



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7126

**Mikrostrukturuntersuchungen  
an kaltgewalztem  
nanokristallinem Palladium**

**J. Markmann**  
Institut für Nanotechnologie

**Juni 2005**



Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7126

**Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem  
nanokristallinem Palladium**

Jürgen Markmann

Institut für Nanotechnologie

von der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
der Universität des Saarlandes genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2005

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

**urn:nbn:de:0005-071268**

# Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem nanokristallinem Palladium



## Dissertation

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
— Physik und Mechatronik —  
der Universität des Saarlandes

von

Jürgen Markmann

Universität des Saarlandes  
und  
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie

2004

Tag des Kolloquiums: 18.05.2005

Dekan: Prof. Dr. Thomas Wichert

Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Birringer  
Prof. Dr. Horst Vehoff  
Prof. Dr. Peter Gumbsch

## Zusammenfassung / Abstract

### Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem nanokristallinem Palladium

Da Versetzungsquellen vom Frank-Read Typ aufgrund ihrer unrealistisch hohen Aktivierungsspannungen in Körnern, die nur einige Nanometer groß sind, nicht aktiv sein können, müssen andere Verformungsmechanismen die Duktilität von nanokristallinen Metallen bereitstellen. Ermöglicht durch die geringe Korngröße, kommen außer versetzungsbasierten Mechanismen, bei denen die Korngrenzen als Versetzungsquellen wirken, auch Korngrenzgleiten und Kornrotation in Frage. Um dies zu untersuchen, wurden texturfreie nanokristalline Palladiumtabletten durch Edeltgaskondensation hergestellt und durch Walzen bis zu Dehnungen von  $\epsilon = 0,6$  verformt. Die Mikrostruktur wurde mittels Röntgenweitwinkelstreuung und hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht. Bei einer Dehnungsrate von  $\dot{\epsilon} \approx 0,1 \text{ s}^{-1}$  wurde ein massiver Anstieg der Stapelfehlerdichte mit fortschreitender Verformung beobachtet, was auf die Aktivität von Shockley Partialversetzungen schließen läßt. Bei höherer Dehnungsrate ( $\dot{\epsilon} \approx 0,3 \text{ s}^{-1}$ ) wurde eine hohe Anzahl von verzwilligten Bereichen in den verformten Proben beobachtet. Trotz der Versetzungsaktivität bildeten die Proben während der Verformung keine Textur aus, wie man es normalerweise beim Walzen von fcc Metallen erwarten würde. Außerdem bewahrten die einzelnen Kristallite der Proben während der Verformung eine gleichachsige Form. Diese Befunde deuten darauf hin, daß, abhängig von der Korngröße und der Dehnungsrate, sich verschiedene Verformungsmechanismen und dazugehörige Akkommodationsmechanismen einstellen. Als Zusammenfassung wurde eine Verformungsmechanismenkarte für nanokristalline fcc Metalle entworfen.

### Analysis of the microstructure of cold rolled nanocrystalline palladium

Because the activation energy of dislocation sources of the Frank-Read type is in nanocrystalline metals unphysically high, there have to be alternative mechanisms active which provide the observed ductility. Apart from dislocation based mechanisms where the grain boundaries act as dislocation sources there can be grain boundary sliding and grain rotation active due to the small grain size. Therefore texture-free nanocrystalline palladium pellets were synthesized by inert gas condensation and rolled up to true strains of  $\epsilon = 0,6$ . The microstructure was then characterised by means of wide angle X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy. At a strain rate of  $\dot{\epsilon} \approx 0,1 \text{ s}^{-1}$  a strong increase of stacking fault density with increasing deformation was observed what is an evidence for the activity of Shockley partial dislocations. At higher strain rates ( $\dot{\epsilon} \approx 0,3 \text{ s}^{-1}$ ) a high number of twinned areas was observed in the deformed samples. Despite the obvious activity of dislocations no texture development of the kind one would expect after rolling of fcc metals took place. Furthermore the individual crystallites preserved their equi-axed shape. These findings suggest that different deformation mechanisms together with appropriate accommodation mechanisms were activated depending on the grain size and the applied strain rate. In conclusion a draft of a deformation mechanism map for nanocrystalline fcc metals could be made.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Materialien . . . . .	1
1.2	Einfluß der Korngröße auf die Festigkeit nanokristalliner Metalle . . . . .	2
1.3	Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen . . . . .	3
1.4	Zielsetzung und Gliederung . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Verformung von Metallen mit kubisch flächenzentrierter Gittersymmetrie</b>	<b>8</b>
2.1	Grundlagen der Verformung von Metallen . . . . .	8
2.2	Einfluß der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften . . . . .	11
2.3	Versetzungen und Gitterfehler . . . . .	12
2.3.1	Partialversetzungen und Stapelfehler . . . . .	12
2.3.2	Verformungszwillinge . . . . .	16
2.4	Kornorientierungen und Texturbildung . . . . .	18
2.5	Verformung nanokristalliner kfz Metalle . . . . .	20
2.5.1	Versetzungen und Versetzungsmechanismen in nanokristallinen Materialien . . . . .	20
2.5.2	Kriechen und Diffusion . . . . .	22
2.5.3	Nachweis von Versetzungsbewegungen in nanokristallinen Metallen	23
<b>3</b>	<b>Experimenteller Zugang zu Kristalldefekten mit Streumethoden</b>	<b>27</b>
3.1	Beobachtung von Mikrostrukturdefekten in der Röntgenweitwinkelstreuung	27
3.2	Gültigkeit der Stapelfehlerkorrektur von Warren . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>38</b>
4.1	Herstellung . . . . .	38
4.2	Verformung . . . . .	40
4.3	Charakterisierung . . . . .	41
4.3.1	Bestimmung der Dichte nach dem archimedischen Prinzip . . . . .	41
4.3.2	Kristalline Struktur und Gitterfehler . . . . .	41
4.3.3	Textur . . . . .	43

<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>45</b>
5.1	Übersicht . . . . .	45
5.2	Walzen bei moderaten Verformungsraten . . . . .	46
5.3	Walzen bei hohen Verformungsraten . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>62</b>
6.1	Versetzungsbewegung . . . . .	62
6.2	Korngrenzgleiten und Bildung mesoskopischer Scherbänder . . . . .	63
6.3	Kornrotation . . . . .	65
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>68</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	68
7.2	Ausblick . . . . .	70
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>72</b>
<b>A</b>	<b>Quellcode des Programms zur Berechnung der Diffraktogramme</b>	<b>78</b>
A.1	Das Programm diffrac.c . . . . .	78
A.2	Die Headerdatei palladium.h . . . . .	89
A.3	Die Headerdatei apparat.h . . . . .	89
<b>B</b>	<b>Mathematica Notebook zur Auswertung der Stapelfehlerdichten</b>	<b>90</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Härtemessungen an nanokristallinen Materialien . . . . .	3
1.2	Zwillingsnetzwerke in verformtem nanokristallinem Aluminium . . . . .	4
1.3	Ausbildung von mesoskopischen Scherbändern in nanokristallinem Nickel . . . . .	5
2.1	Bewegung von Stufen- und Schraubenversetzungen . . . . .	9
2.2	Skizzierung der Funktionsweise einer Frank-Read Quelle . . . . .	9
2.3	Versetzungsdichten während der Verformung . . . . .	10
2.4	Das kfz Gitter . . . . .	12
2.5	Die (111)-Ebenen im kfz Gitter . . . . .	13
2.6	Bewegung einer vollständigen und einer Shockley-Partialversetzungslinie im kfz Gitter . . . . .	14
2.7	Ausgedehnte Krümmung einer Versetzungslinie . . . . .	20
2.8	Festgeheftete Versetzungslinie unter Spannung . . . . .	21
2.9	Zwillingsbildung bei der Verformung von Filmen . . . . .	24
2.10	Versetzungsbewegung in einer molekulardynamischen Simulation . . . . .	25
3.1	Diffraktogramm von Palladium . . . . .	28
3.2	Einzelreflexgitterkonstanten von Palladium vor und nach der Verformung . . . . .	30
3.3	Einfluß der Stapelfehlerkorrektur auf die Einzelreflexgitterkonstanten von Palladium . . . . .	31
3.4	Atomkoordinaten eines perfekten Palladiumkorns . . . . .	32
3.5	Aus Atomkoordinaten berechnete Diffraktogramme . . . . .	34
3.6	Reflexe eines perfekten und eines stapelfehlerbehafteten Kristalliten . . . . .	36
4.1	Aufbau der Edalgaskondensation . . . . .	38
4.2	Photographie einer Palladiumtablette . . . . .	39
4.3	Schematischer Aufbau der Laborwalze . . . . .	40
4.4	Orientierungswinkel eines Texturgoniometers . . . . .	43
5.1	Verformungsraten beim Walzen . . . . .	46
5.2	Korngröße und Mikroverzerrung nach den einzelnen Verformungsschritten (D=13 nm) . . . . .	47
5.3	Stapelfehlerdichten nach den einzelnen Verformungsschritten (D=13 nm) . . . . .	47

5.4	Korngröße und Mikroverzerrung nach den einzelnen Verformungsschritten (D=36 nm) . . . . .	48
5.5	Stapelfehlerdichten einer nanokristallinen und einer grobkristallinen Probe . . . . .	48
5.6	Röntgenreflexintensitäten einer grob- und einer nanokristallinen Palladiumtablette während der Walzverformung . . . . .	49
5.7	Polfiguren einer wie hergestellten Palladiumtablette . . . . .	50
5.8	Intensität gegen Verkippung einer wie hergestellten Pd Tablette . . . . .	50
5.9	Polfiguren von grobkristallinem Pd nach dem Walzen . . . . .	51
5.10	Intensität gegen Verkippung der grobkristallinen verformten Probe . . . . .	52
5.11	Polfiguren einer Messingwalztextur . . . . .	52
5.12	Polfiguren von nanokristallinem Pd nach dem Walzen . . . . .	53
5.13	Intensität gegen Verkippung der nanokristallinen verformten Probe . . . . .	53
5.14	HRTEM Aufnahme der Mikrostruktur einer gewalzten nanokristallinen Palladiumtablette . . . . .	54
5.15	Mesoskopisches Scherband in der Mikrostruktur einer gewalzten nanokristallinen Palladiumtablette . . . . .	55
5.16	Versetzungen in Korngrenznähe . . . . .	56
5.17	HRTEM Aufnahme eines Zwillings in einer schnell verformten nanokristallinen Palladiumtablette . . . . .	57
5.18	HRTEM Aufnahme einer Zwillingskorngrenze . . . . .	58
5.19	HRTEM Aufnahme einer Versetzung in einer Zwillingskorngrenze und stereographische Projektion . . . . .	58
5.20	HRTEM Aufnahme eines mehrfach verzwilligten Kornes . . . . .	59
5.21	HRTEM Aufnahme eines Kornes mit Zwillingslamellen . . . . .	60
5.22	TEM Aufnahme des Grenzbereichs zwischen nanokristalliner Matrix und einem grobkristallinen Korn . . . . .	61
6.1	Stapelfehlerdichte in Abhängigkeit der Verformungsrate . . . . .	63
6.2	Mechanismus der superplastischen Verformung . . . . .	64
6.3	Schematische Darstellung einer Verformung über Zwillinge . . . . .	66
7.1	Häufigkeit von Stapelfehlern und Zwillingen in Abhängigkeit von der Dehnungsrate . . . . .	68
7.2	Verformungsmechanismenkarte für Palladium bei Raumtemperatur . . . . .	69

# Tabellenverzeichnis

2.1	Spezifische intrinsische Stapelfehlerenergie einiger kfz Metalle . . . . .	14
2.2	Texturen für verschiedene Verformungsarten bei kfz Metallen. . . . .	18
3.1	Stapelfehlerkoeffizienten der Verschiebung der Röntgenreflexe im kfz Metall	29
3.2	Mikrostrukturparameter der berechneten Diffraktogramme . . . . .	36
5.1	Mikrostrukturparameter der gewalzten Pd-Tabletten . . . . .	45



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Materialien

Neben der chemischen Zusammensetzung eines Materials hat das Gefüge, d.h. die innere Struktur eines Werkstoffs inklusive der Defekte wie Versetzungen und Grenzflächen, maßgeblichen Einfluß auf die Eigenschaften, insbesondere auch auf die mechanischen Eigenschaften wie Duktilität, Zugfestigkeit und Härte. Daher ist es wichtig, Werkstoffe nicht nur bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung zu optimieren, sondern auch bezüglich des Gefüges.

Während für viele Anwendungen die Synthese möglichst perfekter und großer Einkristalle von Interesse ist, deren mechanischen, elektrischen und auch magnetischen Eigenschaften sehr exakt bestimmt sind, kann eine Verfeinerung der Mikrostruktur zu völlig neuartigen Eigenschaften führen. So kann beispielsweise die Zugfestigkeit einer Aluminiumlegierung, welche in Form nanometergroßer Partikeln in einer amorphen Matrix vorliegt, bis zu 1500 MPa betragen [1]; zum Vergleich: grobkristallines Aluminium hat üblicherweise eine Zugfestigkeit von 50 - 90 MPa. Dieser Effekt ist um ein Vielfaches größer als die Variation mechanischer Eigenschaften zwischen verschiedenen Materialien. Dadurch wird beispielsweise der Einsatz von Metallen mit geringem elektrischen Widerstand, die üblicherweise relativ leicht verformbar sind, in Umgebungen ermöglicht, die auch hohe mechanische Festigkeit erfordern.

Auch die Duktilität ist von der Strukturgröße abhängig. Das ist insbesondere bei Keramiken von Bedeutung, deren Sprödigkeit oft den Einsatz in Bauteilen erschwert oder gar ganz unterbindet. Innerhalb von Keramiken begrenzt die Korngröße die Ausdehnung von Strukturdefekten. Nanokristalline Keramiken sind demzufolge erheblich homogener als grobkristalline und sollten somit fester und bruchzäher sein [2]. Desweiteren erwartet man aufgrund der durch die geringe Korngröße stark erhöhten Diffusion Duktilität bei Raumtemperatur, die bereits beobachtet wurde [3].

Bei reinen Metallen mißt man neben einer stark erhöhten Zugfestigkeit und Härte gegenüber dem grobkristallinen Pendant [4] zusätzlich auch ein verbessertes Ermüdungs-

verhalten [5]. Das kann insbesondere bei Bauteilen von Bedeutung sein, die ständig unter periodischer Belastung stehen, wie z.B. Lager oder Aufhängungen.

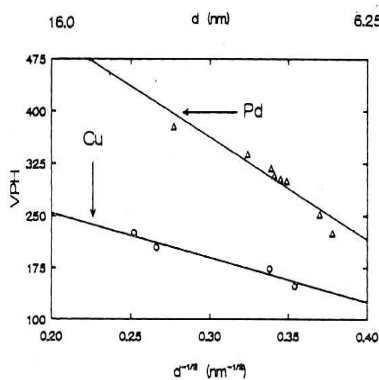
Im Rahmen der zunehmenden Miniaturisierung von elektrischen und auch mechanischen Bauteilen, kombiniert in sogenannten MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems), ist die Entwicklung von Materialien mit verbesserten mechanischen Eigenschaften essenziell, da die Bauelemente der MEMS bei weiterer Verkleinerung der Strukturelemente der gleichbleibenden Belastung nicht mehr standhalten könnten. Ohne die verbesserten mechanischen Eigenschaften durch Nanostrukturierung wäre in dieser Technologie kein Fortschritt möglich. Jedoch ist die Verformung nanokristalliner Metalle zu großen Teilen weder experimentell untersucht noch theoretisch verstanden und daher zur Zeit Gegenstand intensiver Forschung.

## 1.2 Einfluß der Korngröße auf die Festigkeit nanokristalliner Metalle

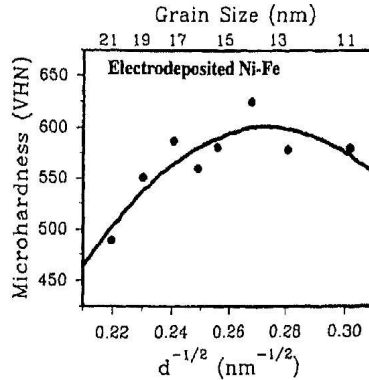
Eine wichtige Kenngröße für das Maß der Festigkeit eines Metalls ist die Härte. Sie wird meist über die Eindringtiefe einer Spitze in das zu untersuchende Material ermittelt und liefert einen aussagekräftigen Wert für die Festigkeit. Eine allgemeine Beobachtung bei grobkristallinen Metallen ist die, daß die Härte mit geringer werdender Korngröße proportional zum inversen der Wurzel der Korngröße zunimmt. Dieser Effekt läßt sich durch den Einfluß der Korngrenzen als Hindernis für Versetzungsbewegungen verstehen (vgl. Kapitel 2.2) und wird Hall-Petch Relation genannt.

Interessanterweise scheint die Härte mit zunehmend kleinerer Kristallitgröße nicht immer zwangsweise anzusteigen [6]. Messungen der Härte von nanokristallinen Metallen in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße wie zum Beispiel an edelgaskondensiertem Palladium und Kupfer [7] oder an elektrodeponierten Eisen-Nickel Legierungen [8] zeigen, daß unterhalb einer bestimmten Korngröße bei weiterer Verkleinerung von  $D$  kein weiterer Anstieg mehr stattfindet oder das Material sogar weicher wird [7]. Allerdings ist die intrinsische Natur dieses Effektes (inverser Hall-Petch Effekt) keineswegs allgemein akzeptiert [9, 10]. Es sind auch Experimente dokumentiert, in denen die Härte bis zu einer Korngröße von 6 nm stetig ansteigt [11]. Härtemessungen an unterschiedlichen nanokristallinen Materialien sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Alle bekannten Syntheseverfahren für nanokristalline Materialien leiden unter typischen Materialfehlern. Edelgaskondensierte Proben haben zumeist eine Restporosität, elektrolytisch abgeschiedene Materialien zeigen oft Verunreinigungen und Texturen, und Proben, die durch „severe plastic deformation“ aus poly- oder einkristallinen Materialien hergestellt wurden, haben eine außergewöhnlich hohe Konzentration an Gitterdefekten, um einige typische Beispiele zu nennen. Es ist a priori nicht klar, ob diese Beobachtung eine intrinsische Eigenschaft nanokristalliner Metalle aufgrund anderer und/oder neuer Verformungsmechanismen ist oder ob er vollständig durch Verunreinigungen und Materialfehler in den untersuchten Proben erklärt werden kann.

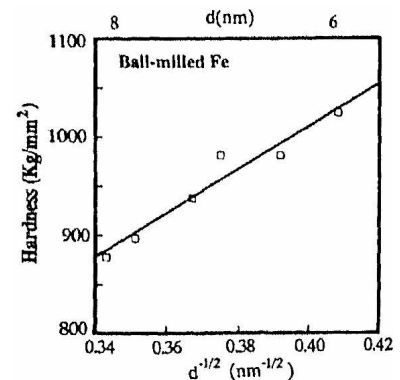




(a) Härtegrad von edelgaskondensiertem Cu und Pd in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße aus [7].



(b) Härtegrad elektrodeponierter nanokristalliner Fe-Ni Legierungen in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße aus [8].



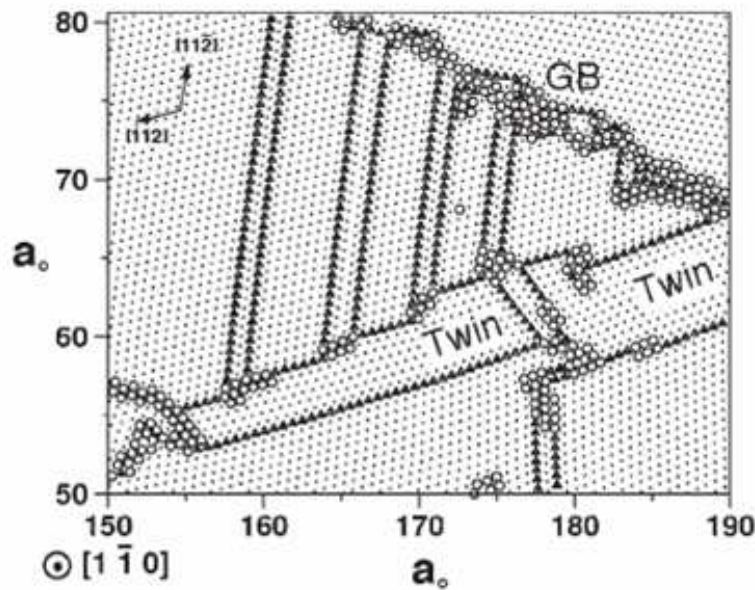
(c) Härtegrad von nanokristallinem Fe in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße, welches durch Kugelmahlen synthetisiert wurde [11].

**Abbildung 1.1:** Härtmessungen verschiedener Materialien in Abhängigkeit von der Kristallitgröße. In Abbildung 1.1(a) ist eine inverse Hall-Petch Relation dokumentiert, während in 1.1(b) der Härtegrad mit der Kristallitgröße stagniert und in 1.1(c) die Hall-Petch Relation auch im Nanokristallinen vollständig gültig bleibt

### 1.3 Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen

Will man mechanische Eigenschaften nanokristalliner Metalle gezielt und systematisch bei der Synthese einstellen, so ist es notwendig zu wissen, mithilfe welcher Mechanismen Deformationen dieser Materialien vonstatten gehen. Wie u.a. auch im folgenden Kapitel gezeigt wird, kann die Verformung nanokristalliner Metalle nicht von Versetzungen, die im Korninnern erzeugt werden, getragen werden, wie es bei grobkristallinen Metallen der Fall ist. Es stellt sich die Frage, inwieweit Versetzungsbewegungen bei der Verformung überhaupt zum tragen kommen. Bei Beginn der vorliegenden Arbeit war auch nicht klar, ob es überhaupt Versetzungen in Metallen mit einer Kristallitgröße von nur 10 nm geben kann.

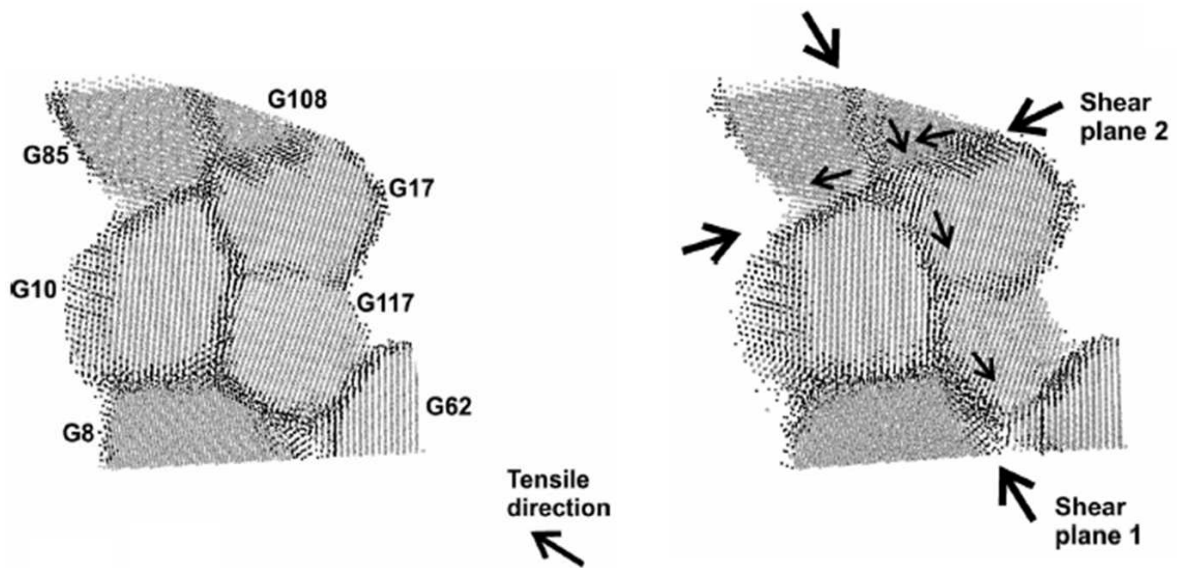
Durch die Leistungsfähigkeit moderner Computersysteme sind moderne molekulardynamische Simulationen derzeit in der Lage, Verformungen von Mikrostrukturen zu simulieren, die aus über 4 Millionen Atomen bestehen. In einer Veröffentlichung von van Swygenhoven et al. [13] wurde die Emission von Versetzungen aus den Korngrenzen beobachtet. Die Autoren simulierten die Verformung einer nanokristallinen Mikrostruktur, bestehend aus 15 gleichgroßen Nickelkörnern zu 5, 12 oder 20 nm. Das Ergebnis dieser Studie war, daß tatsächlich Versetzungen aus den Korngrenzen in das Material gesendet werden, was oft mit einer lokalen atomaren Umstrukturierung der Korngrenze und einem Zuwandern von freiem Volumen aus den naheliegenden Tripellinien verbunden war. Kurz darauf wurde auch Zwillingsbildung solcher Materialien molekulardynamisch im Computer simuliert [12].



**Abbildung 1.2:** Momentaufnahme einer molekulardynamischen Simulation der Verformung einer säulenförmigen ( $z=1,42$  nm) Aluminiummikrostruktur mit einer Korngröße von 70 nm bei 12% Verformung [12]. Die Punkte bezeichnen Aluminiumatome auf regulären kfz (=kubisch flächenzentriert) Gitterplätzen, die Kreise sind Atome, die sich nicht auf Gitterplätzen befinden, und die Dreiecke sind Atome, bei denen die lokale Gittersymmetrie von kfz auf hdp (=hexagonal kubisch dichtest gepackt) geändert ist, was das typische Erkennungsmerkmal einer Zwillingsgrenze ist.

