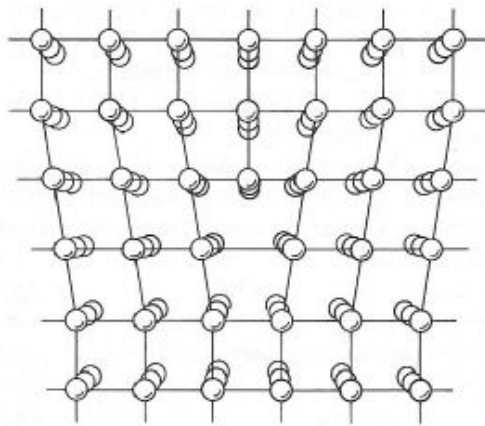
2 Theorie

2.1 Gitterdefekte

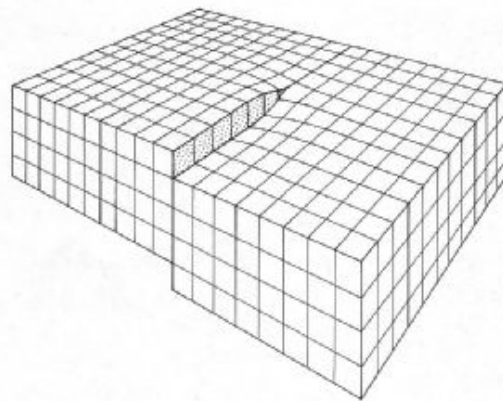
Gitterdefekte sind Unregelmäßigkeiten in einem kristallinen Festkörper. Sie beeinflussen viele Eigenschaften eines Kristalls wie etwa mechanische Festigkeit, Diffusion oder elektrische Leitfähigkeit. Gitterdefekte werden anhand ihrer räumlichen Ausdehnung von null-dimensional bis dreidimensional klassifiziert. Die nulldimensionalen Defekten, die auch Punktdefekte genannt werden, sind jene Defekte, die eine Ausdehnung von einem Atom haben. Zu diesen zählen etwa Leerstellen, Zwischengitteratome sowie Substitutionsatome. Die eindimensionalen Defekte oder Liniendefekte verlaufen entlang einer geraden oder gekrümmten Linie. Die Vertreter dieser Gruppe, die Versetzungen, tragen entscheidend zum plastischen Verhalten der Kristalle bei. Die Gruppe der zweidimensionalen Defekte besteht neben den Grenzflächen zwischen Material und Umgebung aus Phasengrenzen, Korngrenzen sowie Stapelfehlern. Dreidimensionale Defekte sind Hohlräume oder Einschlüsse von fremden Phasen im Kristall. Ein wichtiger Unterschied zwischen den Defekten ist das Verhalten des von ihnen verursachten Verzerrungsfeldes. Bei nulldimensionalen Gitterdefekten fällt das Verzerrungsfeld mit dem Quadrat des Abstands zum Defekt ab, bei Versetzungen fällt das Verzerrungsfeld linear mit dem Abstand zur Versetzung ab und bei planaren Defekten ist das Verzerrungsfeld konstant bezüglich des Abstands zum Defekt.

2.1.1 Versetzungen

Versetzungen wurden als theoretisches Konzept eingeführt, um die gemessene kritische Schubspannung, die um Größenordnungen kleiner als die unter der Annahme des star-



(a) Stufenversetzung



(b) Schraubenversetzung

Abbildung 2.1: Versetzungstypen [1]

ren Abgleitens erwartete kritische Schubspannung liegt, zu erklären. Die Versetzungen erlauben ein schrittweises Abgleiten über eine Netzebene, welches energetisch wesentlich günstiger als das starre Abgleiten ist. Man unterscheidet zwei Grundtypen von Versetzungen, einerseits die Stufenversetzung (siehe Abbildung 2.1a), die durch eine eingeschlossene Halbebene dargestellt werden kann, andererseits die Schraubenversetzung (siehe Abbildung 2.1b), bei der die normal auf die Versetzungslinie stehenden Gitterebenen zu einer Schraubenfläche werden. Reale Versetzungen sind eine Mischung aus Stufen- und Schraubentypus. Um den Stufen- beziehungsweise Schraubenanteil einer realen Versetzung zu charakterisieren, verwendet man den Winkel zwischen der Versetzungslinie und dem Burgersvektor. Der Burgersvektor einer oder mehrerer Versetzungen wird mittels des Burgersumlaufs ermittelt. Dabei wird um die Versetzung herum im ungestörten Bereich des Gitters eine geschlossene Verbindungslinie von Atom zu Atom gezogen. Überträgt man nun diesen Umlauf auf ein defektfreies Gitter, stimmen Anfangs- und Endpunkt nicht mehr überein. Der Vektor zwischen Anfangs- und Endpunkt ist der Burgersvektor. Abbildung 2.2 zeigt die Konstruktion des Burgersvektors für eine Stufenversetzung. Im Fall einer Stufenversetzung steht der Burgersvektor normal auf die Versetzungslinie, während bei einer Schraubenversetzung Burgersvektor und Versetzungslinie parallel sind. Reale Versetzungen sind Mischungen dieser beiden Grenzfälle und man ordnet realen Verset-

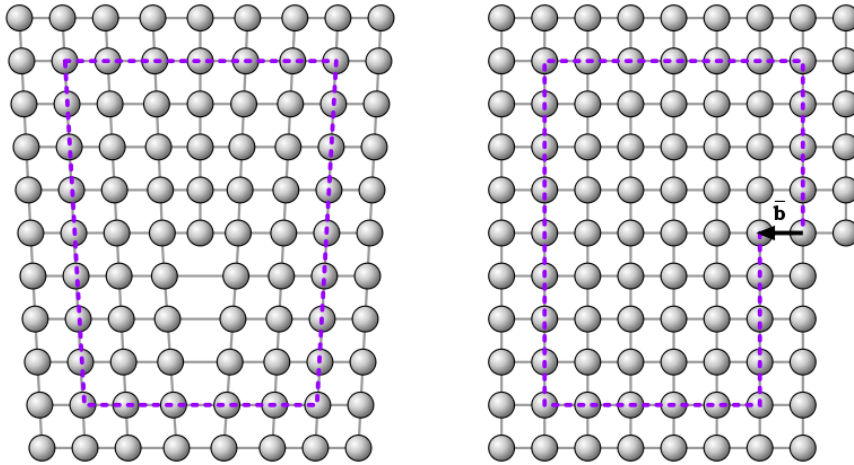


Abbildung 2.2: Burgersvektorkonstruktion im Fall einer Stufenversetzung [2]

zungen in Abhängigkeit des Winkels zwischen Burgersvektor und Versetzungslinie mehr Stufen- oder mehr Schraubencharakter zu.

Versetzungen verursachen elastische Spannungen in ihrer Umgebung, die mit anderen Gitterdefekten wechselwirken können. Die Spannungsfelder und Energien von Versetzungen können näherungsweise mit der Elastizitätstheorie des Kontinuums beschrieben werden, mit Ausnahme des Bereichs von etwa einem Nanometer um die Versetzungen, in dem die linearen Näherungen der Elastizitätstheorie nicht gültig sind. Betrachtet man das Verzerrungsfeld einer Schraubenversetzung so ergibt sich die Verzerrungsenergie pro Längeneinheit zu [3]:

$$E_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R}{r_0} \right) \quad (2.1)$$

mit dem Schubmodul G , dem Burgersvektor b , dem inneren Abschneideradius r_0 sowie dem äußeren Abschneideradius R . Der innere Abschneideradius entspricht jenem Abstand zur Versetzung, ab dem die lineare Elastizitätstheorie gültig ist ($r_0 \simeq b$), während der äußere Abschneideradius höchstens so groß wie der Kristallit sein kann und die Ausdehnung des Verzerrungsfeldes angibt. Die Versetzungsenergie im stark verzerrten Gebiet nahe der Versetzung muss eigens bestimmt und zu E_s in Gleichung 2.1 addiert werden um die Gesamtenergie pro Längeneinheit zu erhalten. Das Verzerrungsfeld einer Stufen-

versetzung ist dem einer Schraubenversetzung ähnlich und ergibt sich zu [3]:

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (2.2)$$

mit dem Poissonverhältnis ν . Wie im Fall der Schraubenversetzung muss auch bei der Stufenversetzung die Verzerrungsenergie nahe der Versetzung eigens bestimmt werden und zu E_e in Gleichung 2.2 dazugezählt werden um die Gesamtenergie pro Längeneinheit zu erhalten. Für eine Vielzahl von Kristallen liegt das Poissonverhältnis bei 0,3 und somit ist $E_e \approx \frac{3}{2}E_s$. Die Gesamtenergie einer Verzerrung ist dann die Energie pro Längeneinheit multipliziert mit der Länge der Versetzung. Daraus folgt, dass aus energetischen Gründen Versetzungen üblicherweise gerade sind.

2.1.2 Kleinwinkelkorn Grenzen

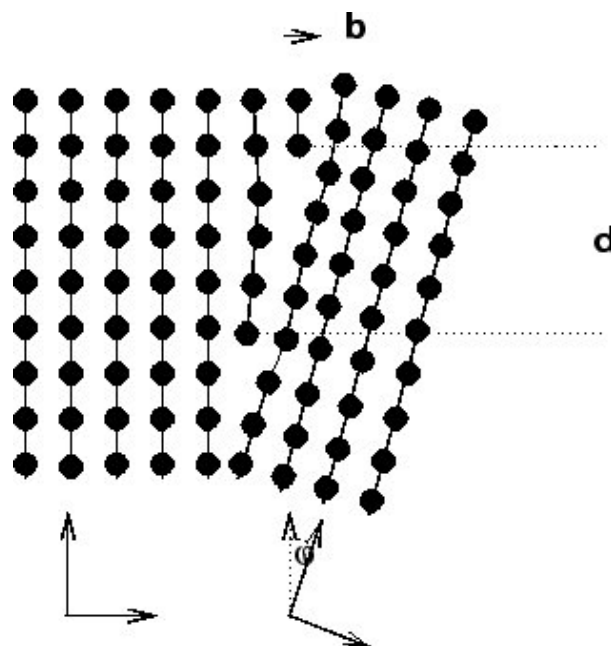


Abbildung 2.3: Durch Stufenversetzungen gebildete Kleinwinkel-Kippkorn Grenze [4]

Unter Korngrenzen versteht man den Trennbereich von Gebieten mit verschiedener Orientierung aber gleicher Kristallstruktur. Die Körner können zueinander verdreht und gekippt sein. Man unterscheidet zwischen Großwinkelkorn Grenzen und Kleinwinkelkorn Grenzen. Kleinwinkelkorn Grenzen sind Korngrenzen mit einem Kippwinkel φ von bis zu

15°, die im Unterschied zu Großwinkelkorngrenzen durch Versetzungen gebildet werden. Im Fall von symmetrischen Kleinwinkel-Kippkorngrenzen wird die Korngrenze durch eine Schar von Stufenversetzungen gleicher Orientierung gebildet (siehe Abbildung 2.3). Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, ist der Kippwinkel durch die Länge des Burgersvektors der Versetzungen b und den Abstand zwischen den Versetzungen d bestimmt ($\varphi \cong b/d$). Das bedeutet, dass je größer der Kippwinkel ist, umso mehr Versetzungen zur Bildung der Korngrenze benötigt werden. Bei asymmetrischen Kippkorngrenzen sind Stufenversetzungen unterschiedlicher Orientierung notwendig, während Drehkorngrenzen durch Schraubenversetzungen gebildet werden.

Kleinwinkelkorngrenzen entstehen oft nach starker plastischer Beanspruchung des Materials. So steigt bei starker plastischer Verformung die Versetzungsdichte stark an, wobei auch viele mobile Versetzungen entstehen. Diese können durch Gleiten in regelmäßige flächige Anordnungen übergehen. Dieser Vorgang findet nicht überall im Kristall statt, sondern im Bereich der Gleitbänder, in dem die Versetzungsdichte so hoch ist, dass Kleinwinkelkorngrenzen entstehen können. Dieser Vorgang wird auch als Polygonisierung bezeichnet [5].

2.2 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung ist eine zerstörungsfreie Methode zur Analyse von geordneten Strukturen. Der Abstand der Atome in einem Festkörper liegt in der selben Größenordnung wie die Wellenlänge von Röntgenstrahlung (z.B. beträgt die Wellenlänge von Cu-K α Strahlung 0,154 nm). Daher wird ein Teil eines auf einen Kristall treffenden Röntgenstrahls, an den Gitteratomen des Kristalls abgelenkt. Das Beugungsbild zeigt charakteristische Maxima, die von der Struktur des Kristalls und der Wellenlänge des einfallenden monochromatischen Röntgenstrahls abhängen. Die Analyse des Beugungsbildes lässt Rückschlüsse auf Struktur, chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur zu. Es gibt zwei äquivalente Erklärungsmodelle zur Röntgenbeugung. Das Bragg Modell basiert auf der Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Gitters, während das Laue Modell auf der Interferenz der abgelenkten Strahlung benachbarter Atome basiert.

2.2.1 Bragg Modell

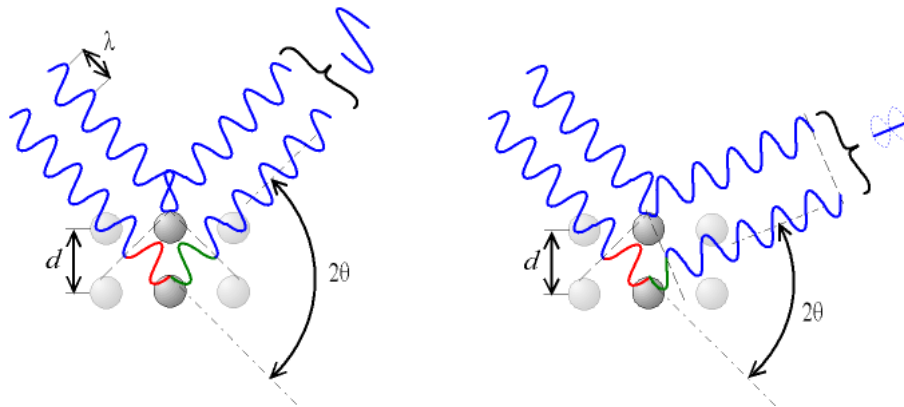


Abbildung 2.4: Der Gangunterschied zwischen den beiden reflektierten Strahlen führt links zu konstruktiver Interferenz und rechts zu destruktiver Interferenz [6]

Das Bragg Modell geht von der Anordnung der Atome an parallelen Netzebenen aus, deren Abstand d beträgt. Die Netzebenen wirken auf einen einfallenden Röntgenstrahl wie ein halbdurchlässiger Spiegel (d.h. der Teil des Strahls der reflektiert wird, wird so reflektiert, dass der Einfallswinkel gleich dem Reflexionswinkel ist). Ist der Gangunterschied zwischen den Reflexionen an zwei parallelen Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, so kommt es zu konstruktiver Interferenz der beiden reflektierten Strahlen und zu einem Maximum im Beugungsbild (siehe Abbildung 2.4). Diese Bedingung ergibt die bekannte Bragg-Gleichung [7]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

Da der Kristall in eine Vielzahl von Netzebenenscharen mit unterschiedlichem Abstand d zerlegt werden kann beziehungsweise auch höhere Ordnungen n einer Reflexion auftreten können, erscheinen auch bei monochromatischer Strahlung mehrere Maxima im Beugungsbild.

2.2.2 Laue Modell

Das Laue Modell beschreibt die Beugung an Atomen, die sich an den Gitterpunkten eines Bravais Gitters befinden. Die Atome fungieren als Streuzentren, wobei die einfallende Strahlung in alle Raumrichtungen zurückgestreut wird. Die Maxima im Beugungsbild finden sich unter den Winkeln, bei denen die gestreuten Strahlen aller Gitterpunkte konstruktiv interferieren. Die Bedingung für konstruktive Interferenz der gestreuten Strahlung zweier Streuzentren ist wie beim Bragg Modell, dass der Gangunterschied der gestreuten Strahlung ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist [7].

$$\Delta x = m\lambda \quad (2.4)$$

Mit dem Gittervektor \vec{R} zwischen den Streuzentren und den Wellenvektoren \vec{k} der einfallenden und \vec{k}' der gestreuten Strahlung ergibt sich dann für den Gangunterschied:

$$\Delta x = \vec{R} \frac{\vec{k}}{k} - \vec{R} \frac{\vec{k}'}{k'} \quad (2.5)$$

Somit folgt:

$$m\lambda = \vec{R} \left(\frac{\vec{k}}{k} - \frac{\vec{k}'}{k'} \right) \quad (2.6)$$

Unter der Annahme von elastischer Streuung ist der Betrag der Wellenvektoren der einfallenden sowie der reflektierten Strahlung gleich: $k = k' = 2\pi/\lambda$. Somit gilt für alle Gittervektoren:

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (2.7)$$

oder anders formuliert:

$$e^{i\vec{R}(\vec{k}-\vec{k}')} = 1 \quad (2.8)$$

Aus dem Vergleich von obiger Gleichung mit der Bestimmungsgleichung für reziproke Gittervektoren eines Bravais Gitters \vec{K} : $e^{i\vec{R}\vec{K}} = 1$ folgt die Laue Bedingung: konstruktive

Interferenz tritt dann auf wenn die Änderung des Wellenvektors bei der Streuung einem reziproken Gittervektor entspricht [7].

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \quad (2.9)$$

2.2.3 Äquivalenz von Bragg und Laue Formalismus

Die Äquivalenz von Bragg und Laue Formalismus folgt aus dem Zusammenhang zwischen den Gitterebenen des realen Gitters des Bragg Modells und den reziproken Gittervektoren des Laue Modells. Zu jeder Familie von Gitterebenen gibt es reziproke Gittervektoren, die normal auf diese Ebenen stehen und umgekehrt. Der kürzeste dieser reziproken Gittervektoren hat die Länge $2\pi/d$, wobei d der Abstand zweier benachbarter Gitterebenen ist. Wenn der einfallende und der ausgehende Wellenvektor die Laue Bedingung (siehe Gleichung 2.9) erfüllen, folgt aus der Bedingung der elastischen Streuung, dass die Winkel, die die beiden Wellenvektoren mit der Ebene normal auf \vec{K} einschliessen, gleich sind. Um zu sehen, dass dieser Winkel dem Bragg Winkel θ aus Gleichung 2.3 entspricht, reicht eine einfache geometrische Überlegung. Da jeder reziproke Gittervektor ein ganzes Vielfaches des kürzest möglichen Gittervektors in dieser Richtung ist, gilt aufgrund der Beziehung der realen Gitterebenen mit dem reziproken Gittervektor [7]:

$$K = \frac{2\pi n}{d} \quad (2.10)$$

Aus der Laue Bedingung und der Bedingung, dass der Strahl elastisch gestreut wird, folgt wiederum: $K = 2k \sin \theta$. Daher gilt:

$$k \sin \theta = \frac{\pi n}{d} \quad (2.11)$$

Mit dem Ausdruck für den Betrag des Wellenvektors $k = 2\pi/\lambda$ ergibt sich schließlich die Bragg Gleichung (2.3).

2.3 Synchrotronstrahlung

Ein Synchrotron ist ein Teilchenbeschleuniger, in dem geladene Teilchen (üblicherweise Elektronen oder Positronen) in einer evakuierten geschlossenen Bahn auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Die Strahlung, die von den Teilchen tangential abgestrahlt wird, nennt man Synchrotronstrahlung.

Bei Synchrotronen verwendet man im Unterschied zu Röntgenröhren, wie sie im Labor verwendet werden, nicht die charakteristische Strahlung, die auf den Übergängen innerer Elektronen zwischen Energieniveaus beruht, sondern Bremsstrahlung, die bei Röntgenröhren nur ein ungewünschter Nebeneffekt ist. Bremsstrahlung ist jene elektromagnetische Strahlung die auftritt, wenn ein elektrisch geladenes Teilchen eine Beschleunigung erfährt. Die Abstrahlleistung und die Abstrahlrichtung sind sehr stark von der Geschwindigkeit des geladenen Teilchens abhängig. Je höher die Geschwindigkeit ist, desto höher ist die abgestrahlte Energie und desto kleiner ist der Öffnungswinkel. So gilt für den Fall eines geladenen Teilchens, das mit einer Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn gehalten wird für den Öffnungswinkel der Strahlung in Richtung der Geschwindigkeit des Teilchens θ [8]:

$$\theta = \frac{1}{\gamma} \quad (2.12)$$

wobei γ der Lorentzfaktor ist ($\gamma = 1/\sqrt{1 - (v/c)^2}$). Das bedeutet bei Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit, wie sie in einem Synchrotron üblich sind, wird die elektromagnetische Strahlung in einem sehr kleinen Öffnungswinkel tangential an die Teilchenbahn abgegeben. Die abgestrahlte Leistung W_{SR} eines beschleunigten geladenen Teilchens mit denselben Bedingungen wie sie für Gleichung 2.12 gelten ist dann [9]:

$$W_{SR} = \frac{2}{3} \frac{q^2}{c^3} a^2 \gamma^4 \quad (2.13)$$

mit der Ladung des Teilchens q und der Beschleunigung, die das Teilchen erfährt, a . Setzt man nun die aus der Relativitätstheorie bekannte Relation $\gamma = E/(mc^2)$ in die obige Gleichung ein, erkennt man, dass die abgestrahlte Leistung indirekt proportional zu der vierten Potenz der Masse des Teilchens ist. Die Strahlungsleistung von Protonen

in einem Synchrotron ist daher um einen Faktor von mehr als 10^{13} geringer als jene von Elektronen. Daher werden in modernen Synchrotronen ausschließlich Elektronen oder Positronen verwendet.

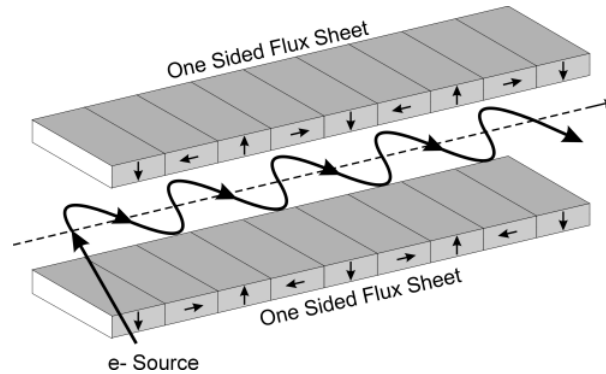


Abbildung 2.5: Wiggler in Halbbach Anordnung [10]

Historisch gesehen wurde jene Synchrotronstrahlung, die als Nebeneffekt bei ringförmigen Teilchenbeschleunigern in der Hochenergiephysik anfällt, genutzt. Später wurden eigene Synchrotrone gebaut, die ausschließlich der Erzeugung von Synchrotronstrahlung gewidmet sind. Diese Synchrotronanlagen werden auch Synchrotrone zweiter Generation genannt. Bei diesen wird die Synchrotronstrahlung, die an den Ablenkmagneten, die die Elektronen oder Positronen auf ihren geschlossenen Bahnen halten, anfällt, genutzt. Ein weiterer Fortschritt war die Einführung eigens entwickelter sogenannter „Insertion devices“ wie Wiggler und Undulatoren, die eine deutlich höhere Brillanz des Röntgenstrahls als Ablenkmagnete erlauben. Synchrotronanlagen, die überwiegend Insertion devices als Röntgenquelle verwenden, werden Synchrotrone dritter Generation genannt. Die Brillanz eines Strahls ist definiert als die Zahl der pro Sekunde emittierten Photonen, pro Quadratmillimeter der Größe der Quelle, pro Quadratmilliradian des Öffnungswinkels innerhalb eines bestimmten Bereichs des elektromagnetischen Spektrums (üblicherweise $\pm 0,1\%$). Ein Wiggler ist eine Anordnung von Magneten mit alternierendem Magnetfeld, die durchlaufende Elektronen oder Positronen auf eine sinusförmige Bahn zwingt (siehe Abbildung 2.5). Die hierbei entstehende Strahlung hat eine hohe Intensität über einen breiten Wellenlängenbereich. Undulatoren sind Anordnungen von Magnetdipolen in kürzeren Abständen aber mit schwächerem Magnetfeld als im Fall der Wiggler. Dadurch

ist die Periodenlänge der sinusförmigen Bahn der Elektronen bzw. Positronen deutlich kürzer. Die Strahlungskegel die an den Umkehrpunkten der Bahn der Teilchen abgegeben werden, überlappen und interferieren miteinander. Die daraus resultierende Strahlung hat einen sehr hohen Fluss und ist quasi-monochromatisch. Abbildung 2.6 zeigt die Spektralverteilung der Insertion devices des SPring-8 Synchrotrons in Harima Science Park City in Japan [11].