In der dort vorgestellten Studie wurde eine säulenförmige Aluminiummikrostruktur mit einer Dicke von 1,42 nm, die aus vier hexagonalen um je  $30^\circ$  verdrehten Körnern mit einer Größe von je 45 bis 100 nm besteht, verformt. Dort wurden Kaskaden von Shockley Partialversetzungen beobachtet, die während des Verformungsprozesses wiederholt Zwillinge in den Körnern bilden und wieder vernichten, was in Zwillingsnetzwerken in den Körnern resultierte wie in, Abbildung 1.2 dargestellt.

Für den Fall noch kleinerer Körner ( $< 30$  nm) wurde von Hahn und Padmanabhan ein Verformungsmechanismus vorgeschlagen, der in der Lage sein sollte die Aufhebung der Hall-Petch Relation zu erklären [15]. Die Autoren präsentierten ein Modell, das die Möglichkeit in Betracht zieht, daß Korngrenzen benachbarter Körner sich unter Aufwendung von Energie und einer damit verbundenen Vergrößerung der Korngrenzenfläche zu einer ebenen Fläche über mehrere Körner hinweg anordnen. Dies entspricht analog zu den Superplastizitätsmodellen für Keramiken [16] der Bildung mesoskopischer Scherbänder, über die ganze Reihen von Körnern kooperativ abgleiten können. Auch ein solcher Verformungsprozeß konnte in molekulardynamischen Simulationen, in diesem Beispiel von Nickel, nachgewiesen werden [14]. Dieser Mechanismus setzt das Zusammenwirken von Prozessen über mehrere Körner hinweg voraus, daher wurde die Anzahl der Körner im Vergleich zu den oben dargestellten Simulationen erhöht und die Korngröße auf 5 nm gesenkt. Die



**Abbildung 1.3:** Die linke Abbildung zeigt Atompositionen einer dreidimensionalen Mikrostruktur, die aus 125 Nickelkörnern mit einer Größe von je 5 nm besteht, die molekulardynamisch bei 800 K thermisch relaxiert wurde. Daneben abgebildet ist der gleiche Ausschnitt nach einer Verformung von 3,6%. Man kann die Reorganisation der Korngrenzen beobachten. Die schwarzen Pfeile markieren die während der Verformung identifizierten Scherbänder [14].

Temperatur in der Simulation betrug 800 K. Das würde zwar in einem Laborexperiment mit einem nanokristallinen Material zu massivem Kornwachstum führen [17], jedoch zeigen die Ergebnisse dieser Studie (Abbildung 1.3), daß Korngrenzengleiten durchaus ein möglicher Verformungsmechanismus in nanokristallinen Metallen ist. Bei einer realen Verformung von nanokristallinem Metall sind die Korngrößen zwar etwas größer (ca. 10 nm) und die Temperaturen niedriger (Raumtemperatur), jedoch sind die Verformungsraten (in der Simulation  $\approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) um Größenordnungen geringer, was u.U. diesen Verformungsmechanismus im realen Material stattfinden lassen kann.

Weitere Mechanismen, die bei der Verformung von Materialien mit sehr kleiner Kristallitgröße eine wichtige Rolle spielen könnten, sind die Kornrotation [18] und die Korngrenzendiffusion [19]. Sie sind außerdem wirkungsvolle Akkomodationsmechanismen für die oben genannten Deformationsmoden, die bei niedrigen Temperaturen gerade in Materialien mit sehr kleinen Korngrößen zum Tragen kommen können.

Den Ergebnissen bezüglich der Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen der molekulardynamischen Simulationen stehen jedoch nur wenige experimentelle Beobachtungen gegenüber. Zu Beginn dieser Arbeit waren außer den im vorangehenden Abschnitt präsentierten Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften nanokristalliner Metalle keine Experimente dokumentiert, die neue Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen nachweisen. Da aufgrund der beschränkten Rechenkapazität die Simulationen auf unrealistisch hohe Dehnungsraten von etwa  $10^7 \text{ s}^{-1}$  beschränkt ist, ist nicht klar, ob bei einer Verformung im Laborexperiment diese Mechanismen wirklich zum Tragen kom-

men. Erst während der letzten drei Jahre, insbesondere motiviert durch die molekulardynamischen Simulationen, wurde die Verformung nanokristalliner Metalle systematisch im Experiment untersucht.

## 1.4 Zielsetzung und Gliederung

Zur weiteren Entwicklung und Verbesserung von nanostrukturierten Metallen ist es daher unerlässlich, mehr über die Deformationsmechanismen zu erfahren und herauszufinden, von welchen Parametern (Spannung, Dehnung, Dehnungsrate, Temperatur, etc.) und auch von welchen Mikrostruktureigenschaften (Korngröße, Versetzungen, Korngrenzeigenschaften, etc.) ihr Wirken abhängig ist.

Das Ziel dieser Arbeit besteht aus der Untersuchung von Verformungsprozessen an nanokristallinen Metallen. Es ist die Frage zu klären, ob und inwieweit neue Verformungsmechanismen in nanokristallinen Materialien, wie Korngrenzgleiten, zum Tragen kommen, ob Versetzungen in nanokristallinen Metallen vorhanden sind, ob sie sich bewegen können und inwieweit sie an der plastischen Deformation beteiligt sind.

Als Probenmaterial wurde edelgaskondensiertes Palladium gewählt. Es hat eine einfache, nämlich die kubisch flächenzentrierte Gittersymmetrie, deren Verformungsmechanismen im Grobkristallinen weitgehend verstanden sind. Die Edelgaskondensation hat als Synthesemethode den Vorteil vollständig dreidimensionale Proben zu erzeugen, die sich mit Standardmethoden kontrolliert verformen lassen und im wie hergestellten Zustand texturfrei sind.

Als Verformungsprozeß wurde Kaltwalzen gewählt. Es bietet die Möglichkeit die Größenordnung der Verformungsraten einzustellen und auch ein relativ sprödes Material, wegen der gleichzeitig zur Dehnung stattfindenden Kompression senkrecht dazu, großen Verformungen zugänglich zu machen. Ergebnisse von Zugverformungen an nanokristallinen Metallen, z.B. in [20, 21], zeigen eine Verformbarkeit bis zu einer wahren Dehnung von  $\epsilon < 0,05$ . Derart geringe Dehnungen hinterlassen auch nur wenige Hinweise im verformten Material, die Aufschluß auf Verformungsmechanismen geben können. Durch Kaltwalzen können bei grobkristallinen Materialien leicht Dehnungen von über  $\epsilon > 3,0$  realisiert werden. Wenn dies auf nanokristalline Metalle übertragbar ist, so ist zu erwarten, daß man wesentlich höhere Dehnungen als im Zugversuch realisieren kann. Desweiteren hinterläßt Kaltwalzen die Proben in einem homogen verformten Zustand, der eine Charakterisierung auch mit Röntgenbeugung möglich macht. Es ist dafür bekannt, daß bei Wirken des üblichen Verformungsmechanismus, wie er bei grobkristallinen Metallen wirkt, deutliche Texturen im Werkstoff, sogenannte Walztexturen, ausgebildet werden, welche demzufolge auch als Nachweis für Aktivität dieses Verformungsmechanismus benutzt werden können, bzw. kann ihr Fehlen auch als Nachweis dafür gelten, daß genau diese Art der Verformung nicht stattfindet.

Die Aufteilung der Arbeit ist wie folgt: Im folgenden Kapitel wird der Stand der Forschung zum Thema dargestellt, indem einige theoretisch errechnete mit den experimentellen und molekulardynamisch simulierten Meßergebnisse und Beobachtungen aus der

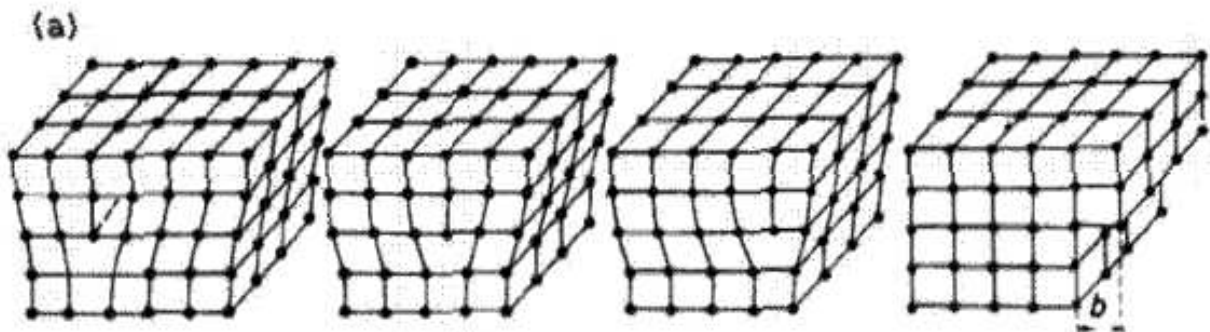
Literatur in Bezug gestellt werden. Dies gibt wichtige Hinweise für die Diskussion der Ergebnisse der folgenden Experimente. In diesem Rahmen wird zuerst allgemein auf Metallplastizität und auf die Besonderheiten der Versetzungen und deren Bewegungen in Materialien mit kubisch flächenzentrierter Gittersymmetrie eingegangen. Im dritten Kapitel wird die Auswertung der Röntgendiffraktogramme im Bezug auf Stapelfehler im Detail vorgestellt. Es wird mithilfe numerischer Rechnungen überprüft, ob das angewandte Verfahren tatsächlich in der Lage ist, aus der Verschiebung von Röntgenpeakpositionen gegeneinander eine Stapelfehlerdichte, die Rückschlüsse auf Versetzungsaktivitäten zulässt, in nanokristallinen Materialien zu bestimmen. Das vierte Kapitel beschreibt die Probensynthese durch Edalgaskondensation und die angewandten Verformungs- und Charakterisierungsmethoden, namentlich Kaltwalzen, Röntgenbeugung und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie. In Kapitel 5 sind die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, die dann in Kapitel 6 bezüglich der möglichen Rückschlüsse der Beobachtungen auf die wirkenden Verformungsprozesse diskutiert werden. Im letzten Kapitel befindet sich eine Zusammenfassung der Arbeit sowie ein Ausblick. Einige Ergebnisse dieser Dissertation sind schon in Fachzeitschriften publiziert worden. Für ergänzende Informationen wird deshalb auf die Referenzen [22, 23] hingewiesen.

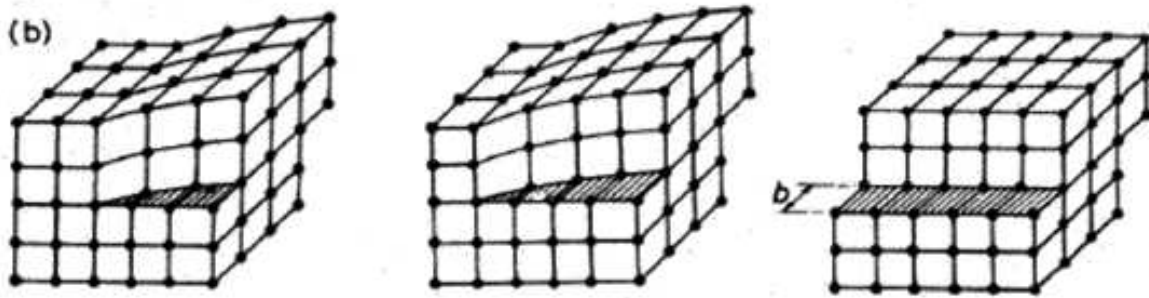
# Kapitel 2

## Verformung von Metallen mit kubisch flächenzentrierter Gittersymmetrie

### 2.1 Grundlagen der Verformung von Metallen

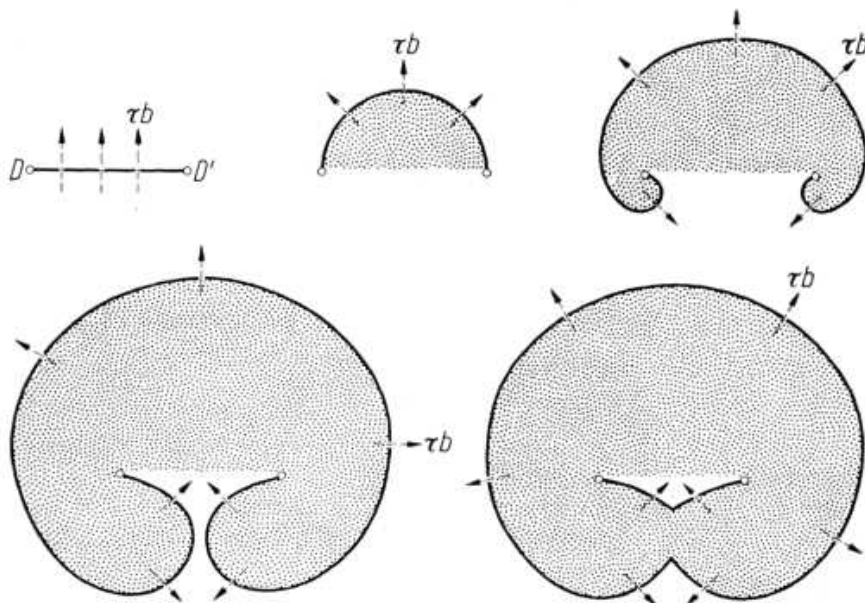
In Metallen mit ihrer kristallinen Struktur, wo jedes Atom, abgesehen von thermischen Schwingungen, einen festen Ort innerhalb des Gefüges hat, wird die Duktilität durch die Möglichkeit für Versetzungen, sich innerhalb des Gefüges entlang von Gleitebenen zu bewegen, bewerkstelligt. Abbildung 2.1 zeigt den Funktionsmechanismus der Bewegung der beiden Basisversetzungstypen, die Stufen- und die Schraubenversetzung, und verdeutlicht den für eine Verformung notwendigen Materialtransport, dargestellt mithilfe des Burgers Vektors  $\vec{b}$ . Kompliziertere Versetzungsverläufe kann man sich als Kombination von Stufen- und Schraubenversetzungen vorstellen. Allgemeiner können in einem Material mit nicht-primitiver kristalliner Anordnung zusätzlich zu vollständigen Versetzungen, bei deren Bewegung Atome so verschoben werden, daß die Gittersymmetrie erhalten bleibt, auch verschiedene Partialversetzungen gefunden werden, bei denen  $\vec{b}$  kleiner ist als bei





**Abbildung 2.1:** Verztzungsbewegung in einem kubisch primitiven Kristall, (a) Stufenversetzung: Materialtransport parallel zur Versetzungsbewegung, (b) Schraubenversetzung: Materialtransport senkrecht zur Versetzungsbewegung; entnommen aus [24].

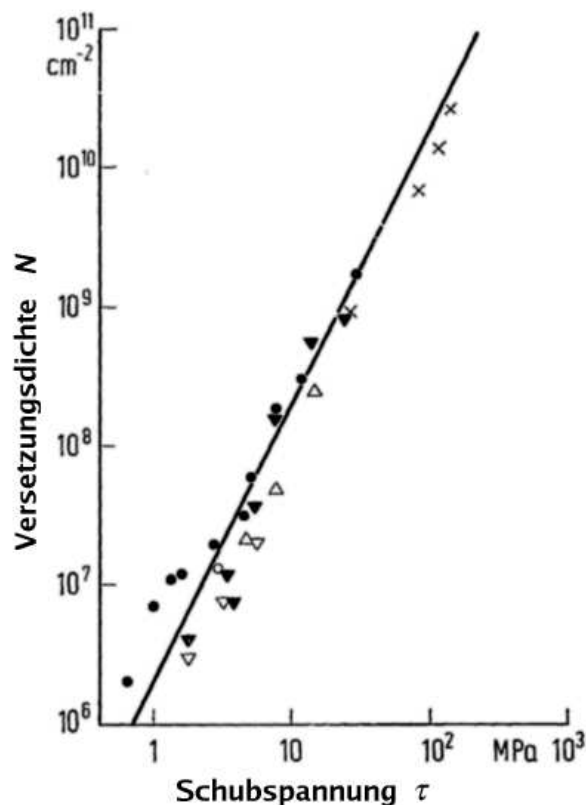
der vollständigen Versetzung. Abhängig von der Symmetrie des Kristallgitters existieren verschiedene Richtungen, in die eine Versetzung propagieren kann; diese liegen auf den Versetzungsgleitebenen. Die Kombination aus dem Burgersvektor einer Versetzung und der Ebene, in der sie sich bewegt, ist ein Gleitsystem. Die Bewegung einzelner Ver-



**Abbildung 2.2:** Verlauf einer Versetzungslinie, die an den Punkten  $D$  und  $D'$  verankert ist, z.B. durch andere Versetzungen oder Verunreinigungen im Material. Bei Anlegen einer Spannung  $\tau$  beginnt sich die Versetzungslinie wie abgebildet zu krümmen bis eine vollständige Schleife entsteht, die eine ausgedehnte Fläche versetzter Atome umschließt und die Basisversetzung zwischen  $D$  und  $D'$  reproduziert, wodurch, solange die Spannung weiterhin anliegt, ständig neue Versetzungen im Material produziert werden [25].

setzungen allein kann nicht die hervorragende Duktilität, die man bei so vielen Metallen beobachtet, erklären. Zusätzlich werden bei Anlegen von Spannungen in Metallen Mechanismen aktiviert, die die Anzahl von Versetzungen vervielfältigen. Das bekannteste Beispiel für einen solchen Vervielfältigungsmechanismus ist die Frank-Read Quelle, dargestellt in Abbildung 2.2. Befindet sich das Material unter Spannung, so kann eine Versetzungslinie, die an zwei Punkten angeheftet ist, sich zwischen diesen durchbiegen und unter Reproduktion der ursprünglichen Versetzungslinie eine geschlossene Schleife bilden. Solange die Spannung anliegt, kann eine Frank-Read Quelle ständig neue Versetzungen produzieren, die zum Materialtransport innerhalb des Werkstoffs und damit zur Plastizität beitragen können.

Die Ursache für die Duktilität von Metallen liegt demzufolge an der Fähigkeit von Versetzungen sich zu bewegen und sich selbst zu multiplizieren. Dieser die Plastizität bereitstellende Materialtransport kann jedoch nicht unbegrenzt stattfinden. Alle Experimente zeigen, daß auch bei Metallen die Verformbarkeit meistens sehr gut, aber dennoch begrenzt ist. Taylor fand heraus, daß mit steigender Versetzungsdichte  $n$  in einem Material mit dem



**Abbildung 2.3:** Versetzungsdichte auf einer Kupfereinkristalloberfläche in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $\tau$ . Die Versetzungen wurden mithilfe von Ätzgrübchen sichtbar gemacht. Die unterschiedlichen Symbole bezeichnen hierbei verschiedene Proben. Die Grafik wurde entnommen aus [25].



Schermodul  $G$  die kritische Spannung zum Propagieren einer Versetzung mit dem Burgersvektor  $\vec{b}$  gegeben ist durch

$$\tau_p = \frac{1}{3} Gb\sqrt{n}. \quad (2.1)$$

Die Versetzungsdichte selbst ist aber auch eine Funktion der anliegenden Spannung, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Begrenzung der Duktilität von Metallen hat ihre Ursache im Ansteigen der Versetzungsdichte bei angelegter Spannung, d.h. während der Verformung. Die unter Spannung erzeugten Versetzungen, die einerseits die plastische Verformung ermöglichen, führen im Gegenzug über ihre gegenseitige Wechselwirkung zu einer Verfestigung.

## 2.2 Einfluß der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften

Von besonderem Interesse ist die Wechselwirkung der Mikrostruktur mit den Versetzungsbewegungen in einem Metall während der Verformung. Zusätzlich zu den Wechselwirkungen der Versetzungen untereinander spielen auch Wechselwirkungen mit anderen Defekten wie Fremdatome, Leerstellen, Poren und Korngrenzen eine Rolle. Wie die experimentell beobachtbare Abhängigkeit von Materialeigenschaften [1,26,27], insbesondere der Zugfestigkeit und der Härte [20,28], von der Korngröße zeigt, ist der Einfluß von Korngrenzen auf die Versetzungsbewegung für die Verformungseigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Die Verformbarkeit eines polykristallinen Metalls ist gewährleistet, wenn jedes einzelne Korn innerhalb des Gefüges in der Lage ist, unter Beibehaltung seines Volumens jede beliebige Form anzunehmen. Im Gegensatz zu einkristallinen Materialien reichen im Polykristallinen die Gleitebenen für die Versetzungen nicht über die gesamte Probe, womit die Verformung über nur ein Gleitsystem (meist das am leichtesten zu aktivierende, das sogenannte Hauptgleitsystem) durch das angrenzende Korn, welches im Allgemeinen eine andere kristalline Orientierung hat, behindert wird. Durch die verschiedenen Vorzugsrichtungen bei der Verformung der einzelnen Körner versetzen sich diese selbst in einen Spannungszustand. Aufgrund der Anisotropie der mechanischen Eigenschaften innerhalb der Kristalliten und weil die Kornorientierungen lokal in verschiedene Richtungen zeigen, können dann auch andere, weniger günstig orientierte Gleitsysteme aktiviert werden. Von Mises fand heraus, daß für eine beliebige Deformation eines Kristalls fünf voneinander unabhängige Gleitsysteme existieren müssen [25]. Kristallgitter mit kubisch flächenzentrierter Symmetrie, wie das in dieser Arbeit untersuchte Palladium, erfüllen diese Bedingung und sind daher auch im polykristallinen Zustand gut verformbar.

Der Einfluß der Korngrenzen wird dann stark, wenn die Korngröße im Material so klein ist, daß sich während der Verformung die Versetzungen an den zahlreichen Korngrenzen aufstauen. Dies führt zu einer lokalen Spannungskonzentration, die mit der angelegten Spannung wächst, bis sie schließlich in der Lage ist eine Versetzungsquelle im Nachbarkorn zu aktivieren. Das ist das gängigste Modell zur Erklärung der im Experiment beobachteten

Hall-Petch Relation [20, 25, 29]:

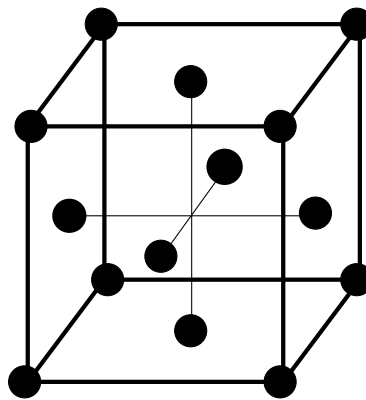
$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{f_1}{\sqrt{D}} \quad \text{bzw.} \quad H = H_0 + \frac{f_2}{\sqrt{D}} \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet  $\sigma_y$  die Fließspannung (Einsatz der plastische Verformung),  $D$  die Korngröße des Materials,  $H$  den Härtegrad und  $f_i$  einen materialabhängigen Proportionalitätsfaktor. Das bedeutet, daß die Festigkeit eines Metalls mit fallender Korngröße zunimmt. Dies ist ein seit langem bekannter Effekt, der oft in der Werkstoffsynthese angewandt wird. So kann zum Beispiel beim Gießen von Aluminium durch Zugabe von Magnesium das Kornwachstum gehemmt werden, wodurch eine Verfeinerung der Kornstruktur und damit eine höhere Festigkeit gegenüber plastischer Verformung erreicht wird.

## 2.3 Versetzungen und Gitterfehler

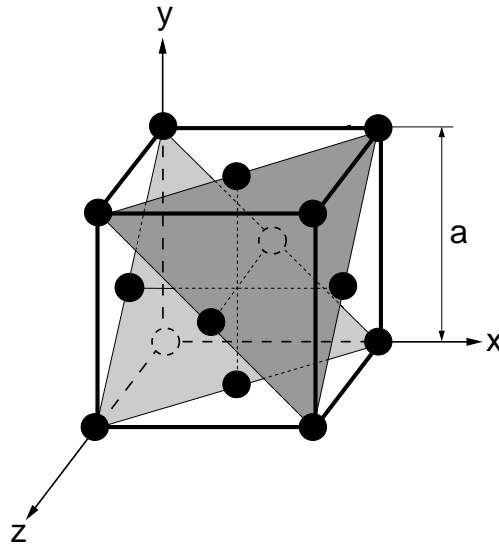
### 2.3.1 Partialversetzungen und Stapelfehler

Die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur zeichnet sich dadurch aus, daß zusätzlich zu den Atomen, die in den Ecken der kubischen Einheitszelle angeordnet sind, sich auch Atome in den Zentren der Seitenflächen befinden. In Abbildung 2.4 ist die Einheitszelle dieser Gitterstruktur dargestellt. Die Gleitsysteme für Versetzungen liegen für solche Materiali-



**Abbildung 2.4:** Die symmetrische Einheitszelle einer kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur.

en bei Raumtemperatur ausschließlich in den (111)-Ebenen und entsprechen dem Versatz eines Eckatoms auf die flächenzentrierte Position. Jede der vier (111)-Ebenen trägt drei Möglichkeiten für eine vollständige Versetzung bei. Das ergibt insgesamt zwölf Gleitsysteme für vollständige Versetzungen, man beschreibt sie mit  $\{111\}\langle 110 \rangle$ . Reduziert man diese auf die Anzahl der voneinander unabhängigen, d.h. Gleitsysteme, die nicht durch Nacheinanderausführung von anderen simuliert werden können, so kommt man auf fünf unabhängige Gleitsysteme, genau so viel, wie man nach von Mises [25] für eine willkürliche Verformung unter Beibehaltung des Volumens benötigt. In Abbildung 2.5 sind die (111)-Ebenen in der Einheitszelle dargestellt. Auch durch das Atom im Koordinatenursprung

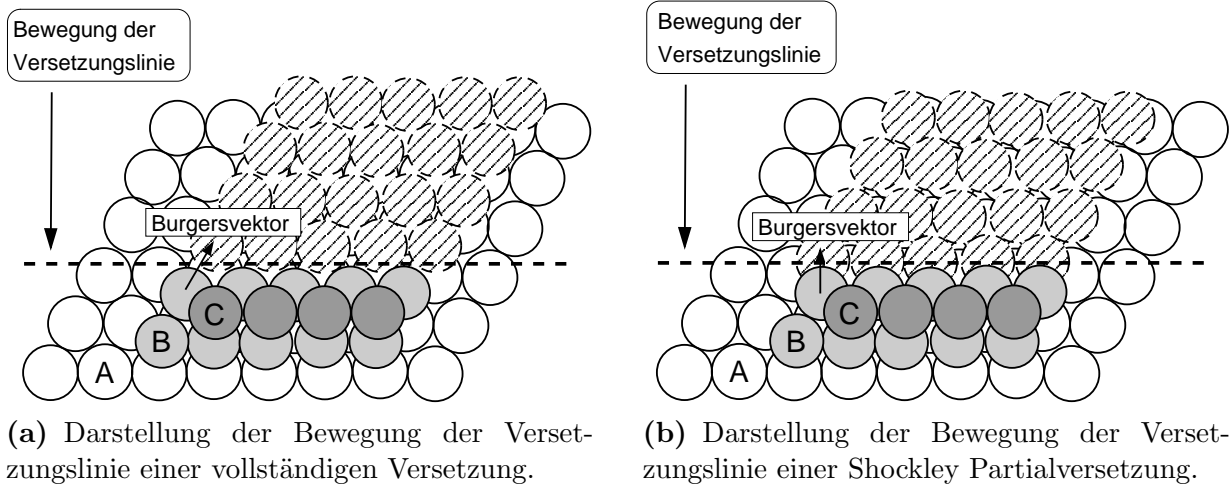


**Abbildung 2.5:** Die (111)-Ebenen in einer der vier möglichen Richtungen in einer fcc Einheitszelle. Diese entsprechen gerade denen der Stapelung einer dichtest gepackten Kugelpackung in der ABC-Struktur.

existiert eine identische ebenfalls um  $\frac{1}{\sqrt{3}}a$  versetzte Ebene in der Kugelpackung, wodurch die wohlbekannt Stapelreihenfolge ...ABCABCABC... der (111)-Ebenen in solchen Materialien zustande kommt.

Im Gegensatz zu vollständigen Versetzungen, die das von ihnen durchquerte Gebiet wieder mit der gleichen kristallinen Struktur wie zuvor hinterlassen, existieren in Materialien mit nicht primitiver Gittersymmetrie auch sogenannte Partialversetzungen. Diese hinterlassen einen Gitterfehler bei ihrer Bewegung durch das Metallgitter. Die häufigste Partialversetzung in fcc Materialien ist die sogenannte Shockley Partialversetzung. Diese bewegt sich ebenfalls innerhalb der (111)-Ebenen. In Abbildung 2.6 ist der Verlauf der Bewegung einer Versetzungslinie für den Fall einer vollständigen und den einer Shockley Partialversetzung auf einer (111)-Ebene (A-Schicht) grob vereinfacht dargestellt. Die weißen Kugeln repräsentieren die untersten Atome in der A-Ebene. Die hell- und dunkelgrauen Atome sind ausschnittshaft für die B- und C-Ebene der fcc Kugelpackung eingezeichnet. Hinter der Versetzungslinie (gestrichelt) sind die neuen Positionen der Atome aus der B-Ebene schraffiert dargestellt. Während die vollständige Versetzung bei ihrer Bewegung durch den Kristall die Gittersymmetrie nicht verändert<sup>1</sup>, bewirkt die in Abbildung 2.6(b) dargestellte Partialversetzung eine Veränderung der Reihenfolge der Stapel Ebenen: Die ursprüngliche Stapelreihenfolge ...ABC... (von unten nach oben), wie sie vor der gestrichelt eingezeichneten Versetzungslinie noch sichtbar ist, verwandelt sich lokal hinter der Ver-

<sup>1</sup>Es findet jedoch trotzdem ein Materialtransport statt. Um das zu erkennen müßte man einen Burgersumlauf senkrecht zur (111)-Gleitebene über und unter der Versetzungslinie beschreiben, der genau in  $\vec{b} = \frac{1}{\sqrt{3}} a \vec{e}_{(110)}$  resultiert. Das hätte zur Folge, daß die schraffierten Kugeln und die Kugeln der B-Ebene in einem Bereich nahe der Versetzungslinie enger zusammen liegen müßten, um das Einschieben einer kompletten (111)-Ebene darzustellen. Darauf wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.



**Abbildung 2.6:** Atomare Bewegung beim Durchlauf einer Versetzungslinie (gestrichelte Linie) durch ein kfz Material. Die schraffierten Atome bezeichnen die aus der ursprünglichen B-Ebene der Kugelpackung versetzten Atome. Der kleine Pfeil entspricht in Richtung und Länge dem Burgersvektor  $\vec{b}$  der Versetzung. Der große Pfeil am Rand zeigt die Bewegungsrichtung der Versetzungslinie. Man erkennt im zweiten Bild den beim Durchlauf der Partialversetzung hinterlassenen Stapelfehler.

setzungslinie in ...ACA..., einer Stapelung wie sie in hexagonal dichtest gepackten (hdp) Materialien vorliegt. Diesen zweidimensionalen Gitterfehler in kfz Materialien bezeichnet man als intrinsischen Stapelfehler. Dieser Stapelfehler ist mit einer spezifischen Energie pro Fläche verbunden, deren Höhe abhängig vom Material ist. In Tabelle 2.1 sind die Stapelfehlerenergien für einige bekannte kfz Metalle aufgelistet. Dieser Energiebeitrag bestimmt wesentlich das Auftreten von Partialversetzungen in einem Metall. Ausgehend von einer vollständigen Versetzung, wie  $\frac{a}{2}[\bar{1}01]$  in der (111)-Ebene, besteht in einem kfz Material die Möglichkeit, sich innerhalb dieser Ebene in zwei Shockley Partialversetzungen aufzuteilen, beispielsweise

$$\frac{a}{2}[\bar{1}01] \longrightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2]. \quad (2.3)$$

**Tabelle 2.1:** Experimentell und theoretisch ermittelte spezifische Energie intrinsischer Stapelfehler  $\gamma_{sf}$  einiger bekannter kfz Metalle. angegeben in  $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}\right]$

Metall	Pd	Ag	Au	Al	Ni	Pt	Cu
expt. aus [29]	180	16	32	166	125	322	45 (18)
theor. aus [30]	166	29	50	96		373	18
theor. aus [31]	220			78		330	

Diese Partialversetzungen haben einen kleineren Burgersvektor als die vollständige Versetzung. Um herauszufinden, ob Versetzungen in mehrere kleinere aufsplitten, bedient man sich im Fall von vollständigen Versetzungen des Frank Kriteriums. Für die Energie  $W$  einer Versetzungslinie pro Längeneinheit  $L$  gilt [29]:

$$E_L = \frac{W}{L} \sim Gb^2 \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet  $G$  den Schermodul und  $b$  den Betrag des Burgersvektors der Versetzung. Eine einfache energetische Abschätzung resultiert darin, daß eine Aufspaltung stattfindet, wenn:

$$b_1^2 + b_2^2 < b^2 \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet  $b$  den Betrag des Burgersvektors der ursprünglichen Versetzung und  $b_i$  sind die Beträge der Teilversetzungen, mit  $\vec{b} = \sum_i \vec{b}_i$ . Die Länge des Burgersvektor einer vollständigen Versetzung in einem kfz Metall ist  $b = \frac{1}{2}\sqrt{2}a$  und die des Burgersvektors einer Shockley Partialversetzung ist  $b_{1,2} = \frac{1}{6}\sqrt{6}a$ . Auch hier bezeichnet  $a$  den Gitterparameter der Einheitszelle des Materials. Setzt man diese Werte in Ungleichung 2.5 ein, so erkennt man, daß das Frank Kriterium für diese Art der Aufteilung erfüllt ist. Unter der Annahme, daß die Versetzungslinien der beiden Partialversetzungen parallel verlaufen, stoßen sie sich mit der Kraft pro Einheitslänge

$$\frac{F_R}{L} = \frac{G}{2\pi R}(\vec{b}_1 \cdot \vec{\xi})(\vec{b}_2 \cdot \vec{\xi}) + \frac{G}{2\pi(1-\mu)R} [(\vec{b}_1 \times \vec{\xi}) \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{\xi})] \quad (2.6)$$

ab [29]. Dabei bezeichnet  $G$  den Schermodul und  $\mu$  die Poissonzahl des Materials,  $\vec{\xi}$  ist der Einheitsvektor in Richtung der Versetzungslinie und  $R$  ist der Abstand der beiden Versetzungen. Da es sich hier aber um Partialversetzungen handelt, muß man beachten, daß über der Fläche, die zwischen den beiden Partialversetzungen aufgespannt wird, ein Stapelfehler vorliegt, der mit der Energie  $\frac{E}{L} \approx \gamma_{sf}R$  pro Längeneinheit der Versetzungslinie behaftet ist. Dies verursacht eine anziehende Kraft gemäß

$$\frac{F_A}{L} = \frac{\partial}{\partial R} \frac{E_A}{L} = \gamma_{sf}. \quad (2.7)$$

Das Gleichsetzen mit 2.6 liefert nach einigen Vereinfachungsschritten für die Ausdehnung  $R_E$  eines Stapelfehlers im Kräftegleichgewicht

$$R_E = \frac{Gb_1^2}{8\pi\gamma_{sf}} \frac{2-\mu}{1-\mu} \left( 1 - \frac{2\mu \cos(2\beta)}{2-\mu} \right), \quad (2.8)$$

wobei  $\beta$  der Winkel der (vollständigen) Ausgangsversetzung zu ihrem Burgersvektor und somit  $\beta_{1,2} = \beta \pm 30^\circ$  die Winkel der entsprechenden Shockley Partialversetzungen sind. Je nach Orientierung der Ausgangsversetzung ergeben sich damit für Palladium Werte zwischen 0,37 und 0,63 nm; das entspricht etwa der Größe einer Einheitszelle.

### 2.3.2 Verformungszwillinge

Inwiefern Partialversetzungen am Verformungsprozeß beteiligt sind, läßt sich durch die Art und Anzahl der Gitterfehler nach der Verformung abschätzen. So sind Stapelfehler in kfz Metallen immer ein Indiz für die Aktivität von Shockley Partialversetzungen. Ein weiterer Gitterfehler, der sich oft beim Verformen von kfz Metallen bildet, insbesondere wenn die Stapelfehlerenergie niedrig ist, wie z.B. in Kupfer, sind sogenannte Verformungszwillinge. Bei einem Zwillingfehler bildet sich in der Stapelreihenfolge der (111)-Ebenen ab der Zwillingsgrenze eine exakt spiegelverkehrte Anordnung zur ursprünglichen aus. So wird beim Durchlauf einer Shockley Partialversetzung auf einer von vielen übereinanderliegenden (111)-Ebenen aus der ursprünglichen Anordnung ...*ABCABCABC*... wie oben beschrieben nach der ersten  $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ -Partialversetzung die Reihenfolge

$$\dots ABCABCABC\dots + \frac{a}{6}[\bar{2}11] \longrightarrow \dots ABCA|CABCA\dots \quad (2.9)$$

Der senkrechte Strich soll bei dieser Schreibweise den Stapelfehler und somit die Gleitebene der Partialversetzung hervorheben. Eine zweite Partialversetzung in der nächsthöheren Ebene verwandelt die Struktur in

$$\dots ABCA|CABCA\dots + \frac{a}{6}[\bar{2}11] \longrightarrow \dots ABCA|C|BCAB\dots \quad (2.10)$$

Dieser „doppelte“ Stapelfehler wird in der Literatur auch als extrinsischer Stapelfehler bezeichnet. Führt man diese Vorgehensweise sukzessiv mit weiteren Shockley Partialversetzungen fort, so entsteht die Struktur

$$\dots ABCABCABC\dots + n \frac{a}{6}[\bar{2}11] \longrightarrow \dots ABCA|C|B|A|C|B\dots \quad (2.11)$$

Nach der Ebene mit der ersten Partialversetzung hat sich eine spiegelverkehrte Struktur der ursprünglichen Stapelung gebildet, ein Zwilling oder auch „Mikrozwilling“ genannt, wenn er sich nur über wenige Stapelebenen erstreckt. Innerhalb des Zwillings ist die für das Material vorteilhafte kfz Struktur wieder vorhanden, eine Abschätzung der spezifischen Energie  $\gamma_{tb}$  dieses Gitterfehlers liefert nach [32] gerade die Hälfte der Stapelfehlerenergie:

$$\gamma_{sf} \approx 2\gamma_{tb}. \quad (2.12)$$

Versetzungsmechanismen, die eine Kaskade von übereinander erfolgenden Shockley Partialversetzungen erklären können, waren bisher einer direkten Beobachtung nicht zugänglich. Jedoch findet man in der Literatur zwei grundlegende Arten von Mechanismen, die in der Lage wären, einen Zwilling auszubilden:

#### Der Polmechanismus

Der Polmechanismus, wie z.B. beschrieben in [25], basiert auf der Rotation einer sogenannten Zwillingsversetzungslinie, die eine Shockley Partialversetzung ist, um eine schraubenartige Polversetzung, die einen Anteil senkrecht zur Gleitebene der Zwillingsversetzung hat,

der gerade dem Ebenenabstand  $\frac{a}{\sqrt{3}}$  entspricht. Dabei transportiert die Polversetzung wie eine Wendeltreppe die Partialversetzung nach jedem Umlauf in die nächste (111)-Ebene, um diese in die Zwillingposition zu überführen. Jedoch sind die erforderlichen Spannungen zur Kreation dieser eher ungünstigen Versetzungsaufteilungen extrem hoch:  $\tau \approx 0.8 G$  [33], viel höher als gewöhnlicherweise im Experiment für Verzwillingungen beobachtet wird. Um dieses Problem zu umgehen, finden sich in der Literatur zahlreiche Vorschläge für teilweise sehr komplexe Versetzungsmechanismen, jedoch sind diese nie direkt nachgewiesen worden, da sich Versetzungen während der Verformung mit hoher Geschwindigkeit<sup>2</sup> ausbreiten und sich somit einer in-situ Messung entziehen.

### Der „double-cross-slip“ Mechanismus

Die zweite Klasse ist der sogenannte „double-cross-slip“ Mechanismus, dargestellt z.B. in [29, 33, 34]. Vollständige Versetzungen wie z.B.  $\frac{a}{2}[\bar{1}01]$  in kfz Metallen haben die Eigenschaft, in mehreren Ebenen gleiten zu können. Die hier genannte Partialversetzung kann zum Beispiel in der (111)-, der ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )-, der ( $\bar{1}11$ )- und der (11 $\bar{1}$ )-Ebene gleiten. Hat eine solche Versetzung Schraubencharakter, so kann sie ihre Bewegung auf einer anderen Gleitebene fortsetzen, das bezeichnet man als „cross-slip“ oder Quergleiten [35]. Ändert sie sofort die Richtung noch ein zweites Mal wieder in die ursprüngliche, so bezeichnet man dies als „double-cross-slip“. Dieser Vorgang findet oft statt, wenn die Versetzung Hindernissen wie Verunreinigungen, Fehlstellen oder anderen (abstoßenden) Versetzungen ausweichen muß, ihre ursprüngliche Richtung aber aufgrund der Richtung der anliegenden Spannung beibehalten will. Nun betrachtet man eine festgeheftete vollständige Versetzung genau wie die in Abbildung 2.2 dargestellte Frank-Read Quelle, die sich allerdings in Schraubenorientierung befinden muß. Diese kann sich wie oben beschrieben in Materialien mit niedriger Stapelfehlerenergie in zwei Shockley Partialversetzungen aufteilen, nämlich eine führende, die einen Stapelfehler aufspannt, und eine stationäre, die ihre Position vorerst beibehält. Genau wie bei der Frank-Read Quelle wird sich die Linie der führenden Versetzung biegen und einen Versetzungsring bilden, der allerdings eine versetzte Fläche mit einem Stapelfehler umschließt. Ist der Kreis geschlossen, rekombiniert die führende, hier auch Zwillingversetzung genannt, mit der stationären Partialversetzung wieder zu der ursprünglichen vollständigen Versetzung. Ein weiteres Mal kann dies jedoch innerhalb dieser Ebene nicht stattfinden, denn dann wäre der erzeugte Stapelfehler von der Art ...*ABCA|ABC*..., eine sehr hochenergetische Konfiguration, bei der Atome zweier benachbarter Ebenen exakt übereinander lägen. Stattdessen führt die vollständige Versetzung den oben beschriebenen „double-cross-slip“ in die nächst höhere Ebene durch, wo sie dann wieder dissoziieren kann und somit Schritt für Schritt den Zwilling generiert.

Alle hier vorgeschlagenen Versetzungsmechanismen zur Entstehung von Verformungszwillingen basieren auf der Ausbildung von Shockley Partialversetzungen, die in ihrer Abfolge genau so koordiniert sind, daß sie sukzessive übereinanderliegende (111)-Ebenen um  $\frac{a}{6}$

---

<sup>2</sup>Versetzungen, die sich nicht in einem Kräftegleichgewicht befinden (instabile Versetzungen), breiten sich mit Schallgeschwindigkeit im Materialgefüge aus.

in (112)-Richtung verschieben. Diese Versetzungen bezeichnet man auch als Zwillingspartialversetzungen. Ihre Aktivität hängt maßgeblich von der Stapelfehlerenergie des Materials ab. Mit der Ausbildung von Verformungszwillingen sollte also nur in Materialien mit niedriger Stapelfehlerenergie zu rechnen sein, was mit experimentellen Beobachtungen sehr gut übereinstimmt.

## 2.4 Kornorientierungen und Texturbildung

Eine weitere Veränderung der Mikrostruktur von kfz Metallen, die bei starker Verformung oft beobachtet wird, ist die Ausbildung von bevorzugten Kornorientierungen, sogenannten Texturen, und eine im Mikroskop sichtbare Verformung ihrer Kristallite. In diesen Fällen wird die Änderung der äußeren Form letztendlich durch Verformung der einzelnen Körner getragen. Die makroskopische Verformung spiegelt sich dann in der Verformung der individuellen Körner wieder, z.B. in einer Elongation der Kornform. Innerhalb eines Kornes wird der Materialfluß über die Bewegung von Versetzungen realisiert. Dort ist die Verformbarkeit des Materials aufgrund der kristallinen Struktur stark anisotrop. Das Korn wird sich in erster Linie in die Richtung verformen, die von den Gleitsystemen leicht zu bewerkstelligen ist und den dadurch entstehenden Misfit im Gefüge dadurch verhindern, daß es Spannungen an den entsprechenden Stellen der Nachbarkörner erzeugt. In einem komplizierten Zusammenspiel von Spannungszuständen um die Körner und ihrer Verformung beginnt die kristalline Ausrichtung der Körner in eine für die Art der Verformung günstige Richtung zu rotieren. Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele für die Verformung von kfz Materialien und die daraus resultierenden Texturen. Die beiden Texturanteile  $\langle 111 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$  bei der Zugverformung hängen empfindlich von der Stapelfehlerenergie des Metalls ab. Das rührt daher, daß in Metallen, in denen vollständige Versetzungen leicht in weit aufgespannte Partialversetzungen aufteilen, das Quergleiten von Schraubenversetzungen effektiv unterdrückt wird, weil die beiden Partialversetzungen unterschiedliche Quergleitebenen hätten. In Materialien mit sehr hoher Stapelfehlerenergie hingegen können Quergleitprozesse leichter aktiviert werden, da Versetzungen hauptsächlich in perfekter Form vorliegen. Betrachtet man nun einen Kristalliten eines kfz Metalls während eines Zugexpe-

**Tabelle 2.2:** Bildung von kristallinen Vorzugsrichtungen bei drei grundlegenden Kaltverformungsarten für kfz Metalle [36]. In spitzen Klammern ist dabei die Richtung der Vorzugsorientierung in der Verformungsachse angegeben. Beim Walzen entsprechen die Millerschen Indizes in den geschweiften Klammern der kristallographischen Vorzugsebene parallel zur Walzebene und die Indizes in spitzen Klammern beschreiben analog zu den uniaxialen Verformungen die Textur in Walzrichtung.

Verformung	uniaxialer Zug	uniaxiale Kompression	Walzen
Textur	$\langle 111 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ oder $\{110\}\langle \bar{1}12 \rangle$



rimentes, so wird zunächst das Gleitsystem vom Typ  $\frac{a}{2}[110]$  aktiviert, bei dem der Anteil der Spannung in Richtung der Gleitebene projiziert auf die Richtung des Gleitsystems (oder auch Burgersvektor des Gleitsystems) am größten ist<sup>3</sup>.

Da die plastische Verformung dann i.A. nicht in Richtung der Zugspannung erfolgt, werden Spannungen an den Nachbarkörnern induziert. Versetzungen in Metallen mit hoher Stapelfehlerenergie beginnen dann als Antwort auf diese Spannungen querzugleiten, während in Metallen mit niedriger Stapelfehlerenergie ein weiteres Gleitsystem aktiviert werden muß, welches dann zu einer zweiten Vorzugsorientierung im Material führt [37]. Experimente zeigen, daß die  $\langle 111 \rangle$ -Textur nach Zugverformung von kfz Materialien mit hoher Stapelfehlerenergie sehr ausgeprägt ist, z.B. hat bei stark zugverformtem Aluminium 90% des Materials die  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Zugrichtung, wohingegen bei Materialien mit niedriger Stapelfehlerenergie der Anteil viel geringer ist, z.B. 15% in Silber [36].

Kompressionstexturen sind mit solch einfachen Analogien nicht mehr plausibel zu erklären. Wie in [34] beschrieben führt nur eine Berechnung der stabilen Endorientierung der einzelnen Körner nach einer Kompression zu einer Erklärung für das Auftreten von Texturen. Dabei ist die hier beschriebene  $\langle 110 \rangle$ -Textur keinesfalls so stark ausgeprägt wie bei Zugverformungen, sondern eher auf das Nichtvorhandensein von  $\langle 111 \rangle$ -Orientierungen innerhalb eines Bereichs von  $20^\circ$  zurückzuführen.

Im Gegensatz zu uniaxialen Verformungen finden beim Walzen mehrere Verformungsarten gleichzeitig statt, zum einen eine Kompression senkrecht zur Walzebene und desweiteren eine Zugverformung in Richtung der Walzebene. Aus diesem Grund sind die Orientierungen in Kompressionsrichtung nicht mehr zufällig verteilt. Die Körner zeigen auch Texturen in der Walzebene. Man beobachtet also die oben beschriebenen Fasertexturen in Walzrichtung und senkrecht dazu bevorzugte kristallographische Ebenenorientierungen zur Walzebene, die in geschweiften Klammern geschrieben sind. Die am häufigsten gefundenen Texturen sind die  $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ -Textur und die  $\{110\}\langle \bar{1}12 \rangle$ -Textur. Es existieren noch weitere Typen von Walztexturen in kfz Metallen, jedoch sind dies die beiden prominentesten Vertreter. Letztere ist bekannt als Messingtextur und ist die am häufigsten vorzufindende in kfz Legierungen. In reinen Materialien mit niedriger Stapelfehlerenergie findet man oft die  $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ -Textur, auch bekannt als Kupfertextur. Das ist allerdings keinesfalls zwingend. Silber, ebenfalls ein Metall mit sehr niedriger Stapelfehlerenergie, bildet beim Walzen Texturen vom Messingtyp, die erst bei höheren Temperaturen, wenn weniger Stapelfehler ausgebildet werden, zum Kupfertyp wechselt. Eine vollständige und experimentell verifizierte Theorie zur Erklärung der Walztexturen in den verschiedenen kfz Metallen existiert zur Zeit nicht. Jedoch sind Walztexturarten in kfz Metallen stark ausgeprägt und experimentell sehr gut dokumentiert.

---

<sup>3</sup>Den Quotienten aus dieser auf das Gleitsystem projizierten Spannung und der außen anliegenden Spannung bezeichnet man auch als Schmidfaktor.