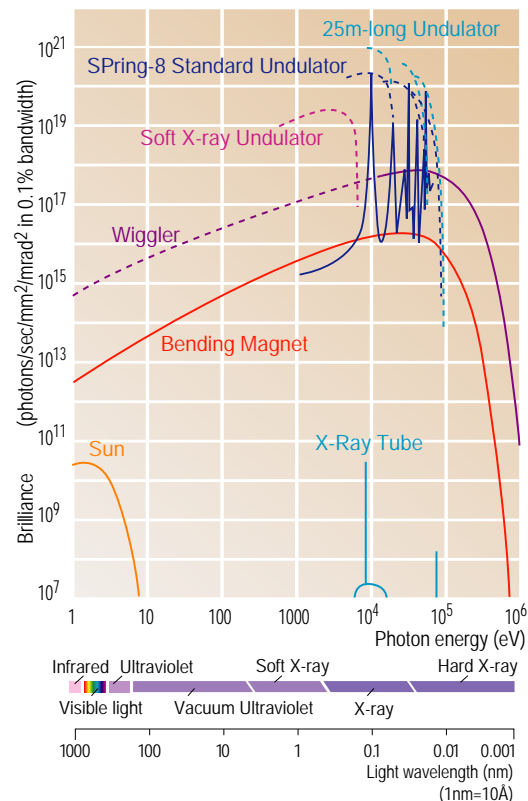


Abbildung 2.6: Spektralverteilung der Insertion devices des SPring-8 Synchrotrons [12]

Die Elektronen, die zur Erzeugung der Röntgenstrahlung dienen, werden zuerst in einem Linearbeschleuniger aus einer Elektronenkanone gewonnen. Dort werden sie zu Gruppen zusammengefasst und beschleunigt sowie fokussiert. Über eine Transferstrecke, die aus Ablenk- sowie Fokussierungsmagneten besteht, werden die Elektronen in den Speicherring gebracht. Bei manchen Synchrotrons liegt zwischen Linearbeschleuniger und Speicherring noch ein Beschleunigungsring, der die notwendige Beschleunigung der Teilchen garantiert. Sowohl im Linearbeschleuniger, in der Transferstrecke, im Beschleunigungsring als auch im Speicherring wird die Strahlung durch die Insertion Devices erzeugt.



(a) Ablenkmagnet



(b) Sextopolmagnete

Abbildung 2.7: Synchrotronmagnete

nigungsring als auch im Speicherring herrscht Hochvakuum, um Verluste von Elektronen durch Kollisionen mit Gasmolekülen zu minimieren. Im Speicherring werden vier Typen von Magneten verwendet, um die Teilchen auf ihrer Bahn zu halten: Die Ablenkmagnete, die dazu dienen die Elektronen auf einer geschlossenen Kreisbahn zu halten, Quadrupolmagnete, die den Teilchenstrahl fokussieren, Sextopolmagnete, die die durch die leichten Energieunterschiede der Teilchen hervorgerufene Divergenz des Strahles korrigieren und schließlich die Steuerungsmagnete, die kleine Anpassungen an die Teilchenbahn vornehmen. Zur Kompensation des Energieverlustes der Teilchen beim Passieren der Magnete werden Kavitäten im Radio-Frequenz Bereich verwendet. Durch den engen Frequenzbereich der Kavitäten ist auch dafür gesorgt, dass die Gruppierung der Teilchen im Speicherring erhalten bleibt. Abbildung 2.7 zeigt einen Ablenkmagneten mit einem Kurvenradius von 15° sowie zwei Sextopolmagnete, die im Synchrotron ELETTRA bei Triest verwendet werden. Durch den ständigen Verlust von Teilchen im Speicherring war es früher notwendig, einige Stunden nach der ursprünglichen Injektion der Teilchen, wenn der Strom im Ring auf einen zu geringen Wert gefallen ist, eine neue Injektion vorzunehmen. Um den dadurch auftretenden unerwünschten Schwankungen in der Intensität des Röntgenstrahls entgegenzuwirken, ist in letzter Zeit der sogenannte top-up Modus bei vielen Synchrotronen eingeführt worden. Hierbei werden in einem Abstand von einigen Minuten Elektronen

bzw. Positronen in den Speicherring injiziert um den Strom im Speicherring konstant zu halten [13].

2.4 Linienprofilanalyse

Die Linienprofilanalyse ist eine Methode, um aus der Abweichung von Röntgen- oder auch Neutronenprofilen vom idealen Linienprofil eines perfekten Kristalls Rückschlüsse auf die Mikrostruktur des untersuchten Kristalls zu gewinnen. Unter einem Linienprofil versteht man einen radialen Schnitt durch die Debye Scherrer Ringe beziehungsweise eine azimuthale Integration über einen Kreissektor der Debye Scherrer Ringe. Das Linienprofil eines perfekten Kristalls unendlicher Größe entspricht einer Abfolge von deltafunktionsförmigen Peaks an den Positionen der Bragg-Reflexe. Die Linienverbreiterung des Profils eines realen Kristalls rührt abgesehen von der durch die experimentelle Anordnung verursachten Verbreiterung einerseits von der endlichen Größe der Kristallite und andererseits von durch Gitterdefekte hervorgerufenen Verzerrungen des Kristalls her [14]. Die endliche Größe des Kristalls beziehungsweise der Kristallite hat eine Verbreiterung der Reflexe zur Folge, die umso stärker ausgeprägt ist, je kleiner der Kristall beziehungsweise Kristallit in Richtung des Beugungsvektors ist. Die Gitterdefekte können neben einer Verbreiterung der Reflexe auch eine Asymmetrie der Reflexe hervorrufen (d.h. ein Reflex fällt an einer Seite stärker ab als an der Anderen) sowie zu einer Verschiebung des Reflexes auf der 2θ Achse führen. Ausserdem führen Gitterdefekte auch zu einer Erhöhung des Untergrunds. Der Einfluss der Gitterdefekte auf das Linienprofil ist von der Reichweite des Verzerrungsfeldes bestimmt. Wie bereits im Abschnitt 2.1 erwähnt, hängt die Reichweite des Verzerrungsfeldes eines Defektes von seiner Ausdehnung ab. Fällt das Verzerrungsfeld mit $1/r^2$ ab, so kommt es zu einer breiten Erhöhung der Intensität abseits der Bragg Reflexe, die kaum vom diffusen Untergrund zu trennen ist. Bei Defekten bei denen das Verzerrungsfeld wie $1/r$ abnimmt, kommt es zu einer erhöhten Intensität rund um die Bragg-Reflexe und somit zu einer Reflexverbreiterung. Bei Defekten die ein konstantes Verzerrungsfeld verursachen, kommt es zu einer Verschiebung des Reflexes.

Röntgenbeugung ist sensitiver bezüglich Gitterstörungen als andere Untersuchungsmethoden wie etwa TEM. Daraus folgt, dass die durch Linienprofilanalyse ermittelte Größe der Kristallite oftmals deutlich kleiner ist als die mittels TEM bestimmte Korngröße. Die durch die Linienprofilanalyse bestimmte Größe der Kristallite wird als „coherently scattering domain size“ oder kurz CSD size bezeichnet. Sie wird durch die sogenannte „coherently scattering column length“ bestimmt, welche die Länge des Wegs entlang des Beugungsvektors angibt, in der der Kristall ungestört ist [15][16]. Die kohärente Streuung bricht schon bei Kleinwinkelkorn Grenzen mit geringer Drehung oder Verkipfung zusammen. Auch Versetzungsdipolanordnungen, die zwar keine Drehung oder Verkipfung aber eine Phasenverschiebung des Kristallgitters bewirken, stören die Kohärenz der Streuung [17]. Bei Untersuchungen mit dem TEM wiederum bestimmen üblicherweise die Großwinkelkorn Grenzen die Kristallitgröße. Die Regionen innerhalb eines Kornes die kohärent streuen nennt man auch Subkörner. In Materialien in denen diese Subkörner auftreten, wie es bei Metallen, die einer starken plastischen Verformung unterzogen wurden, der Fall ist, sind die mittels Linienprofilanalyse bestimmten Größen der CSD kleiner als die durch TEM ermittelten Korngrößen, während bei Materialien, die diese Subkörner nicht aufweisen, die CSD-Größe der Linienprofilanalyse und die Korngröße der TEM übereinstimmen [18].

2.4.1 Theorie der Linienprofilanalyse

Aus der kinematischen Streutheorie ergibt sich für einen Kristall mit einem Atom in der Einheitszelle folgende Intensitätsverteilung eines Bragg Reflexes [19]:

$$I(\vec{\kappa}) = f^2 \sum_{s,s'} \exp(i\vec{\kappa}(\vec{R}_s - \vec{R}_{s'})) \quad (2.14)$$

mit dem atomaren Streufaktor f und dem Streuvektor $\vec{\kappa} = (\vec{k} - \vec{k}_0)$, wobei \vec{k} und \vec{k}_0 die Wellenvektoren der gestreuten beziehungsweise einfallenden Strahlung sind. \vec{R}_s und $\vec{R}_{s'}$ sind die Ortsvektoren der Atome, die um $\delta\vec{R}_s$ beziehungsweise $\delta\vec{R}_{s'}$ von den idealen Gitterplätzen \vec{R}_s^0 und $\vec{R}_{s'}^0$ abweichen. Der Streuvektor kann in zwei Vektoren zerlegt werden [19]:

$$\vec{\kappa} = \vec{g} + \vec{s} \quad (2.15)$$

wobei \vec{g} ein reziproker Gittervektor ist und der Vektor \vec{s} die Differenz zwischen Streuvektor und Gittervektor darstellt. Setzt man nun (2.15), sowie die obige Definition des Ortsvektors \vec{R}_s in Gleichung (2.14) ein und vernachlässigt man die Terme der Ordnung $\vec{s}\delta\vec{R}_s$ so ergibt sich [19]:

$$I(s) = f^2 \sum_{s,s'} \exp(i\vec{s}(\vec{R}_s^0 - \vec{R}_{s'}^0)) \exp(i\vec{g}(\delta\vec{R}_s - \delta\vec{R}_{s'})) \quad (2.16)$$

Gleichung (2.16) zeigt, dass in einem idealen, unendlich großen Kristall, die Bragg Reflexe die Form von Delta-Funktionalen haben. Der Anteil der Verbreiterung, der auf die Gitterdehnung zurückzuführen ist, ist in dem Term mit der Verschiebung $\delta\vec{R}_s$ enthalten. Gleichung (2.16) ist eine Fouriersumme, die Information über die Größe des Kristalls beinhaltet, da die Summation über das gesamte Volumen des Kristalls läuft. Wenn man nun annimmt, dass der Kristall groß genug ist, sodass die Verbreiterung aufgrund der endlichen Größe des Kristalls vernachlässigbar ist, kann man den Fourierkoeffizienten von $I(s)$, der die verzerrungsabhängige Verbreiterung beschreibt wie folgt angeben [19]:

$$A_{s,s'} = \exp(i\vec{g}(\delta\vec{R}_s - \delta\vec{R}_{s'})) \quad (2.17)$$

mit dem Beugungsvektor \vec{g} . Allgemein kann man die Fourierkoeffizienten des Peak-Profiles $A(L)$ als Produkt des Größen- $A^S(L)$ sowie des Verzerrungs-Fourierkoeffizienten $A^D(L)$ ausdrücken, wobei L die Variable der Fouriertransformierten ist [19].

2.4.2 Verzerrungsbedingte Linienverbreiterung

Nach Warren und Averbach kann man den Verzerrungs-Fourierkoeffizienten wie folgt beschreiben [20]:

$$A^D(L) = \exp(-2\pi^2 g^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle) \quad (2.18)$$

mit der sogenannten mittleren quadratischen Verzerrung $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ sowie dem Absolutbetrag des Beugungsvektors g . Die mittlere quadratische Verzerrung gibt die räumliche Mittelung

der Verzerrung, die von der Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage herrührt, wieder. Zur Beschreibung der mittleren quadratischen Verzerrung wurden mehrere Modelle für verschiedene Ursachen der Verzerrung entwickelt. Krivoglaz und Ryaboshapka haben ein Modell für versetzungsinduzierte Verzerrung vorgeschlagen, das eine vollkommen zufällige Verteilung der Versetzungen mit hoher Dichte voraussetzt. Dieses Modell wurde später von Wilkens weiterentwickelt, indem er eine realistischere Versetzungsverteilung voraussetzte. Im Modell von Wilkens ergibt sich dann unter der Annahme unendlich langer und paralleler Schraubenversetzungen mit einer eingeschränkt zufälligen Verteilung folgende Form für die mittlere quadratische Verzerrung [21]:

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \rho b^2 C f \left(\frac{L}{R_e^*} \right) \quad (2.19)$$

mit der Versetzungsdichte ρ , dem Betrag des Burgersvektors b , dem Versetzungs-kontrastfaktor C sowie der Wilkens Funktion f , die vom Verhältnis des Fourierkoeffizienten L und des äußeren Abschneideradius R_e^* abhängt. Der äußere Abschneideradius R_e^* gibt an wie weitreichend das Verzerrungsfeld der Versetzungen ist. Setzt man nun die mittlere quadratische Verzerrung aus Gleichung (2.19) in Gleichung (2.18) ein, so erhält man folgenden Ausdruck für die Verzerrungsfourierkoeffizienten:

$$A^D(L) = \exp \left[-\frac{\pi}{2} b^2 g^2 C \rho L^2 f \left(\frac{L}{R_e^*} \right) \right] \quad (2.20)$$

2.4.3 Kontrastfaktoren

Die Sichtbarkeit von Versetzungen in einem Röntgenprofil ist davon abhängig welche Orientierung Burgers-, Linien-, und Beugungsvektor zueinander haben. Das bedeutet insbesondere, dass die durch die Versetzungen hervorgerufene Verbreiterung von der Richtung des Beugungsvektors abhängt und somit von Reflex zu Reflex verschieden ist. Dieser Effekt wird als Anisotropie der Peakverbreiterung bezeichnet. Daher wird der Versetzungs-kontrastfaktor C eingeführt, der den Effekt der Anisotropie der Peakverbreiterung berücksichtigt und die korrekte Bestimmung der Versetzungsdichte ermöglicht. Der Kontrastfaktor kann durch Funktionen der Miller Indizes hkl ausgedrückt werden. Für Kris-

talle mit kubischer Gittersymmetrie gilt [22]:

$$C = C_{h00}(1 - qH^2) \quad (2.21)$$

wobei H^2 bestimmt ist durch:

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2.22)$$

Für hexagonale Kristalle gilt [22]:

$$C = C_{hk0}(1 + a_1H_1^2 + a_2H_2^2) \quad (2.23)$$

mit

$$H_1^2 = \frac{[h^2 + k^2 + (h + k)^2]l^2}{[h^2 + k^2 + (h + k)^2 + 3/2(a/c)^2l^2]^2} \quad (2.24)$$

$$H_2^2 = \frac{l^4}{[h^2 + k^2 + (h + k)^2 + 3/2(a/c)^2l^2]^2} \quad (2.25)$$

Die Konstanten C_{h00} und C_{hk0} werden durch die elastischen Konstanten des Kristalls sowie durch die kristallographische Symmetrie der Versetzungen bestimmt.

2.4.4 Hexagonale Kontrastfaktoren

Aufgrund der höheren Komplexität der Plastizität von hexagonalen Kristallen im Vergleich zu kubischen Kristallen, reicht die Beschreibung des Versetzungskontrastes mittels zweier Parameter wie im kubischen Fall, nicht aus. In hexagonalen Kristallen gibt es elf häufig vorkommende Subgleitsysteme. Bei acht dieser Gleitsysteme sind die Versetzungen vom Stufentyp und bei den drei Anderen vom Schraubentyp. Die acht Subgleitsysteme bei Stufenversetzungen lassen sich anhand der drei möglichen Gleitebenen in das basale, prismatische und pyramidale Hauptgleitsystem einordnen (siehe Tabellen 2.1 und 2.2). Die möglichen Burgersvektoren in hexagonalen Kristallen werden in die drei Kategorien $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ und $\langle c + a \rangle$ gegliedert. Wobei gilt: $\langle a \rangle = 1/3 \langle \bar{2}110 \rangle$, $\langle c \rangle = \langle 0001 \rangle$ und $\langle c + a \rangle = 1/3 \langle \bar{2}113 \rangle$ [23].

Tabelle 2.1: Gleitsysteme in hexagonalen Kristallen mit Stufenversetzungen

Hauptgleitsystem	Subgleitsystem	Burgersvektor	Gleitebene	Burgersvektortyp
Basal	BE	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$	$\{0001\}$	a
Prismatisch	PrE	$\langle \bar{2}110 \rangle$	$\{01\bar{1}0\}$	a
	PrE2	$\langle 0001 \rangle$	$\{01\bar{1}0\}$	c
	PrE3	$\langle \bar{2}113 \rangle$	$\{01\bar{1}0\}$	c+a
Pyramidisch	PyE	$\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$	$\{10\bar{1}1\}$	a
	PyE2	$\langle \bar{2}113 \rangle$	$\{2\bar{1}\bar{1}2\}$	c+a
	PyE3	$\langle \bar{2}113 \rangle$	$\{11\bar{2}1\}$	c+a
	PyE4	$\langle \bar{2}113 \rangle$	$\{10\bar{1}1\}$	c+a

Tabelle 2.2: Gleitsysteme in hexagonalen Kristallen mit Schraubenversetzungen

Subgleitsystem	Burgersvektor	Burgersvektortyp
S1	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$	a
S2	$\langle \bar{2}113 \rangle$	c+a
S3	$\langle 0001 \rangle$	c

Bei der Bestimmung der mittleren quadratischen Verzerrung (siehe Gleichung 2.19) von kubischen Kristallen kann man unter der Voraussetzung, dass die Burgersvektoren gleichmäßig verteilt sind oder dass der Kristall keine Textur aufweist, die Versetzungskontrastfaktoren mitteln. Da die Verzerrungsfelder der Versetzungen dem Superpositionsprinzip gehorchen, kann man den Mittelwert des Kontrastfaktors für ein bestimmtes Gleitsystem durch eine Linearkombination der einzelnen Kontrastfaktoren erhalten. Im hexagonalen Fall muss man zusätzlich zu den verschiedenen Gleitsystemen auch die unterschiedlichen Burgersvektoren berücksichtigen. So ändert sich Gleichung 2.19 zu [24]:

$$\langle \varepsilon_{L,g}^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \rho \overline{b^2 C} f \left(\frac{L}{R_e^*} \right) \quad (2.26)$$

wobei $\overline{b^2 C}$ folgendermaßen definiert ist:

$$\overline{b^2 C} = \sum_{i=1}^N f_i \overline{C}^{(i)} b_i^2 \quad (2.27)$$

Dabei läuft die Summe über die aktivierten Subgleitsysteme, $\overline{C}^{(i)}$ ist der mittlere Kontrastfaktor des i-ten Subgleitsystems und f_i ist der Anteil des i-ten Subgleitsystems an der Verbreiterung. Aus Gleichung 2.26 wird deutlich, dass der Faktor $\overline{b^2 C}$ ein Skalierungsfaktor für die Versetzungsdichte ist, das bedeutet es ist notwendig diesen zu ermitteln, um aus der Verbreiterung der Reflexe die Versetzungsdichte quantitativ bestimmen zu können. Der gemittelte Kontrastfaktor $\overline{C}_{hk.l}$ lässt sich als Funktion der Miller Indizes $hkil$ beschreiben[24]:

$$\overline{C}_{hk.l} = \alpha + \frac{[\beta(h^2 + k^2 + i^2) + \gamma l^2] l^2}{[h^2 + k^2 + i^2 + (3/2)(a/c)^2 l^2]^2} \quad (2.28)$$

wobei α , β und γ Parameter sind die von den elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} und c_{44} , dem Verhältnis der Gitterparameter c/a des untersuchten Kristalls sowie von dem Typ der Versetzungen und dem Gleitsystem abhängig sind. Sie sind aber nicht direkt von den fünf elastischen Konstanten abhängig sondern von folgenden vier Verhältnissen dieser: c_{11}/c_{12} , c_{13}/c_{12} , c_{33}/c_{12} und c_{44}/c_{12} . Der Parameter α entspricht dabei dem gemittelten Kontrastfaktor für Reflexe für die $l = 0$ gilt und wird daher auch als $\overline{C}_{hk.0}$ bezeichnet.

Zur besseren Verwendbarkeit für numerische Auswertemethoden wie MWP oder CMWP kann Gleichung 2.28 auch umgeschrieben werden [24]:

$$\overline{C}_{hk.l} = \overline{C}_{hk.0} \{1 + [a_1(h^2 + k^2 + i^2) + a_2 l^2] l^2 (h^2 + k^2 + i^2 + \lambda^{-2} l^2)^{-2}\} \quad (2.29)$$

Die hier auftretenden Parameter a_1 und a_2 sind die Fitparameter, die im Programm CMWP-fit verwendet werden. Der Parameter λ ist eine Funktion des Gitterparameterverhältnisses c/a : $\lambda^2 = 2/3(c/a)^2$. Schlussendlich kann der Ausdruck für den gemittelten Kontrastfaktor $\overline{C}_{hk.l}$ auch in eine zur Gleichung 2.21 analogen Form gebracht werden [24]:

$$\overline{C}_{hk.l} = \overline{C}_{hk.0} (1 + q_1 x + q_2 x^2) \quad (2.30)$$

Die Parameter q_1 und q_2 sind eng mit den Parametern a_1 und a_2 verbunden: $q_1 = a_1$ und $q_2 = -a_1 \lambda^{-2} + a_2$. Die Variable x ist eine Funktion des Beugungsvektors g , des Gitterparameters a und des Miller Indexes l :

$$x = \frac{2}{3} \left(\frac{l}{ga} \right)^2 \quad (2.31)$$

Dieser Ausdruck wird auch für die Auswertung der Burgersvektorverteilung und Versetzungsdichte verwendet. Eine Einschränkung für die Bestimmung der Aktivierung der Gleitsysteme ergibt sich dadurch, dass es einerseits elf unabhängige Subgleitsysteme gibt, aber andererseits nur drei Parameter zur Beschreibung des gemessenen Kontrastfaktors zur Verfügung stehen. Daher muss man entweder durch Verwendung anderer Untersuchungsmethoden wie etwa Transmissionselektronenmikroskopie die Zahl der in diesem System aktiven Gleitsysteme auf maximal drei reduzieren oder, falls in dem System mehr als drei Subgleitsysteme aktiv sind beziehungsweise eine Bestimmung durch TEM oder eine andere Methode nicht möglich ist, eine Mittelung über die drei Burgersvektortypen vornehmen. Die Summe in Gleichung 2.27 lässt sich dann in jeweils eine Summe für jeden der drei Burgersvektortypen aufspalten [24]:

$$\overline{b^2 C_{hk.l}}^{(m)} = b_{(a)}^2 \sum_{i=1}^{N_{(a)}} f_i \overline{C^{(i)}} + b_{(c)}^2 \sum_{i=1}^{N_{(c)}} f_i \overline{C^{(i)}} + b_{(c+a)}^2 \sum_{i=1}^{N_{(c+a)}} f_i \overline{C^{(i)}} \quad (2.32)$$

Hier bezeichnen die b_i^2 Faktoren die Quadrate der jeweiligen Burgersvektoren und N_i ist die Anzahl der Subgleitsysteme des jeweiligen Burgersvektortyps. Unter der Annahme, dass die Subgleitsysteme eines Burgersvektortyps mit gleichen Häufigkeiten vorkommen, erhält man aus Gleichung (2.32) schließlich folgende Relation [24]:

$$\overline{b^2 C_{hk.l}}^{(m)} = \sum_{i=1}^3 h_i \overline{C}^{(i)} b_i^2 \quad (2.33)$$

wobei die Summe über die drei Burgersvektortypen läuft und h_i den Anteil der Gleitsysteme der jeweiligen Burgersvektortypen wiedergibt. Der Index (m) zeigt an, dass es sich um den gemessenen Kontrastfaktor handelt. Setzt man nun Gleichung (2.30) in obige Gleichung ein, ergibt sich folgendes Gleichungssystem [24]:

$$q_1^{(m)} = (1/P) \sum_{i=1}^3 h_i \overline{C}_{hk.0}^{(i)} b_i^2 q_1^{(i)} \quad (2.34)$$

$$q_2^{(m)} = (1/P) \sum_{i=1}^3 h_i \overline{C}_{hk.0}^{(i)} b_i^2 q_2^{(i)} \quad (2.35)$$

$$\sum_{i=1}^3 h_i = 1 \quad (2.36)$$

wobei P folgendermaßen definiert ist:

$$P = \sum_{i=1}^3 h_i \overline{C}_{hk.0}^{(i)} b_i^2 = \overline{b^2 C_{hk.l}}^{(m)} \quad (2.37)$$

Mit den theoretisch berechneten Werten von $\overline{C}_{hk.0}$, q_1 und q_2 kann man dieses Gleichungssystem lösen und mittels Gleichung 2.26 die Versetzungsdichte bestimmen.

2.4.5 Größenbedingte Linienverbreiterung

Für die Berechnung des Größenfourierkoeffizienten wird davon ausgegangen, dass die Verteilung der Größe der Kristallite im Vielkristall der logarithmischen Normalverteilung f_{ln} gehorchen. Das heißt der Logarithmus der Kristallitgrößen ist normalverteilt. Die Gleichung für die logarithmische Normalverteilung lautet wie folgt [25]:

$$f_{ln}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma x} \exp \left[-\frac{\ln(x - m)}{2 \sigma^2} \right] \quad (2.38)$$

wobei $\exp(m)$ und $(\exp(\sigma^2) - 1) \exp(2m + \sigma^2)$ Median beziehungsweise Varianz dieser Verteilung sind. In der Literatur zur Linienprofilanalyse werden jedoch m und σ häufig als Median beziehungsweise Varianz bezeichnet und so folgt auch diese Arbeit dieser Konvention [26]. Nimmt man weiterhin an, dass die Kristallite radialsymmetrisch sind, ergibt sich der Größenfourierkoeffizient zu [27]:

$$\begin{aligned} A^S(L) = & \frac{m^3 \exp [9/4 (\sqrt{2}\sigma)^2]}{3} \operatorname{erfc} \left[\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{3}{2} \sqrt{2}\sigma \right] \\ & - \frac{m^2 \exp (\sqrt{2}\sigma)^2}{2} |L| \operatorname{erfc} \left[\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma \right] \\ & + \frac{|L|^3}{6} \operatorname{erfc} \left[\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} \right] \end{aligned} \quad (2.39)$$

Die komplementäre Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(x)$ ist folgendermaßen definiert:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \quad (2.40)$$

Aus Gleichung (2.39) kann man nun den flächengewichteten Größenparameter $\langle x \rangle_{area}$ gewinnen [27]:

$$\langle x \rangle_{area} = -\frac{3}{2} \frac{A^S(0)}{[dA^S(L)/dL]_{L=0}} = m \exp \left(\frac{5}{2} \sigma^2 \right) \quad (2.41)$$

Unter denselben Annahmen wie bei Gleichung (2.39) bekommt man folgenden Ausdruck für das Korngrößen-Intensitätsprofil [27]:

$$I^S(s) = \int_0^\infty \mu \frac{\sin^2(\mu \pi s)}{\pi s} \operatorname{erfc} \left[\frac{\log(\mu/m)}{\sqrt{2}\sigma} \right] d\mu \quad (2.42)$$

Aus dem Intensitätsprofil gewinnt man nun den volumsgewichteten Größenparameter $\langle x \rangle_{volume}$, der wie folgt definiert ist [27]:

$$\langle x \rangle_{volume} = \frac{4}{3} \frac{I^S(0)}{\int_{-\infty}^\infty I^S(s) ds} = m \exp \left(\frac{7}{2} \sigma^2 \right) \quad (2.43)$$

2.5 CMWP

CMWP-fit ist ein von Gaborik Ribarik geschriebenes Programm zur Auswertung von Röntgenprofilen, das auf der Convolutional Multiple Whole Profile fitting Methode der Linienprofilanalyse basiert. Es baut auf dem ebenfalls von Gabor Ribarik geschriebenem MWP-fit Programm auf [27].

Es ermöglicht die Untersuchung der Mikrostruktur von einphasigen oder auch mehrphasigen Materialien mit kubischem, hexagonalem oder orthorombischem Kristallgitter. Für diese Kristallsysteme erlaubt es die Bestimmung der CSD-Größe beziehungsweise der CSD-Größenverteilung sowie der Versetzungsdichte, der Versetzungsanordnung und des Versetzungstyps. Ausserdem kann auch die Häufigkeit von eventuell vorhandenen Stapelfehlern beziehungsweise Zwillingsgrenzen ermittelt werden.

Das Programm fittet ein theoretisches Profil, das die größenbedingte Verbreiterung, die durch Versetzungen verursachte verzerrungsbedingte Verbreiterung sowie die Verbreiterung aufgrund von Stapelfehlern der Bragg-Reflexe beschreibt sowie ein Polynom, welches den diffusen Untergrund beschreibt, an das gemessene Intensitätsprofil an (siehe Abschnitt 2.4). Wahlweise kann auch die gemessene instrumentelle Verbreiterung berücksichtigt werden, die zum theoretischen Profil durch Faltung dazugefügt wird. Die instrumentelle Verbreiterung ist jene Verbreiterung der Bragg-Reflexe, die nicht auf die Mikrostruktur der Probe zurückzuführen ist, sondern durch die Messapparatur verursacht wird. Zur Ermittlung der instrumentellen Verbreiterung verwendet man das Röntgenprofil einer Standardprobe, das keine Verbreiterung außer der instrumentellen Verbreiterung aufweist und unter denselben Bedingungen wie die Profile der anderen Proben gemessen wurde. Mittels dieses Referenzprofils kann das CMWP-fit Programm den Anteil der Verbreiterung der durch die Messapparatur hervorgerufen wurde, beim Fitten der Messdaten berücksichtigen. Die theoretische Funktion, die schlussendlich an das Profil gefittet wird hat folgende Gestalt [26]:

$$I_{theoretisch} = BG(2\theta) + \sum_{hkl} I_{MAX}^{hkl} I^{hkl}(2\theta - 2\theta_0^{hkl}) \quad (2.44)$$

BG bezeichnet das Polynom, das den Untergrund beschreibt, I_{MAX}^{hkl} ist die Intensität des

Maximums des jeweiligen hkl Reflexes, $2\theta_0^{hkl}$ ist die Position des Maximums des jeweiligen hkl Reflexes und I^{hkl} ist das theoretische Profil des hkl Reflexes, das eine Faltung der gemessenen instrumentellen Verbreiterung sowie der theoretischen Funktionen für die Kristallitgröße, die Verzerrung durch Versetzungen und die Stapelfehler ist [26]:

$$I^{hkl} = I_{instr}^{hkl} * I_{size}^{hkl} * I_{dist}^{hkl} * I_{stf}^{hkl} \quad (2.45)$$

I_{instr}^{hkl} ist die Funktion, die die gemessene instrumentelle Verbreiterung beschreibt, I_{size}^{hkl} ist die Funktion die die größenbedingte Verbreiterung beschreibt, I_{dist}^{hkl} ist die Funktion, die die versetzungsbedingte Verbreiterung beschreibt und I_{stf}^{hkl} ist die Funktion, die die Verbreiterung, die von Stapelfehlern oder Zwillingsgrenzen herrührt, beschreibt. Das Modell für die größenabhängige Verzerrung geht von einer lognormalen Verteilung der Größe der Kristallite aus (siehe Gleichung 2.38). Als Fitparameter fungieren zwei Parameter b und c , die Funktionen der Parameter m beziehungsweise σ der lognormalen Verteilung sind sowie der Parameter ϵ der die Elliptizität der Kristallite beschreibt.

$$m = \exp(b) \quad (2.46)$$

$$\sigma = \frac{c}{\sqrt{2}} \quad (2.47)$$

Das Modell für die verzerrungsabhängige Verbreiterung basiert auf den Gleichungen aus Abschnitt (2.4). Im Falle kubischer oder orthorombischer Gittersymmetrie gibt es drei Fitparameter a , d und e , die Funktionen des Versetzungsanisotropieparameters q , der Versetzungsdichte ρ beziehungsweise des äußeren Abschneideradius R_e sind, die die Versetzungen im Kristall beschreiben [26].

$$q = a \quad (2.48)$$

$$\rho = \frac{2}{\pi(b_{Burgers} d)^2} \quad (2.49)$$

Wobei $b_{Burgers}$ für den Betrag des Burgersvektors steht.

$$R_e = \frac{\exp(-1/2)}{2e} \quad (2.50)$$

Der äußere Abschneideradius R_e entspricht dem in der Gleichung für die mittlere quadratische Verzerrung (2.19) vorkommenden Abschneideradius R_e^* multipliziert mit dem Faktor $\exp(2)$. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Mikrostruktur ist der dimensionslose Versetzungsanordnungsparameter M , der angibt ob die Versetzungen zufällig in den Kristalliten verteilt sind oder geordnet vorliegen. Sind die Versetzungen in Dipolkonfiguration angeordnet fällt das Verzerrungsfeld deutlich rascher ab als bei einer zufälligen Verteilung der Versetzungen. Der Versetzungsanordnungsparameter hängt daher von der Versetzungsdichte und dem äußerem Abschneideradius ab:

$$M = R_e \sqrt{\rho} \quad (2.51)$$

Beim hexagonalen Kristallgitter gibt es statt einem Fitparameter a , der den Kontrast der Versetzungen beschreibt zwei Parameter a_1 und a_2 , die den gleichnamigen Parametern aus Gleichung (2.23) entsprechen. Profilverbreiterungen, die durch Stapelfehler bedingt sind, werden durch den Stapelfehlerparameter $stpr$ berücksichtigt. Dieser gibt die Häufigkeit in Prozent von Stapelfehlern im Kristall wieder, wobei zwischen Zwillingen, intrinsischen sowie extrinsischen Stapelfehlern als auch Mischformen dieser unterschieden werden kann. Im Fall kubischer Symmetrie ist die Zwillingshäufigkeit definiert als der Anteil der Zwillingsgrenzen an den $\{111\}$ Gitterebenen [26].

2.5.1 MWP

Im Unterschied zum CMWP-fit Programm wird beim MWP-fit Programm nicht das gesamte Profil gefittet, sondern einzelne Bragg Reflexe werden gleichzeitig gefittet. Ein Gesamtprofil muss daher in einzelne Teilprofile zerlegt werden und überlappende Peaks müssen getrennt werden. Es wird auch nicht wie beim CMWP-fit das Intensitätsprofil selbst gefittet, sondern die theoretischen berechneten Größen- sowie Verzerrungs-Fourierkoeffizienten $A^S(L)$ beziehungsweise $A^D(L)$ werden an die Fouriertransformierten der experimentellen Einzelprofile gefittet [27].

2.6 Williamson-Hall Analyse

Die Williamson-Hall Analyse gehört wie die Warren-Averbach Analyse zu den klassischen Methoden der Linienprofilanalyse. Im Unterschied zu den CMWP oder MWP Auswertemethoden wird bei der Williamson-Hall Analyse wie auch bei der Warren-Averbach Analyse nicht die genaue Form der Reflexe untersucht, sondern lediglich die Halbwertsbreite oder die integrale Breite.

Bei der Williamson-Hall Analyse wird die unterschiedliche Anisotropie der Ursachen der Verbreiterung ausgenützt. So ist für kugelförmige Kristallite die größenbedingte Verbreiterung konstant für alle Beugungsreflexe während die Verbreiterung durch Verzerrung anisotrop ist. Der Teil der Verbreiterung der durch Versetzungen verursacht ist, steigt nicht monoton mit dem Beugungswinkel an. Diese Verbreiterung ist sowohl durch die Versetzungsdichte als auch durch den Versetzungskontrast, der die Sichtbarkeit der versetzungsbedingten Verzerrung im Röntgenprofil bestimmt, verursacht. Auch planare Gitterdefekte wie etwa Zwillinge können in der Williamson-Hall Analyse berücksichtigt werden [28].

Die Williamson-Hall Analyse beruht auf dem Williamson-Hall Plot, bei dem die Breiten der Reflexe als ΔK Werte gegen die Positionen der Reflexe in der K Darstellung aufgetragen werden. Als Breite kann man entweder die Halbwertsbreite oder die integrale Breite verwenden. K ist folgendermaßen definiert:

$$K = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.52)$$

Die allgemeine Gleichung für den Williamson Hall Plot unter Verwendung der Halbwertsbreite ist [29]:

$$\Delta K = 0,9/D + \Delta K^D \quad (2.53)$$

wobei ΔK^D der Anteil der Verzerrung an der Linienverbreiterung ist und D ein Maß für die CSD-Größe ist. Für den Fall, dass nicht die Halbwertsbreite sondern die integrale Breite zur Beschreibung der Bragg-Reflexe verwendet wird, ändert sich der Ausdruck $0,9/D$ zu $1/d$ in Gleichung 2.53. Wie D ist auch d ein Maß für die Größe der CSD. Man

erhält den Wert für die Kristallitgröße aus dem Plot durch Extrapolation zum Punkt $K = 0$, da bei $K = 0$ keine Verbreiterung durch Verzerrung auftritt. Der ΔK Wert bei $K = 0$ entspricht dann $1/d$ bei Verwendung der integralen Breite. Man kann auch ein zumindest näherungsweise Bild über den Anteil der verzerrungsverursachten Verbreiterung gewinnen, indem man die Steigung des Williamson-Hall Plots betrachtet. Je stärker die Steigung, desto höher die verzerrungsbedingte Verbreiterung. Die klassische Williamson Hall Analyse lässt allerdings den Verzerrungsbeitrag unbeachtet, der die Anisotropie der Steigung im Williamson-Hall Plot bestimmt. Im Fall, dass die Verzerrung durch Versetzungen verursacht ist, verwendet man den modifizierten Williamson Hall Plot, der den Versetzungsbeitrag berücksichtigt. Dabei wird ΔK nicht gegen K aufgetragen sondern gegen K^2C , wobei C der Kontrastfaktor des jeweiligen Reflexes ist. Für Materialien, die dem Wilkens Modell gehorchen, ergibt sich dann eine Gerade im modifizierten Williamson-Hall Plot. Unter Berücksichtigung des Einflusses des Versetzungsbeitrages auf den Verzerrungsanteil der Linienverbreiterung ΔK^D ergibt sich Gleichung 2.53 zu [30]:

$$\Delta K = 0,9/D + (\pi Ab^2/2)^{1/2} \rho^{1/2} (K\bar{C})^{1/2} + (\pi A'b^2/2) Q^{1/2} (K^2\bar{C}) \quad (2.54)$$

mit den Konstanten A und A' , der Länge des Burgersvektors b , der Versetzungsdichte ρ , dem gemitteltem Kontrastfaktor \bar{C} und dem Korrelationsterm für die Versetzungen Q . Der Anteil der planaren Defekte an der Linienverbreiterung kann berücksichtigt werden, indem man in obiger Gleichung den Ausdruck für die Größe durch den Ausdruck für die effektive Größe ersetzt [15].

3 Experimentelles

3.1 High-Pressure-Torsion-Verformung

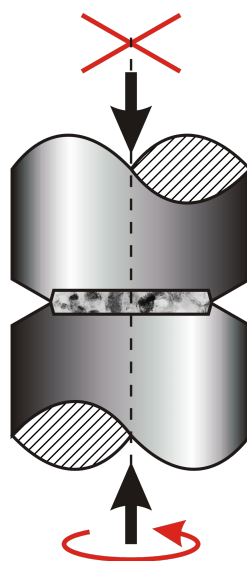


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der HPT-Methode

HPT (High Pressure Torsion) ist ein Verfahren zur Herstellung von sogenannten nanokristallinen beziehungsweise UFG (ultra fine grained) Materialien. Diese Materialien zeichnen sich gegenüber polykristallinen Materialien durch verbesserte mechanische Eigenschaften aus. So ist durch die kleine Kristallitgröße eine hohe mechanische Festigkeit bei gleichzeitig guter Duktilität gewährleistet. Das HPT Verfahren gehört zu den SPD (Severe Plastic Deformation) Methoden, bei denen Polykristalle so stark verformt werden, dass die Dichte von Defekten im Material, insbesondere Versetzungen, so hoch ist, dass es zur Bildung von Kristalliten im Submikrometerbereich kommt. Diese hohe Defektdichte wird durch die starke Verformung als auch durch den hohen hydrostatischen Druck, denen

das Probenmaterial ausgesetzt ist, erreicht. Eine weitere Eigenschaft dieser Methoden ist, dass die Probengeometrie vor und nach der Verformung weitestgehend gleich ist [31].

Die HPT-Maschine (siehe Abbildung 3.1) besteht aus zwei gegenüberliegenden Stempeln, von denen einer fixiert ist und der andere rotiert werden kann. In den beiden Stempeln ist eine zylinderförmige Vertiefung eingebracht, in die die Probe eingelegt wird. Die Vertiefungen sind so tief, dass die Probe fast vollständig von den Stempeln umgeben ist. Ein kleiner Spalt zwischen den Stempeln ist notwendig, um das Aneinanderreiben der Stempel während der Rotation zu verhindern. Diese Geometrie sorgt dafür, dass die Probe während der plastischen Verformung einem hydrostatischen Druck ausgesetzt werden kann. Nach dem Einsetzen der Probe baut man den gewünschten Druck zwischen den Stempeln auf, der im Allgemeinen im Bereich einiger GPa liegt. Schließlich startet man die Rotation des einen beweglichen Stempels, um die Probe scherzuverformen. Der hohe hydrostatische Druck sorgt dafür, dass die Haftreibung zwischen Proben- und Stempeloberfläche so groß ist, dass die Oberflächen der Probe die Stempelbewegungen mitmachen und es so zu einer Scherverformung der Probe kommt. Die Scherverformung γ_{tor} einer Probe ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\gamma_{tor} = \frac{2\pi nr}{t} \quad (3.1)$$

mit der Zahl der Umdrehungen n , dem Abstand zum Zentrum der Probe r normal zur Rotationsachse und der Dicke der Probe t . Das bedeutet, dass die Scherverformung linear mit dem Radius der Probe zunimmt.

Ein weiterer Effekt des hydrostatischen Drucks ist das durch die erhöhte Migrationsenthalpie der Leerstellen verminderte Diffusionsvermögen in der Probe, welches die Annihilation der während der Verformung entstehenden Defekte vermindert [32]. Dies ermöglicht die Speicherung von mehr Versetzungen und dadurch die Entstehung von zusätzlichen Kleinwinkelkorngrenzen [33]. Die effektive Migrationsenthalpie δH_{eff} der Leerstellen in einem Material unter hydrostatischem Druck p ergibt sich zu:

$$\delta H_{eff} = \delta H + p\Omega \quad (3.2)$$

wobei Ω das Atomvolumen ist. Das Diffusionsvermögen D der Leerstellen in einem Festkörper

ist dann:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\delta H_{eff}}{kT}\right) \quad (3.3)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_0 , der Boltzmannkonstante k und der Temperatur T . Daher kann man den Effekt des Druckentlastens durch das Erwärmen der Probe simulieren, sofern man die Probe noch unter Druck einkühlt.

3.2 Proben

Die Diplomarbeit war der Untersuchung der Mikrostruktur von HPT verformten Silber-, Kupfer- und Nickelproben, sowie von gesintertem Ruthenium gewidmet. Die Silberproben wurden mit der HPT-Maschine des Erich Schmid Instituts in Leoben bei verschiedenen Drücken und Umdrehungszahlen bei Raumtemperatur verformt und nach der Druckentlastung in flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Kupfer und Nickelproben wurden ebenfalls mit dieser HPT-Maschine verformt und bereits vor dem Entlasten des Drucks mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Zustände vor und nach dem Druckabfall vergleichen zu können. Die Rutheniumproben wurden bei verschiedenen Temperaturen sowohl mittels konventioneller Sinterung als auch mit Spark-Plasma Sinterung hergestellt.

Kupfer und Nickel

Für die Kupferproben wurde OFHC (oxygen-free high thermal conductivity) Kupfer von 99,99% Reinheit verwendet. Die Nickelproben haben eine Reinheit von 99,998%. Die Proben wurden bei einem Druck von 4 GPa mit 1/4 beziehungsweise mit 2 Umdrehungen verformt. Der Durchmesser der Proben ist 6 mm, wobei die Proben in einem Abstand von 2 mm vom Zentrum gemessen wurden. Die Probendicke beträgt 0,5 mm. Daraus ergibt sich aus Gleichung 3.1 eine Scherverformung γ_{tor} am Messpunkt von 8 für die mit einer Viertel Umdrehung verformten Proben und eine Scherverformung γ_{tor} am Messpunkt von 50 für die mit 2 Umdrehungen verformten Proben. Tabelle 3.1 listet die Kupferproben auf und Tabelle 3.2 listet die Nickelproben auf.

Tabelle 3.1: Auflistung der Kupferproben

	Druck (GPa)	Umdrehungen
Cu1	4	2
Cu2	4	0,25
Cu3	4	2

Tabelle 3.2: Auflistung der Nickelproben

	Druck (GPa)	Umdrehungen
Ni1	4	2
Ni2	4	2
Ni3	4	0,25
Ni4	4	0,25

Silber

Die Silberproben wurden von einer Silberstange mit einer Reinheit von 99,97% und einem Durchmesser von 6 mm geschnitten. Die Proben wurden bei Drücken von zwei, vier beziehungsweise acht GPa verformt, wobei zu jedem Druck jeweils eine Probe mit einer Viertel, einer sowie zwei Umdrehungen verformt wurde. Tabelle 3.3 listet die Silberproben auf.

Die Röntgenmessungen wurden im Abstand von 2 mm vom Zentrum durchgeführt. Daraus ergeben sich mit den Probendicken von 0,5 mm, 0,54 mm und 0,63 mm für die mit 2 GPa, 4 GPa und 8 GPa verformten Proben die in Tabelle 3.3 angegebenen Scherverformungen γ_{tor} . Die Ursache für die Zunahme der Probendicke mit dem hydrostatischen Druck liegt darin, dass bei höherem Druck weniger Probenmaterial aus dem Zwischen-

raum zwischen den Stempeln herausfließen kann und somit mehr Material zwischen den Stempeln verbleibt. Aus Gleichung 3.1 folgt, dass bei niedrigerem Druck die Scherverformung höher ist als bei höherem Druck, sofern die anderen Parameter konstant gehalten werden.

Tabelle 3.3: Auflistung der Silberproben

	Druck (GPa)	Umdrehungen	Scherverformung
Ag_2_025	2	0,25	6
Ag_2_1	2	1	25
Ag_2_2	2	2	50
Ag_4_025	4	0,25	6
Ag_4_1	4	1	23
Ag_4_2	4	2	47
Ag_8_025	8	0,25	5
Ag_8_1	8	1	20
Ag_8_2	8	2	40

Ruthenium

Ruthenium ist ein seltenes, sprödes Übergangsmetall aus der Platingruppe. In kleinen Mengen wird Ruthenium in verschiedenen Legierungen zur Erhöhung der Härte eingesetzt. Häufige Anwendung findet es als Katalysator und in der Elektronikindustrie. Die Rutheniumproben wurden mittels konventioneller Sinterung bei 1200 °C beziehungsweise 1400 °C hergestellt und mittels der spark-plasma Methode bei 1200 °C, 1400 °C sowie 1600 °C gesintert. Tabelle 3.4 listet die Rutheniumproben auf. Die Spark-Plasma Sinterungsmethode basiert auf der konventionellen Hot-Press Methode, mit dem Unterschied, dass zusätzlich eine gepulste Spannung an den Graphitblock, in dem sich das Proben-

material befindet, angelegt wird. Die Methode basiert daher auf drei Mechanismen: dem einachsigen Druck, der auf das Probenmaterial ausgeübt wird, der angelegten gepulsten Gleichspannung sowie der Erwärmung durch den elektrischen Widerstand des Graphitblocks und der Probe. Diese Methode ermöglicht das Sintern bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Zeiten im Vergleich zu herkömmlichen Sinterungsmethoden [34].

Tabelle 3.4: Auflistung der Rutheniumproben, die mit Hot-Pressing(HP) oder Spark-Plasma-Sintern(SPS) hergestellt wurden

	Sinterungsmethode	Temperatur
Ru 1200	HP	1200°C
Ru 1200 sps	SPS	1200°C
Ru 1400	HP	1400°C
Ru 1400 sps	SPS	1400°C
Ru 1600 sps	SPS	1600°C

3.3 Röntgenstreuexperimente

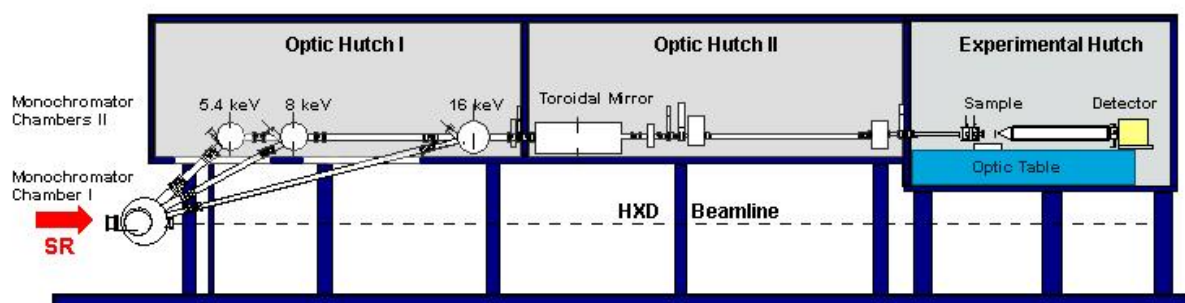


Abbildung 3.2: SAXS-Beamline [35] [36]

Die Messungen wurden an der SAXS Beamline des Instituts für Biophysik und Nanosystemforschung der österreichischen Akademie der Wissenschaften am Sincrotrone Elettra-

ra bei Triest durchgeführt. Bei dieser Beamline steht monochromatische Röntgenstrahlung mit Photonenergien von 5,4 keV, 8 keV und 16 keV zur Verfügung. Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau der SAXS Beamline.