## 2.5 Verformung nanokristalliner kfz Metalle

### 2.5.1 Versetzungen und Versetzungsmechanismen in nanokristallinen Materialien

Wie in der Einleitung bereits erwähnt verändert sich das Verformungsverhalten von Metallen drastisch, wenn die Mikrostruktur verfeinert wird, d.h. wenn die Korngröße klein ist. Die kritische Schubspannung, bei der die plastische Verformung einsetzt, folgt der Hall-Petch Relation, was zum einen auf den Einfluß der Korngrenzen als Hindernis der Versetzungsbe-  
 wegungen zurückgeführt wird. Eine alternative Erklärung liegt in der Größenabhängigkeit der Aktivierungsspannung für Standardversetzungsquellen vom Frank-Read Typ. Eine auf-  
 gebogene Versetzungslinie, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, hat eine Energiedifferenz zur  
 ursprünglichen Versetzungslinie von

$$\Delta W_{\text{screw}} = \frac{Gb^2L}{4\pi(1-\mu)} \left[ \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) \ln \frac{L}{\rho} - 0.04\mu - 2.05 \right] \quad (2.13)$$

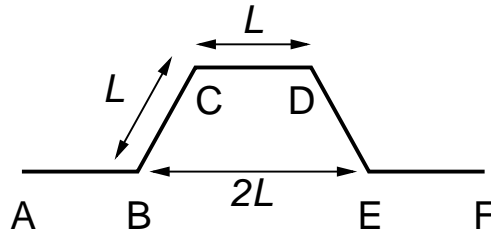
$$\approx \frac{Gb^2L}{4\pi(1-\mu)} \left( \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) \ln \frac{L}{\rho} - 2 \right) \quad (2.14)$$

für eine reine Schraubenversetzung und

$$\Delta W_{\text{edge}} = \frac{Gb^2L}{4\pi(1-\mu)} \left[ \left(1 - \frac{3\mu}{2}\right) \ln \frac{L}{\rho} + 2\mu - 2.05 \right] \quad (2.15)$$

$$\approx \frac{Gb^2L}{4\pi(1-\mu)} \left( \left(1 - \frac{3\mu}{2}\right) \ln \frac{L}{\rho} + 2(\mu - 1) \right) \quad (2.16)$$

für eine reine Stufenversetzung [29]. Dabei beschreibt  $L$  die Kantenlänge eines Halbhexagons und  $\rho$  ist der minimale Abstand, ab dem eine Wechselwirkung von Versetzungslinien mit ihrer Umgebung berücksichtigt wird. Dieser untere „cut-off“ Radius verhindert das Divergieren der Energieterme, die in unmittelbarer Nähe der exakten Atompositionen natürlich nicht korrekt sind. Eine gerade Versetzungslinie mit dem Orientierungswinkel  $\beta$  zwischen



**Abbildung 2.7:** Die Aufbiegung einer Versetzungslinie, die ursprünglich entlang der Linie  $AF$  verlief, wird hier durch einen hexagonalen Streckenzug mit der Kantenlänge  $L$  approximiert.

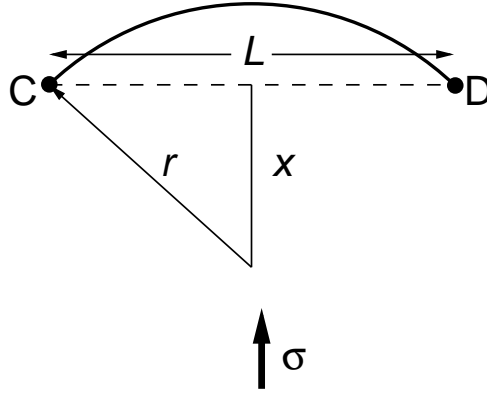
Burgersvektor  $\vec{b}$  und Versetzungslinienrichtung  $\vec{g}$  hat im Falle einer solchen Aufbiegung die Energie

$$\Delta W(\beta) = \cos^2(\beta) \Delta W_{\text{screw}} + \sin^2(\beta) \Delta W_{\text{edge}}. \quad (2.17)$$

Daraus läßt sich eine Abschätzung für die Linienspannung oder Linienergie einer ausgedehnten Versetzungslinie ableiten, und man erhält:

$$E_L = \frac{\partial(\Delta W)}{\partial L} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \left\{ \left[ 1 - \frac{\mu}{2}(3 - 4\cos^2(\beta)) \right] \ln \frac{L}{\rho} - 1 + \frac{\mu}{2} \right\} \quad (2.18)$$

Betrachtet man nun den Ausgangszustand einer Frank-Read Quelle, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, so erkennt man, daß eine festgeheftete Versetzungslinie auf eine äußere Spannung  $\sigma$  in der Art reagiert, daß sie sich krümmt. Da Versetzungslinien jedoch mit einer



**Abbildung 2.8:** Die Aufbiegung einer ursprünglich geraden Versetzungslinie bei Anlegen einer äußeren Spannung  $\sigma$  zu einem Bogen mit Radius  $r$ .

Linienenergie behaftet sind, erzeugt diese Verlängerung eine Gegenspannung, so daß bei moderaten Spannungen  $\sigma$  ein Gleichgewichtszustand entstehen kann. Diese Linienspannung wird immer versuchen, die Krümmung der Versetzungslinie rückgängig zu machen, das heißt, sie will lokal den Krümmungsradius  $r$  vergrößern. Wie aus Abbildung 2.8 ersichtlich, hat der Krümmungsradius  $r$  den Wert  $r = \sqrt{\frac{L^2}{4} + x^2}$ , wobei  $L$  die Länge der ursprünglichen Versetzungslinie ist und  $x$  der Abstand der ursprünglichen Versetzungslinie zum Mittelpunkt des Krümmungskreises. Verschiebt sich die Versetzungslinie nach oben, so wird der Krümmungsradius zunächst kleiner. Eine einfache Rechnung zeigt, daß der Krümmungsradius bei dem Wert  $x = 0$  sein Minimum erreicht. Das entspricht gerade einer Halbkreisconfiguration. Von diesem Zustand aus bewirkt jede Veränderung der Versetzungslinie, auch ein weiteres Aufbiegen, eine Vergrößerung des Krümmungsradius, d.h. daß keine weitere Erhöhung der von außen angelegten Spannung  $\sigma$  nötig ist, um die Versetzungslinie zu bewegen. Sie wird sich, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, reproduzieren und somit als sogenannte Orowanquelle ständig neue Versetzungen erzeugen. In der Halbkreisconfiguration entspricht eine infinitesimale Änderung des Krümmungsradius  $dr$  dann gerade einer Linienlängenänderung  $\pi dr$  und somit einem globalen Energiezuwachs von  $E_L \pi dr$ . Dieser wird durch die äußere mechanische Spannung dem System zugeführt. Unter einer Scherspannung  $\sigma$  entspricht  $b\sigma$  gerade der Kraft pro Längeneinheit entlang der Versetzungslinie [29]. Die Gesamtkraft entlang des Halbkreises ist dann  $b\sigma\pi r$ . Eine

Ausdehnung entlang der Radialkomponente führt dann zur Energieänderung von  $b\sigma\pi r dr$ . Daraus ergibt sich folgende Gleichgewichtsbeziehung

$$b\sigma = \frac{E_L}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi r(1-\mu)} \left\{ \left[ 1 - \frac{\mu}{2}(3 - 4\cos^2(\beta)) \right] \ln \frac{L}{\rho} - 1 + \frac{\mu}{2} \right\} \quad (2.19)$$

Der kritische Radius beträgt  $r = L/2$ . Zusammen mit einigen typischen Materialparametern wie  $\mu = 1/3$  und  $L \approx 10^3\rho$  ergeben sich Abschätzungen für die Aktivierungsspannungen, also die Spannungen, bei denen kein Gleichgewichtszustand mehr existiert und die Quelle ständig neue Versetzungen produziert:

$$\sigma_{\text{crit}}(\beta = 90^\circ) \approx 0,6 \cdot \frac{Gb}{L} \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{crit}}(\beta = 0^\circ) \approx 1,7 \cdot \frac{Gb}{L} \quad (2.20)$$

Ein Vervielfältigungsmechanismus für Versetzungen ist unabdingbar, um die Duktilität von Metallen bereitzustellen. Bedenkt man aber, daß die Ausdehnung  $L$  einer Versetzungsquelle durch die Korngröße  $D$  beschränkt ist, und beachtet die Form von Frank-Read Quellen, so muß  $2L < D$  sein. Dann ist

$$\sigma_{\text{crit}} > \frac{2Gb}{D}. \quad (2.21)$$

Das bedeutet aber, daß für Materialien mit Korngrößen von  $D = 10$  nm (z.B. das hier untersuchte Palladium mit einem Schermodul von  $G = 43,6$  GPa [38] und einem typischen Burgersvektor  $b = \frac{1}{2}\sqrt{2}a$  mit der Gitterkonstante  $a = 389$  pm, d.h.  $b = 275$  pm) die Aktivierungsspannung von Versetzungsquellen im Innern eines Kornes mindestens

$$\sigma_{\text{crit}} > 2400 \text{ MPa} \quad (2.22)$$

ist. Dieser Wert liegt weit überhalb der typischen Zugfestigkeit von Metallen (kleiner als 300 MPa). Experimentell wurden bei nanostrukturierten Materialien, z.B. in Form von Nanopartikeln in einer amorphen Matrix [1], schon Festigkeiten in diesem Größenbereich beobachtet, jedoch nie in Verbindung mit hoher Duktilität. Ist die Festigkeit des Materials geringer als diese Aktivierungsspannung, was bei duktilen Materialien zu erwarten ist, dann können Prozesse, die üblicherweise die plastische Verformung tragen, nicht mehr einsetzen, bevor ein Bruch stattfindet. Das hat zur Folge, daß die Verformung von nanokristallinen Metallen *nicht* über Standardmechanismen erfolgen kann, die die Bildung von Versetzungen im Korninnern erfordern. Daher wird in den nächsten Absätzen über die Bedeutung alternativer Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen diskutiert, die teilweise bereits in Simulationen und Experimenten gefunden wurden.

## 2.5.2 Kriechen und Diffusion

Bei kleinen Verformungsraten und hohen Temperaturen wird in Metallen eine Verformung beobachtet, die aufgrund von Diffusionsprozessen stattfindet. Man unterscheidet dabei Diffusion durch das Volumen, das Nabarro-Herring Kriechen, und Diffusion über Kornrenzflächen, das Coble Kriechen. Speziell das Coble Kriechen kann bei nanokristallinen

Materialien mit ihrem enorm hohen Anteil an Korngrenzflächen auch bei niedrigeren Temperaturen von Bedeutung sein. Yamakov et al. konnten in einer molekulardynamischen Simulation der Verformung von Palladium bei einer Temperatur von 900 K Coble Kriechen als aktiven Verformungsprozeß nachweisen [19].

Bunzel setzt edelgaskondensiertes nanokristallines Palladium mithilfe einer miniaturisierten Zugmaschine bei 313 K in einem periodischen Zyklus unterschiedlichen Zugspannungen  $\sigma$  aus [39]. Die letztendlich gewonnenen Verformungsraten  $\dot{\epsilon}$  wurden mithilfe der Beziehungen

$$D_{\text{bulk}} = \frac{D^2 k_B T}{10\Omega} \frac{\dot{\epsilon}}{\sigma} = 2 \cdot 10^{-26} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (2.23)$$

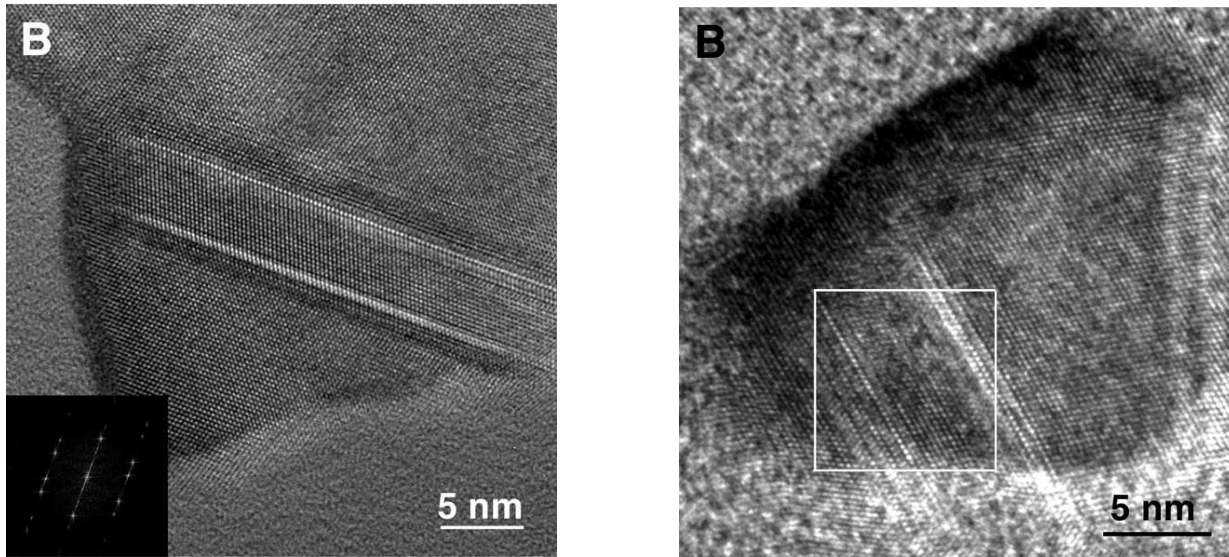
für Nabarro-Herring Kriechen und

$$\delta D_{\text{gb}} = \frac{D^3 k_B T}{150\Omega} \frac{\dot{\epsilon}}{\sigma} = 10^{-35} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad (2.24)$$

für Coble Kriechen in Diffusionskonstanten umgerechnet. Dabei bezeichnet  $D$  wiederum die Korngröße,  $k_B$  die Boltzmann Konstante,  $\Omega$  das Atomvolumen und  $\delta$  die für Diffusion effektive Dicke der Korngrenze. Der Vergleich dieser Werte mit einer Extrapolation von Literaturwerten von Palladium bei höheren Temperaturen, die in [40] zusammengefaßt wurden, auf 313 K, nämlich  $D_{\text{bulk}} \approx 10^{-49} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  und  $\delta D_{\text{gb}} \approx 10^{-37} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ , läßt innerhalb der hohen Fehlerbalken dieser Extrapolation den Schluß zu, daß bei langsamer Verformung ( $\dot{\epsilon} \approx 10^{-10} \text{s}^{-1}$ ) von nanokristallinem Palladium bei Raumtemperatur Diffusion über Korngrenzen ein aktiver Verformungsmechanismus ist.

### 2.5.3 Nachweis von Versetzungsbewegungen in nanokristallinen Metallen

Den bisher beschriebenen Verformungsverfahren war gemeinsam, daß sie entweder bei hohen Temperaturen oder bei extrem niedrigen Verformungsraten stattfanden. Eine systematische Untersuchung bei moderaten und hohen Verformungsraten von nanokristallinen Metallen im Experiment steht noch aus. Der erste experimentelle Nachweis für Versetzungsaktivitäten bei der Verformung nanokristalliner Metalle wurde von Chen et al. veröffentlicht [41]. Dort wurden nanokristalline Aluminiumfilme per „Mikroindentation“ durch eine Diamantspitze oder durch mechanisches Zerkleinern mittels Stößel und Mörser verformt. Die Autoren beobachteten nach der Verformung im hochauflösenden Elektronenmikroskop viele verzwilligte Bereiche in den Körnern, was eindeutig auf die Aktivität von Partialversetzungen hinweist (Abbildung 2.9). Die Autoren dieser Studie erklären das Auftreten von Partialversetzungsaktivität in ihrem Material, welches für seine hohe intrinsische Stapelfehlerenergie bekannt ist und deswegen normalerweise keine Partial- sondern nur vollständige Versetzungen bei Verformung ausbildet, über die Abhängigkeit von Orowanspannungen für Versetzungsquellen von deren Ausdehnung. Für eine normale Versetzungsquelle ist die Aktivierungsspannung gemäß Gleichung 2.20 proportional zu  $\frac{Gb}{L}$ . Auch hier wird argumentiert, daß die Korngröße  $D$  eine obere Grenze für die Ausdehnung der Versetzungsquelle  $L$



**Abbildung 2.9:** Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur eines nanokristallinen Aluminiumfilms in der Nähe des Auftreffpunktes der Mikroindenter Spitze (links) und die eines zermörserten Trümmerstücks des Films (rechts) [41]. Die Zwillingsstruktur ist in beiden Aufnahmen gut zu erkennen.

ist. Beschreibt  $2\alpha$  in Form eines Vorfaktors die Orientierung der Versetzung, dann ist die minimale Aktivierungsspannung  $\sigma_v$  innerhalb eines Kornes der Größe  $D$  für eine vollständige Versetzung gegeben durch:

$$\sigma_v = \frac{2\alpha G b_v}{D} . \quad (2.25)$$

Das gleiche kann man auch für eine Versetzungsquelle für Partialversetzungen, wie z.B. den „double-cross-slip“ Mechanismus, ansetzen und erhält einen zusätzlichen Term, der die Energie im aufgespannten Stapelfehler berücksichtigt. Die Aktivierungsspannung in diesem Fall wäre dann

$$\sigma_p = \frac{2\alpha G b_p}{D} + \frac{\gamma_{sf}}{b_p} . \quad (2.26)$$

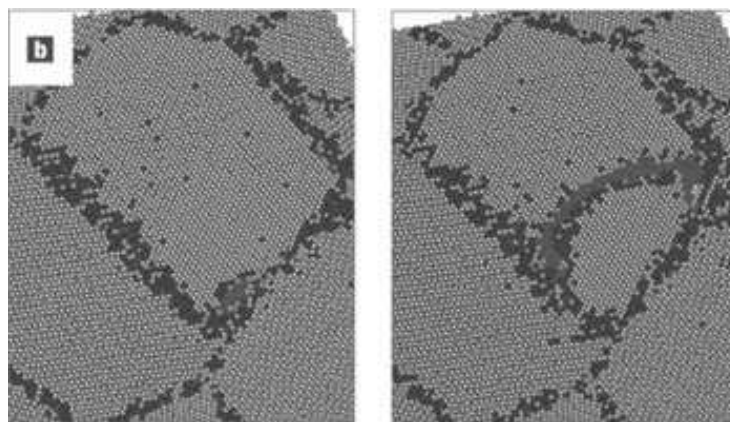
Man erkennt, daß mit fallender Kristallitgröße die Orowan-Spannung für die Partialversetzungsquelle aufgrund des kleineren Burgersvektors weniger stark ansteigt als die Orowan-Spannung für vollständige Versetzungen. Setzt man die  $\sigma_v$  und  $\sigma_p$  gleich, so erhält man eine Abschätzung für eine kritische Korngröße  $D_c$ , ab der trotz eventuell hoher Stapelfehlerenergie die Ausbildung von Partialversetzungen anstelle von vollständigen Versetzungen bevorzugt wird:

$$D_c = \frac{2\alpha G (b_v - b_p) b_p}{\gamma_{sf}} . \quad (2.27)$$

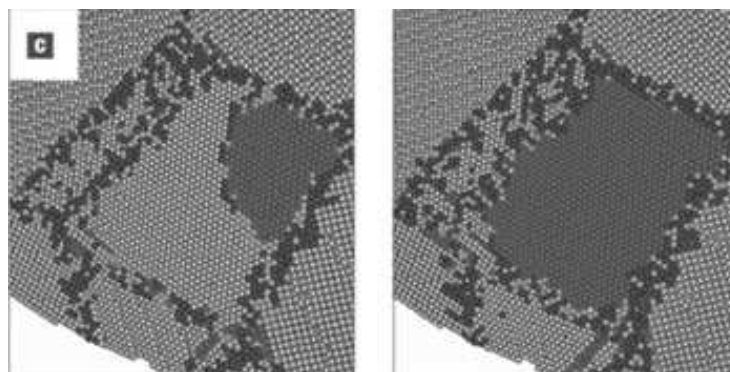
Problematisch bei dieser Betrachtungsweise ist allerdings, wie oben schon abgeschätzt, die Absolutgröße der Orowan-Spannungen, die bei diesen Filmen, mit Kristallitgrößen im Bereich von 10 nm, einen Wert haben, der die Materialfestigkeit übersteigt.

Als Alternative können die Korngrenzen als Versetzungsquellen in Betracht gezogen werden. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, konnten über molekulardynamische Simulationen ebenfalls Versetzungsaktivitäten bei der Verformung nanokristalliner Metalle nachgewiesen werden; besonders detaillierte Darstellungen befinden sich in [42, 43]. In Abbildung 2.10 wird die Bildung und Bewegung einer vollständigen und einer Partialversetzung aus einer Korngrenze während einer Simulation gezeigt. Diese Versetzungen können jedoch nicht so einfach wie Orowanquellen rekombinieren und sich selbst multiplizieren. Ein detaillierte Beschreibung eines Mechanismus, der die Versetzungsmultiplikation mit einer Korngrenze als Versetzungsquelle beinhaltet steht ebenfalls noch aus.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es viele Hinweise und Möglichkeiten für Ver-



(a) Momentaufnahmen der Verformung einer nanokristallinen Aluminiumstruktur.



(b) Momentaufnahmen der Verformung einer nanokristallinen Kupferstruktur.

**Abbildung 2.10:** Momentaufnahmen einer molekulardynamisch simulierten Zugverformung einer nanokristallinen Mikrostruktur [42]. Die grau eingefärbten Atome befinden sich lokal in hexagonal dichtester Packung und markieren im oberen Bild den Verlauf der Versetzungslinie bzw. im unteren Bild die Ausdehnung des Stapelfehlers. Die schwarz eingefärbten Atome haben keine 12-fache Koordination; sie markieren die Korngrenzen.

formungsmechanismen von nanokristallinen Metallen gibt, die unabhängig von dem Standardverformungsmechanismus über Versetzungsquellen im Korninnern und Bewegung über Gleitsysteme funktionieren. Insbesondere die moderne Molekulardynamik, die mit der Leistungsfähigkeit aktueller Großrechner in der Lage ist, repräsentative zwei- bzw. dreidimensionale Mikrostrukturen zu verformen, liefert zahlreiche Erkenntnisse, wie z.B. das kooperative Korngrenzengleiten und die Versetzungsbildung aus den Korngrenzen heraus, die es im Laborexperiment zu verifizieren gilt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß es im Rahmen molekulardynamischer Simulationen zwar sehr einfach ist, das untersuchte Material auf molekularer Ebene zu untersuchen, allerdings ist es zum Vergleich mit dem Experiment nötig, experimentell beobachtbare makroskopische Meßgrößen zu extrahieren, da die direkte Beobachtung von Versetzungsbewegungen im Laborexperiment sehr schwierig ist. Auch sind die Zeitfenster aufgrund der beschränkten Rechenkapazität sehr eng, typischerweise im Rahmen von 1 ns. Das bedeutet für die resultierenden Verformungsraten Werte von  $\dot{\epsilon} > 10^7 \text{ s}^{-1}$ , die experimentell ebenfalls kaum zugänglich sind. Allerdings besteht in der Art der geplanten Experimente erstmals die Möglichkeit, Meßergebnisse von molekulardynamischen Simulationen mit denen von Laborexperimenten direkt zu vergleichen, weil sie an den gleichen Materialien (nanokristalline kfz Metalle) durchgeführt werden.



# Kapitel 3

## Experimenteller Zugang zu Kristalldefekten mit Streumethoden

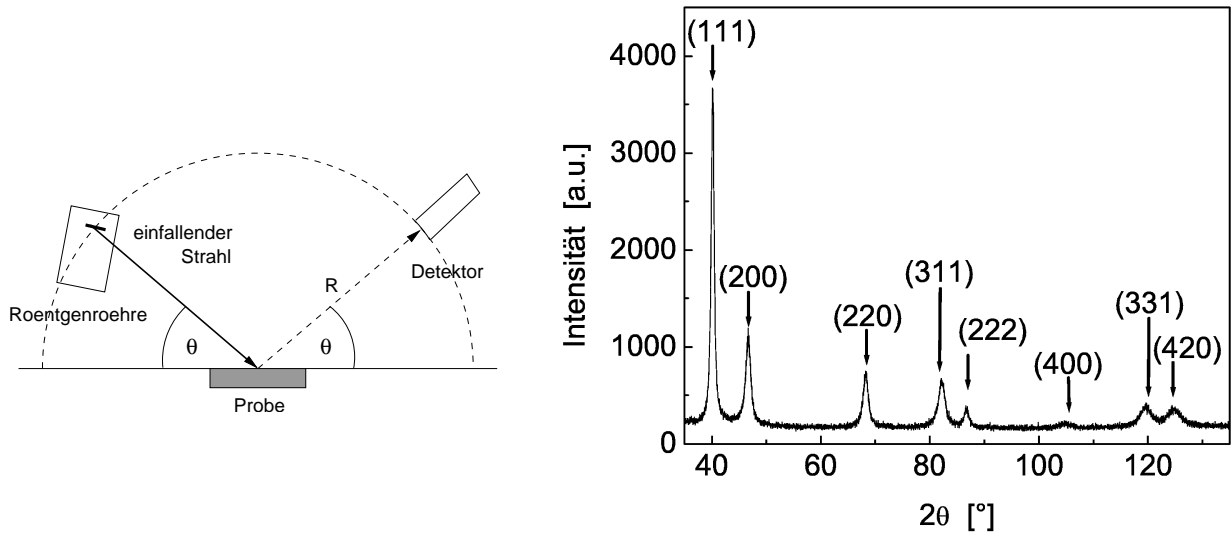
### 3.1 Beobachtung von Mikrostrukturdefekten in der Röntgenweitwinkelstreuung

Indirekt und zerstörungsfrei lassen sich viele Gitterfehler mittels Röntgenweitwinkelstreuung messen. Monochromes Röntgenlicht wird an einem idealen polykristallinen Material gestreut. Die Intensität  $I$  des Streulichts in Abhängigkeit des Brechungswinkels  $2\theta$  wird in diesem Idealfall unabhängig von der Orientierung der zu untersuchenden Probe einen für das Material charakteristischen Verlauf nehmen. Ein Diffraktogramm für Palladium ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Mikrostruktur bestimmt den Verlauf eines Diffraktogramms. Während das elastische Streuvermögen, ausgedrückt in sogenannten Atomformfaktoren, größtenteils die integrale Fläche, also die Stärke der Reflexe, bestimmt, ist die Position der Reflexe von den Abständen der Netzebenen abhängig. Wegen der hohen Symmetrie im kfz Gitter existieren für einige Netzebenenscharen aufgrund destruktiver Interferenz keine Reflexe. Die Übrigen erzeugen einen Röntgenreflex, wenn die Braggbedingung

$$\frac{2a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta = \lambda \quad (3.1)$$

erfüllt ist. Dabei sind  $h$ ,  $k$  und  $l$  die Millerschen Indizes der Netzebenenschar in Braggbedingung,  $2\theta$  der Beugungswinkel, wie im linken Teil von Abbildung 3.1 dargestellt,  $a_0$  die Gitterkonstante des untersuchten Materials und  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. Während die meisten Mikrostrukturdefekte, wie z.B. Verzerrungen, Korngrenzen oder Zwillinge, nur Einfluß auf die Form der Reflexe nehmen, verändern Stapelfehler die Lage der Reflexe. Um dies besser sichtbar zu machen, betrachtet man die sogenannten Einzelreflexgitterparameter  $a_{hkl}$ . Das sind die aus einer einzigen Reflexlage  $\theta_{hkl}$ , d.h. für eine bestimmte Netzebenenschar (hkl), berechneten Gitterparameter:

$$a_{hkl} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.1:** Der schematische Aufbau der Messung der Röntgenweitwinkelstreuung einer pelletförmigen Probe. Daneben abgebildet ist der gemessenen Intensitätsverlauf gegen den Brechungswinkel  $2\theta$  einer edelgaskondensierten Palladiumprobe. Das Anodenmaterial der Röntgenröhre war Kupfer, die eingestrahelten Wellenlängen sind demzufolge 154,051 und 154,443 pm [44]. Die einzelnen Reflexe sind mit den Millerschen Indizes der Netzebenen in Braggbedingung gekennzeichnet.