Die von den Elektronen an einem Wiggler emittierte Röntgenstrahlung wird in der ersten Monochromatorkammer aufgespalten. Ein Teil der Strahlung wird zu einer anderen Beamline gelenkt, während der Rest auf den Monochromator der SAXS Beamline trifft. Der Monochromator besteht aus vier Kammern in denen drei Paare von Siliziumeinkristallen benutzt werden, um eine der drei diskreten Photonenergien auszuwählen. Von dort läuft nun einer der monochromatischen Strahlen in die zweite optische Hutch. Hier wird der Strahl mittels eines Spiegelsystems fokussiert und schlussendlich in die experimentelle Hutch gelenkt, wo er auf die Probe trifft. Die Steuerung der Beamline erfolgt im Kontrollraum ausserhalb der experimentellen Hutch mittels einer LabVIEW Routine. Die Experimente wurden bei einer Energie von 8 keV beziehungsweise einer Wellenlänge von 0,155 nm, was in etwa Kupfer $K\alpha_1$ Strahlung entspricht, durchgeführt [37] [38].

Als Detektoren wurden ein Viertelkreisdetektor vom Typ INEL CPS 590 sowie vier BRAUN PSD-50 Detektoren verwendet. Beide Detektortypen sind Proportionalzähler. Proportionalzähler bestehen aus einem dünnen Draht oder wie im Fall des INEL Detektors aus einer klingenförmigen Platte. Der Draht beziehungsweise die Platte sind von inertem Gas umgeben. Hochenergetische Photonen, die auf den Detektor treffen, ionisieren die Gasatome im Detektor. Die dadurch frei werdenden Elektronen werden zu dem positiv geladenen Draht beziehungsweise zu der positiv geladenen Platte hin beschleunigt. In der Nähe des Drahtes beziehungsweise der Platte ist das elektrische Feld so hoch, dass es zu Stoßionisation und somit zu einer Elektronenlawine kommt. Das auf die Anode auftreffende Signal wird dann durch einen Verstärker erhöht. Diese Detektoren ermöglichen durch die Analyse der Signalstärke auch die Messung der Energie der auftreffenden Photonen und somit auch die Auswahl eines Photonenergieintervalls. So können etwa inelastisch gestreute Photonen aus dem Röntgenprofil entfernt werden [39]. Die BRAUN Detektoren wurden mittels einer Metallschiene am INEL Detektor befestigt, sodass mit allen 5 Detektoren gleichzeitig gemessen werden konnte (Abbildung 3.3). Die Detektoren wurden in einem Abstand von etwa 50 cm zur Probe oberhalb der Vakuumkammer montiert. Die

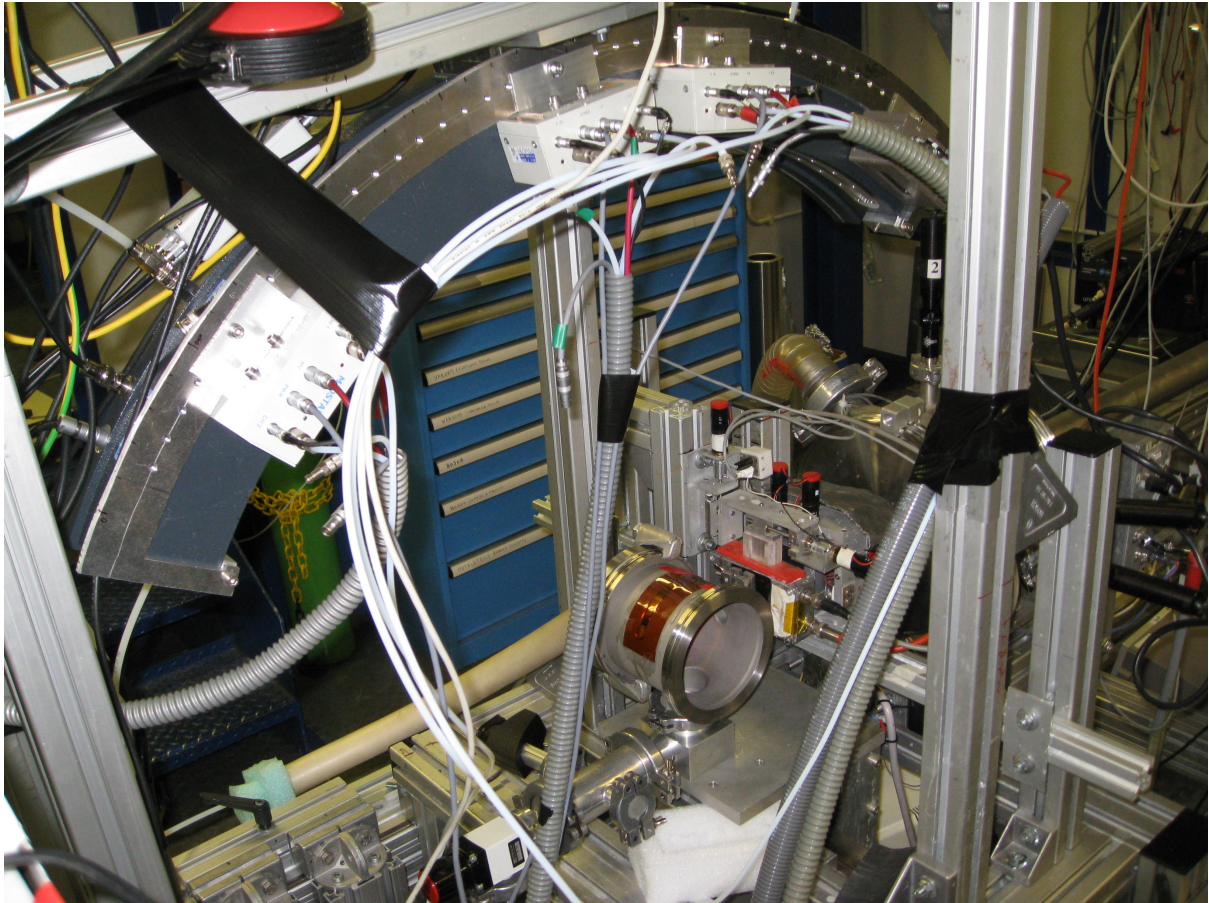


Abbildung 3.3: Detektoren

Geometrie der Detektoraufhängung wurde so gewählt, da der unbeschnittene Strahl in horizontaler Richtung breit ist, während er in vertikaler Richtung stark fokussiert ist. Das bedeutet, dass die Winkelauflösung in horizontaler Richtung deutlich schlechter ist als in vertikaler Richtung. Der INEL Detektor ermöglicht die Aufnahme eines Profils über einen 2θ Winkelbereich von 90 Grad, wobei im Bereich von ca. 35° bis 125° gemessen wurde. Die BRAUN Detektoren erlauben bei diesem Abstand zur Probe die Aufnahme von vier Einzelprofilen über einen 2θ Winkelbereich von jeweils etwa fünf Grad, was die Detektion einzelner Bragg-Reflexe mit höherer Auflösung als mit dem INEL Detektor ermöglichte. Sowohl bei den Kupfer- als auch bei den Nickelproben wurden die 111, 220, 331 und 400 Reflexe mit den BRAUN Detektoren gemessen.

Zur Kontrolle und Einstellung der Proben temperatur wurde ein Heiztisch vom Typ LINKAM TMS90 verwendet, der mit einem Regler manuell gesteuert wurde. Um zu ver-

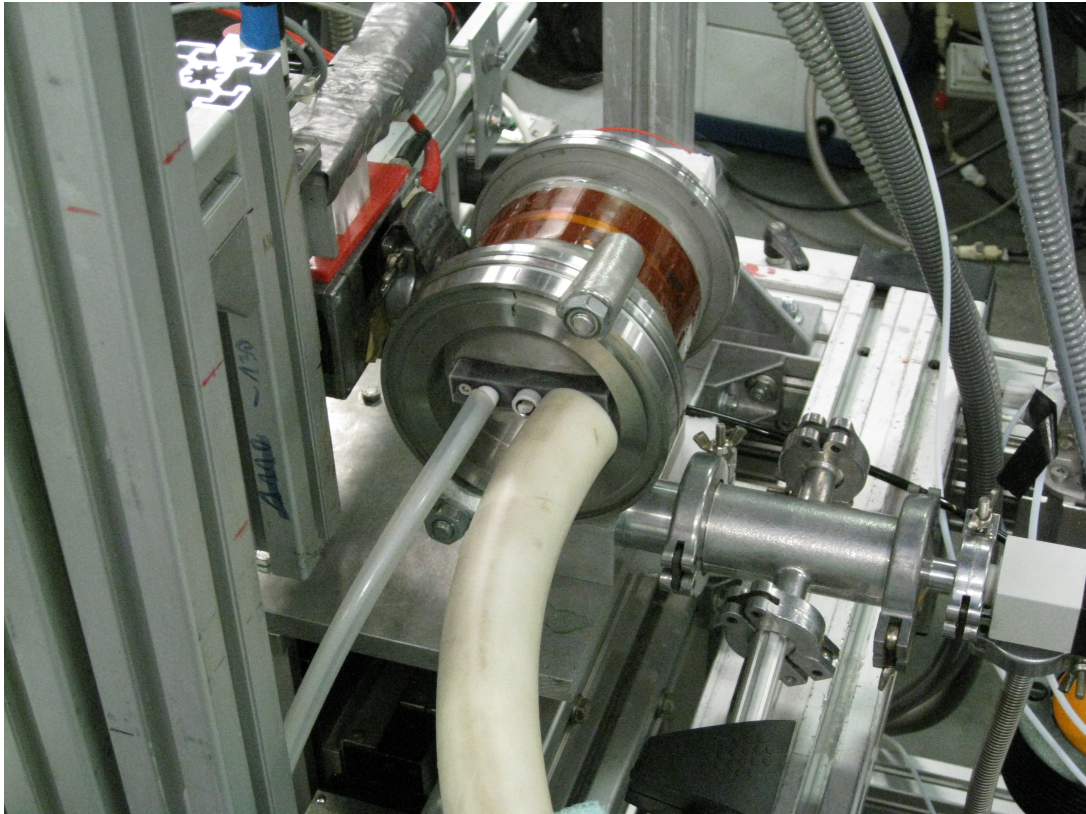


Abbildung 3.4: Anschluss der Vakuumpumpe

hindern, dass es zur Bildung von Eiskristallen an der Probenoberfläche kommt, wurde eine Vakuumpumpe verwendet, in die der Heiztisch eingebracht werden kann. Die Unterdrückung der Eisbildung ist wichtig, da Eiskristalle im für die Messung relevanten Beugungswinkelbereich viele Bragg Reflexe haben, die das Profil der Probe überlagern würden.

Zur Evakuierung der Vakuumpumpe wurde eine Diffusionspumpe verwendet. Um die Kupfer- und Nickelproben in die Vakuumpumpe einschleusen zu können ohne sie zu erwärmen, wurden zwei Styroporbehälter gebaut, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden können. In einem der Stickstoffbäder wurde die Probe auf eine Messingplatte montiert (siehe Abbildung 3.5a). Im zweiten Stickstoffbad wurde dann die Messingplatte samt der Probe auf den Heiztisch gesteckt (siehe Abbildung 3.5b). Dieses Stickstoffbad konnte mit dem Heiztisch und einem Flansch in die Vakuumpumpe eingebracht werden, wo der Heiztisch an eine Kryopumpe angeschlossen wurde (siehe Abbildung 3.4). Nach



(a) Erstes Stickstoffbad

(b) Zweites Stickstoffbad

Abbildung 3.5: Stickstoffbäder

dem Entfernen des Styroporbehälters wurde die Vakuumkammer verschlossen und evakuiert. Der erreichte Druck von etwa 10^{-3} mbar reichte aus, um die Feuchtigkeit in der Vakuumkammer soweit zu senken, dass es zu keiner Eisbildung kam.

Die Kupfer- und Nickelproben wurden zuerst im belasteten Zustand bei etwa 110 K gemessen, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und nach fünf Minuten wieder auf 110 K abgekühlt und neuerlich gemessen, wobei sowohl der INEL Detektor als auch die BRAUN Detektoren verwendet wurden. Die Silber- und Rutheniumproben wurden bei gleicher experimenteller Anordnung bei Raumtemperatur ausschließlich mit dem INEL Detektor gemessen.

Zur Steuerung der BRAUN Detektoren und der Auslesung der Messdaten wurde die Phoenix Software von Photron-X in der Version 1.4.23 verwendet. Die mit dem INEL Detektor gemessenen Daten wurden mit dem Softwarepaket Symphonix ausgelesen. Symphonix erlaubt unter anderem auch die Auswertung von Röntgenprofilen, wurde im Rahmen der Diplomarbeit aber nur für das Auslesen der Messdaten verwendet.

3.4 Auswertung

Zur Auswertung der Profile wurden drei Methoden der Linienprofilanalyse verwendet. Sämtliche Messungen wurden mit dem Programm CMWP-fit [26] ausgewertet. Zusätzlich wurden jeweils zwei Kupfer- und Nickelproben mit dem MWP-fit Programm [27] ausgewertet sowie einer modifizierten Williamson Hall Analyse unterzogen.

Zur Kalibrierung der Messdaten wurde eine Standardprobe, die möglichst viele Bragg Reflexe im für die Messungen relevanten 2θ Bereich haben sollte, gemessen. Dazu wurde in Resin eingebettetes Lanthanhexaborid (LaB_6) Pulver verwendet. Die Positionen der Bragg-Reflexe im gemessenen Profil der LaB_6 Probe wurden mit den aus der Bragg Gleichung (2.3) zu erwartenden Positionen verglichen. Damit konnten der Winkelbereich des Profils sowie etwaige Verzerrungen der Profile aufgrund der nicht vollständig genauen Positionierung des Detektors bestimmt werden. Nach der Kalibrierung des Winkelbereichs der Messungen wurden die Profile gefiltert, um die numerische Analyse der Messungen zu erleichtern.

3.4.1 CMWP

Das CMWP Programm benötigt das Profil in Form einer zweiseitigen Tabelle, wobei in der ersten Spalte der Beugungswinkel in 2θ Form und in der zweiten Spalte die Intensität zu stehen hat. Das heißt, das gesamte Profil muss in einer Datei zusammengefasst sein, wobei aber das Profil nicht zusammenhängend sein muss und auch einzelne Bragg-Reflexe ausgelassen werden können. Das bedeutet, dass die mit dem INEL Detektor aufgenommenen Profile nach der Kalibrierung bereits in der richtigen Form vorliegen, während die mit den BRAUN Detektoren aufgenommenen Profile, die ja als jeweils vier Einzelprofile vorliegen, erst zusammengefügt werden müssen. Weiters benötigt das Programm eine Datei, die die Positionen und Intensitäten der Maxima der zu fittenden Bragg-Reflexe beinhaltet. Zur Ermittlung der Positionen und Intensitätsmaxima der Bragg Reflexe sowie der weiteren Aufbereitung der Messdaten wurde das Programm Fityk verwendet [40]. Mit diesem Programm wurde zuerst der Untergrund entfernt, welcher in der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Anschließend wurden die Profile bezüglich ihrer Basislinien

normiert. Daraufhin wurden die Profile mit Pseudo-Voigt Funktionen für die Bragg Reflexe und einer konstanten Funktion für den Untergrund gefittet, um die Positionen und die Maximalintensitäten der Bragg-Reflexe zu bestimmen (Abbildung 3.6). Die Pseudo-Voigt Funktion (Gleichung 3.5) ist eine Näherung der Voigt-Funktion (Gleichung 3.4), die wiederum eine Faltung einer Gauß-Funktion (Gleichung 3.6) mit einer Lorentz-Funktion (Gleichung 3.7) ist. Bei der Pseudo-Voigt Funktion wird die Faltung durch eine Linearkombination ersetzt.

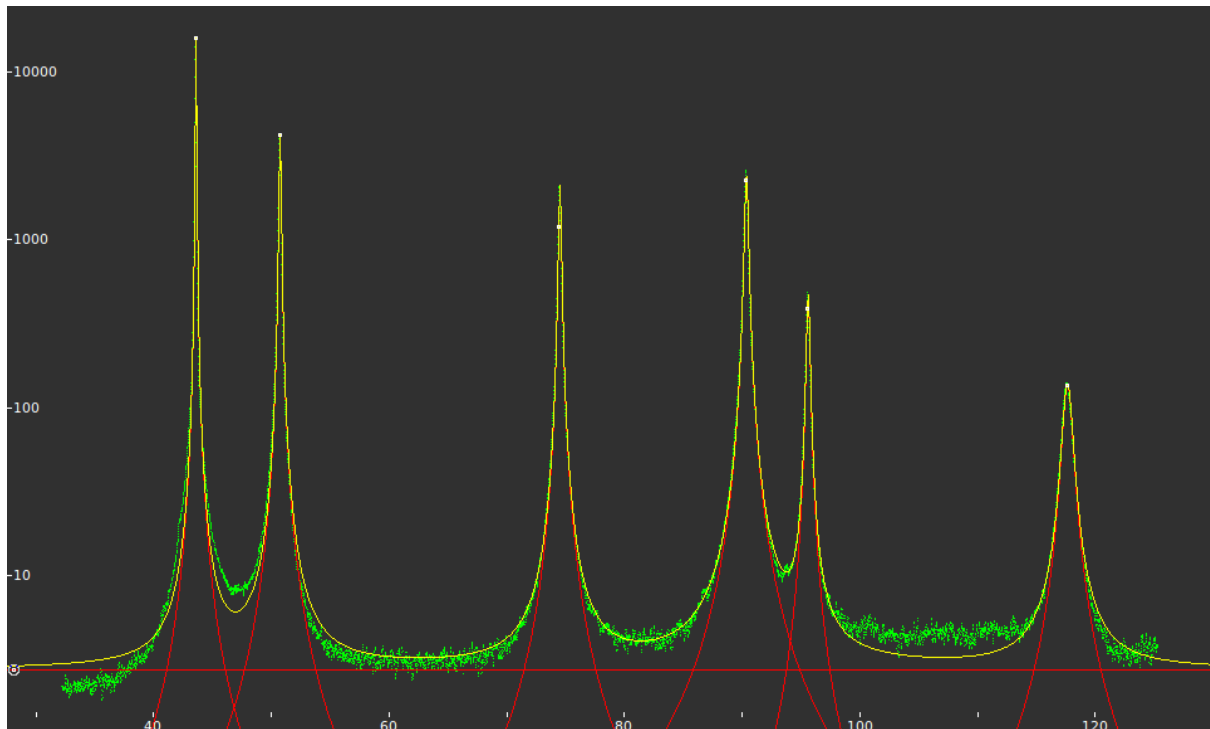


Abbildung 3.6: Fit des Profils der Probe Cu1 im entlasteten Zustand

$$V(x) = (G * L)(x) \quad (3.4)$$

$$V_p(x) = n L(x) + (1 - n) G(x) \quad (3.5)$$

wobei der Parameter n zwischen 0 und 1 variiert.

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.6)$$

wobei σ die Halbwertsbreite der Gauss Funktion ist.

$$L(x) = \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)} \quad (3.7)$$

mit der halben Halbwertsbreite γ der Lorentzfunktion.

Weiters benötigt das CMWP-fit Programm die Konstanten C_{h00} (siehe Gleichung 2.21) im kubischen Fall beziehungsweise C_{hk0} (siehe Gleichung 2.23) im hexagonalen Fall, um den Versetzungs-kontrastfaktor und somit auch die Versetzungsdichte sowie die Versetzungsanordnung bestimmen zu können. Die Bestimmung dieser Konstanten erfolgte mittels des Programms Anizc [41], das über <http://metal.elte.hu/anizc/> aufrufbar ist. Im Fall kubischer Gittersymmetrie erlaubt dieses Programm aus den elastischen Konstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} und den Miller Indizes des Beugungsvektors den Versetzungs-kontrastfaktor C_{hkl} für verschiedene Gleitsysteme und Burgersvektoren zu berechnen. Für den Fall, dass die Miller Indizes des Beugungsvektor von der Gestalt $h \neq 0$, $k = 0$ und $l = 0$ sind, ergibt sich dann die von uns benötigte Größe C_{h00} . Im Fall hexagonaler Symmetrie benötigt man die elastischen Konstanten C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} und C_{44} , die Miller Indizes des Beugungsvektors sowie das Verhältnis c/a der beiden Gitterkonstanten, um den Versetzungs-kontrastfaktor für die verschiedenen Subgleitsysteme zu ermitteln. Analog zum kubischen Fall ergibt sich dann, wenn die Miller Indizes des Beugungsvektors $h \neq 0$, $k \neq 0$ und $l = 0$ erfüllen, die gewünschte Größe C_{hk0} .

Außerdem verlangt das CMWP-fit Programm den beziehungsweise die Gitterparameter der untersuchten Probe, die Länge des Burgersvektors b , als auch die Wellenlänge λ des Röntgenstrahls. Die Länge des Burgersvektors der dichtest gepackten Richtung in kubischen Kristallen ergibt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen. Für kubisch flächenzentrierte Kristalle gilt folgende Relation:

$$b = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (3.8)$$

Für kubisch raumzentrierte Kristalle gilt:

$$b = \frac{\sqrt{3}a}{4} \quad (3.9)$$

Wobei a jeweils der Gitterparameter des untersuchten Materials ist. Im Fall hexagonaler Kristalle ist die Situation wesentlich komplizierter, da üblicherweise mehr als ein Subgleitsystem aktiv ist. Hier erfolgt nach der Auswertung durch das CMWP-fit Programm eine Analyse der Kontrastparameter a_1 und a_2 , aus der hervorgeht welche Gleitsysteme in welchem Ausmaß aktiv sind. Erst danach kann man die Werte für die Versetzungsdichte bestimmen (siehe Kapitel 3.4.4)

Das CMWP-fit Programm selbst ist auf zwei Wegen zugänglich. Es steht einerseits als WWW-Frontend zur Verfügung, kann aber auch, wie hier verwendet, lokal auf einem Linux basiertem Rechner installiert werden. Bei der lokal installierten Version kann man zwischen einem Java-Frontend, welches aber nicht den vollen Leistungsumfang bietet, und einem Kommandozeilen-Modus wählen. Im Rahmen der Diplomarbeit wurde vorwiegend das Java Frontend verwendet, da die Einschränkungen gegenüber des Kommandozeilenmodus für die in dieser Arbeit untersuchten Profile nicht relevant waren.