Im Idealfall perfekter Kristallite sollte  $a_{hkl} = a_0$  sein, völlig unabhängig vom zur Berechnung verwendeten Reflex und seiner Position. Im Experiment jedoch beobachtet man oft eine systematische Abweichung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel. Diese ist auf eine eventuelle Dejustage der Probenposition im Strahlengang zurückzuführen. Die Verschiebung  $x$  einer Probe mit einer kubischen Kristallgittersymmetrie nach unten verursacht eine Verschiebung der Röntgenreflexe um

$$\Delta(2\theta_{hkl}) = -\frac{2x}{R} \cos \theta_{hkl} \quad (3.3)$$

im Diffraktogramm [45]. Dabei bezeichnet  $R$  den Radius des verwendeten Diffraktometers. Wenn  $2\theta_0$  die eigentliche Reflexposition ist, dann gilt für die tatsächliche Reflexposition

$$\theta_{hkl} = \theta_0 + \frac{\Delta(2\theta_{hkl})}{2} = \theta_0 - \frac{h}{R} \cos \theta_{hkl}. \quad (3.4)$$

Der in Hinsicht auf diese Arbeit interessantere Anteil ist der Einfluß von Stapelfehlern auf die Werte der Einzelreflexgitterkonstanten. Denn Stapelfehler in kfz Metallen sind ein direkter Nachweis für die Aktivität von Partialversetzungen. Je nach Orientierung der zu einem Reflex gehörenden Netzebenen verschiebt sich seine Position gemäß [46]:

$$\Delta(2\theta_{hkl}) = -\frac{\sqrt{3}\alpha \tan \theta_{hkl}}{2\pi(h^2 + k^2 + l^2)n} \sum_n L_0(h, k, l). \quad (3.5)$$

Dabei beschreibt  $\alpha$  die Stapelfehlerdichte, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß innerhalb der Stapelung in  $[111]$ -Richtung auf eine bestimmte Netzebene nicht die von der kfz Symmetrie vorgeschriebene folgt, sondern die von der hdp Symmetrie vorgeschriebene. Die Summation wird über alle Komponenten eines bestimmten Röntgenreflexes durchgeführt. Dazu spaltet man einen Reflex  $(h_0k_0l_0)$  in die Anteile  $(hkl)$  auf, z.B.

$$(111) \longrightarrow (111) (11\bar{1}) (\bar{1}11) (1\bar{1}\bar{1}) (\bar{1}\bar{1}1) (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), \quad (3.6)$$

dann bezeichnet  $n$  die Anzahl der verschiedenen Richtungen, in diesem Fall wäre beispielsweise  $n = 8$ . Durch Stapelfehler wirken nach [46] einige Komponentenbeiträge in eine Richtung reflexverbreiternd und einige nicht. Zu den reflexverbreiternden Komponenten zählen genau die, deren Summation ihrer Millerschen Indizes *kein* Vielfaches von 3 ist. Umgekehrt formuliert sind die von Stapelfehlern unabhängigen Reflexpositionen genau die, für die gilt:  $h + k + l = 3M$  ;  $M \in \mathbb{Z}$ . Die dies beschreibende Größe  $L_0$  ist abhängig von den Reflexkomponenten und zwar in der Art, daß

$$L_0(h, k, l) = \begin{cases} h + k + l & \text{für } h + k + l = 3M + 1 \quad ; M \in \mathbb{Z} \\ 0 & \text{für } h + k + l = 3M \quad \quad \quad ; M \in \mathbb{Z} \\ -(h + k + l) & \text{für } h + k + l = 3M - 1 \quad ; M \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (3.7)$$

Das ist eine im Vergleich zu [46] leicht abgeänderte Schreibweise, die jedoch in dieser Form geschlossen ist. Der Faktor

$$\frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2)n} \sum_n L_0 \quad (3.8)$$

beschreibt dann Richtung und Größe der Reflexverschiebung durch Stapelfehler für eine bestimmte kristallographische Orientierung eines kfz Metalls. In Tabelle 3.1 sind die Werte

**Tabelle 3.1:** Koeffizienten gemäß Term (3.8) der Verschiebung der kfz Röntgenreflexe aufgrund von Stapelfehlern bis zum Reflex der Ordnung (620).

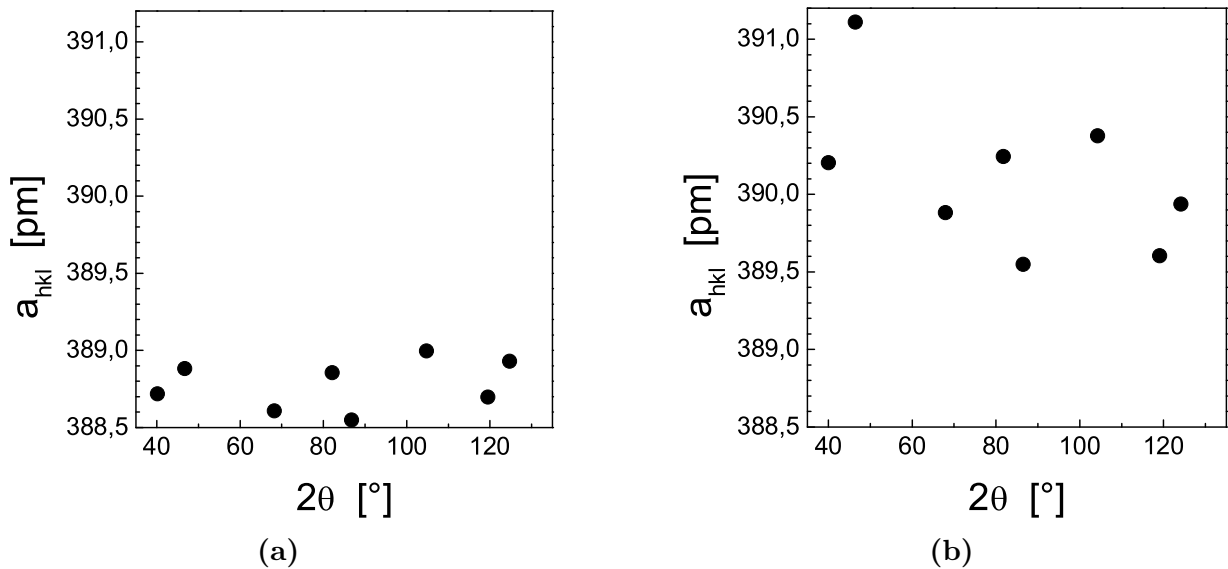
(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{11}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{19}$	$-\frac{1}{20}$
(422)	(333)	(511)	(440)	(531)	(442)	(600)	(620)
0	0	$-\frac{1}{36}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{2}{35}$	$\frac{1}{24}$	0	$-\frac{1}{20}$

für diesen Faktor für die ersten 16 Reflexe des kfz Gitters angegeben. Dadurch daß die Faktoren je nach Reflex positives oder negatives Vorzeichen haben, ist der Einfluß der Stapelfehler auf die Reflexposition vom Einfluß einer Höhendejustage zu trennen. Zur Berechnung der Stapelfehlerdichten muß man die Einzelreflexgitterkonstanten mithilfe von Gleichung 3.2 aus den gemessenen Reflexlagen bestimmen und dann simultan numerisch

die Größe  $\Delta(2\theta_{hkl})$  bezüglich der Gitterkonstanten  $a_0$ , der Höhendejustage  $h$  und der Stapelfehlerdichte  $\alpha$  minimieren. Dies wurde mit dem in Anhang B vorgestellten *Mathematica* Notebook bewerkstelligt.

Ein dritter maßgeblicher Einfluß auf die gemessenen Gitterparameter sind Eigenspannungen im Material. Gerade im Hinblick auf Verformungsexperimente ist ein Einfluß von induzierten Spannungen nicht auszuschließen. Da bei den hier zu untersuchenden massiven Proben Röntgenmessungen in Transmission, bei denen sich solche Eigenspannungseffekte herausmitteln würden, ausgeschlossen sind, und deshalb in Reflexion gemessen wird, ist der gemessene Gitterparameter durch Eigenspannungen in der Probe verfälscht. Es ist möglich diesen Eigenspannungseffekt durch aufwendige und langwierige Meßverfahren [45, 47] genau zu spezifizieren und aus vielen, bei unterschiedlicher Probenorientierungen gemessenen Gitterkonstanten zu berechnen. Jedoch beeinflusst dieser Effekt lediglich den Absolutwert der ausgewerteten Gitterkonstanten [48] und behindert daher die Bestimmung der Stapelfehlerdichten nicht, die im Hinblick auf diese Arbeit von zentralem Interesse sind, da sie ein Nachweis für Versetzungsaktivitäten sind.

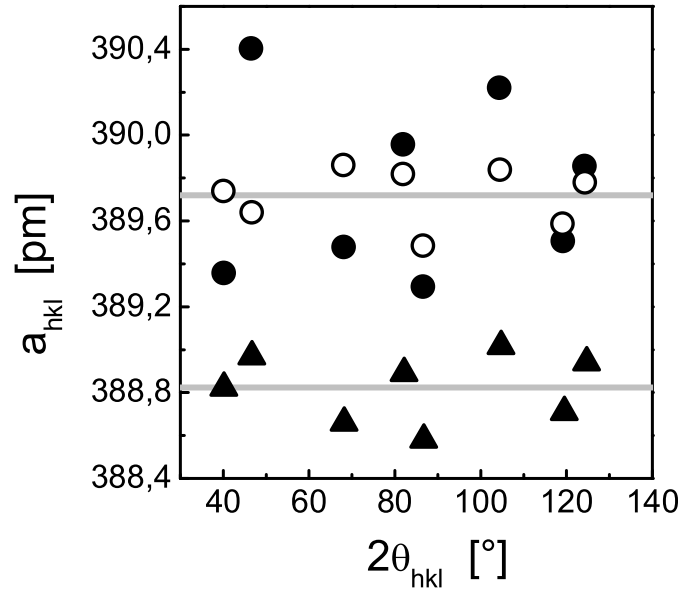
In Abbildung 3.2 sind die Einzelreflexgitterkonstanten  $a_{hkl}$  einer wie hergestellten edelgaskondensierten Palladiumprobe und die einer kaltverformten Probe dargestellt. Alle oben



**Abbildung 3.2:** Einzelreflexgitterkonstanten einer edelgaskondensierten Palladiumprobe aufgetragen gegen den Braggwinkel  $2\theta$ . Rechts im gleichen Maßstab die gemessenen Einzelreflexgitterkonstanten nach einer Kaltverformung durch mehrmaliges Walzen.

beschriebenen Veränderungen der Einzelreflexgitterkonstanten sind dort zu beobachten. Unter anderem ist der Mittelwert der gemessenen Einzelreflexgitterkonstanten bei der rechten Abbildung erhöht, was auf die Induzierung von Eigenspannungen während der erfolgten Verformung zurückzuführen ist. Insbesondere bei dieser zweiten Messung 3.2(b) kann man einen systematischen Abfall der  $a_{hkl}$  bei größeren Braggwinkeln  $2\theta$  beobachten.

Gemäß Gleichung 3.4 liegt die Ursache dafür darin, daß die Probe etwas zu weit unten im Diffraktometer eingebaut war. Die Stapelfehler verursachen die Streuung der Werte um den Mittelwert. Diese Streuung ist nach dem Walzen deutlich erhöht. Zur Verdeutlichung



**Abbildung 3.3:** Einzelreflexgitterkonstanten einer edelgaskondensierten Palladiumprobe aufgetragen gegen den Braggwinkel  $2\theta$  vor (▲) und nach der Verformung (●). Die nach Stapelfehler korrigierten Werte (○) sind ebenfalls eingetragen.

dieses Effektes der Streuung durch Stapelfehler sind in Abbildung 3.3 die Einzelreflexgitterkonstanten, bereits nach Höhendejustage korrigiert, vor und nach der Verformung, sowie die nach Stapelfehlerdichte korrigierten Werte in einem Diagramm eingetragen.

In diesem speziellen Beispiel erhält man als Stapelfehlerdichte vor der Verformung aus den in Abbildung 3.2(a) dargestellten Einzelreflexgitterkonstanten  $\alpha = 0,0011$  und nach der Verformung, abgebildet in 3.2(b), den Wert  $\alpha = 0,0288$ .

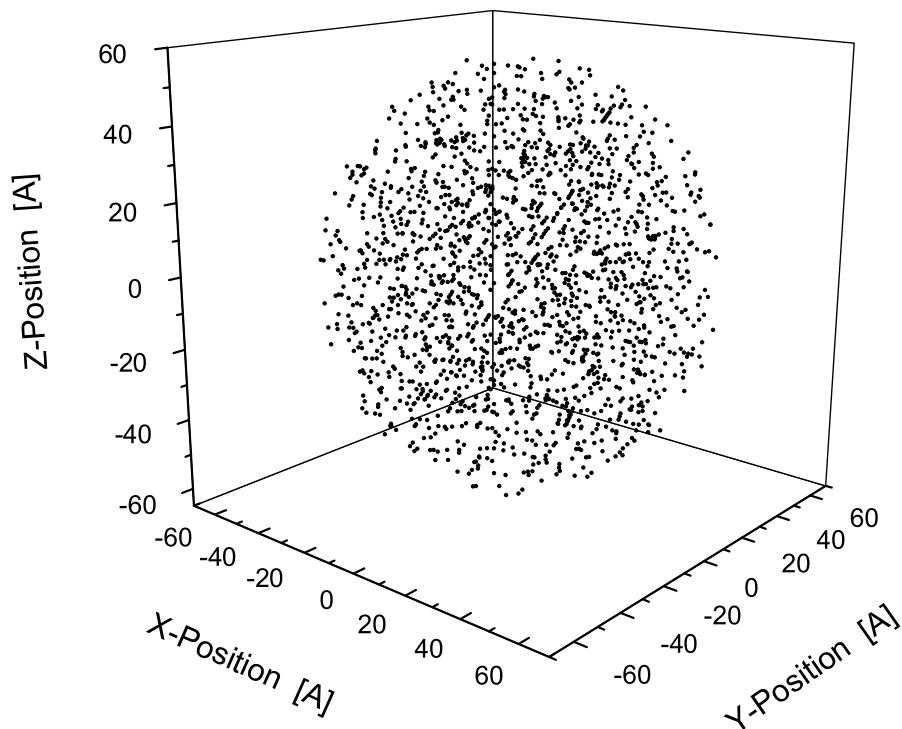
## 3.2 Gültigkeit der Stapelfehlerkorrektur von Warren

Während der Einfluß von Justageungenauigkeiten im Diffraktometer und der von Eigenspannungen im untersuchten Material gut untersucht und in der oben dargestellten Form allgemein akzeptiert ist, wird das Auswerten nach Stapelfehlerdichten gemäß den Formeln für die Reflexverschiebungen aus [46] sehr selten durchgeführt. Eine direkte Überprüfung im Experiment steht aus, da es bisher keinerlei andere Möglichkeiten gibt, quantitative Aussagen über Stapelfehlerdichten aus Experimenten zu extrahieren, um einen Vergleich zu schaffen.

Diesbezüglich findet man in der Literatur auch Ergänzungen und Korrekturen zu Warrens Verfahren, die teilweise erheblich von den Vorhersagen Warrens abweichen. Eine

vollständig Überarbeitung der Theorie wurde in [49] durchgeführt. Viele der ursprünglichen Vereinfachungen wurden darin eliminiert, was jedoch zu einem für praktische Zwecke unbrauchbaren Modell führte, da die abgeleiteten Formeln für den Intensitätsverlauf der Röntgenreflexe zu keinen einfachen monotonen Funktionen für die Reflexverschiebungen in Abhängigkeit von der Stapelfehlerdichte führen. Einen anderen Ansatz, die Validität solcher Modelle zu überprüfen, besteht darin, die Streuung und damit das erhaltene Diffraktogramm von konstruierten Strukturen zu berechnen, bei denen die Stapelfehlerdichte ein Eingabeparameter ist, und damit exakt bekannt. In [50] wurden die Intensitätsverläufe von Reflexen eines kfz Metallpulvers mithilfe der Monte Carlo Methode direkt aus der Fouriertransformation der Netzebenenstruktur für zufällig angeordnete Stapelfehler berechnet.

Ein ähnlicher Ansatz wurde auch hier durchgeführt. Aus den Atomkoordinaten einer perfekten kfz Kristallstruktur in Form eines einzelnen kugelförmigen Palladiumkorns mit 12 nm Durchmesser und einem Gitterparameter von  $a = 389$  pm wurde mithilfe eines Com-



**Abbildung 3.4:** Atomkoordinaten eines perfekten Korns in kfz Kristallstruktur mit einem Durchmesser von  $D = 12$  nm und einer Gitterparameter von 389 pm.

puters die Abstandsverteilung der einzelnen Atome berechnet. Wenn  $\vec{r}_i$  die Atompositionen einer solchen Struktur sind, wie skizziert in Abbildung 3.4, dann beschreibt

$$n(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (3.9)$$

die Atomdichte dieses einzelnen Korns. Der Computer erstellt dann ein Histogramm für die Abstandsverteilung, oder auch Autokorrelationsfunktion genannt, gemäß

$$\rho(r_0) = \frac{1}{4\pi r_0^2 N} \int n(\vec{r} - \vec{r}_0)n(\vec{r})d^3r. \quad (3.10)$$

Mit dieser Abstandsverteilung hat man dann auch direkt eine Mittelung über alle räumlichen Orientierungen durchgeführt, wie das in einer Labormessung am Polykristall ebenfalls geschieht. Die Fouriertransformation der Abstandsverteilung ergibt dann die sogenannte Streufunktion:

$$S(k) = \int 4\pi r \rho(r) \sin(kr) dr. \quad (3.11)$$

In einer realen Röntgenweitwinkelmessung würde nicht der Betrag des Streuvektors  $k$  sondern der Beugungswinkel  $2\theta$  die Meßvariable sein. Diese ist aber leicht mithilfe der bekannten Beziehung

$$k(\theta, \lambda) = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{bzw.} \quad 2\theta(k, \lambda) = 2 \sin^{-1} \left( \frac{k\lambda}{4\pi} \right) \quad (3.12)$$

zu ersetzen. Um von der Streufunktion zur konkreten Intensitätsverteilung über den zu messenden Winkelbereich zu kommen, verrechnet man sie mit dem Atomformfaktor, der das Streuverhalten eines einzelnen Palladiumatoms in Abhängigkeit des Streuvektors beschreibt. Dieser ist in [44] tabelliert. Er besitzt einen von  $k$  abhängigen Realteil  $f(k)$  und einen von  $k$  unabhängigen Imaginärteil  $\Delta$ . Die  $k$  Abhängigkeit ist in der Form

$$f(k) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{k}{4\pi}\right)^2} + c \quad (3.13)$$

angegeben. Die Konstanten  $a_i, b_i$  und  $c$  sind materialabhängig und in [44] tabelliert. Weiterhin werden einige experimentelle Artefakte ebenfalls hinzugerechnet, da sie im Experiment nicht zu eliminieren sind. Zum einen wird der Tatsache Rechnung getragen, daß der Röntgendetektor nicht in der Lage ist, die Streuung der beiden  $K_\alpha$  Emmissionsstrahlungen energetisch aufzulösen. Das beobachtete Diffraktogramm ist in Wirklichkeit die Summe aus zwei Diffraktogrammen mit den Einstrahlwellenlängen  $\lambda_1 = 70,926$  nm und  $\lambda_2 = 71,354$  nm im Intensitätsverhältnis 2:1, wenn das Anodenmaterial der Röntgenröhre Molybdän wäre. Zur Bestimmung des zugewiesenen Brechungswinkels  $2\theta$  in Gleichung 3.12 wurde dann das gewichtete Mittel  $\lambda = \frac{2}{3}\lambda_1 + \frac{1}{3}\lambda_2$  gewählt. Das zweite experimentelle Artefakt ist die Tatsache, daß bei einem Teil des unpolarisierten Röntgenlichts das elektrische Feld der eingehenden Strahlung nicht senkrecht zur Richtung der gestreuten Strahlung ist. Zerlegt man zu jedem Zeitpunkt  $\vec{E}_{\text{einfallend}}$  in einen Anteil, der in der Probenfläche liegt (und natürlich senkrecht zur einfallenden Strahlung, elektromagnetische Wellen sind bekanntlich Transversalwellen) und einen Anteil senkrecht dazu, so kann man sagen, daß bei unpolarisiertem Licht im Mittel beide Teile die gleiche Gewichtung haben. Während der Anteil von  $\vec{E}$  in der Probenebene wegen seiner Polarisationsrichtung jedoch vollständig in Streurichtung reflektiert wird, reflektiert vom Anteil senkrecht dazu nur  $\sin(\angle(\vec{E}_{\text{einfallend}}, \vec{k}_{\text{Streu}})) = \cos(2\theta)$ . Abhängig vom

Brechungswinkel und unter Berücksichtigung, daß die Intensität einer elektromagnetischen Welle proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes ist, ergibt das einen Korrekturfaktor aufgrund der Polarisation von:

$$\text{pol}(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} . \quad (3.14)$$

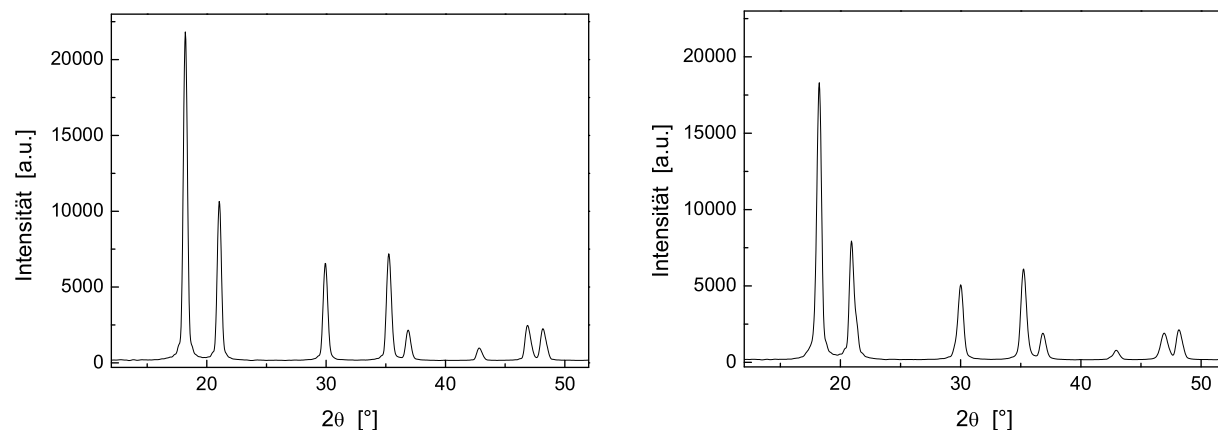
Zusätzlich dazu wird in einem realen Kristall durch die Temperatur eine Abschwächung der Intensität insbesondere bei hohen Brechungswinkeln gemäß

$$\text{deb}(k) = e^{-\frac{(\sigma k)^2}{2}} \quad (3.15)$$

beobachtet. Dabei ist  $\sigma$  der Debye-Waller Faktor, eine temperaturabhängige Größe, die den Einfluß der thermischen Bewegung der einzelnen Atome auf die Reflexintensität beschreibt und deren Wert ebenfalls in [44] zu finden ist. Faßt man alles zusammen, so ergibt sich das berechnete Diffraktogramm zu:

$$I(2\theta) = \left( \frac{2S(k(\theta, \lambda_1))}{3k} + \frac{S(k(\theta, \lambda_2))}{3k} + 1 \right) (f^2(k(\theta, \lambda)) + \Delta^2) \text{pol}(2\theta) \text{deb}(k(\theta, \lambda)) . \quad (3.16)$$

Damit ist es möglich realistische Diffraktogramme zu berechnen, die mit den gleichen Auswertmethoden behandelt werden können, wie „echte“ Diffraktogramme, die man bei einem Laborexperiment mit einem Diffraktometer erhält. Vergleicht man die in Abbildung 3.5



**Abbildung 3.5:** Ein gemäß Gleichung 3.16 computergeneriertes Diffraktogramm eines perfekten kugelförmigen Palladiumkristalliten mit 12 nm Durchmesser. Simuliert wurde ein Experiment an einem Standarddiffraktometer mit Molybdän  $K_\alpha$ -Strahlung. Rechts dargestellt ist ein auf dieselbe Art generiertes Diffraktogramm dieses Palladiumkristalliten, allerdings wurde vor der Berechnung der Abstandsverteilung aus den Atomkoordinaten ein Stapelfehler eingebaut.

dargestellten Diffraktogramme mit denen aus echten Laborexperimenten wie in Abbildung 3.1, so erkennt man eine hervorragende qualitative Übereinstimmung. Kleine Unstimmigkeiten in den Reflexfüßen, sind dadurch zu erklären, daß man in der Realität nie Werkstoffe



untersucht, die nur eine einzige Korngröße haben, sondern daß man es immer mit Korngrößenverteilungen zu tun hat. Das hat zur Folge, daß man diese Oszillationen in den Reflexfüßen in realen Diffraktogrammen nicht beobachtet.