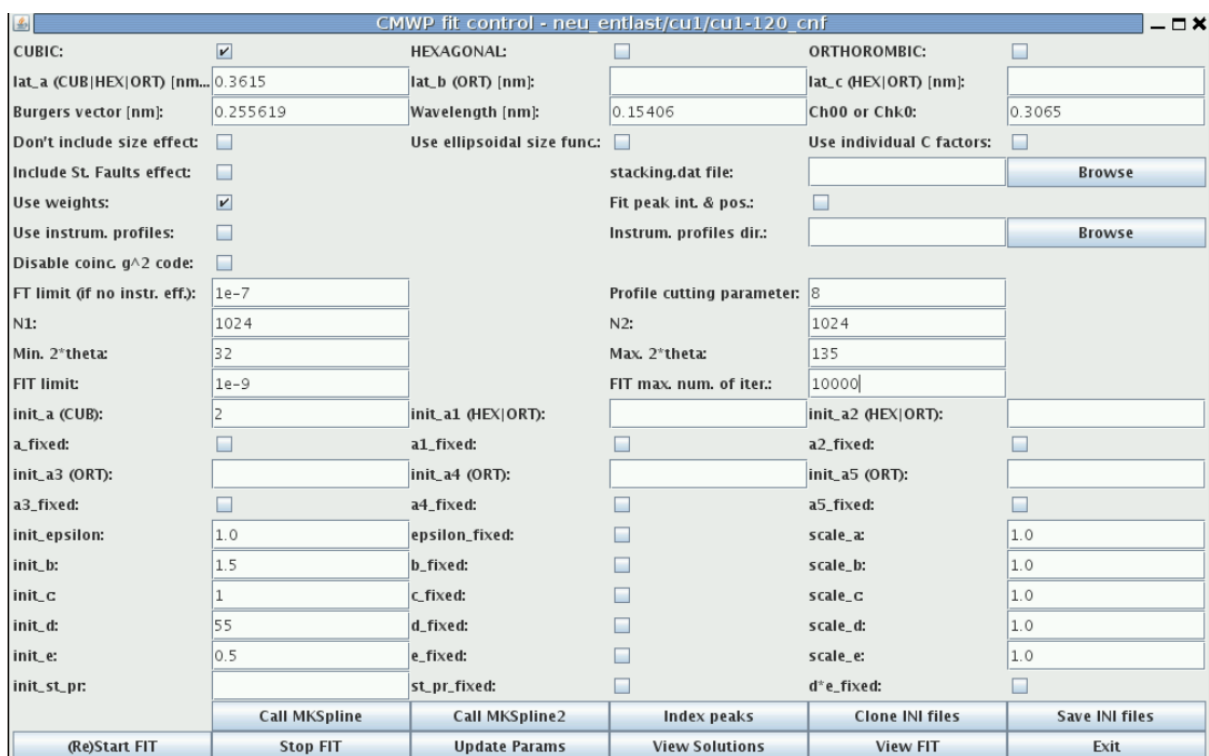


Abbildung 3.7: Java Frontend des CMWP-fit Programms

Im Java-Frontend (siehe Abbildung 3.7) waren nun die Werte für die oben angeführten

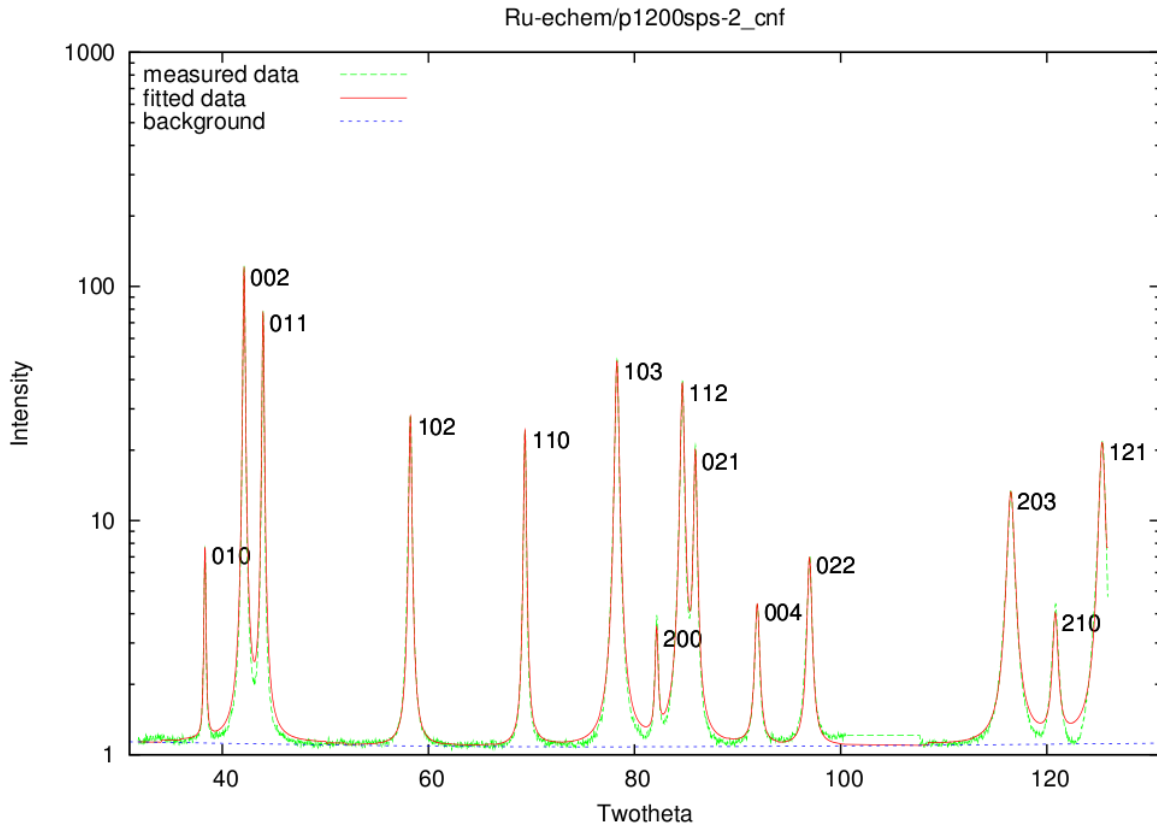


Abbildung 3.8: Fitkurve des Profils der bei 1200 °C mit der Spark-Plasma Methode gesinterten Rutheniumprobe

Größen einzutragen. Weiters sind die Startwerte für die Fitparameter einzugeben, wobei auch die Möglichkeit besteht einzelne Fitparameter konstant zu halten. Danach galt es noch Einstellungen für den Fitprozess selbst vorzunehmen. So ist unter anderem die Zahl der Interpolationspunkte, die maximale Zahl der Iterationen oder die Gewichtung einzustellen (siehe Kapitel 2.5). Ein wichtiger Punkt ist auch die Höhe des Untergrunds zu definieren. Dies erfolgt durch ein im CMWP-fit vorhandenes Unterprogramm, in dem man drei oder mehr Punkte, die auf dem Untergrund liegen, vorgibt. Das Programm legt dann ein Polynom durch diese Punkte, welches schließlich den Untergrund im Fitprozess beschreibt (siehe Gleichung 2.44).

Es empfiehlt sich vor der eigentlichen Auswertung noch eine Vorauswertung zu machen, bei der die 2θ Positionen sowie die Maxima der Bragg-Reflexe mitgefittet werden. Sind Positionen und Maximalintensitäten exakt bestimmt, fittet man nur noch die Fitparameter.

Da es häufig der Fall ist, dass neben dem globalem Minimum des Residuums auch lokale Minima existieren, ist es erforderlich mehrere Fitdurchläufe bei verschiedenen Startwerten der Fitparameter durchzuführen, um sicherzustellen das globale Minimum des Residuums zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde ein von Michael Kerber geschriebenes Bash-Skript namens *multi_eval* [42] verwendet, das es erlaubt mehrere Werte für die Fitparameter vorzugeben, die dann in allen möglichen Permutationen als Startwerte für die Fitparameter verwendet wurden. So wurden bei jeder dieser Serienauswertungen einige hundert einzelne Fitdurchläufe ausgeführt. Zur Auswertung dieser Serie von Ergebnissen wurde ein weiteres Bash-Skript von Michael Kerber namens *make_series_results* [42] verwendet, welches die Werte der physikalischen Größen aus den Lösungsdateien des Programms herausliest und gesammelt in eine Tabelle einfügt. Es zeigt sich, dass die Auswertungsergebnisse mit den geringsten Residuen üblicherweise gut miteinander übereinstimmen und daher ein eindeutiges globales Minimum des Fits vorliegt. Diese Ergebnisse, die im Bereich des Minimums des Residuums lagen, wurden gemittelt und auf ihre Streuung hin untersucht. Vereinzelt Ausreisser die mathematisch im Bereich der kleinen Residuen liegen, aber physikalisch gesehen unrealistisch sind, wurden bei der Mittelung nicht berücksichtigt.

3.4.2 MWP

Im Unterschied zum CMWP-fit ist es beim MWP-fit Programm notwendig das Profil so zu teilen, dass in jedem Abschnitt nur ein Bragg-Reflex vorhanden ist. Weiters ist das Profil nicht in der 2θ Form sondern in ΔK Form anzugeben. Wobei gilt:

$$\Delta K = \frac{2 \sin(\theta) - 2 \sin(\theta_0)}{\lambda} \quad (3.10)$$

mit der Wellenlänge λ des einfallenden Röntgenstrahls und dem Beugungswinkel des Maximums des betreffenden Bragg-Reflexes θ_0 . Ausserdem müssen die Einzelprofile bezüglich des Maximums des jeweiligen Reflexes auf eins normiert werden. Im Fall der mit den BRAUN Detektoren aufgenommenen Messungen lagen die Profile bereits als Einzelprofile vor, während die mit dem INEL Detektor aufgenommenen Profile geschnitten werden

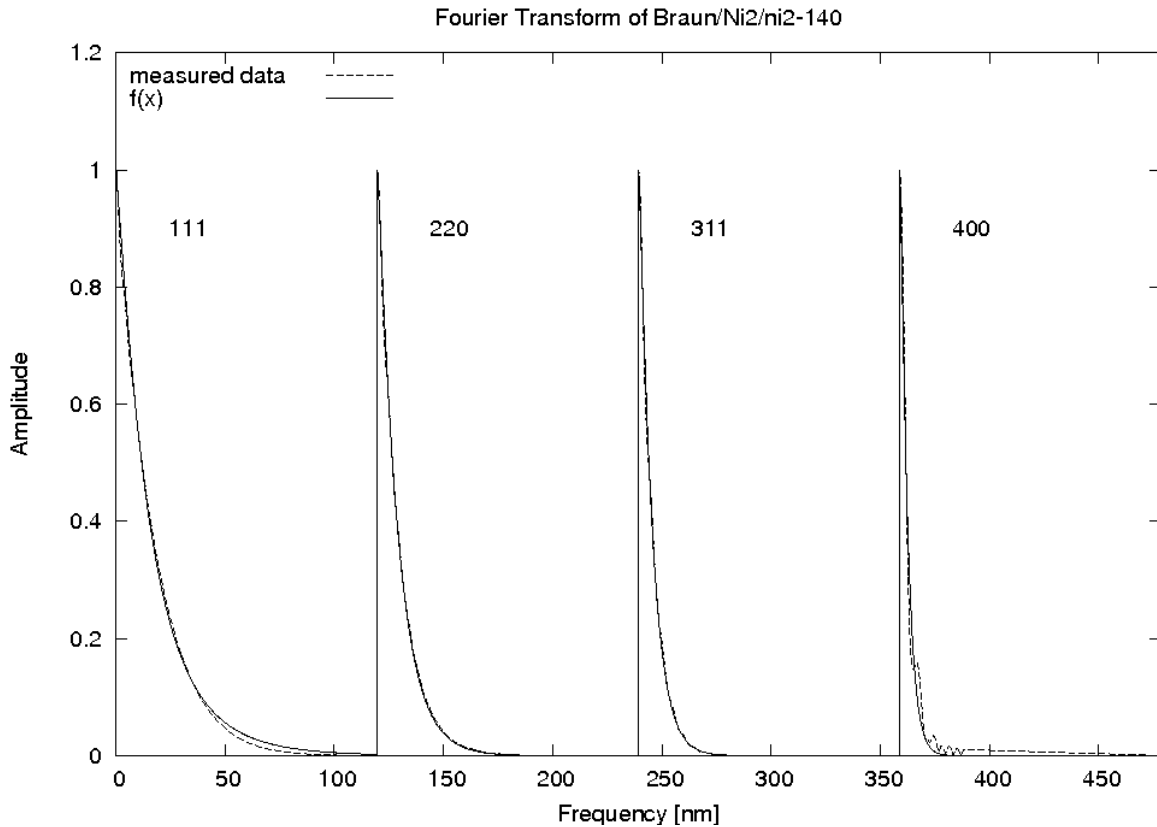


Abbildung 3.9: MWP-Fit des belasteten Zustands einer stark verformten Nickelprobe

mussten. Die Einzelprofile wurden einer ähnlichen Behandlung unterzogen, wie es bei der CMWP-fit Auswertung der Fall war. Hierzu wurden die Profile zuerst gefiltert und danach in das Fityk Programm geladen. Dort wurde der Untergrund unter den Peaks entfernt und anschliessend das Profil bezüglich des Maximums auf eins normiert. Die Identifizierung der Reflexe erfolgt im Unterschied zum CMWP-fit nicht über den Beugungswinkel sondern über die Miller Indizes des jeweiligen Reflexes. Eine exakte Bestimmung der Beugungswinkel durch Fitten analytischer Funktionen, wie es im Fall des CMWP-fits durchgeführt wurde, war daher nicht notwendig. Ähnlich wie bei der Auswertung mit CMWP-fit wurden mehrere Durchläufe mit unterschiedlichen Anfangswerten gemacht, um sicherzustellen, dass das globale Minimum des Residuums gefunden wurde. Ebenso wurde in Analogie zur CMWP Auswertung eine Mittelung der Ergebnisse vorgenommen. In Abbildung 3.9 ist ein Fit eines mit den BRAUN Detektoren aufgenommenen Profils einer Kupferprobe zu sehen.

3.4.3 Williamson-Hall Analyse

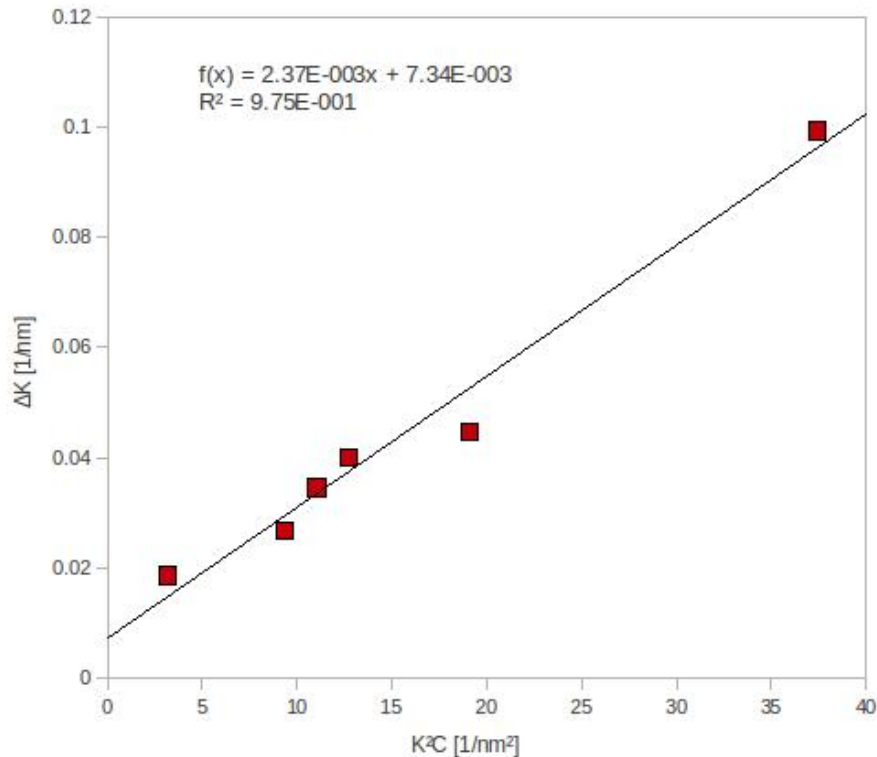


Abbildung 3.10: Williamson-Hall Plot des mit dem INEL Detektor aufgenommenen Profils des entlasteten Zustands der schwächer verformten Kupferprobe

Für die Williamson Hall Analyse der mit den BRAUN Detektoren aufgenommenen Profile standen vier Bragg Reflexe zur Verfügung (111, 220, 311 und 400), während für die mit dem INEL Detektor aufgenommenen Profile sechs Reflexe zur Verfügung standen (111, 200, 220, 311, 222, 400). Dadurch ergab sich insbesondere bei den BRAUN Profilen aber in etwas geringerem Ausmaß auch bei den INEL Profilen das Problem, dass der Fit des Williamson-Hall Plots sehr stark vom 400 Reflex abhängig ist (siehe Abbildung 3.10). Das heißt Schwankungen im Wert der integralen Breite beim 400 Reflex beeinflussen den Wert für den Größenparameter stark. Der 400 Reflex ist der Reflex mit der deutlich schwächsten Intensität und ist daher auch am schwersten bezüglich der integralen Breite genau auszuwerten.

Zur Durchführung der modifizierten Williamson Hall Analyse, war es zunächst nötig

die integrale Breite der Bragg-Reflexe zu bestimmen. Die integrale Breite eines Reflexes ist definiert als das Verhältnis der Fläche unter dem Peak zum Maximum des Peaks. Zur Bestimmung der Kontrastfaktoren der einzelnen Reflexe wurde wie im Fall der CMWP und der MWP Auswertung das Programm ANIZC verwendet, wobei das aus der CMWP Auswertung bestimmte Verhältnis von Stufen- und Schraubenversetzungen verwendet wurde. Die Werte für die integrale Breite, den Betrag des Beugungsvektors und die Kontrastfaktoren wurden in eine Openoffice Tabelle eingetragen und dort, wie in Abschnitt 2.6 erläutert, geplottet. Der Wert für den Größenparameter d wurde dann aus einer linearen Regression des Plots ermittelt.

3.4.4 Kontrastfaktoren der hexagonalen Proben

Wie in Abschnitt 2.4.4 ausgeführt, ist es bei hexagonalen Materialien notwendig, die Kontrastfaktoren einer genaueren Analyse zu unterziehen, um verlässliche Werte für die Versetzungsdichte zu erhalten. Es lagen keine Informationen bezüglich des Verhaltens der Gleitsystem in den untersuchten Proben vor. Daher war es nicht möglich die Aktivierung von zumindest acht Subgleitsystemen auszuschliessen und es war deshalb nötig eine Mittelung der Gleitsysteme bezüglich der Burgersvektortypen vorzunehmen. Da keine Information über die Aktivierung der Gleitsysteme vor der Auswertung vorlag, waren die Werte, die für den Kontrastparameter $\overline{C_{hk,0}}$ und den gemittelten Betrag des Burgersvektors im CMWP-fit Programm verwendet wurden, beliebig. Somit war auch die Versetzungsdichte ρ , die ja laut Gleichung 2.26 bei fester mittlerer quadratischer Verzerrung $\langle \varepsilon_{L,g}^2 \rangle$ indirekt proportional zu dem Faktor $\overline{b^2 C}$ ist, nicht genau bestimmt. Ebenso ist natürlich der Versetzungsanordnungsparameter M , der wie in Gleichung 2.51 beschrieben, eine Funktion der Versetzungsdichte ist, unbestimmt.

Um die tatsächlichen Werte der Versetzungsdichte und des Versetzungsarrangementparameters zu erhalten, ist es einerseits erforderlich die Burgersvektorpopulation aus den durch die Auswertung der Profile erhaltenen Fitparametern zu ermitteln und andererseits die theoretisch berechneten Kontrastfaktoren zu bestimmen. Für einige wichtige hexagonale Materialien sind in der Literatur die Werte für die Parameter $\overline{C_{hk,0}}$, q_1 und q_2

angeführt [24]. Unglücklicherweise ist das für Ruthenium aber nicht der Fall, daher war es notwendig eine Methode zur Berechnung dieser Parameter aus dem in Abschnitt 2.4.4 beschriebenen Modell zu entwickeln.

Das Programm ANIZC [41] erlaubt wie im Fall für kubische Kristalle auch für hexagonale Materialien die Bestimmung des $\overline{C_{hk.l}}$ Kontrastfaktors für die elf in den Tabellen 2.1 und 2.2 angeführten Gleitsysteme für beliebige (einstellige) Werte für h, k und l. Die zur Bestimmung der Kontrastfaktoren nötigen elastischen Konstanten wurden aus [43] entnommen, während die Werte für die Gitterparameter aus [44] stammen. Aus Gleichung 2.30 läßt sich ein Gleichungssystem erarbeiten, das es erlaubt die Parameter q_1 und q_2 aus den $\overline{C_{hk.l}}$ Kontrastparametern zu bestimmen. Man berechnet mittels ANIZC drei $\overline{C_{hk.l}}$ Kontrastparameter mit unterschiedlichen Werten für den Index l wobei die Indizes h und k konstant gehalten werden. Es liegt nahe bei der Bestimmung eines $\overline{C_{hk.l}}$ Kontrastparameters $l = 0$ zu setzen um den $\overline{C_{hk.0}}$ Parameter direkt zu erhalten. Es ergeben sich somit unter dieser Voraussetzung aus Gleichung 2.30 durch algebraische Umformungen zwei Gleichungen für q_1 und q_2 :

$$q_1 = \frac{\overline{C_{hk.l'}}}{\overline{C_{hk.0}} x'} - \frac{1}{x'} - q_2 x' \quad (3.11)$$

$$q_2 = \left(\frac{\overline{C_{hk.l''}}}{\overline{C_{hk.0}} x''} - \frac{1}{x''} - \frac{\overline{C_{hk.l'}}}{\overline{C_{hk.0}} x'} + \frac{1}{x'} \right) \frac{1}{x'' - x'} \quad (3.12)$$

Hier sind $\overline{C_{hk.l'}}$ und $\overline{C_{hk.l''}}$ die mittels ANIZC berechneten Kontrastparameter für zwei Werte l' und l'' des Miller Indexes l, x' beziehungsweise x'' ergeben sich aus der Definition von x in Gleichung 2.31 für $l = l'$ beziehungsweise $l = l''$. Somit kann man die Werte für die Parameter $\overline{C_{hk.0}}$, q_1 und q_2 für neun der elf Gleitsysteme bestimmen. Beim S3 Gleitsystem tritt das Problem auf, dass der $\overline{C_{hk.0}}$ Wert sowohl für Ruthenium als auch für viele andere Materialien (siehe Tabelle 2 in [24]) kleiner als 10^{-4} ist und das Programm ANIZC die Kontrastparameter auf nur vier Nachkommastellen genau ausgibt. Da allerdings die $\overline{C_{hk.l}}$ Werte für $l \neq 0$ in derselben Größenordnung wie bei den anderen Gleitsystemen liegen wäre es prinzipiell möglich, mittels einer kleinen Abänderung der obigen Methode, die Werte für $\overline{C_{hk.0}}$, q_1 und q_2 auch für das S3 Gleitsystem zu bestimmen, indem man $\overline{C_{hk.0}}$

nicht direkt bestimmt sondern einen dritten $\overline{C_{hk.l}}$ Parameter mit $l \neq 0$ mittels ANIZC berechnet und aus diesem $\overline{C_{hk.0}}$ berechnet. Es zeigt sich aber, dass diese Berechnung aufgrund der Tatsache, dass die $\overline{C_{hk.l}}$ Werte von ANIZC nur mit vier Nachkommastellen ausgegeben werden, zu ungenau ist. Es ist vorteilhafter die Werte für $\overline{C_{hk.0}}$, q_1 und q_2 für das Gleitsystem S3 aus der Tabelle 2 aus [24] für Yttrium zu übernehmen. Das Gitterkonstantenverhältnis c/a von Yttrium von 1,57 [45] ist jenem von Ruthenium von 1,58 sehr ähnlich. Die elastischen Konstanten von Yttrium sind zwar um eine Größenordnung geringer als jene von Ruthenium, aber die vier für das Berechnen der Kontrastfaktoren nötigen Verhältnisse c_{11}/c_{12} , c_{13}/c_{12} , c_{33}/c_{12} und c_{44}/c_{12} stimmen ebenfalls recht gut mit jenen von Ruthenium überein. Für das PrE Gleitsystem wurden ebenfalls die Werte für Yttrium aus [24] übernommen, da ANIZC bei diesem Gleitsystem sowohl bei Ruthenium als auch bei anderen Materialien unrealistische Werte liefert, was nach Kontakt mit den Verantwortlichen des Programms an einem Softwareproblem liegen könnte, welches bis zum Abschluss der Diplomarbeit aber nicht behoben war.

Zur Analyse der Burgersvektorpopulation wurde das von Gabor Ribarik geschriebene Programm HexBurgers verwendet. Dieses Programm berechnet alle kombinatorisch möglichen Permutationen von aktiven Gleitsystemen, die zu dem mit CMWP-fit bestimmten Wert von $\overline{b^2 C_{hk.l}}^{(m)}$ führen können (siehe Gleichung 2.32). Dazu benötigt das Programm für jeden Burgersvektortypen eine Tabelle mit den Werten für $\overline{C_{hk.0}}$, q_1 und q_2 für alle Gleitsysteme jenes Typs. Tabelle 3.5 zeigt die für die Auswertung der Rutheniumproben verwendeten Werte. Mit den beiden Gitterparametern sowie mit wahlweise den beiden Fitparametern $a_1^{(m)}$ und $a_2^{(m)}$ oder den Parametern $q_1^{(m)}$ und $q_2^{(m)}$ berechnet das Programm alle möglichen Aufteilungen der aktiven Gleitebenen (siehe Gleichungen 2.34, 2.35 und 2.36). Die so ermittelten Häufigkeitsverteilungen der Gleitsysteme eines Burgersvektortyps wurden gemittelt, um einen typischen Wert zu erhalten. Aus diesem Wert ließ sich nun aus Gleichung 2.32 der gemessene $\overline{b^2 C_{hk.l}}^{(m)}$ Wert bestimmen. Mit diesem Wert konnte schließlich die tatsächliche Versetzungsdichte mittels Gleichung 2.26 berechnet werden.