Die quantitative Auswertung erfolgt nun dadurch, daß man genau wie bei einem gemessenen Diffraktogramm eine Reflexprofilanalyse durchführt. Als anzupassende Funktion wurde dazu die weit verbreitete Pearson VII Funktion gewählt. Sie hat folgende Form:

$$P_{\text{VII}}(2\theta) = \frac{I_0}{\left[1 + \frac{2(2\theta - 2\theta_0)(2^{1/\mu} - 1)}{(1 \pm A)^w}\right]^\mu} \quad (3.17)$$

Dabei bezeichnet  $I_0$  die Höhe des Reflexmaximums,  $2\theta_0$  seine Position,  $w$  die Halbwertsbreite,  $\pm A$  die Asymmetrie, welche links und rechts der Reflexposition unterschiedliches Vorzeichen hat, und  $\mu$  ist ein Mischungsparameter. Ein Wert von  $\mu = 1$  bedeutet dabei, daß der Reflex vollständig Cauchy-förmig wäre. Je höher  $\mu$ , desto stärker wird der Gauß Anteil an der Form;  $\mu = \infty$  entspräche einem perfekten Gauß-förmigen Reflex. Desweiteren ist zu beachten, daß die berechneten Diffraktogramme, genau wie im Laborexperiment, die Überlagerung von zwei Beugungsbildern bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind. Zu jedem Reflex im Beugungsbild der Probe mit der Wellenlänge des  $K_{\alpha 1}$ -Übergangs in der Röntgenröhre addiert sich noch ein weiterer Reflex mit der halben Intensität des ersten an der Position

$$2\theta_2 = 2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sin \theta_1 \right) \quad (3.18)$$

verursacht durch die zweite Wellenlänge im Spektrum der Röntgenröhre, wie leicht aus Gleichung 3.2 abzuleiten ist. Die anzupassende Funktion lautet also letztendlich:

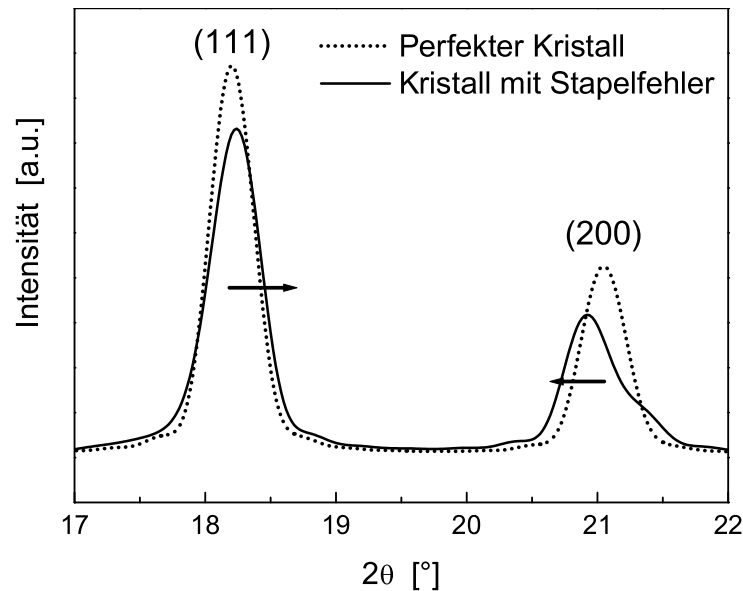
$$I(2\theta) = P_{\text{VII}}(2\theta) + \frac{1}{2} P_{\text{VII}}(2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sin \theta \right)) \quad (3.19)$$

Aus den so erhaltenen Verbreiterung der Reflexe kann man nach dem gängigen Verfahren von Klug und Alexander, wie in [51] beschrieben, die Kristallitgröße  $\langle D \rangle_{\text{vol}}$  unter Berücksichtigung eventuell vorhandener Mikroverzerrung in Form einer mittleren Variation der Gitterkonstanten  $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  bestimmen. Die interessanten Strukturparameter, die mit den am Anfang des Kapitels beschriebenen Verfahren aus den Reflexlagen gewonnen wurden, sind zusammen mit der ermittelten Korngröße für das berechnete Diffraktogramm des perfekten Palladiumkristalliten und das des stapelfehlerbehafteten in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Die Ergebnisse des ersten Diffraktogramms spiegeln die gute Qualität der berechneten Diffraktogramme wieder. Mit sehr geringem Fehler liefert die Auswertung die Eingabeparameter der Konstruktion, was zeigt, daß dieses Verfahren auch quantitativ zu korrekten Ergebnissen führt. Die Ergebnisse des stapelfehlerbehafteten Diffraktogramms hingegen zeigen deutliche Abweichungen von den Eingabeparametern. Der Fehler in der Kristallitgröße und der Mikroverzerrung liegt im Verfahren [51], welches nur Verbreiterungen bezüglich Korngröße und eventueller Mikroverzerrungen berücksichtigt. Stapelfehler verursachen nach [46] jedoch auch Verbreiterungen der Röntgenreflexe, die hier fälschlicherweise auf die Kristallitgröße zurückgeführt werden. Der interessante Teil ist jedoch

**Tabelle 3.2:** Mikrostrukturparameter berechnet aus den Ergebnissen der Reflexprofilanalysen der beiden berechneten Diffraktogramme im Vergleich mit den Konstruktionsparametern. Als Goniometerradius zur Berechnung von  $h$  wurde  $R = 200$  mm gewählt.

	$\langle D \rangle_{\text{vol}}$ [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ [%]	$a_0$ [pm]	$h_{\text{dejust}}$ [mm]	$\alpha_{\text{Warren}}$ [%]
Vorgabe	12,0	0,00	389,00	0,00	0,00 bzw. 1,87
Perfekt	12,3	0,01	388,97	-0,01	0,00
Stapelfehler	10,6	0,16	387,99	-0,13	6,73

die Veränderung der Reflexpositionen. In Abbildung 3.6 sind die beiden ersten Reflexe der beiden Diffraktogramme im Detail dargestellt. Man erkennt deutlich die Verschiebung der Reflexlagen relativ zueinander. Das Vorzeichen der Reflexverschiebung stimmt für alle untersuchten Reflexe, d.h. die ersten acht bis zum (420), mit den theoretisch von Warren berechneten überein. Der Zahlenwert der berechneten Stapelfehlerdichte oder auch Stapelfehlerwahrscheinlichkeit  $\alpha$  weicht jedoch stark, d.h. über einen Faktor von 3, vom tatsächlichen Wert ab. Das ist zum Teil auf das Auswertverfahren selbst zurückzuführen, da, wie man in Tabelle 3.2 sieht, auch der Gitterparameter und die Höhendejustage nicht korrekt wiedergegeben werden. Alle drei Größen nehmen empfindlich Einfluß auf die Reflexlagen und sind daher nur schwer voneinander zu trennen. Zum anderen können auch, wie vorher schon erwähnt, die zahlreichen Vereinfachungen und Annahmen in Warrens Theorie [46] problematisch sein.



**Abbildung 3.6:** Berechnete Profile des (111) und (200)-Reflexes eines perfekten Pd Korns und die eines stapelfehlerbehafteten Pd Korns im Vergleich.

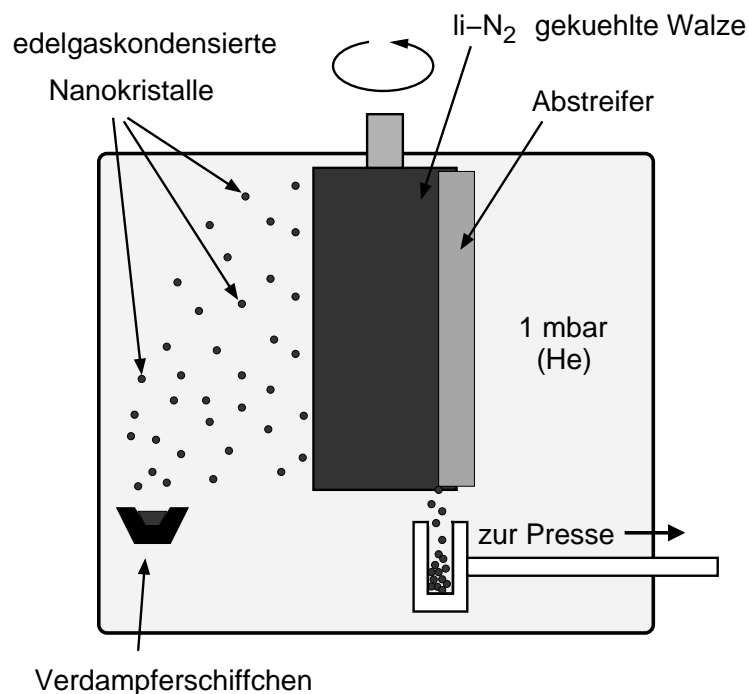
Trotz der Einwände zeigen diese Ergebnisse, daß Warrens Theorie zumindest qualitativ korrekt ist und daß dieses Auswerteverfahren empfindlich auf Stapelfehler im Material reagiert. Der Absolutwert der so gewonnenen Stapelfehlerdichte hingegen scheint keine hohe Zuverlässigkeit zu besitzen. Deshalb wird er im Rahmen dieser Arbeit im Folgenden mit Stapelfehlerparameter  $\alpha_{\text{Warren}}$  bezeichnet. Trotz dieser Einwände ist er jedoch ein empfindlicher Indikator bezüglich Stapelfehler im untersuchten kfz Metall.

# Kapitel 4

## Experimentelle Methoden

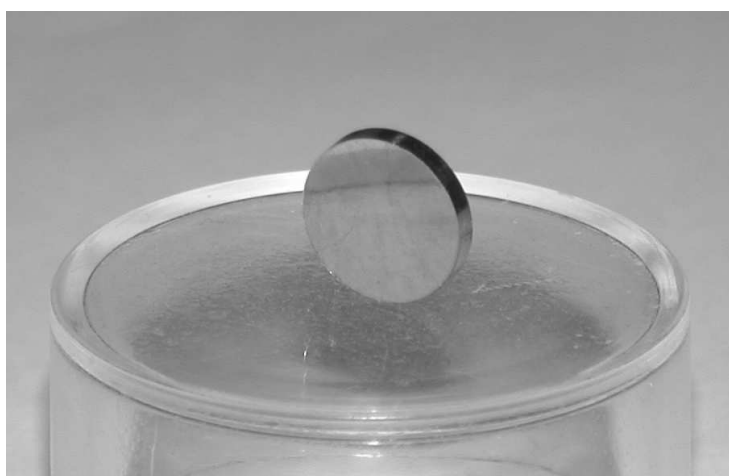
### 4.1 Herstellung

Der schematische Aufbau einer Edelgaskondensationsanlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt. In einem durch elektrischen Strom beheizten Molybdänschiffchen wird in einer Keramikeinlage Palladiumdraht (Reinheit 99,95%) thermisch verdampft. Das gasförmige Palladium kondensiert in einer 1 mbar Heliumatmosphäre, gemessen mit einem Manometer *Diavac K* der Firma *Leybold-Heraeus*, zu nanometergroßen kristallinen Partikeln. Diese werden von einer rotierenden Walze, die von Innen mit flüssigem Stickstoff gekühlt



**Abbildung 4.1:** Schematischer Aufbau der verwendeten Edelgaskondensationsanlage. Die Funktionsweise ist im Text erklärt.

wird, aufgesammelt. Nachdem sich eine lose Schicht von Nanokristallen auf der Walze gebildet hat, wird diese mithilfe eines Abstreifers aus einer biegsamen Kupfer-Beryllium Legierung von der Walze gelöst. Das Pulver fällt in losen Streifen in eine darunter positionierte Preßhülse. Nach leichtem Vorkompaktieren wird dieser Vorgang drei bis fünfmal wiederholt, um eine entsprechend große Probendicke zu realisieren, womit die spätere Verformung ermöglicht wird. Hat man genug Material verdampft, was in diesem Fall meistens der vollständigen Beschickung des Schiffchens entspricht, fährt man die Preßhülse aus der Verdampferkammer in eine evakuierte Presse. Dort wurde das Material zwischen zwei Wolframkarbit-Hartmetallstempeln, deren Preßflächen einen Durchmesser von 8 mm haben, bei einem über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten aufgebauten Druck zwischen 1,8 GPa und 2,0 GPa zu einer scheibenförmigen Tablette verpreßt.



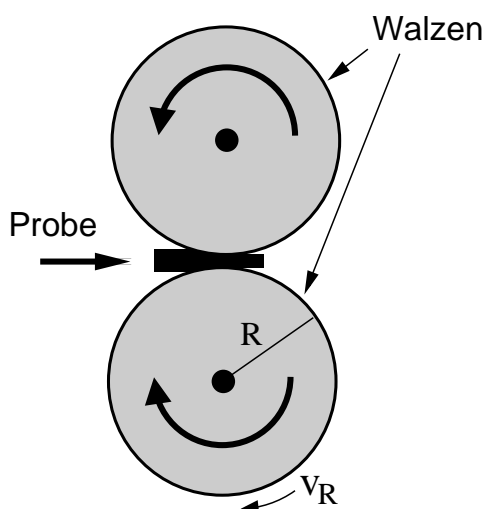
**Abbildung 4.2:** Eine edelgaskondensierte Palladiumprobe in Form einer kreisrunden Tablette im wie hergestellten Zustand. Die Kante der Kunststoffdose, auf der sie positioniert wurde, spiegelt sich auf der Oberfläche der Tablette wieder.

Eine Photographie einer so hergestellte Probe, im folgenden auch Pellet oder Tablette genannt, ist in Abbildung 4.2 gezeigt. In Hinsicht auf die Walzverformung hat sich die Qualität der Probenoberfläche als wichtiger Parameter zur Verminderung der Anfälligkeit der Pellets, während der Verformung Risse zu bilden, erwiesen. Um dem Rechnung zu tragen, wurden die Preßflächen der verwendeten Hartmetallstempel vorher sorgfältig poliert. Dafür wurden die gleichen Diamantsuspensionen verwendet, die sonst bei der Probenpräparation für licht- und rasterelektronenmikroskopische Strukturanalysen zum Einsatz kommen. Die Partikelgrößen der zum Polieren der Stempeloberflächen verwendeten Diamantsuspensionen waren sukzessive 15, 6 und 3  $\mu\text{m}$ .

Auf diese Art hergestellte Proben haben einen Durchmesser von  $d = 8 \text{ mm}$ , eine Dicke von  $t = 0,1 - 0,8 \text{ mm}$  und eine Dichte zwischen 91 und 93% des Literaturwertes von grobkristallinem Palladium ( $\rho_{\text{Pd}} = 12,02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [38]). Die Dichte der Proben wurde nach der Archimedesmethode durch Bestimmung des Gewichts in Luft und in Diethylphthalat als unabhängige Medien ermittelt.

## 4.2 Verformung

Im Hinblick auf die Untersuchung der während der Verformung aktiven Mechanismen wurde ein Verformungsverfahren gewählt, welches bei Aktivität des in Kapitel 2 beschriebenen Standardverformungsmechanismus über die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen im Korninnern deutliche Spuren im Material in Form von Texturen hinterläßt. Kaltwalzen erfüllt diese Bedingung. Die Walztexturen von polykristallinen kfz Metallen sind fñrgewöhnlich stark ausgeprägt und in der Literatur gut dokumentiert [34, 37]. Der schematische Ablauf einer solchen Verformung ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die wie



**Abbildung 4.3:** Schematischer Aufbau der Laborwalze.

oben beschrieben hergestellte Probe wird mithilfe einer Pinzette zwischen die rotierenden Walzen einer automatisierten Laborwalze gefñhrt. Nachdem die Walze das Pellet erfaßt hat, drückt sie es zusammen und dehnt es in Walzrichtung. Es findet gleichzeitig eine Kompression senkrecht zur Walzrichtung und eine Dehnung in Walzrichtung statt. Die zur Beschreibung des Verformungsprozesses notwendigen Parameter der wahren Dehnung  $\epsilon$  und der durchschnittlichen Dehnungsrate  $\bar{\epsilon}$  sind durch folgende bekannte Formeln gegeben [37]:

$$\epsilon = -\ln \frac{t}{t_0} . \quad (4.1)$$

Dabei beschreibt  $t_0$  die Ausgangsdicke der Probe und  $t$  die Dicke der Probe nach der Verformung. Die Dehnungsrate wird für jeden Walzdurchgang bestimmt mit:

$$\bar{\epsilon} = v_R \left( \frac{1}{R\Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \frac{t_n}{t_{n+1}} \quad (4.2)$$

Hier beschreibt  $v_R$  die Geschwindigkeit des Walzenmantels,  $R$  den Radius der Walze, der in allen Experimenten derselbe, nämlich  $R = 5 \text{ cm}$ , war,  $t_n$  die Dicke der Probe vor dem

Walzdurchgang und  $t_{n+1}$  die Dicke der Probe danach. Als  $\Delta t = t_n - t_{n+1}$  wird hier die Dickenreduktion durch die Verformung während eines Durchlaufs bezeichnet. Die Dicke der Proben wurde zwischen den einzelnen Walzdurchläufen mithilfe einer Mikrometermeßuhr bestimmt. Alle Verformungen fanden bei Raumtemperatur statt. Es wurden keine Erwärmung der Probe direkt nach der Verformung festgestellt, was größtenteils daran liegt, daß zwischen Walze und Probe ein guter Wärmekontakt besteht und die Masse der Probe im Vergleich zur Walze sehr klein ist.

## 4.3 Charakterisierung

### 4.3.1 Bestimmung der Dichte nach dem archimedischen Prinzip

Von einigen Proben wurde vor und nach der Verformung die Dichte gemessen. Zum Messen des Gewichts diente eine hochempfindliche Balkenfeinwaage *S3D* der Firma *Sartorius*. Die Proben wurden vor der Messung 24 Stunden exsikkiert, um zu gewährleisten, daß eventuell adsorbiertes Wasser das Ergebnis nicht verfälscht. Danach wurde die Probe an Luft gewogen ( $G_1$ ). Im nächsten Schritt wurden die Proben 24 Stunden in Diethylphthalat (= DEP) gelagert und das Probengewicht  $G_2$  in DEP gemessen. Für die dritte Messung wurde überschüssiges DEP an den Außenflächen der Proben abgetupft und das Gewicht an Luft bestimmt ( $G_3$ ). Im Gegensatz zur ersten Messung an Luft sind bei dieser letzten Gewichtsbestimmung die offenen Poren mit DEP gefüllt.

Aus den Ergebnissen dieser Messungen lassen sich zwei Dichten bestimmen:

- Die geometrische Dichte, d.h. die Masse der Probe dividiert durch das Volumen, welches durch die Probengeometrie gegeben ist (= Volumen des Festkörpers + Volumen der Poren)

$$\rho_{\text{geom}} = \frac{G_1}{G_3 - G_2} (\rho_{\text{DEP}} - \rho_{\text{Luft}}) + \rho_{\text{Luft}}$$

- Die Bulkdicke, d.h. die Masse des Feststoffs dividiert durch das Volumen, welches durch die Probengeometrie gegeben ist, abzüglich der offenen Porosität

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{G_1}{G_1 - G_2} (\rho_{\text{DEP}} - \rho_{\text{Luft}}) + \rho_{\text{Luft}}$$

Dabei wurde  $\rho_{\text{Luft}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  und  $\rho_{\text{DEP}} = 1,119 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  angenommen. Die Dichte des DEP wurde vorher über eine Eichmessung mit einem Palladiumdraht, dessen Dichte mit  $12,02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  angegeben war, bestimmt.

### 4.3.2 Kristalline Struktur und Gitterfehler

Der Schwerpunkt der Probencharakterisierung lag in der Ermittlung der Mikrostruktur. Dafür kamen Weitwinkelröntgenbeugung und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie zum Einsatz.

## Weitwinkelröntgenbeugung

Die Röntgenbeugung wurde durchgeführt mit einem *Philips X'Pert* Diffraktometer in Bragg-Brentano Geometrie ausgerüstet mit einer Kupferröntgenröhre, die elektromagnetische Strahlung mit den Wellenlängen  $\lambda_1 = 154,051$  nm und  $\lambda_2 = 154,433$  nm, entsprechend den Energien des  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Übergangs auf die innerste Schale des Kupferatoms, emittiert. Die Röhre wurde mit einer Spannung von 50 kV und einer Stromstärke von 35 mA betrieben. Die Messung erfolgte im Linienfokus mit variablen Blendenöffnungen, die einen rechteckigen Brennfleck erzeugen, dessen Größe unabhängig von der Röhrenposition ist. Die  $K_{\beta}$ -Linie wurde mithilfe eines Nickelfilters auf Röhrenseite aus dem Spektrum der Röhre entfernt. Zur Reduktion der Meßzeit kam auf Detektorseite der ortsempfindliche Detektor *X'Celerator* von *Philips* zum Einsatz. Das *X'Pert* ist ein  $\theta - \theta$  Diffraktometer, das bedeutet, daß Röhre und Detektor gleichzeitig während der Messung verfahren werden, während die Probe ihre Position beibehält. In dieser Konfiguration war es möglich in weniger als 20 Minuten eine Messung von  $2\theta = 20^\circ$  bis  $2\theta = 155^\circ$  mit einer Schrittweite von  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  und einer Zählzeit von  $T = 20$  s pro Schritt durchzuführen.

Die Röntgenreflexe in den gemessenen Diffraktogramme wurden mithilfe der Software *ProFit*, ebenfalls von *Philips*, mit Pearson VII Funktionen angefitet. Die so erhaltenen Reflexparameter wurden dann, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, verwendet zur Bestimmung der Mikrostrukturgrößen Gitterparameter, mittlere Korngröße, mittlere Verzerrung und Stapelfehlerdichte. Alle Messungen wurden auf beiden Seiten der Probe durchgeführt. Die angegebenen Mikrostrukturgrößen sind stets der Mittelwert aus beiden Messungen.

## Hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

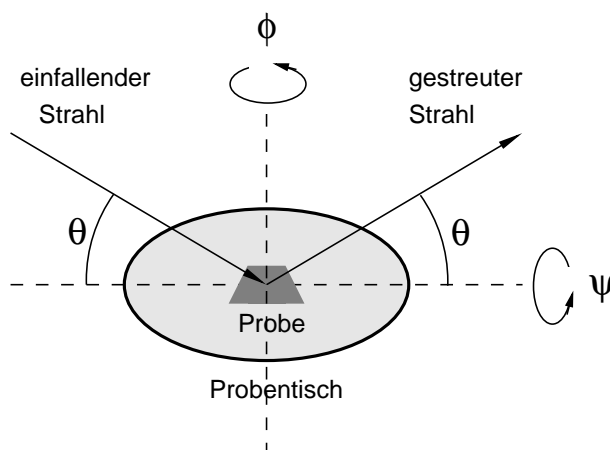
Eine direktere jedoch nicht quantitative Beobachtung der Mikrostruktur wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) realisiert. Dafür wurden Scheiben mit 3 mm Durchmesser aus den Proben gestanzt. Um Teile dieser Proben für den Elektronenstrahl transparent zu machen, wurden die Scheiben anschließend durch „dimpeln“, einer speziellen schonenden Schlifftechnik (manchmal auch Muldenschleifen genannt), gefolgt von Ionenbeschuß in einer Ionenmühle („precision ion polishing system“, PIPS) der Firma *Gatan* mit Argonionen mit einer kinetischen Energie von 3,5 keV unter einem Einstrahlwinkel von  $6^\circ$  beschossen bis in der Mitte ein Loch entstanden ist. In direkter Nähe dieses Loches war die Probe für den Elektronenstrahl des Mikroskops durchsichtig. Zur Untersuchung wurde ein *Tecnai F20 ST* Elektronenmikroskop der Firma *FEI* verwendet. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug 200 kV, die Extraktionsspannung der Feldemissionskanone zur Erzeugung des Elektronenstrahls betrug 3,5 kV. Die Mikrostruktur konnte bei günstiger Kornorientierung im hochauflösenden Modus im Scherzer-Fokus in Form von Netzebenen sichtbar gemacht werden. Die Auflösung dieses Geräts beträgt 0,235 nm bei einem theoretischen Informationslimit von 0,14 nm.

Da die Probenpräparation für TEM zwangsweise zur Zerstörung führt, wurden diese Untersuchungen immer am Ende einer Walzserie durchgeführt.



### 4.3.3 Textur

Bevorzugte Kornorientierungen wurden ebenfalls mittels Röntgenbeugung gemessen. Auch dafür kam ein *X'Pert* Röntgendiffraktometer der Firma *Philips* zum Einsatz ausgerüstet mit einem Texturgoniometer, der die Orientierung der Probe zum einfallenden Röntgenstrahl variieren kann. Die Geometrie dieses Aufbaus ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Dieses



**Abbildung 4.4:** Die Orientierungswinkel  $\psi$  und  $\phi$  einer Probe zu den Goniometerachsen in einem Texturdiffraktometer.