Tabelle 3.5: Parameter der Kontrastfaktoren für Ruthenium

Burgersvektortyp	Gleitsystem	$C_{hk.0}$	q_1	q_2
$\langle a \rangle$	BE	0,21	-0,06	-0,17
	PrE	0,34	-2,62	1,72
	PyE	0,30	-0,92	0,21
	S1	0,12	1,26	-1,11
$\langle c \rangle$	PrE2	0,04	5,34	1,43
	S3	-5×10^{-5}	$-1,2 \times 10^5$	$7,4 \times 10^4$
$\langle c + a \rangle$	PrE3	0,08	3,44	-1,20
	PyE2	0,09	1,64	0,33
	PyE3	0,08	2,93	-0,73
	PyE4	0,08	2,03	0,01
	S2	0,11	0,34	0,07

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entlastexperimente an HPT-Kupfer und HPT-Nickel

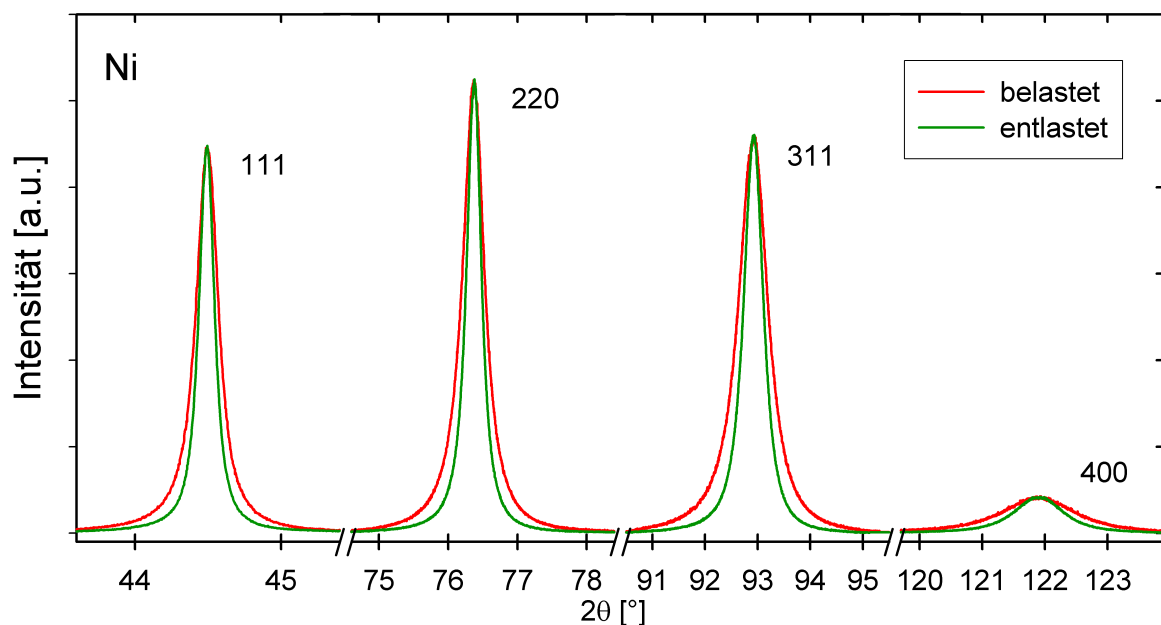


Abbildung 4.1: Vergleich der Profilbreiten von Nickel vor und nach dem Entlasten

Bei den Entlastungsexperimenten zeigt sich, dass die Verbreiterung der Profile bei den unter Last stehenden Proben wie erwartet stärker ausgeprägt ist als bei den entlasteten Proben (siehe Abbildungen 4.1 und 4.2). Das deutet daraufhin, dass entweder die Versetzungsdichte beim Entlasten abnimmt oder die CSD-Größe zunimmt. Bei der Auswertung der mit dem INEL-Detektor aufgenommenen und mit dem CMWP-Programm ausgewerteten Profile zeigt sich, dass sich vor allem die Versetzungsdichte sowie die Anordnung

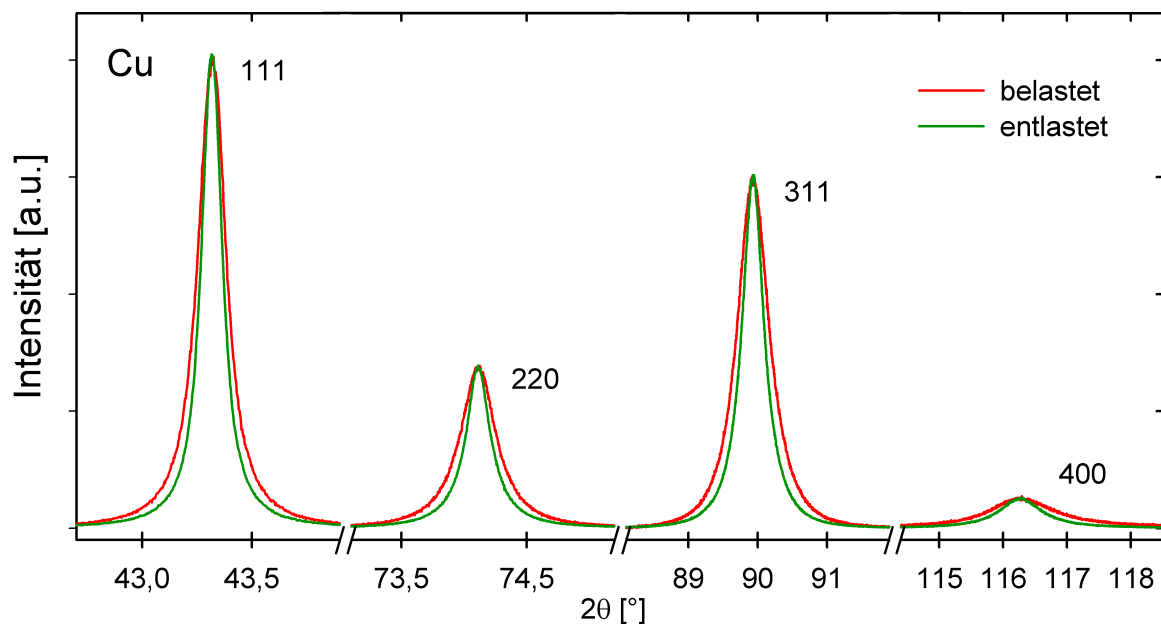


Abbildung 4.2: Vergleich der Profilbreiten von Kupfer vor und nach dem Entlasten

und der Typ der Versetzungen beim Entlastvorgang ändern, während die Änderung der CSD-Größe weniger stark ist. Im Vergleich der Auswertungen erkennt man, dass es deutliche Unterschiede zwischen den Messungen mit den BRAUN Detektoren und dem INEL Detektor, als auch zwischen den Auswertemethoden selbst gibt. So sind etwa bei den Nickelproben die mit den BRAUN Detektoren und der MWP Auswertemethode ermittelten Werte für die Versetzungsdichte deutlich höher als die mittels der CMWP Methode bestimmten Werte, während es sich bei den Kupferproben genau umgekehrt verhält.

4.1.1 Die mikrostrukturelle Änderung von HPT-Nickel und HPT-Kupfer durch Entlasten des hydrostatischen Drucks

Die qualitativ hochwertigsten Ergebnisse der mikrostrukturellen Charakterisierung stellt erwartungsgemäß die Auswertung der mit dem INEL-Detektor gemessenen Profile mit der CMWP-Methode dar. Die Gründe dafür liegen in der Anzahl der gemessenen Reflexe und der Aufnahme eines durchgehenden Spektrums. Letzteres begünstigt sowohl die Hintergrundbearbeitung entscheidend und vermindert Probleme von einzelnen Peaks mit

„abgeschnittenen“ Flanken.

Nickel

Die Auswertung der Nickelproben ergibt deutlich, dass die CSD-Größe vom Entlastungsvorgang nur wenig beeinflusst wird. Die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Werte zeigen eine nur minimale Zunahme der CSD-Größe nach dem Entlasten. Das aus dem Rahmen fallende Ergebnis der Auswertung des belasteten Zustands der Ni3 Probe lässt sich durch die mangelnde Qualität des Röntgenprofils erklären. Der Einschleusvorgang ist bei dieser Probe nicht optimal verlaufen, sodass die Bildung von Eiskristallen an der Oberfläche der Probe die Messung und somit auch die Auswertung deutlich beeinträchtigten.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der CMWP Auswertungen der Nickelproben. Die Messungen im entlasteten Zustand sind mit dem Index u bezeichnet.

	γ_{tor}	m (nm)	σ	$\langle x \rangle_{area}$ (nm)	ρ (10^{15} m^{-2})	M	q
Ni1-RT	50	75	0,33	99 (6)	5,0 (6)	0,7 (1)	1,9 (1)
Ni1-160u	50	81	0,26	96 (3)	4,9 (6)	0,7 (1)	2,2 (1)
Ni2-140	50	74	0,24	85 (5)	8,6 (5)	1,4 (1)	1,8 (1)
Ni2-160u	50	77	0,21	86 (4)	5,6 (6)	0,9 (1)	2,2 (1)
Ni3-140	8	14	0,69	46 (7)	8,1 (10)	1,8 (2)	2,7 (1)
Ni3-170u	8	88	0,22	99 (9)	4,4 (11)	0,9 (1)	2,2 (1)
Ni4-20	8	75	0,19	82 (3)	4,6 (3)	1,1 (1)	1,7 (1)
Ni4-20u	8	75	0,25	88 (3)	5,1 (4)	1,2 (1)	1,7 (1)

Anders verhält es sich bei der Versetzungsdichte. Die Versetzungsdichte im belasteten Zustand ist bei den untersuchten Proben deutlich höher als nach der Entlastung, wobei die Abhängigkeit von der Verformung ($\gamma_{tor} \simeq 6$ und $\gamma_{tor} \simeq 50$) eine vergleichsweise wesentlich kleinere Auswirkung auf diese Größe hat. Der tendentielle Anstieg des Versetzungsaniso-

tropieparameters q läßt auf die Erhöhung des relativen Anteils von Schraubenversetzungen schließen, was gemeinsam mit der Abnahme der Versetzungsdichte auf eine deutliche absolute Verringerung von Stufenversetzungen hinweist. Das bedeutet Annihilation von Stufenversetzungen durch Prozesse [46], die durch die Entlastung des hydrostatischen Drucks ermöglicht werden. Im Konkreten steigt die Migrationsenthalpie der Leerstellen bei tieferer Temperatur beziehungsweise höherem hydrostatischen Druck [46]. Die daraus resultierende verminderte Beweglichkeit der Leerstellen, verhindert das Klettern von Stufenversetzungen und verursacht die hohen Defektdichten im belasteten Zustand. Als weiterer mikrostruktureller Parameter deutet der Versetzungsanordnungsparameter M auf eine Änderung der Versetzungsstruktur nach dem Entlasten hin. Der bei den Messungen im entlasteten Zustand ermittelte kleinere Wert für M bedeutet stärkere gegenseitige Abschirmung der Verzerrungsfelder der Versetzungen, das heißt die Versetzungen gehen nach dem Entlasten in eine spannungsärmere Anordnung über.

Ein weiterer Aspekt zeigt sich bei der Untersuchung der Proben Ni1 und Ni4. Der Einschleusvorgang ist bei der Probe Ni1 (wie im Fall der Probe Ni3) nicht optimal verlaufen, sodass die Probenoberfläche mit einer Eisschicht bedeckt war. Die Auswertung des Röntgenprofils des belasteten Zustands ermöglicht deshalb auch keine schlüssigen Ergebnisse. Allerdings zeigt der Vergleich der Profile gleich nach dem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur (Ni1-RT) und nach neuerlichem Kühlen auf -160 °C (Ni1-160u) keine wesentliche Änderung. Die beiden Zustände weisen keinen entsprechenden Unterschied in der Mikrostruktur auf (siehe Tabelle 4.1). Sowohl die Versetzungsdichte als auch die Versetzungsanordnung sind beinahe ident.

Bei der Messung der Ni4 Probe kam es zu einer Fehlfunktion der Kryopumpe, so dass die Probe nach dem Einschleusen in die Vakuumkammer auf -20 °C aufgewärmt wurde. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Probe wieder auf -20 °C gekühlt. Auch bei dieser Probe zeigt sich, dass kein Unterschied in der Mikrostruktur der beiden Zustände zu sehen ist (siehe Tabelle 4.1). Daraus kann man schließen, dass die Effekte des Entlasten des hydrostatischen Druckes auf die Mikrostruktur bereits bei Temperaturen von unter -20 °C stattfinden. Das würde einem hydrostatischen Druck von $0,75\text{ GPa}$ entsprechen. Dieser Druck ist klein im Vergleich zum hydrostatischen Druck

von 4 GPa während der Verformung und hat somit keinen relevanten Einfluß auf die Migrationsenthalpie der Leerstellen.

Kupfer

Tabelle 4.2: Ergebnisse der CMWP Auswertungen der Kupferproben. Die Messungen im entlasteten Zustand sind mit dem Index u bezeichnet.

	γ_{tor}	m (nm)	σ	$\langle x \rangle_{area}$ (nm)	ρ (10^{15} m^{-2})	M	q
Cu1-120	50	65	0,52	126 (16)	8,3 (4)	1,1 (1)	1,6 (1)
Cu1-160u	50	85	0,37	119 (14)	5,1 (7)	1,0 (1)	1,4 (1)
Cu2-150	8	39	0,79	186 (15)	7,6 (10)	1,1 (2)	1,1 (1)
Cu2-140u	8	95	0,32	123 (13)	6,0 (5)	1,0 (1)	0,9 (1)
Cu3-140	50	75	0,36	105 (6)	8,3 (2)	1,0 (1)	1,5 (1)
Cu3-140u	50	84	0,30	106 (4)	5,5 (2)	0,8 (2)	1,6 (1)

Die Untersuchungen der Kupferproben lassen ähnliche Ergebnisse wie bei den Nickelproben erwarten. Auch hier wirkt sich die Entlastung stärker auf die Versetzungsdichte und Versetzungsanordnung als auf die CSD-Größe aus. Bei den stärker verformten Proben ändert sich der CSD-Größenparameter $\langle x \rangle_{area}$ beim Entlasten kaum, während bei der weniger stark verformten Probe eine Abnahme von $\langle x \rangle_{area}$ beim Entlasten zu beobachten ist. Bei allen drei Proben ist die Varianz σ der CSD-Größenverteilung nach dem Entlasten deutlich kleiner, während der Median m nach dem Entlasten größer wird. Das bedeutet, dass die CSD-Größen vor dem Entlasten breiter verteilt sind und nach dem Entlasten eine gleichmäßigere Größenverteilung zu finden ist. Der große Wert der Varianz σ vor dem Entlasten führt dazu, dass obwohl der Median der CSD-Größenverteilung nach dem Entlasten wie erwartet etwas größer ist, der Größenparameter $\langle x \rangle_{area}$ nach dem Entlasten nicht größer wird.

Die Versetzungsdichte nimmt wie bei den Nickelproben nach dem Entlasten ab. Das stärker verformte Material weist im belasteten Zustand eine höhere Versetzungsdichte auf als das weniger stark verformte Kupfer und auch der Unterschied zum entlasteten Zustand ist größer. Der Versetzungsanordnungsparameter M zeigt das gleiche Verhalten wie bei den Nickelproben. Im belasteten Zustand ist M höher als nach Entlastung. Das deutet daraufhin, dass es wie im Fall der Nickelproben zu einer Änderung der Versetzungsanordnung durch das Entlasten kommt und die Versetzungen in einem spannungsärmeren Zustand sind als unter Belastung. Der Wert des Versetzungsanisotropieparameters q ist bei allen Messungen verhältnismäßig gering und deutet tendentiell auf einen generellen hohen Anteil von Stufenversetzungen hin. Bei Entlastung ermöglicht die nicht-konservative Bewegung der Versetzungen durch Klettern wieder deren Annihilation, was zuvor durch die hohe Migrationsenthalpie der Leerstellen unter hohem Druck beziehungsweise bei tiefer Temperatur behindert wird [46]. Der relative Anteil der Versetzungstypen ändert sich damit nicht. Im Vergleich der stärker verformten Proben Cu1 und Cu3 mit der schwächer verformten Probe Cu2, sieht man, dass die Versetzungsdichte der stärker verformten Proben im belasteten Zustand höher ist als die der weniger stark verformten Probe, während nach dem Entlasten die Versetzungsdichte der aller Proben ähnliche Werte aufweisen (siehe Tabelle 4.2). Die Ursache für den stärkeren Abfall der Versetzungsdichte im stärker verformten Material nach Entlasten des hydrostatischen Drucks liegt an der höheren totalen gespeicherten Energie der Versetzungsanordnung aufgrund der höheren Defektdichten.

4.1.2 Mikrostruktur und Festigkeitsänderung

Der Einfluß des hydrostatischen Druckes auf Mikrostruktur und der damit verbundenen Festigkeit wurde in einigen Arbeiten sowohl untersucht und diskutiert [47, 48, 49, 33, 50], als auch durch Verformungsmodelle beschrieben [32, 51]. Die hier beschriebenen und diskutierten mikrostrukturellen Änderungen durch das Entlasten des hydrostatischen Druck nach HPT-Verformung müssen sich also auch auf die Festigkeit auswirken. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden die Auswirkungen auf die Festigkeit von Ni-

ckel und Kupfer experimentell nachgewiesen [52]. Sowohl Nickel als auch Kupfer zeigen einen deutlichen Festigkeitsverlust nach dem Entlasten des hydrostatischen Druckes als Folge der statischen Erholung/Rekristallisation der Mikrostruktur. Das unterstreicht die Bedeutung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und der daraus folgenden Ergebnisse und Schlußfolgerungen.

4.1.3 Vergleich der Auswertemethoden

Nickel

Tabelle 4.3: Vergleich der Versetzungsdichten (in $10^{15} m^{-2}$) von Nickel für verschiedene Auswertemethoden. Die Messungen im entlasteten Zustand sind mit dem Index u bezeichnet.

	Inel CMWP	Braun CMWP	Braun MWP
Ni2-140	8,6 (5)	8,0 (6)	14,5 (11)
Ni2-160u	5,6 (6)	8,5 (7)	28,7 (12)
Ni3-140	8,1 (10)	7,2 (8)	3,4 (9)
Ni3-170u	4,4 (11)	5,6 (7)	31,6 (14)

Bei der Auswertung der mit den BRAUN Detektoren aufgenommenen Profile zeigt sich, dass die mit dem MWP-fit Programm ermittelten CSD-Größen gut mit den mit dem CMWP-fit Programm ermittelten CSD-Größen übereinstimmen, wobei die MWP Werte etwas kleiner als die CMWP Werte sind. Bei der Bestimmung der Versetzungsdichte widersprechen einander die Werte der beiden Auswertemethoden und auch den Ergebnissen der Auswertung der mit dem INEL Detektor aufgenommenen Profile. Das Problem liegt hier wohl darin, dass aufgrund des relativ großen Abstands der Detektoren zur Probe von 50 cm der 2θ Winkelbereich eines BRAUN Detektors nur etwa 5° beträgt. Die Bragg Reflexe sind allerdings relativ breit, sodass die Flanken der Reflexe

Tabelle 4.4: Vergleich des CSD-Größenparameters $\langle x \rangle_{area}$ (in nm) von Nickel für verschiedene Auswertemethoden. Die Messungen im entlasteten Zustand sind mit dem Index u bezeichnet.

	Inel CMWP	Braun CMWP	Inel W-H	Braun W-H	Braun MWP
Ni2-140	85(5)	55(5)	63	31	37(6)
Ni2-160u	86(4)	83(7)	89	47	59(8)
Ni3-140	46(7)	54(6)	93	55	38(6)
Ni3-170u	99(9)	93(8)	88	64	82(7)

nicht vollständig aufgezeichnet wurden. Gerade die Bestimmung der Versetzungsdichte und der Versetzungsstruktur ist sehr sensitiv bezüglich der Flanken der Reflexe [53]. Durch die Koppelung der Fitparameter im MWP-fit sowie CMWP-fit schlägt sich die ungenaue Bestimmung der versetzungsspezifischen Fitparameter auch auf die Bestimmung der größenspezifischen Parameter durch. Somit ist auch die Bestimmung der CSD-Größe beeinträchtigt.

Bei der Williamson Hall Analyse zeigt sich, dass die mit den BRAUN Detektoren ermittelten integralen Breiten eine kleinere CSD-Größe im Vergleich zu den anderen Auswertemethoden liefern. Das Problem der Abhängigkeit vom 400 Reflex ist wie bereits in Kapitel 3.4.3 erläutert bei den BRAUN Profilen am stärksten ausgeprägt und es ist daher zu erwarten, dass diese Auswertemethode unzuverlässige Ergebnisse liefert.

Kupfer

Beim Vergleich der Ergebnisse der anderen Untersuchungsmethoden zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Nickelproben. Die mit dem MWP-fit und dem CMWP-fit Programmen durchgeführten Auswertungen der BRAUN Profile liefern ähnliche Werte für die CSD-Größen wobei die aus der CMWP-fit Auswertung stammenden Werte etwas größer sind. Bei der Ermittlung der Versetzungsdichte aus den BRAUN Profilen ergibt sich die sel-

be Problematik wie im Fall der Nickelproben. Die Flanken der Reflexe wurden nicht vollständig aufgezeichnet, weshalb die Bestimmung der Versetzungsdichte und in weiterer Folge auch die der CSD-Größe beeinträchtigt sind. Die Ergebnisse der Williamson Hall Analyse zeigen bei beiden Detektoren ein ähnliches Bild, wobei die Größenparameter bei den INEL Profilen größer als bei den BRAUN Profilen sind.

Tabelle 4.5: Vergleich der Versetzungsdichten (in $10^{15} m^{-2}$) von Kupfer für verschiedene Auswertemethoden. Die Messungen im entlasteten Zustand sind mit dem Index u bezeichnet.

	Inel CMWP	Braun CMWP	Braun MWP
Cu1-120	8,3 (4)	17,5 (10)	8,0 (6)
Cu1-160u	5,1 (7)	27,8 (12)	4,4 (6)
Cu2-150	7,6 (10)	13,4 (9)	3,4 (5)
Cu2-140u	6,0 (5)	13,0 (10)	3,1 (5)

Tabelle 4.6: Vergleich der CSD-Größen (in nm) von Kupfer für verschiedene Auswertemethoden. Die Messungen im entlasteten Zustand sind mit dem Index u bezeichnet.

	Inel CMWP	Braun CMWP	Inel W-H	Braun W-H	Braun MWP
Cu1-120	126 (16)	64 (10)	94	60	66 (11)
Cu1-160u	119 (14)	81 (12)	105	63	92 (11)
Cu2-150	186 (15)	74 (9)	104	44	106 (11)
Cu2-140u	123 (13)	79 (8)	136	48	100 (9)

Schlussfolgerungen aus den Vergleichen der Auswertemethoden

Die zentralste Erkenntnis des Vergleichs der Auswertemethoden ist, dass die mit dem INEL Detektor aufgenommenen und anschließend mit der CMWP Methode ausgewerteten Profile die verlässlichsten Ergebnisse liefern. Der Vorteil des INEL Detektors liegt in der Aufnahme eines zusammenhängenden Profils mit allen Reflexen in einem Winkelbereich von 90° . Dadurch ist sicher gestellt, dass die Reflexe vollständig aufgezeichnet werden und das Niveau des Untergrunds gut bestimmt werden kann. Ein weiterer Punkt ist, dass bei einem zusammenhängenden Profil unerwünschte Nebeneffekte leichter zu erkennen sind. So sind die störenden Bragg-Reflexe der Eiskristalle im belasteten Zustand der Proben Ni1 und Ni3 in den INEL Profilen deutlich besser zu erkennen als in den BRAUN Profilen. Ausserdem liegen die INEL Profile bereits in der für die CMWP Auswertemethode benötigten Form vor. Das bedeutet, es ist nicht notwendig die Profile wie im Fall der BRAUN Profile zusammenzufügen. Die größere Zahl der Reflexe im INEL Profil ist ebenfalls von Vorteil bei der Auswertung. Gerade die Bestimmung der Versetzungsdichte und anderer Größen, deren Einfluss auf die Linienverbreiterung vom Beugungswinkel abhängig ist, wird durch die Auswertung möglichst vieler Reflexe verbessert. Selbst die Einbeziehung eigentlich redundanter Reflexe, wie etwa des 111 oder 222 Reflexes im Fall von kubisch flächenzentrierten Materialien, in die Auswertung, führen zu verlässlicheren Ergebnissen.

Beim Vergleich der Auswertungen der BRAUN Profile hat sich herausgestellt, dass die CMWP Auswertung nicht unbedingt zu besseren Ergebnissen führt. Das Format der BRAUN Profile ist näher an den Anforderungen des MWP Programms als des CMWP Programms. Für die MWP Auswertung ist nur die Normierung und die Umwandlung des Profils in ΔK Form erforderlich. Für die CMWP Auswertung ist es ausserdem notwendig die Einzelprofile zusammenzufügen, was aufgrund des nicht genau bekannten Untergrunds problematisch ist und somit eine Fehlerquelle darstellt. Die realistischeren Ergebnisse der MWP Auswertung der Kupferproben im Vergleich zu den Nickelproben liegen wohl an der beim Kupfer weniger stark ausgeprägten Linienverbreiterung. Dadurch ist ein größerer Anteil der Flanken der Reflexe von den BRAUN Detektoren aufgezeichnet worden als im

Fall der Nickelproben.

4.2 Silber

Tabelle 4.7: CSD-Größe der Silberproben

	γ_{tor}	m (nm)	sigma	$\langle x \rangle_{area}$ (nm)
Ag_2.025	6	12	0,67	38 (1)
Ag_2.1	25	12	0,68	37 (1)
Ag_2.2	50	11	0,69	37 (1)
Ag_4.025	6	13	0,67	40 (2)
Ag_4.1	23	10	0,71	36 (1)
Ag_4.2	47	11	0,70	38 (1)
Ag_8.025	5	14	0,67	42 (1)
Ag_8.1	20	10	0,71	34 (1)
Ag_8.2	40	11	0,71	40 (2)

Der ermittelte CSD-Größenparameter $\langle x \rangle_{area}$ liegt bei allen untersuchten Silberproben bei etwa 40 nm (siehe Tabelle 4.7 und Abbildung 4.3). Während bei den mit zwei GPa verformten Proben die CSD-Größe nach einer Verformung von $\gamma_{tor} = 6$ auch bei höheren Verformungen gleich bleibt, ist bei den unter vier beziehungsweise acht GPa verformten Proben die CSD-Größe nach der mittleren Verformung von $\gamma_{tor} = 23$ beziehungsweise $\gamma_{tor} = 20$ kleiner als nach der schwachen Verformung von $\gamma_{tor} = 6$ beziehungsweise $\gamma_{tor} = 5$ und steigt dann bei der stärkeren Verformung von $\gamma_{tor} = 47$ beziehungsweise $\gamma_{tor} = 40$ wieder an. Dieser Unterschied in den CSD-Größen ist bei den unter acht GPa verformten Proben stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 4.3).

Die Versetzungsdichte ist bei allen Proben im Bereich von $4,5$ bis $7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ (siehe Tabelle 4.8). Die Abhängigkeit der Versetzungsdichte vom Verformungsgrad zeigt ein

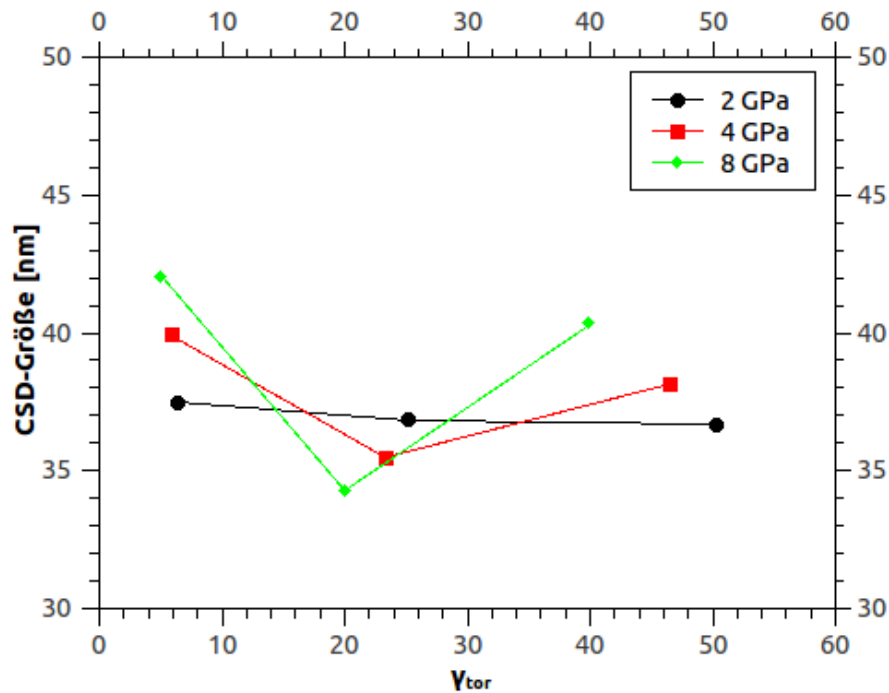


Abbildung 4.3: CSD-Größenparameter $\langle x \rangle_{area}$ der untersuchten Silberproben

ähnliches Verhalten wie die CSD-Größe. Die Versetzungsdichte ist bei allen drei Proben nach der mittleren Verformung größer als nach der schwachen Verformung und sinkt nach starker Verformung sogar unter den Wert der schwachen Verformung (siehe Abbildung 4.4). Auch im Fall der Versetzungsdichte ist die Abhängigkeit von der Verformung bei höheren Drücken stärker ausgeprägt als bei niedrigeren Drücken. Der Versetzungsanisotropieparameter q liegt bei allen untersuchten Proben bei einem Wert von etwa zwei, was auf einen ausgeglichenen Anteil von Schrauben- und Stufenversetzungen hindeutet (siehe Tabelle 4.8). Der Wert für nur Stufenversetzungen liegt bei 1,7 während der Wert für nur Schraubenversetzungen bei 2,4 liegt. Der Versetzungsanordnungsparameter M liegt bei allen Proben zwischen 0,9 und 1,1. Das bedeutet, dass das Verzerrungsfeld der Versetzungen weder besonders kurz- noch besonders langreichweitig ist, d.h. es kommt nicht zur Bildung von Versetzungsdipolen oder von verstärkten Versetzungsaufstauungen. Der Zwillingshäufigkeitsparameter $stpr$ ist abhängig vom hydrostatischen Druck während der Verformung und liegt bei allen Proben im Bereich von 0,3 bis 0,7 % (siehe Tabel-

Tabelle 4.8: Versetzungsdichte, Versetzungsanordnung, Versetzungsanisotropieparameter und Zwillingsdichte der Silberproben

	γ_{tor}	$\rho (10^{15} \text{ m}^{-2})$	M	q	stpr
Ag_2.025	6	6,5 (2)	0,9 (1)	2,0 (1)	0,3 (1)
Ag_2.1	25	6,7 (3)	0,9 (1)	2,2 (1)	0,5 (1)
Ag_2.2	50	6,0 (3)	0,9 (1)	2,2 (1)	0,7 (1)
Ag_4.025	6	4,7 (1)	1,1 (1)	2,0 (1)	0,6 (1)
Ag_4.1	23	5,5 (1)	1,0 (1)	1,9 (1)	0,6 (1)
Ag_4.2	47	4,5 (2)	1,1 (1)	2,0 (1)	0,6 (1)
Ag_8.025	5	5,5 (2)	1,0 (1)	2,0 (1)	0,4 (1)
Ag_8.1	20	6,9 (3)	0,9 (1)	2,1 (1)	0,5 (1)
Ag_8.2	40	5,0 (1)	1,1 (1)	2,0 (1)	0,5 (1)

le 4.8. Bei zwei GPa steigt die Zwillingshäufigkeit mit der Verformung an, während bei vier beziehungsweise acht GPa die Zwillingshäufigkeit weitestgehend unabhängig von der Verformung ist.

Diese Entwicklung der Versetzungsdichte weist auf Erholungs- beziehungsweise Rekristallisationseffekte der Mikrostruktur während oder nach der HPT-Verformung hin. Wie die Entlastungsexperimente an Nickel und Kupfer gezeigt haben, hat die Entlastung des hydrostatischen Druckes durch die Veränderung der Defektbeweglichkeit eine erhebliche Auswirkung auf die Mikrostruktur. Das passiert natürlich auch nach der HPT-Verformung (und Entlastung) bei Silber, wobei dieses einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als Kupfer oder Nickel. Das bedeutet, dass die homologe Verformungstemperatur höher ist (Ag-0.24 T_m , Cu-0.22 T_m , Ni- 0.17 T_m). Nun ist es wahrscheinlich, dass durch die hohen inneren Spannungen aufgrund der hohen erzeugten Defektdichte diese statische Erholung/Rekristallisation wie ein Lawineneffekt nach der Entlastung für die am

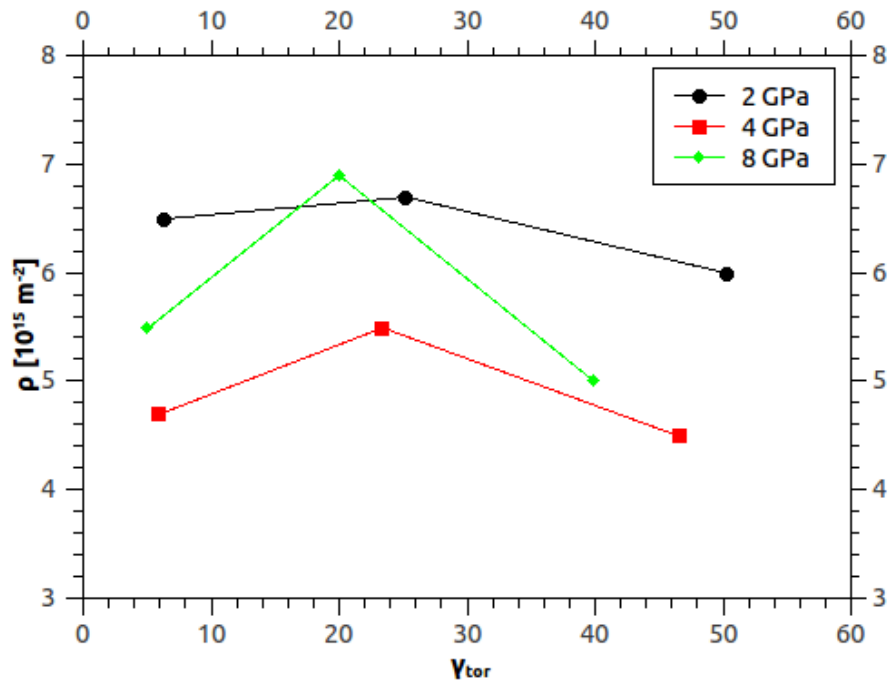


Abbildung 4.4: Versetzungsdichte der untersuchten Silberproben

höchsten verformten Silberproben noch weiter aktiviert wird. Dieser Effekt wirkt dann relativ stärker/länger für höheren hydrostatischen Druck (höhere Anfangsdefektdichte aufgrund geringerer Beweglichkeit der Defekte). Diese Schlußfolgerungen werden durch die Entwicklung der CSD-Größe, als strukturelle Größe (Subkorn) untermauert. Ähnliches Verhalten konnten auch Gubicza et al. bei Silber beobachten, das mittels equal channel angular pressing (ECAP) verformt wurde [54]. In dieser Arbeit wurde 99,99% reines Silber in ein, vier, acht und sechzehn Durchgängen mit Route B_C verformt, wobei die Probe nach jedem Durchgang um 90° entlang der longitudinalen Achse gedreht wird. Die dort mit Linienprofilanalyse ermittelte Versetzungsdichte war bei acht Durchgängen maximal und nahm bei höheren Verformungen wieder ab. Die Abhängigkeit der Zwillingshäufigkeit bei Verformung unter 2 GPa von der Umdrehungszahl entspricht ebenfalls den in der Arbeit von Gubicza festgestellten Abhängigkeit von der Zahl der ECAP-Durchgänge. Die HPT Verformung bei 2 GPa ist am besten vergleichbar mit der ECAP Verformung, bei der ein hydrostatischer Druck von etwa 1 GPa im Verformungskanal herrscht, wenn kein „back-pressure“ angewandt wird. Dass diese Erholungs-/Rekristallisationseffekte dort schon bei

wesentlich geringeren Verformungen (8 ECAP-Durchgänge entsprechen $\gamma_{tor} \simeq 14$) auftreten, ist leicht durch die höhere Reinheit des Materials erklärbar. Die plastische Verformung von kubisch flächenzentrierten Metallen mit niedrigen Stapelfehlerenergien wird auch im Modell von Müllner und Solenthaler beschrieben [55]. Laut diesem Modell erfolgt die Verformung solcher Materialien in vier Stufen. Bei niedrigen Dehnungen wird die Verformung durch mobile Versetzungen verursacht, wobei die Dichte der mobilen Versetzungen ansteigt. In weiterer Folge kommt es durch lokale Spannungskonzentrationen an Gleithindernissen zur Bildung von Zwillingen, sodass die Verformung durch Zwillinge und Versetzungen passiert und die Dichte von sowohl Zwillingen als auch Versetzungen ansteigt. In der dritten Stufe geht die Versetzungsdichte zurück, da die höhere Zwillingsdichte die Aktivität der Versetzungsquellen behindert. In der vierten Stufe geht schließlich auch die Zwillingsdichte zurück, da durch die verminderte Dichte der mobilen Versetzungen auch die Bildung von Zwillingen zurückgeht. Damit wird eine Art „steady-state“ der Mikrostruktur erreicht. Diese Stufen entsprechen nicht den klassischen Verformungsstufen von ein- und polykristallinen Materialien, sind aber im absoluten Ausmaß der Verformung im gleichen Bereich. Nach HPT-Verformung, auch bei der am geringsten der hier verformten Proben ($\gamma_{tor} \simeq 6$), wird die letzte Stufe erreicht.

4.3 Ruthenium

Die mikrostrukturelle Untersuchung von konventionell und spark-plasma gesintertem Ruthenium in dieser Arbeit ergänzt eine vorhergehende Untersuchung der inneren Spannungen von diesem Material [56]. Die Untersuchung dieser Proben ist, wie schon in Kapitel 3.4.4 erläutert, aufgrund der niedrigeren Gittersymmetrie im Vergleich zu den kubisch raumzentrierten Materialien aufwendiger und komplexer. Durch die Vielzahl an möglichen Gleitsystemen mit unterschiedlichen Burgersvektoren ist es nicht möglich die Versetzungsdichte direkt mit dem CMWP-fit Programm zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung der Versetzungsdichte ist erst nach der Bestimmung der Verteilung der Burgersvektoren möglich.

Die Auswertungen ergaben, dass die CSD-Größe der mit der Spark-Plasma Metho-

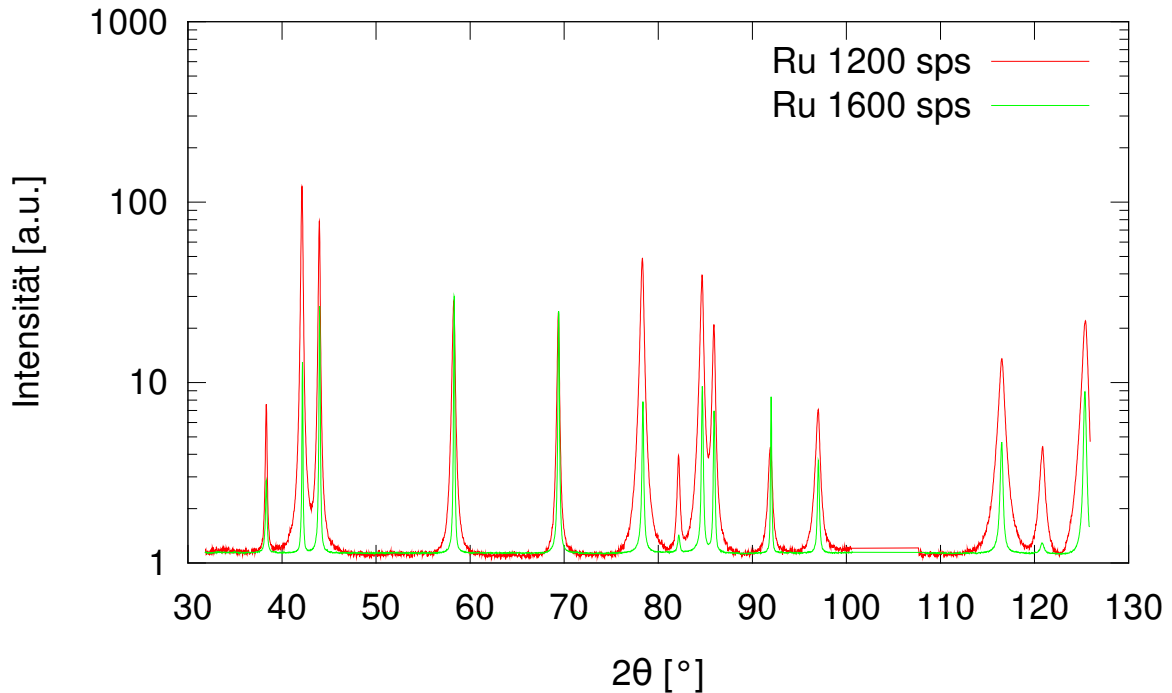


Abbildung 4.5: Vergleich der Profile der Proben Ru 1200 sps und Ru 1600 sps

de gesinterten Proben im Vergleich zu den konventionell gesinterten Proben bei gleicher Temperatur größer ist. Ebenso ist die Versetzungsdichte bei den spark-plasma gesinterten Proben höher. Die Analyse der Kontrastfaktoren mit dem Hexburgers Programm zeigt, dass bei allen Proben Burgersvektoren vom Typ $\langle a \rangle$ sowie $\langle c + a \rangle$ auftreten, während Burgersvektoren vom Typ $\langle c \rangle$ nicht oder kaum vorhanden sind. Auch bei der Untersuchung der Burgersvektorpopulationen erkennt man einen Unterschied zwischen den Sintermethoden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der konventionell gesinterten Proben ist sehr breit und gleichmäßig auf die Burgersvektortypen $\langle a \rangle$ und $\langle c + a \rangle$ verteilt (siehe Abbildungen 4.6 und 4.8). Die bestimmten Mittelwerte liegen bei beiden Temperaturen für den Typ $\langle a \rangle$ bei etwa 55-60 % und somit für den Typ $\langle c + a \rangle$ bei etwa 40-45 % (siehe Tabelle 4.9), und ändern sich nur sehr wenig mit der Sintertemperatur. Bei der Analyse der mit der Spark-Plasma Methode gesinterten Proben hingegen ist zu erkennen, dass die Verteilung der Burgersvektortypen einerseits deutlich schärfer ausgebildet ist (siehe Abbildungen 4.7, 4.9 und 4.10) und sich andererseits auch die Mittelwerte der Verteilungen der Burgersvektortypen ändern. Der Anteil der Versetzungen mit Burgersvektortyp $\langle a \rangle$

erhöht sich mit zunehmender Sinteremperatur, wobei der Anteil dieses Typs bei 1200 °C und 1400 °C bei drei Viertel bis vier Fünftel aller Versetzungen liegt und bei 1600 °C fast ausschließlich nur noch Versetzungen dieses Typs im Material vorhanden sind (siehe Tabelle 4.9). Der Versetzungsanordnungsparameter M ist bei allen Proben deutlich kleiner als eins, was auf eine relativ kurzreichweitige Ausdehnung der Verzerrungsfelder der Versetzungen durch gegenseitige Abschirmung hinweist. Eine proben- beziehungsweise zustandsspezifische Diskussion dieses Parameters ist hier nicht möglich, da die Auswertung keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Proben ergab. Grund dafür dürfte wohl die allgemein komplexere Auswertung in hexagonalen Systemen sein.

Die höheren CSD-Größen bei der Spark-Plasma Methode im Vergleich zur konventionellen Sinterungsmethode bei gleichen Sinterungstemperaturen wurde auch bei anderen Röntgenuntersuchungen bereits beobachtet [56]. In derselben Arbeit wurde auch ein Anstieg der CSD-Größe mit der Sinterungstemperatur gemessen, besonders der starke Anstieg der CSD-Größe bei der bei 1600 °C Spark-Plasma gesinterten Probe ist in beiden Arbeiten zu erkennen. Genauso wurde dort auch ein starker Abfall der Restspannungen bei der bei 1600 °C Spark-Plasma gesinterten Probe gemessen, der gut mit dem Abfall der Versetzungsdichte in dieser Arbeit übereinstimmt. Die Ursache für die Zunahme der CSD-Größe und den Rückgang der Versetzungsdichte bei dieser Probe im Vergleich zu den mit niedrigeren Temperaturen gesinterten Proben dürfte Erholung beziehungsweise Rekristallation des Materials während des Sinterns aufgrund der hohen Sinterungstemperatur sein. Dieser Erholungseffekt ist schon direkt beim Vergleich dieser Probe mit der bei 1200 °C mit der spark-plasma Methode gesinterten Probe zu erkennen (siehe Abbildung 4.5). Zu Vergleichszwecken wurde bei dieser Abbildung das Profil der bei 1600 °C gesinterten Probe bezüglich des 110 Reflexes auf die Höhe des Profils der mit 1200 °C spark-plasma gesinterten Probe normiert. Auch der Anstieg der Versetzungsdichte mit der Temperatur von 1200 °C zu 1400 °C sowohl bei der konventionell gesinterten Proben als auch bei der mit Spark-Plasma gesinterten Proben ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die inneren Spannungen in der vorhergehenden Arbeit [56]. Allerdings wurden dort bei 1200 °C und 1400 °C Sinterungstemperatur höhere Spannungen bei den konventionell gesinterten Proben als bei den mit Spark-Plasma gesinterten Proben festge-

stellt, während in dieser Arbeit bei diesen Temperaturen bei der Spark-Plasma Methode eine höhere Versetzungsdichte ermittelt wurde. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist, daß sich bei den verschiedenen Sinterungsmethoden unterschiedliche Versetzungsstrukturen ausbilden, wobei Spark-Plasma-Sinterung einen spannungsgünstigeren Zustand ergibt (siehe Abbildungen 4.6, 4.7, 4.8, 4.9).

Tabelle 4.9: Mittelwerte der Burgersvektorverteilungen der Rutheniumproben

	h $\langle a \rangle$	h $\langle c + a \rangle$	h $\langle c \rangle$
Ru 1200	55	45	0
Ru 1200 sps	77	22	1
Ru 1400	59	40	1
Ru 1400 sps	79	20	1
Ru 1600 sps	95	4	1

Tabelle 4.10: CSD-Größe und Versetzungsdichte der Rutheniumproben

	m (nm)	σ	$\langle x \rangle_{area}$ (nm)	ρ (10^{15} m^{-2})
Ru 1200	15	0,59	36 (1)	2,4 (1)
Ru 1200 sps	25	0,50	47 (2)	4,3 (1)
Ru 1400	17	0,55	35 (1)	3,8 (1)
Ru 1400 sps	31	0,53	62 (2)	5,9 (1)
Ru 1600 sps	90	0,30	113 (3)	2,7 (1)

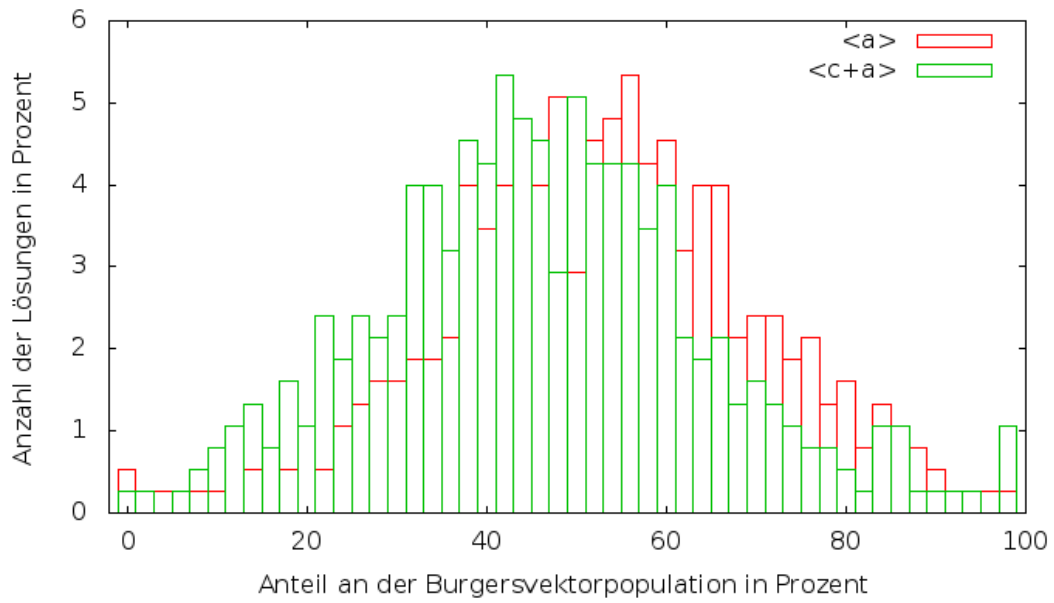


Abbildung 4.6: Verteilung der Burgersvektoren nach konventioneller Sinterung bei 1200 °C