Diffraktometer arbeitet im  $\theta - 2\theta$  Modus. Das heißt, daß die Position der Röntgenröhre fixiert ist, während der Probentisch um den Winkel  $\theta$  und der Detektor um den Winkel  $2\theta$  verfahren wird. Verwendet wurde auch hier eine Kupferrohre, die jedoch im Punktfokus betrieben wurde, um sicherzustellen, daß während den Messungen sich der gesamte Brennfleck auf der Probenoberfläche befindet und somit unabhängig von  $\phi$  und  $\psi$  immer die gleiche Intensität eingestrahlt wird. Die Röhrenspannung betrug 40 kV und die Stromstärke 40 mA.

Sind die Kornorientierungen nicht statistisch im Material verteilt, so ist die Anzahl der Körner in Braggbedingung und somit die Streuintensität des zugeordneten Reflexes eine Funktion von der Orientierung der Probe zum Strahl. Die Intensität des Reflexes mißt die Anzahl der Kristallite, welche die Braggbedingung erfüllen. Sie ist damit ein Maß für den Wert der Orientierungsverteilungsfunktion  $\gamma(\phi, \psi)$  in der sich die Textur abbildet. Konkret gemessen wurde die Intensität der ersten drei Reflexe (111), (200) und (220) in Abhängigkeit von der Orientierung der Probe, d.h. in Abhängigkeit von  $\psi$  und  $\phi$ . Dazu wurden Probentisch und Detektor exakt in Braggbedingung für den betrachteten Reflex gefahren und bezüglich  $\theta$  fixiert. Die Detektorblende wurde weit geöffnet, um die Intensität des gesamten Reflexes zu erfassen. Dann wurde bei jeweils verschiedenen  $\psi$  der Probentisch um  $\phi$  rotiert und die Intensität aufgenommen. Als Schrittweite der Goniometerwinkel wurde  $5^\circ$  gewählt mit einer Zählzeit von  $T = 10$  s. Der Meßbereich des Winkels  $\phi$  betrug dabei einen vollen Kreis, d.h. von  $\phi = 0^\circ$  bis  $\phi = 360^\circ$ , die Verkipfung  $\psi$  wurde von  $\psi = -85^\circ$  bis  $\psi = +85^\circ$  ebenfalls in  $5^\circ$ -Schritten variiert. Dabei beschreibt  $\psi = 0^\circ$  gerade

die Standardposition der Probe senkrecht zur Ebene, die von einfallendem und gestreutem Strahl aufgespannt wird. Die Software *X'Pert Texture* berechnet aus diesen Daten dann eine sogenannte Polfigur. Dies ist ein Polardiagramm, in dem Isointensitätlinien für den betrachteten Röntgenreflex mit  $\psi$  in radialer und  $\phi$  in tangentialer Richtung eingetragen sind. Diese Polfiguren werden in der Literatur oft zur Beschreibung von Texturen herangezogen. In einem untexturierten Material sollten die Isointensitätlinien zum Mittelpunkt konzentrische Kreise beschreiben, während bei sehr stark texturierten Materialien nur bei bestimmten Orientierungen überhaupt Reflexintensitäten vorhanden sind.

# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Übersicht

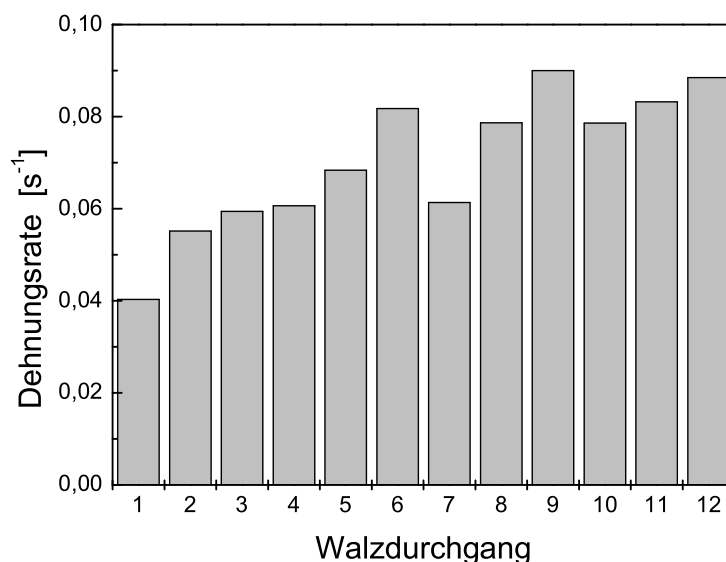
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Verformungsexperimente präsentiert. Es wurden zwei nanokristalline Proben mit den mittleren Korngrößen  $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 13 \text{ nm}$  (Probe 1) und  $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 36 \text{ nm}$  (Probe 2) sowie eine angelassene grobkristalline Probe mit  $\langle D \rangle_{\text{vol}} > 100 \text{ nm}$  (Probe 3) in mehreren Schritten mit einer Verformungsrate von ca.  $0,08 \text{ s}^{-1}$  gewalzt. Desweiteren wurde der Einfluß der Dehnungsrate untersucht, indem je eine nanokristalline Probe ( $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 12 \text{ nm}$ ) in einem einzigen Verformungsschritt mit einer Verformungsrate von  $0,2 \text{ s}^{-1}$  (Probe 4) und eine Probe ( $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 14 \text{ nm}$ ) mit einer Verformungsrate von  $0,3 \text{ s}^{-1}$  (Probe 5) gewalzt wurde. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht aller untersuchten Proben. Die mittlere Kristallitgröße wurde aus den Röntgenreflexverbreiterungen nach [51] ermittelt. Die weiteren angegebenen Mikrostrukturparameter wurden mit den in den vorherigen Kapiteln erläuterten Untersuchungsmethoden bestimmt.

**Tabelle 5.1:** Mikrostrukturparameter der bei verschiedenen Verformungsraten gewalzten Palladiumtabletten vor und nach den Walzdurchgängen.  $\epsilon_{\text{gesamt}}$  beschreibt die gesamte nach allen Durchgängen stattgefundene Verformung.  $\bar{\epsilon}$  ist bei den moderat verformten Tabletten ein grober Mittelwert für alle Walzdurchläufe der, abgesehen von den ersten beiden Walzsritten, mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,02 \text{ s}^{-1}$  stimmt. Die schneller verformten Proben wurden in einem Durchlauf verformt.

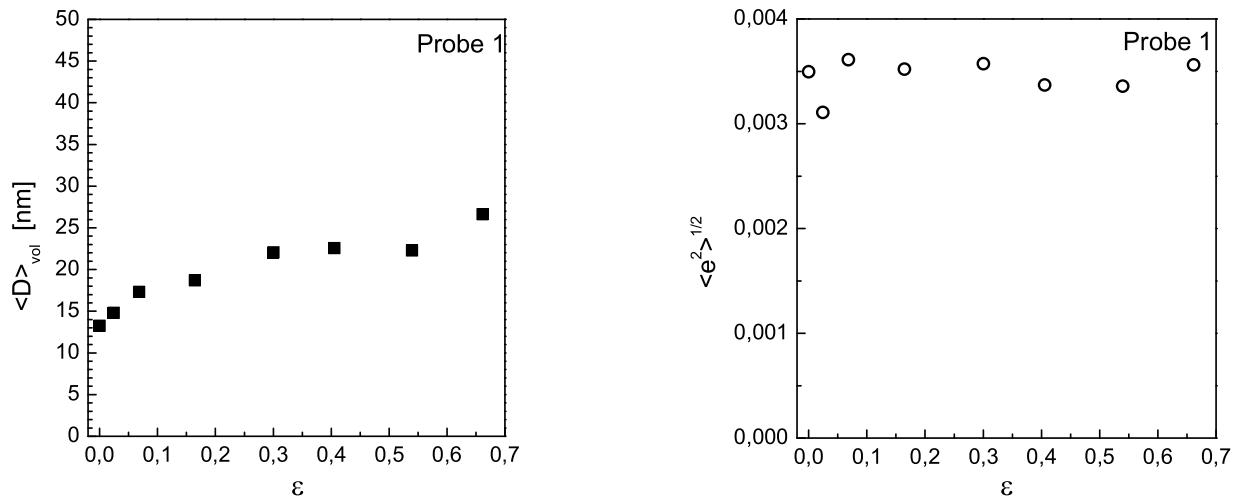
	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon_{\text{gesamt}}$	$\langle D \rangle_{\text{vol}}$	$\alpha_{\text{Warren,initial}}$	$\alpha_{\text{Warren,final}}$	$\rho_{\text{initial}}$	$\rho_{\text{final}}$
Probe 1	ca. $0,08 \text{ s}^{-1}$	0,66	13 nm	0,43%	3,56%	92,9%	96,4%
Probe 2	ca. $0,08 \text{ s}^{-1}$	0,65	36 nm	0,11%	2,88%	–	–
Probe 3	ca. $0,08 \text{ s}^{-1}$	0,69	$> 100 \text{ nm}$	0,00%	1,50%	–	–
Probe 4	$0,20 \text{ s}^{-1}$	0,20	12 nm	0,46%	1,96%	–	–
Probe 5	$0,30 \text{ s}^{-1}$	0,32	14 nm	0,33%	1,38%	91,7%	96,4%

## 5.2 Walzen bei moderaten Verformungsraten

In diesem Experiment wurde eine nanokristalline Palladiumtablette in mehreren Durchläufen in die gleiche Richtung mit einer mittleren Verformungsrate von ca.  $0,08 \text{ s}^{-1}$  durch Kaltwalzen verformt. Zu Anfang nach jedem, und später nach jedem zweiten, Verformungsschritt wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen und anschließend ausgewertet. Es war möglich relativ gleichmäßige Verformungsraten bei konstanter Walzengeschwindigkeit  $v_R = 0,1 \frac{\text{m}}{\text{min}}$  über die Variation des Walzenabstands in konstanten Schritten zu realisieren. Während der Verformung bildeten sich nur wenige kleine Risse am Rand der Probe. Abbildung 5.1 zeigt die Verformungsraten während der einzelnen Walzdurchgänge. Probe 1 hatte im wie hergestellten Zustand eine mittlere Kristallitgröße von 13 nm. Der Stapelfehlerparameter  $\alpha_{\text{Warren}}$  betrug vor der Verformung 0,004. Der Verlauf der ermittelten Korngrößen und Mikroverzerrung während der Verformung ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Dehnung wurde aus der Anfangsprobendicke  $t_0 = 835 \mu\text{m}$  und der Probendicke  $t_n$  nach jedem Walzdurchlauf gemäß Gleichung 4.1 ermittelt. Es findet während der Verformung ein leichter Anstieg der mittleren Korngröße statt während die Mikroverzerrung weitgehend konstant bleibt. Die Entwicklung des Stapelfehlerparameters nach den einzelnen Verformungsschritten ist in Abbildung 5.3 aufgetragen gegen die bis dahin stattgefundene Verformung  $\epsilon$ . Nach jedem Walzdurchlauf wurde der Stapelfehlerparameter mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren nach Warren ermittelt. Man erkennt deutlich eine Zunahme der Stapelfehlerdichte, die in eine Sättigung einmündet. Da zur Erzeugung von Stapelfehlern die Bewegung von Partialversetzungen notwendig ist, zeigt dies, daß trotz der geringen Kristallitgröße eine Versetzungsaktivität zumindest zu Beginn der Verformung stattfindet.



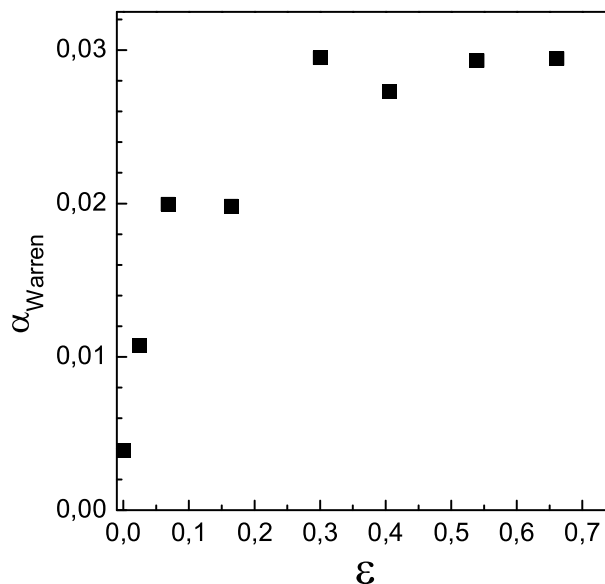
**Abbildung 5.1:** Mittels Gleichung 4.2 aus den Probendicken vor und nach dem Walzen ermittelte Verformungsraten aller Walzdurchläufe für Probe 1.



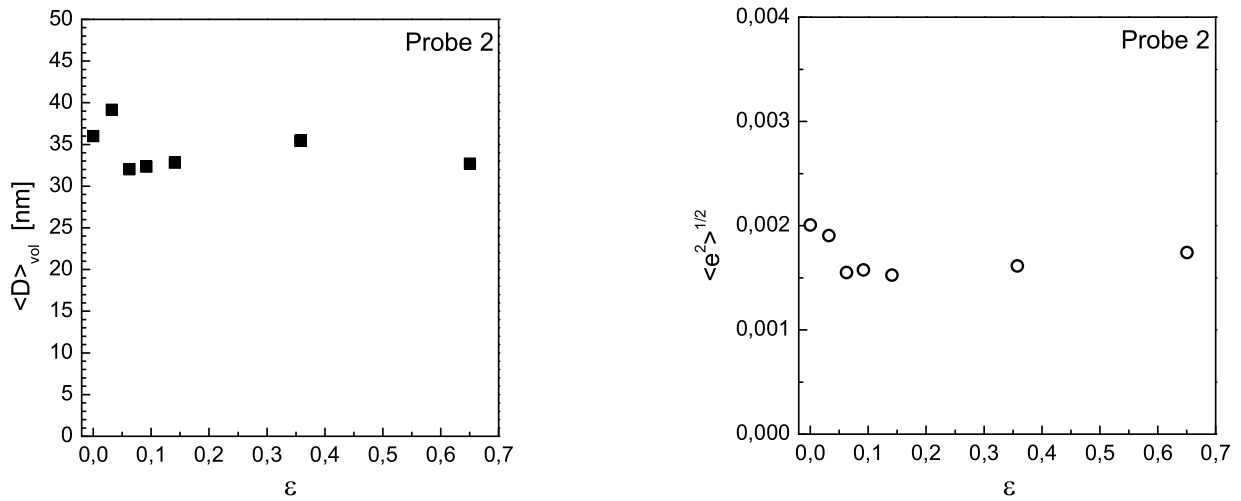
**Abbildung 5.2:** Korngröße und Mikroverzerrung nach den einzelnen Verformungsschritten aufgetragen gegen die Dehnung  $\epsilon$  für Probe 1.

Die Dichte nach dem Walzexperiment dieser Probe erhöhte sich von ursprünglich 92,9% vom Literaturwert von grobkristallinem Palladium ( $\rho_{\text{Pd}} = 12,02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) im wie hergestellten Zustand auf 96,9% nach dem Walzen. Walzen erweist sich also auch als ein geeignetes Mittel, die Porosität von edelgaskondensierten Proben zu verringern.

Zur Verifikation dieses Befundes wurde in einem zweiten Experiment eine weitere nanokristalline Palladiumtablette ( $t_0 = 479 \mu\text{m}$ ,  $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 36 \text{ nm}$ ) mit dem gleichen Verfahren

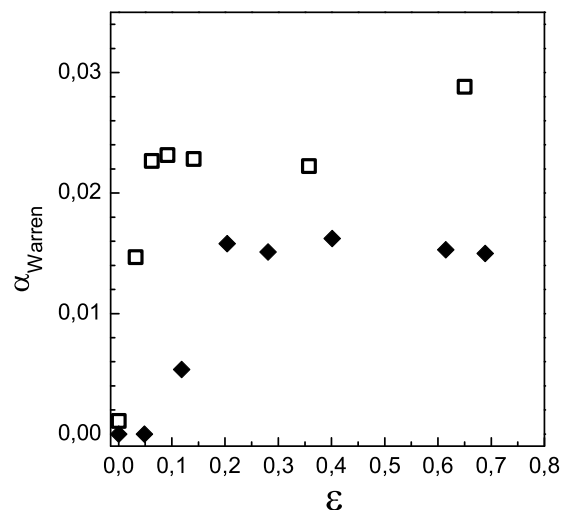


**Abbildung 5.3:** Stapelfehlerparameter  $\alpha_{\text{Warren}}$  aufgetragen gegen die Dehnung  $\epsilon$  für Probe 1. Die mittlere Verformungsrate betrug ca.  $0,08 \text{ s}^{-1}$ .



**Abbildung 5.4:** Korngröße  $\langle D \rangle_{\text{vol}}$  und Mikroverzerrung  $\langle e^2 \rangle^{1/2}$  nach den einzelnen Verformungsschritten aufgetragen gegen die Dehnung  $\epsilon$  für Probe 2.

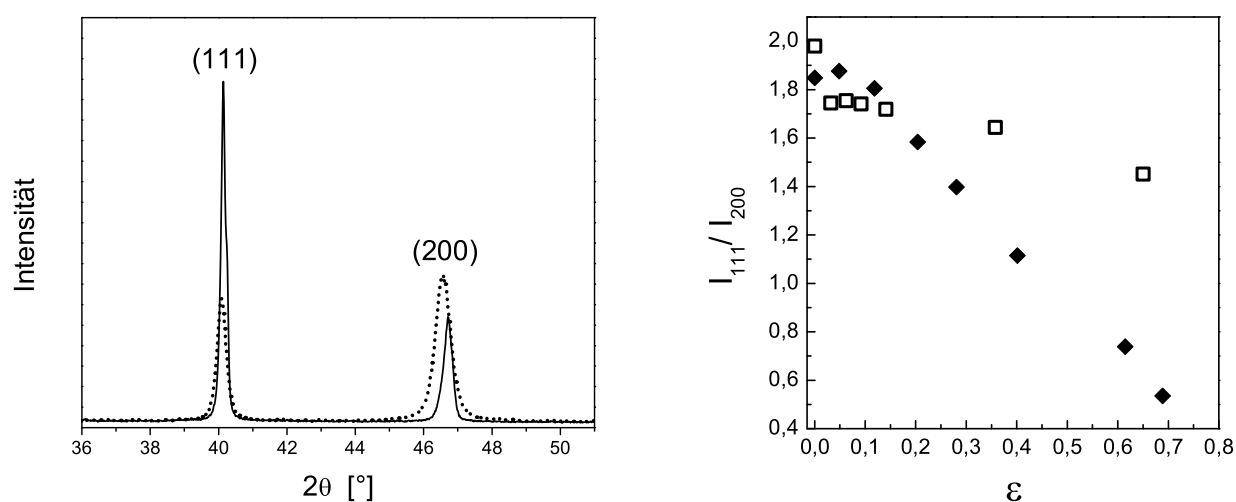
verformt. Der Wert der Korngröße und der Mikroverzerrung nach den Verformungsschritten ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Bei dieser Probe blieb die Mikroverzerrung und die Korngröße konstant während den Verformungsschritten. Das vermeintliche Absinken der mittleren Korngröße nach dem dritten Walzdurchlauf ist mit einem Ansteigen der Mikroverzerrung verbunden. Das ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei der Auswertung dieser Diffraktogramme fälschlicherweise Anteile der Reflexbreite auf höhere Verzerrungen anstelle geringer Korngröße zurückgeführt wurden.



**Abbildung 5.5:** Entwicklung des Stapelfehlerparameters einer nanokristallinen Probe ( $\square$ ) mit  $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 36 \text{ nm}$  (Probe 2) und einer grobkristallinen Referenz ( $\blacklozenge$ ) mit  $\langle D \rangle_{\text{vol}} > 100 \text{ nm}$  (Probe 3) im Vergleich. Die mittlere Verformungsrate betrug ca.  $0,08 \text{ s}^{-1}$ .

Desweiteren wurde eine Tablette verformt ( $t_0 = 233 \mu\text{m}$ ), die vorher in einer in Argonatmosphäre versiegelten Quarzglasröhre eine Stunde bei  $450^\circ\text{C}$  angelassen wurde. Auf diese Weise erhält man eine den anderen untersuchten Proben ähnliche grobkristalline Referenz. Die Reflexverbreiterung dieser Probe war so gering, daß sie keinen Rückschluß auf die Korngröße mehr zuließ. Daraus ist zu schließen, daß die Korngröße deutlich größer war als  $100 \text{ nm}$ . Die Ergebnisse sind zusammen in einem Diagramm in Abbildung 5.5 dargestellt. Bei beiden Proben steigt die Stapelfehlerdichte nach den ersten Verformungsschritten an und läuft dann in eine Sättigung. Wie man sieht, zeigt die nanokristalline nach den Verformungen höhere Stapelfehlerparameter als die grobkristalline Probe.

Auffallend in den Diffraktogrammen der grobkristallinen Tablette war jedoch eine deutliche Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Röntgenreflexe während der Verformungsexperimente (Abbildung 5.6(a)). Während das Intensitätsverhältnis  $I_{111}/I_{200}$  der



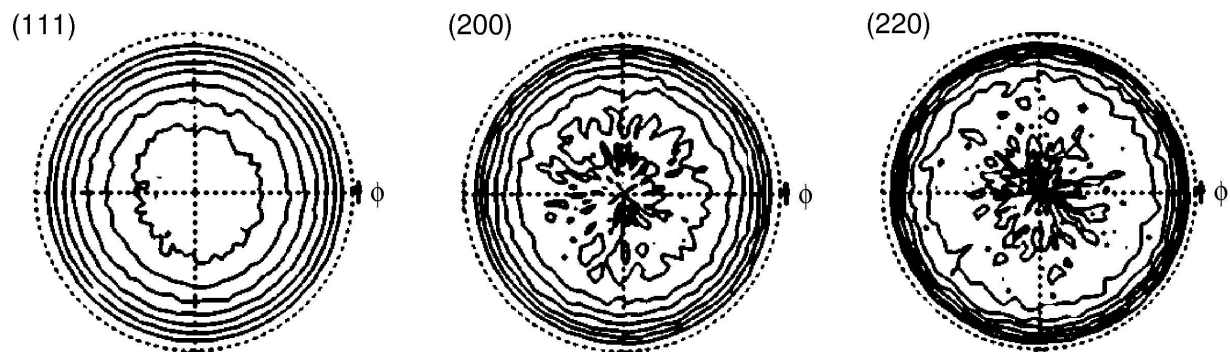
(a) Die ersten beiden Reflexe der angelassenen Palladiumtablette vor der Verformung (durchgezogene Linie) und nach der Verformung (gepunktete Linie).

(b) Verhältnis der Flächen der Röntgenreflexe (111) und (200) der grobkristallinen (◆) und der nanokristallinen (□) Palladiumtablette als Funktion der gesamten Dehnung.

**Abbildung 5.6:** Veränderung der Reflexintensitäten von Probe 2 und 3 während der Walzverformung.

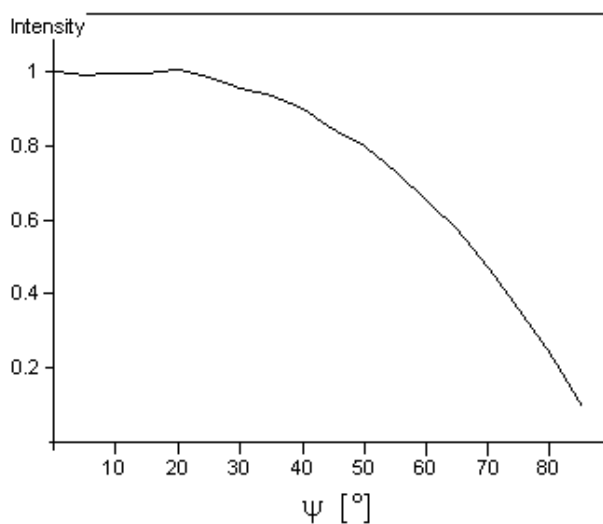
grobkristallinen Probe annähernd linear mit dem Verformungsgrad abnimmt (Abbildung 5.6(b)), ist bei der nanokristallinen Probe keine signifikante Veränderung zu beobachten. Das Auftreten von Intensitätsveränderungen ist ein Hinweis auf Texturbildung im Material. Texturen nach Verformungen sind ein Nachweis für die Aktivität des im zweiten Kapitel beschriebenen Standardverformungsmechanismus über Versetzungsbewegungen, bei dem die einzelnen Körner die Gesamtverformung tragen.

Um herauszufinden in welcher Art und Weise die hier beobachteten Versetzungsaktivitäten an der Verformung der Probe beteiligt sind, wurden sie mittels Texturmessungen



**Abbildung 5.7:** Polfiguren einer wie hergestellten Palladiumtablette der ersten drei Röntgenreflexe. Der Winkel  $\psi$  ist der Abstand vom Ursprung des Polardiagramms,  $\phi$  ist tangential gegen den Uhrzeigersinn im Polardiagramm zu lesen. Eingezeichnet sind aus den Texturmessungen berechnete Isointensitätslinien für den entsprechenden Röntgenreflex.