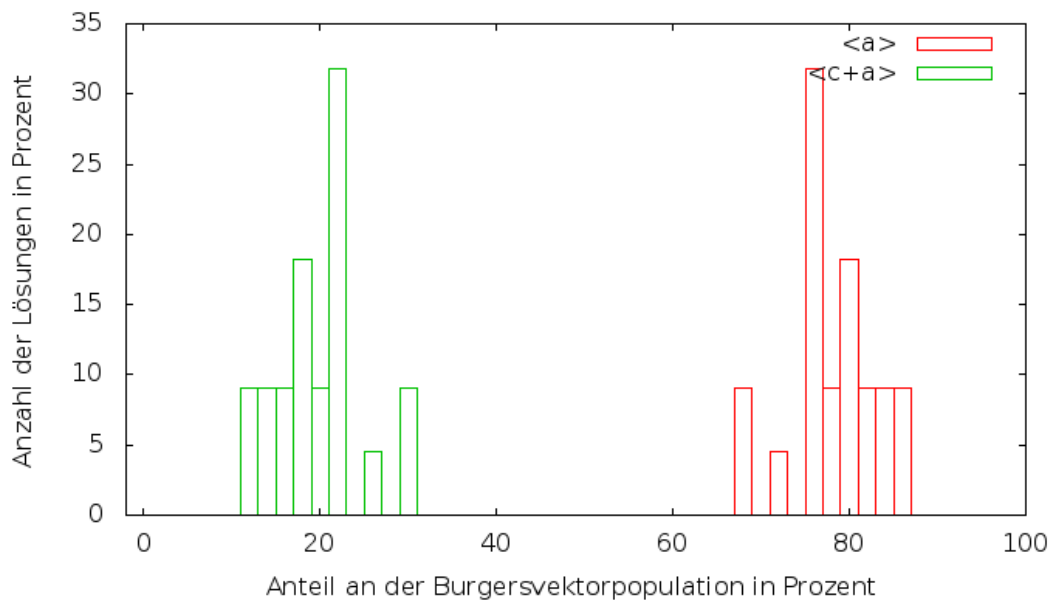


Abbildung 4.7: Verteilung der Burgersvektoren nach Spark-Plasma Sinterung bei 1200 °C

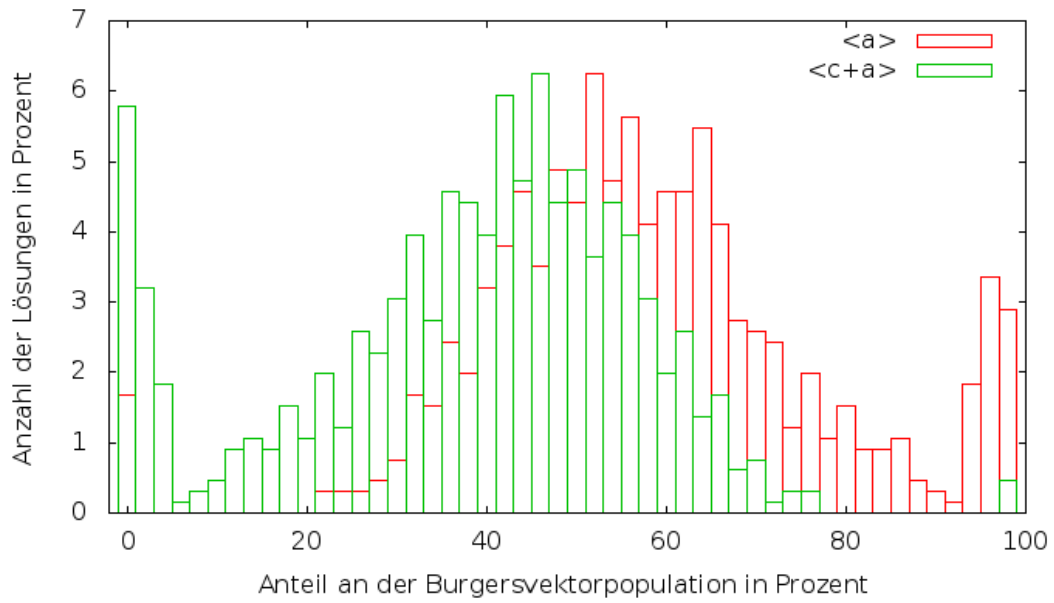


Abbildung 4.8: Verteilung der Burgersvektoren nach konventioneller Sinterung bei 1400 °C

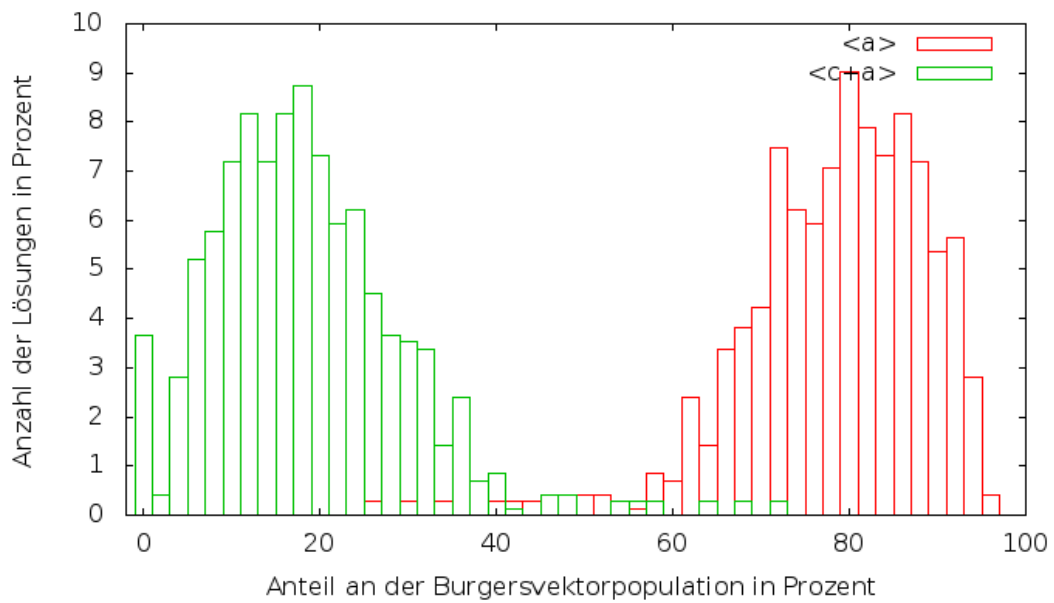


Abbildung 4.9: Verteilung der Burgersvektoren nach Spark-Plasma Sinterung bei 1400 °C

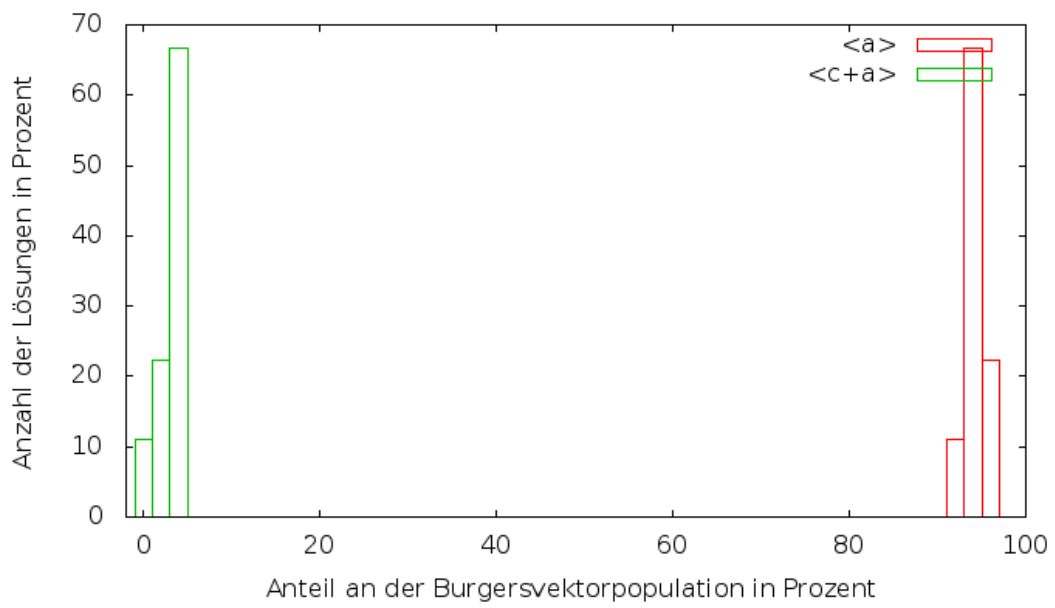


Abbildung 4.10: Verteilung der Burgersvektoren nach Spark-Plasma Sinterung bei 1600 °C

5 Zusammenfassung

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde die Methode der Linienprofilanalyse zur Charakterisierung der Mikrostruktur sowie der Defektstruktur von nanostrukturierten Materialien erfolgreich angewendet. Es wurden die Auswirkungen des Abfalls des hydrostatischen Drucks nach der High-Pressure-Torsion (HPT) Verformung auf die Mikrostruktur von Kupfer und Nickel untersucht. Weiters wurde die Abhängigkeit der Mikrostruktur von Silber vom hydrostatischen Druck und vom Verformungsgrad bei der HPT-Verformung analysiert. Ausserdem konnten die Unterschiede in der Mikrostruktur von gesintertem Ruthenium nach Anwendung zweier Sinterungsmethoden sowie verschiedener Sinterungstemperaturen ermittelt. Die Röntgenstreuexperimente wurden an der SAXS Beamline des Instituts für Biophysik and Nanosystemforschung der österreichischen Akademie der Wissenschaften am Sincrotrone ELETTRA bei Triest durchgeführt. Die Auswertung der Messungen wurde mit dem CMWP Programm durchgeführt, wobei die Kupfer- und Nickelproben zusätzlich auch mit dem MWP-Programm und der modifizierten Williamson-Hall Methode ausgewertet wurden.

Entlastexperimente

Da es aufgrund der Bauweise der HPT Maschine nicht möglich ist, das Entlasten des Drucks direkt zu beobachten, wurden die noch unter Druck stehenden Proben mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Der Grund für die Änderung der Mikrostruktur nach dem Abfall des hydrostatischen Drucks liegt darin, dass die Migrationsenthalpie der Leerstellen mit dem Druck zunimmt (siehe Gleichung 3.2). Aus Gleichung 3.3 geht aber hervor, dass das Diffusionsvermögen auch mit dem Abfall der Temperatur abnimmt. Das bedeutet,

dass das Abnehmen des Drucks nach der HPT Verformung durch das Erwärmen der Probe simuliert werden kann, sofern die Probe bereits vor der Druckentlastung eingekühlt wurde.

Sowohl bei den Kupfer- als auch bei den Nickelproben sind die Bragg Reflexe nach dem Entlasten deutlich schmaler als vor dem Entlasten. Die Versetzungsdichte nimmt nach dem Entlasten stark ab, wobei bei den Kupferproben der Entlastungseffekt bei den stärker verformten Proben größer ist als bei der schwächer verformten Probe. Der Versetzungsanordnungsparameter M fällt ebenfalls sowohl bei den Kupfer- als auch bei den Nickelproben nach dem Entlasten ab. Das bedeutet, dass sich nach der Entlastung eine spannungsärmere Versetzungsstruktur im Material einstellt. Der Versetzungsanisotropieparameter q steigt bei den Nickelproben nach der Entlastung an, während er bei den Kupferproben vor und nach dem Entlasten sehr klein ist. Das bedeutet, dass bei den Nickelproben der Anteil der Stufenversetzungen nach der Entlastung sinkt, während bei den Kupferproben von vorherein nur Stufenversetzungen zu finden sind. Diese Ergebnisse deuten auf Annihilation der Stufenversetzungen während und nach dem Entlasten hin, die durch das vermehrte Diffusionsvermögen der Leerstellen, welches das Klettern der Stufenversetzungen erlaubt, ermöglicht wird. Der Effekt des Entlastens auf die „coherent scattering domain“-Größe (CSD-Größe) ist gering. Die Fragmentierung des Materials ist schon während der Verformung abgeschlossen, sodass sich die CSD-Größe nach dem Entlasten kaum mehr ändert.

Silber

Die Auswertungen der Messungen der HPT verformten Silberproben zeigt, dass es bereits während der Verformung zu Erholungsvorgängen kommt. So steigt die Versetzungsdichte mit der Verformung zunächst an, sinkt aber mit zunehmender Verformung wieder, wobei dieser Effekt bei höheren Drücken stärker ausgeprägt auftritt. Die „coherent scattering domain“-Größe (CSD-Größe) ist bei den unter 2 GPa verformten Proben konstant, während bei höheren Drücken die CSD-Größe zunächst mit steigender Verformung kleiner wird aber bei hohen Verformungsgraden wieder größer wird. Auch hier ist der Erholungs-

effekt mit höherem Druck stärker ausgeprägt. Da Silber eine kleine Stapelfehlerenergie aufweist, kommt es zu erheblicher Zwillingsbildung während dieser hohen Verformung, welche mit Linienprofilanalyse nachweisbar war. Die Zwillingshäufigkeit nimmt bei 2 GPa mit der Verformung zu, während sie bei höheren Drücken konstant bleibt und im Bereich von 0,5% liegt.

Ruthenium

Bei den Rutheniumauswertungen ist ein klarer Unterschied in der Mikrostruktur zwischen den mit verschiedenen Sinterungsmethoden und bei verschiedenen Sinterungstemperaturen hergestellten Proben zu erkennen. Bei der Spark-Plasma Methode steigt die CSD-Größe mit der Sinterungstemperatur an, während bei den konventionell gesinterten Proben die CSD-Größe unabhängig von der Temperatur ist. Die Versetzungsdichte steigt bei beiden Sinterungsmethoden mit der Temperatur zunächst an, doch die bei 1600 °C gesinterte Probe weist eine deutlich reduzierte Versetzungsdichte auf. Bei dieser Temperatur kommt es bereits zur Erholung beziehungsweise Rekristallation während der Sinterung. Auch die Burgersvektorverteilung ist abhängig von der Sinterungsmethode. So sind bei den konventionell gesinterten Proben etwas mehr Versetzungen vom Typ $\langle a \rangle$ als vom Typ $\langle c + a \rangle$ zu finden, während bei den spark-plasma-gesinterten Proben deutlich mehr Versetzungen vom Typ $\langle a \rangle$ als vom Typ $\langle c + a \rangle$ vorhanden sind. Versetzungen vom Typ $\langle c \rangle$ sind in keinem Zustand vorhanden.

Auswertemethoden

Zur Frage der Methodenwahl bei der Auswertung ist grundsätzlich zu sagen, dass die natürliche Qualität der Messungen der wichtigste Faktor für eine erfolgreiche und qualitativ hochwertige Auswertung ist. Dabei sind eine hohe Auflösung, möglichst geringes Rauschen sowie das Minimieren von störenden Einflüssen von entscheidender Bedeutung. Weiters ist es vorteilhaft, ein zusammenhängendes Profil anstatt mehrerer Einzelprofile aufzuzeichnen. Unter diesen Bedingungen liefert die für Gesamtprofile ausgelegte „Convo-

lutional Multiple Whole Profile“ Methode die besten Ergebnisse, für die Auswertung von Einzelprofilen erscheint hingegen die „Multiple Whole Profile“ Methode besser geeignet zu sein. Die Williamson-Hall Analyse kann, mit Berücksichtigung der verzerrungsinduzierten Kontrastbedingungen, als einfache Methode einen ersten Überblick bieten, ist allerdings vor allem bei Messungen mit wenigen aufgezeichneten Reflexen fehleranfällig.

Literaturverzeichnis

- [1] “Versetzungungen.” url: <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/postgraduate/current/regs/mpags/ex5/strainedlayer/disloc1/>. abgerufen am 10.11.2011.
- [2] “Burgersumlauf.” url: http://de.wikibooks.org/wiki/Werkstoffkunde_Metall/_Innerer_Aufbau/_Gitterfehler. abgerufen am 10.11.2011.
- [3] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*. John Wiley & Sons, second ed., 1982.
- [4] “Kleinwinkelkippkorngrenze.” url: <http://www.physik.uni-augsburg.de/~ferdi/skript/teil1/node8.html>. abgerufen am 10.11.2011.
- [5] K. T. Wilke and J. Bohm, *Kristallzüchtung*. Harri Deutsch Verlag, 1988.
- [6] “Bragg-Gleichung.” url: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/74/Loi_de_bragg.png. abgerufen am 10.11.2011.
- [7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [8] A. Hofmann, *The physics of synchrotron radiation*. Cambridge University Press, 2004.
- [9] V. A. Borovitsyn and I. M. Ternov, *Synchrotron radiation theory and its development: in memory of I.M. Ternov*. World Scientific, 1999.
- [10] “Wiggler.” url: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:HalbachArrayFEL2.png>. abgerufen am 10.11.2011.

- [11] A. L. Robinson, in *X-RAY DATA BOOKLET*, ch. History of Synchrotron Radiation, pp. 316–332. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009.
- [12] “SPring-8 Spektrum.” url: <http://www.spring8.or.jp/pdf/en/brochure/spectra-e.pdf>. abgerufen am 10.11.2011.
- [13] “Synchrotron Elettra.” url: <http://www.elettra.trieste.it/info/intro.html>. abgerufen am 10.11.2011.
- [14] B. E. Warren, *X-ray diffraction*. Courier Dover Publications, 1990.
- [15] B. E. Warren, “X-ray studies of deformed metals,” *Progress in Metal Physics*, vol. 8, no. C, pp. 147–202, 1959.
- [16] A. Guinier, *X-ray Diffraction*. Freeman, 1963.
- [17] T. Ungár, “Subgrain size-distributions, dislocation structures, stacking- And twin faults and vacancy concentrations in SPD materials determined by X-ray line profile analysis,” *Materials Science Forum*, vol. 503-504, pp. 133–140, 2006.
- [18] T. Ungár, G. Tichy, J. Gubicza, and R. J. Hellmig, “Correlation between subgrains and coherently scattering domains,” *Powder Diffraction*, vol. 20, no. 4, pp. 366–375, 2005.
- [19] T. Ungár, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, ch. The dislocation-based model of strain broadening in X-ray line profile analysis, pp. 165–199. Oxford science publications, 1999.
- [20] B. E. Warren and B. L. Averbach, “The separation of cold-work distortion and particle size broadening in X-ray patterns,” *Journal of Applied Physics*, vol. 23, no. 4, p. 497, 1952.
- [21] M. Wilkens, *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, vol. Vol.II. Natl. Bur. Stand. (USA), 1970.

- [22] T. Ungár and G. Tichy, “The effect of dislocation contrast on X-ray line profiles in untextured polycrystals,” *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, vol. 171, no. 2, pp. 425–434, 1999.
- [23] P. Klimanek and R. Kužel Jnr, “X-ray diffraction line broadening due to dislocations in non-cubic materials. I. General considerations and the case of elastic isotropy applied to hexagonal crystals,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, no. 1, pp. 59–67, 1988.
- [24] I. C. Dragomir and T. Ungár, “Contrast factors of dislocations in the hexagonal crystal system,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 35, no. 5, pp. 556–564, 2002.
- [25] J. I. Langford, D. Louër, and P. Scardi, “Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, no. 3 II, pp. 964–974, 2000.
- [26] G. Ribárik, *Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties*. PhD thesis, Eötvös Loránd University Institute of Physics Department of Materials Physics, 2008.
- [27] G. Ribárik, T. Ungár, and J. Gubicza, “MWP-fit: A program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by ab initio theoretical functions,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, no. 5, pp. 669–676, 2001.
- [28] T. Ungár, Révész, and A. Borbély, “Dislocations and Grain Size in Electrodeposited Nanocrystalline Ni Determined by the Modified Williamson-Hall and Warren-Averbach Procedures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 31, no. 4, pp. 554–558, 1998.
- [29] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,” *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953.
- [30] T. Ungár and A. Borbély, “The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening:

- A new approach to line profile analysis,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 21, pp. 3173–3175, 1996.
- [31] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, and Y. T. Zhu, “Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation,” *JOM*, vol. 58, no. 4, pp. 33–39, 2006.
- [32] M. Zehetbauer, H. Stuewe, A. Vorhauer, E. Schafner, and J. Kohout, “The role of hydrostatic pressure in severe plastic deformation,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 5, pp. 330–337, 2003.
- [33] M. Zehetbauer, J. Kohout, E. Schafner, F. Sachslehner, and A. Dubravina, “Plastic deformation of nickel under high hydrostatic pressure,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 378, no. 1-2, pp. 329–334, 2004.
- [34] P. Angerer, L. G. Yu, K. A. Khor, and G. Krumpel, “Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powders,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 381, no. 1-2, pp. 16–19, 2004.
- [35] “SAXS-Beamline.” url: <http://www.ibn.oeaw.ac.at/beamline/picturebook.html>. abgerufen am 10.11.2011.
- [36] H. Amenitsch, S. Bernstorff, and P. Laggner, “High-flux beamline for small-angle x-ray scattering at ELETTRA,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, no. 2, pp. 1624–1626, 1995.
- [37] “Beamline Characteristics.” url: <http://www.ibn.oeaw.ac.at/beamline/home.html>. abgerufen am 10.11.2011.
- [38] H. Amenitsch and S. Bernstorff, “Austrian SAXS-Beamline at ELETTRA,” ann. rep., Institut für Biophysik und Röntgenstrukturforschung, 1996/97.
- [39] A. C. Thompson, in *X-RAY DATA BOOKLET*, ch. X-Ray Detectors, pp. 415–419. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009.

- [40] M. Wojdyr, “Fityk: A general-purpose peak fitting program,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 5 PART 1, pp. 1126–1128, 2010.
- [41] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik, and T. Ungár, “Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, no. 1, pp. 160–162, 2003.
- [42] M. Kerber, *X-ray Line Profile Analysis in Theory and Experiment*. PhD thesis, Universität Wien, 2011.
- [43] G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. MIT Press (USA), 1971.
- [44] V. A. Finkel, M. I. Palatnik, and G. P. Kovtun, “X-ray diffraction study of the thermal expansion of Ru, Os and Re at 77-300 K,” *Phys. Met. Metall.*, vol. 32, p. 231, 1971.
- [45] F. H. Spedding, A. H. Daane, and K. W. Herrmann, “The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals,” *Acta Crystallogr.*, vol. 9, p. 559, 1956.
- [46] E. Schafner, “Effects of releasing the hydrostatic pressure on the nanostructure after severe plastic deformation of Cu,” *Scripta Materialia*, vol. 62, no. 6, pp. 423–426, 2010.
- [47] A. Dubravina, M. Zehetbauer, E. Schafner, and I. Alexandrov, “Correlation between domain size obtained by X-ray Bragg profile analysis and macroscopic flow stress in severely plastically deformed copper,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 387-389, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 817–821, 2004.
- [48] T. Hebesberger, H. Stüwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, and R. Pippan, “Structure of Cu deformed by high pressure torsion,” *Acta. Mater.*, vol. 53, pp. 393–402, 2005.

- [49] E. Schafner, A. Dubravina, B. Mingler, H. Karnthaler, and M. Zehetbauer, “On the microstructure of HPT processed Cu under variation of deformation parameters,” *Materials Science Forum*, vol. 503-504, pp. 51–56, 2006.
- [50] F. Wetscher, A. Vorhauer, and R. Pippan, “Strain hardening during high pressure torsion deformation,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 410-411, pp. 213–216, 2004.
- [51] M. Zehetbauer, L. Zeipper, and E. Schafner, “Modelling mechanical properties of SPD materials during and after severe plastic deformation,” in *Proc. NATO-ARW “Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation” Donetsk, Ukraine 2004*, ed. Y. Zhu, Springer 2005, *Nato Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 212, 217-226*, 2005.
- [52] E. Schafner, “Strength response upon pressure release after high pressure torsion deformation,” *Scripta Materialia*, vol. 64, pp. 130–132, 2011.
- [53] T. Ungár, “Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 309-310, pp. 14 – 22, 2001.
- [54] J. Gubicza, N. Q. Chinh, S. V. Dobatkin, E. Khosravi, and T. G. Langdon, “Stability of ultrafine-grained microstructure in fcc metals processed by severe plastic deformation,” *Key Engineering Materials*, vol. 465, pp. 195–198, 2011.
- [55] P. Müllner and C. Solenthaler, “On the effect of deformation twinning on defect densities,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 230, no. 1-2, pp. 107 – 115, 1997.
- [56] P. Angerer, J. Wosik, E. Neubauer, L. G. Yu, G. E. Nauer, and K. A. Khor, “Residual stress of ruthenium powder samples compacted by spark-plasma-sintering (SPS) determined by X-ray diffraction,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 105–110, 2009.

Danksagung

Für die Betreuung während meiner Diplomarbeit möchte ich mich ganz herzlich bei a.o. Prof. Dr. Erhard Schafler bedanken, der mir immer beratend zur Seite gestanden ist. Ein großer Dank gilt auch Dr. in spe Michael Kerber, dessen Kenntnisse sowohl in der Linienprofilanalyse als auch in der EDV oft sehr hilfreich waren. Weiters möchte ich auch a.o. Prof. Dr. Michael Zehetbauer hervorheben, der mir für Diskussionen zur Verfügung gestanden ist. Auch bei den anderen Mitgliedern der Gruppe „Physik Nanostrukturierter Materialien“ möchte ich mich für die Zusammenarbeit bedanken. Ganz besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mich im Verlauf des Studiums immer unterstützt haben.

Lebenslauf

Roman Schuster

Geboren am 25.12.1982 in Wien

Staatsangehörigkeit Österreich

Familienstand ledig

Ausbildung

seit 2002 Diplomstudium Physik an der Universität Wien

1993 - 2001 Bundesgymnasium Wien V Rainergasse

1989 - 1993 Piaristenvolksschule St. Thekla, Wien

29. November 2011