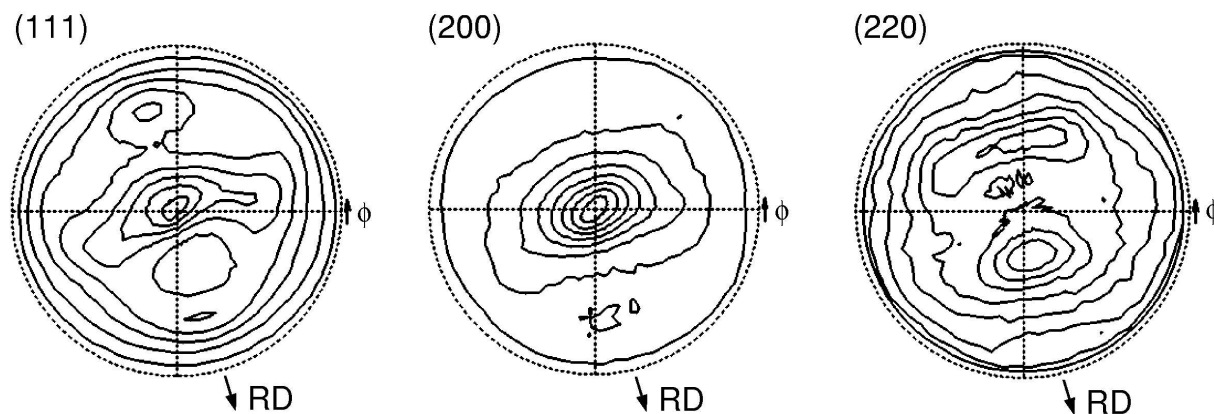
auf bevorzugte Kornorientierungen untersucht. Konkret wurden Polfiguren für die ersten drei Reflexe beider Proben nach dem Walzen ermittelt. Da edelgaskondensiertes Palladium im wie hergestellten Zustand nahezu texturfrei [47] ist, kann man dann Rückschlüsse auf den Verformungsmechanismus ziehen. Polfiguren einer wie hergestellten nanokristallinen Probe sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Der Verlauf der Intensität mit steigendem Verkippungswinkel  $\psi$  wird in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Isointensitätslinien beschreiben konzentrische Kreise. Das bedeutet, daß im wie hergestellten Zustand keine bevorzugten



**Abbildung 5.8:** Über  $\phi$  gemittelte Intensität gegen die Verkippung  $\psi$  einer wie hergestellten, unverformten edelgaskondensierten Probe für den (111) Reflex.

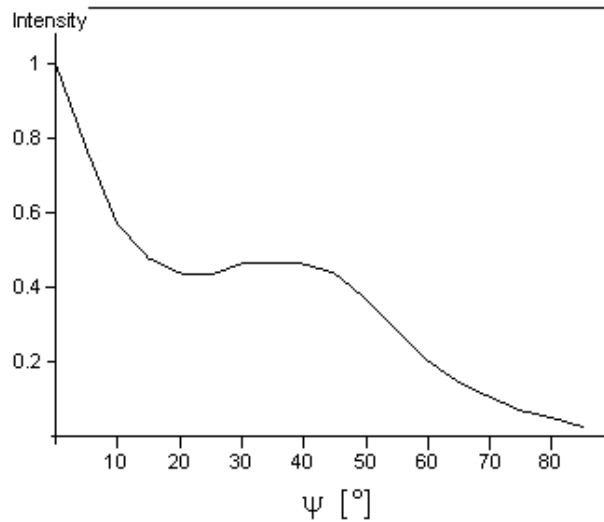


Kornorientierungen existieren. Der Abfall an Intensität mit steigender Verkippung ist darin begründet, daß eine verkippete Probe sich nicht mehr in der Punktfokusgeometrie des Röntgenstrahls befindet. Dieser Defokussierungseffekt wird bei hohem Winkel  $\psi$  noch dadurch verstärkt, daß Teile der vom einfallenden Röntgenstrahl beleuchteten Fläche aufgrund des zunehmend streifenden Einfalls sich nicht mehr auf der Probe befinden.



**Abbildung 5.9:** Polfiguren nach dem Walzen der grobkristallinen Palladiumtablette (Probe 3) der ersten drei Röntgenreflexe. Der Winkel  $\psi$  ist der Abstand vom Ursprung des Polardiagramms,  $\phi$  ist tangential gegen den Uhrzeigersinn im Polardiagramm zu lesen. Eingezeichnet sind aus den Texturmessungen berechnete Isointensitätslinien für den entsprechenden Röntgenreflex. RD markiert die Walzrichtung.

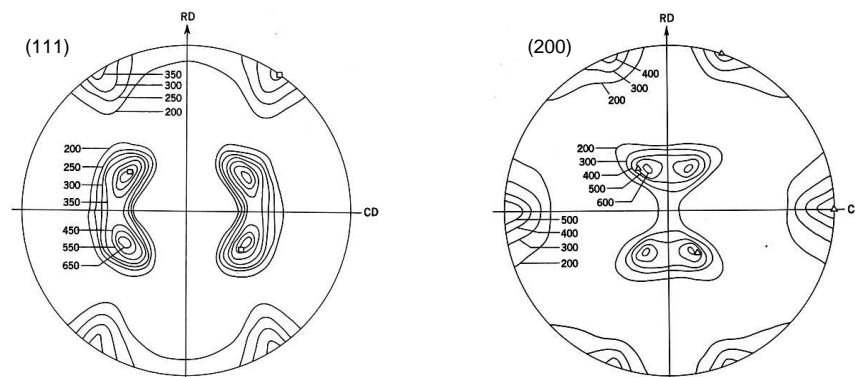
In Abbildung 5.9 sind die Isointensitätslinien für die Probenorientierungen der ersten drei Reflexe der grobkristallinen Palladiumprobe nach dem Walzexperiment in Polardiagrammen dargestellt. Der Abfall der Intensität in Abhängigkeit des Verkippungswinkels  $\psi$  ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Während dieser Messung wurde der Probenstisch ständig gedreht, wodurch eine Mittelung über alle  $\phi$  stattfand. Wie schon aufgrund der beobachteten Intensitätsveränderungen erwartet, ist deutlich eine Texturierung zu erkennen. Der Abfall der Intensität mit steigender Verkippung ist darauf zurückzuführen, daß bei dem hier gewählten Divergenzwinkel des Röntgenstrahls schon bei geringem  $\Psi$  die äußeren Teile des Brennflecks sich außerhalb der Probenoberfläche befanden. Der Wechsel in der Steigung bei  $\psi \approx 20^\circ$  ist jedoch nicht mit geometrischen Argumenten zu erklären. Dies ist ein weiterer Nachweis für die Existenz von bevorzugten Kornorientierungen in der verformten grobkristallinen Probe. Die Polfigur besitzt Ähnlichkeiten mit den typischen Walztexturen von kfz Metallen, welche die sogenannte „Messingtextur“ ausbilden. Die zugehörige Polfigur ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Unterschiede können verschiedene Ursachen haben: Zum einen sind Verformungstexturen zwar dem Typ nach dokumentiert und bekannt, jedoch besitzen sie für jedes Material typische und im Detail unterschiedliche Ausprägungen. Zum anderen stammt die Polfigur in Abbildung 5.11 von einem Blech, welches auf bis zu 5% seiner ursprünglichen Dicke verformt wurde, was einer wahren Dehnung  $\epsilon_{\text{true}}$  von 3 entspricht. Dagegen erreichte die hier untersuchte Probe nur Verformungen von 0,69. Es ist



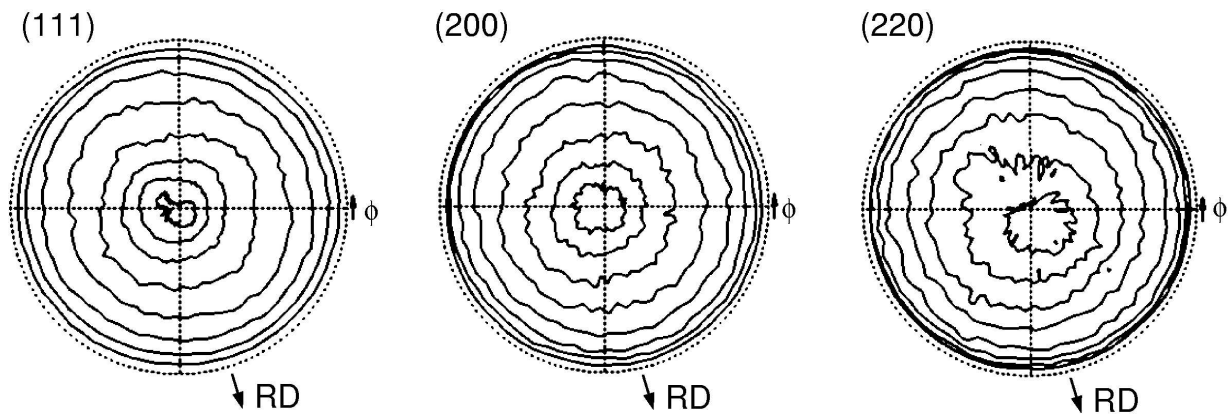
**Abbildung 5.10:** Über  $\phi$  gemittelte Intensität gegen die Verkipfung  $\psi$  der grobkristallinen Probe (Probe 3) nach der Verformung für den (111) Reflex.

durchaus möglich, daß die Textur sich erst bei höherem Verformungsgrad voll ausbildet, bzw. die beobachteten Intensitätsverläufe sich im Zuge einer weiteren Verformung noch mehr der Messingtextur angleichen. Aufgrund des rapiden Intensitätsabfalls bei Kippung der Probe sind die hier aufgenommenen Polfiguren bei hohem  $\psi$  nicht mehr bezüglich bevorzugter Kornorientierungen auswertbar. Zusammenfassend läßt sich jedoch feststellen, daß die verformte grobkristalline Probe eine deutliche Textur ausbildet, die zumindest teilweise Ähnlichkeit mit der Messingtextur hat, die man bei der Verformung eines Werkstoffs mit hoher Stapelfehlerenergie in erster Näherung erwarten würde.

Zu einem ganz anderen Ergebnis kommt man, wenn man die Polfiguren der nanokri-

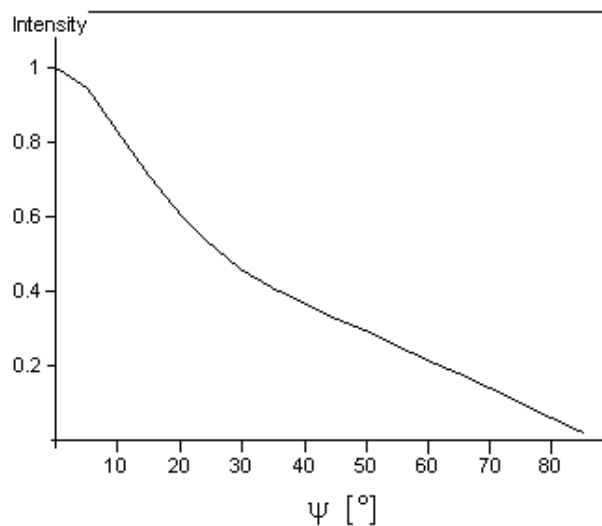


**Abbildung 5.11:** Polfiguren in (111) und (200) Orientierung eines auf 5% seiner ursprünglichen Dicke gewalzten Messingblechs, entnommen aus [34].



**Abbildung 5.12:** Polfiguren nach dem Walzen der nanokristallinen Palladiumtablette (Probe 1) der ersten drei Röntgenreflexe. Die Isointensitätslinien beschreiben um den Ursprung konzentrische Kreise.

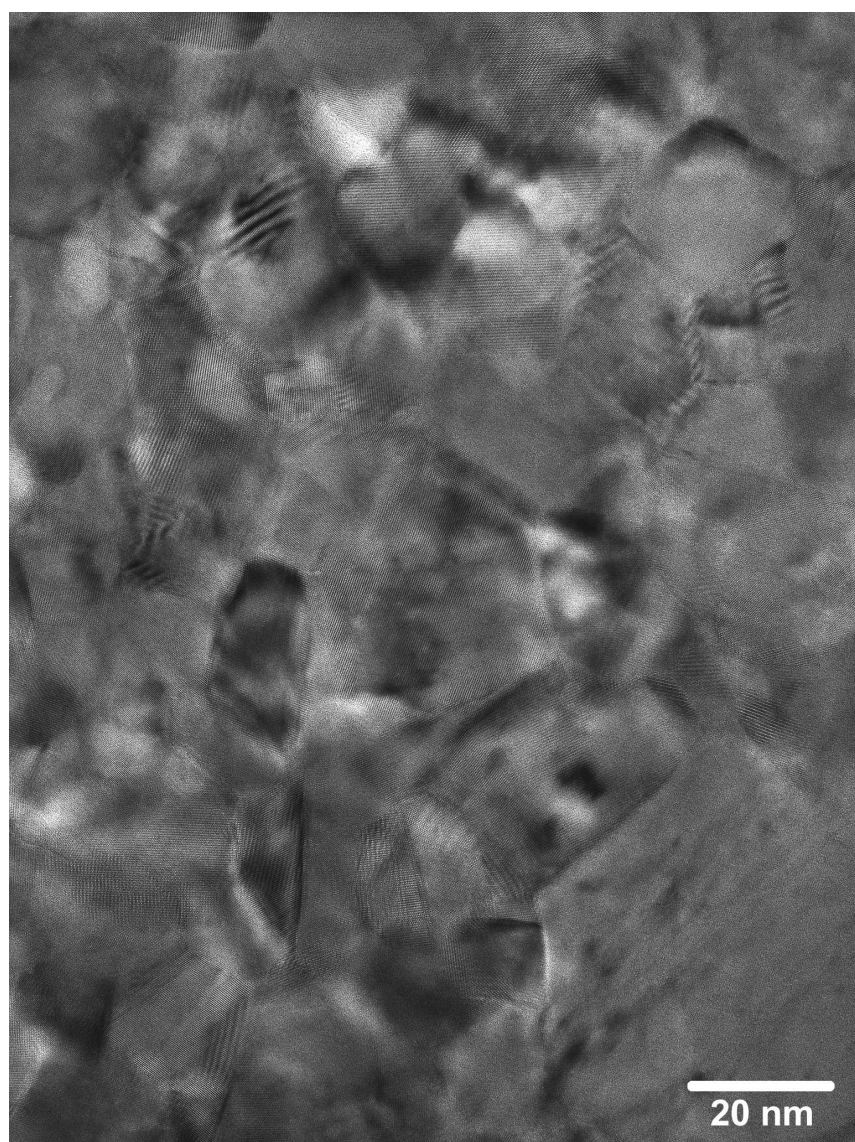
stallinen Probe nach der Verformung (Abbildung 5.12) betrachtet. Die Isointensitätslinien beschreiben um den Ursprung konzentrische Kreise. Dies bedeutet, daß die nanokristalline Probe während der Verformung keinerlei bevorzugte Kornorientierungen ausbildet. Auch der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel sieht qualitativ unterschiedlich aus (Abbildung 5.13). Hier sind keine Verläufe zu erkennen, die nicht durch die Meßgeometrie erklärt werden könnten. Das Fehlen von Textur deutet auf eine Änderung oder einen zusätzlichen Verformungsmechanismus hin. Die nachgewiesene Aktivität



**Abbildung 5.13:** Über  $\phi$  gemittelte Intensität gegen die Verkippung  $\psi$  der nanokristallinen Probe (Probe 1) nach der Verformung für den (111) Reflex.

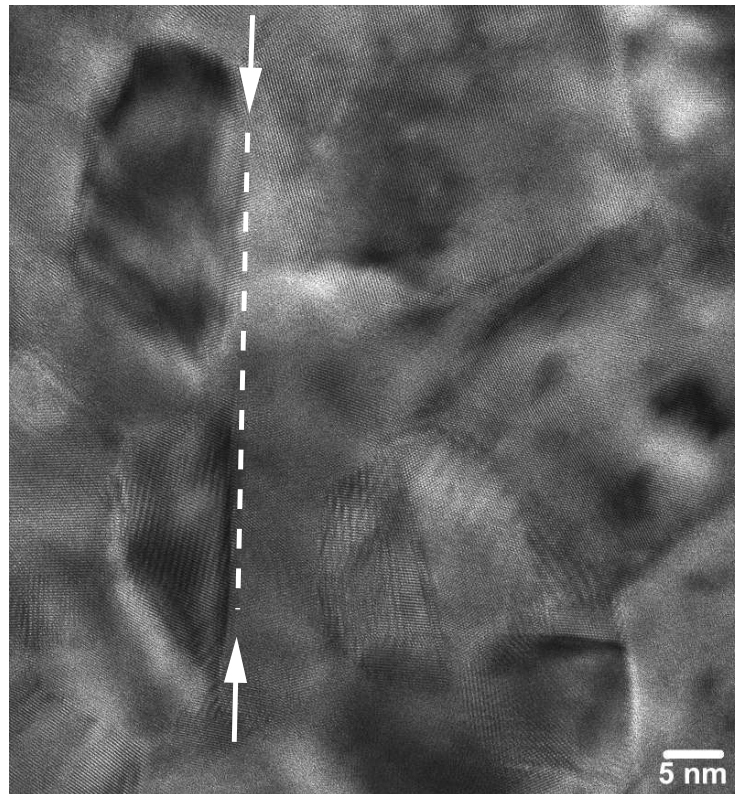
von Versetzungen, in diesem Fall Partialversetzungen, während der Verformung (bis zu einer Dehnung von  $\epsilon_{\text{true}} \approx 0,7$ ) der nanokristallinen Palladiumproben sollte, wenn sie der einzige aktive Verformungsmechanismus sind, in einer Textur resultieren, wie es in der grobkristallinen Probe auch der Fall war. Zumindest müssen weitere Mechanismen, die ein Umgehen der Texturbildung ermöglichen, aktiv sein.

Daher wurden Mikrostrukturanalysen mithilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie durchgeführt. Die in diesem Abbildungsverfahren gewonnene Auflösung von deutlich unter einem Nanometer macht eine Abbildung der Gitterdefekte mit atomarer Auflösung in der nanokristallinen Proben möglich. In Abbildung 5.14 ist ein Ausschnitt aus der nanokri-



**Abbildung 5.14:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von Probe 2 in der Hochauflösung.

stallinen Palladiumtablette mit  $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 36 \text{ nm}$  nach der Verformung in Form einer hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahme dargestellt. In dieser Aufnahme kann man deutlich erkennen, daß die geringe Korngröße der Probe während der Verformung bewahrt werden konnte. Die einzelnen Körner haben eine gleichachsige Form. Sie wurden also während des Verformungsprozesses nur wenig oder gar nicht verformt. Obwohl der Anstieg der Stapelfehlerdichte einen starken Hinweis auf Versetzungsbewegungen liefert und damit auf eine Verformung der Körner, spiegelt sich die makroskopische Dehnung nicht in einer entsprechenden Elongation der Körner wider.



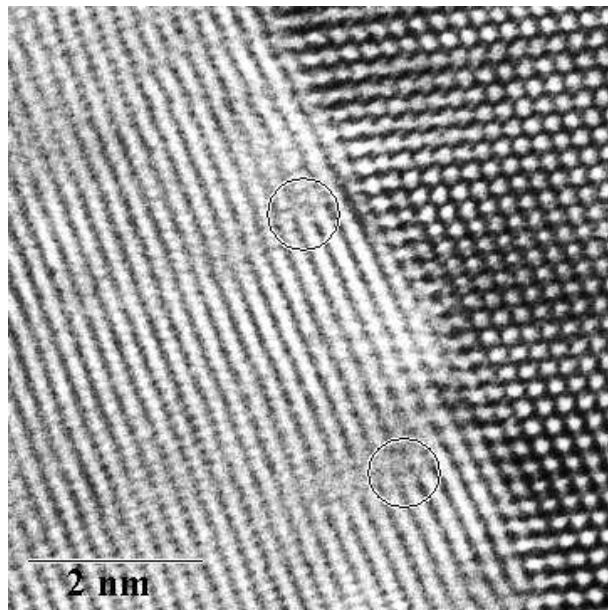
**Abbildung 5.15:** Ausschnitt aus der transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von Probe 2, in dem ein mesoskopisches Scherband sichtbar ist.

Dies ist ein Indiz dafür, daß ein Verformungsmechanismus, der nur auf der Verformung einzelner Körner basiert, nicht stattgefunden hat. Auch entdeckt man in den Aufnahmen dieser Probe Körner, deren Grenzen entlang gerader Linien angeordnet sind. Abbildung 5.15 zeigt einen Ausschnitt aus der Aufnahme, in dem eine solche gemeinsame Korngrenze hervorgehoben ist.

### 5.3 Walzen bei hohen Verformungsraten

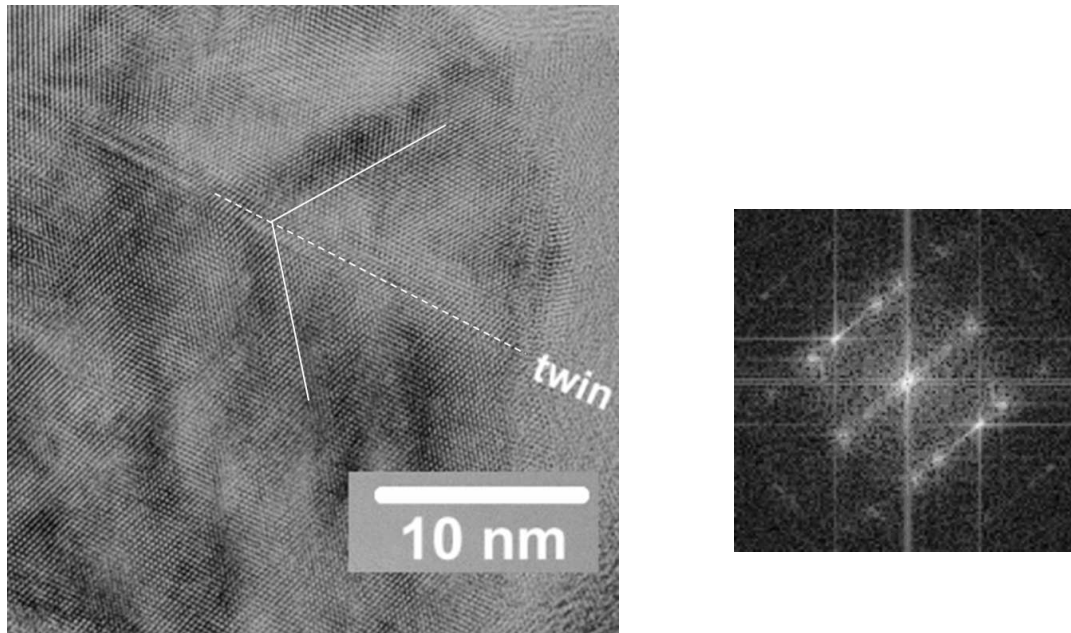
In einer zweiten Versuchsreihe wurden nanokristalline Palladiumtabletten bei höherer Verformungsrate gewalzt. Dazu wurden die wie hergestellten Proben in einem einzigen Walzdurchlauf verformt. Die Winkelgeschwindigkeit der Walzen war dieselbe wie bei den langsam verformten Proben. Die höhere Verformungsrate wurde dadurch realisiert, daß der Abstand zwischen den Walzen im Vergleich zur Probendicke geringer als vorher gewählt wurde. Die Verformungsraten sind dabei im Voraus nicht einstellbar, was das Erstellen einer Meßserie unmöglich macht. Die hier erreichten Verformungen und Verformungsraten werden in erster Linie durch die Festigkeit der Probe und die Steifigkeit der Laborwalze festgelegt. Die Bildung von Rissen war bei diesen Experimenten deutlich stärker ausgeprägt, jedoch blieb im Zentrum der Probe immer ein zur Untersuchung hinreichend großer Bereich frei von Rissen. Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse mittels Röntgenbeugung vor und nach der Verformung sind ebenfalls in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Die Stapelfehlerparameter sind niedriger als die der langsam verformten Probe bei gleichem Verformungsgrad.

Die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte hier durch detaillierte Analyse der HRTEM Aufnahmen. In keiner Probe wurden mesoskopische Scherbänder ähnlich denen in Abbildung 5.15 gefunden. Häufig zu sehen waren jedoch Versetzungen, wie in Abbildung 5.16 dargestellt. Noch auffälliger war die Ausbildung von verzwilligten Bereichen inner-



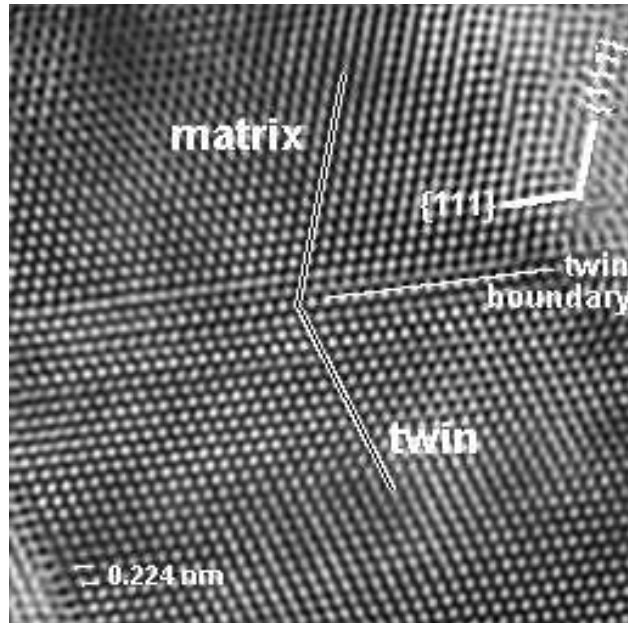
**Abbildung 5.16:** Durch die Kreise hervorgehoben sind in dieser HRTEM Aufnahme zwei Versetzungen in der Nähe einer Korngrenze.

halb dieser schnell verformten Proben. Ein verzwilligter Bereich innerhalb der Körner von Probe 4 ist in Abbildung 5.17 gezeigt. Während die Anzahl dieser verzwilligten Bereiche in Probe 4 moderat war, zeigte Probe 5, die bei einer noch höheren Verformungsrate gewalzt worden war, in jedem im Elektronenmikroskop betrachteten Bereich mindestens eine

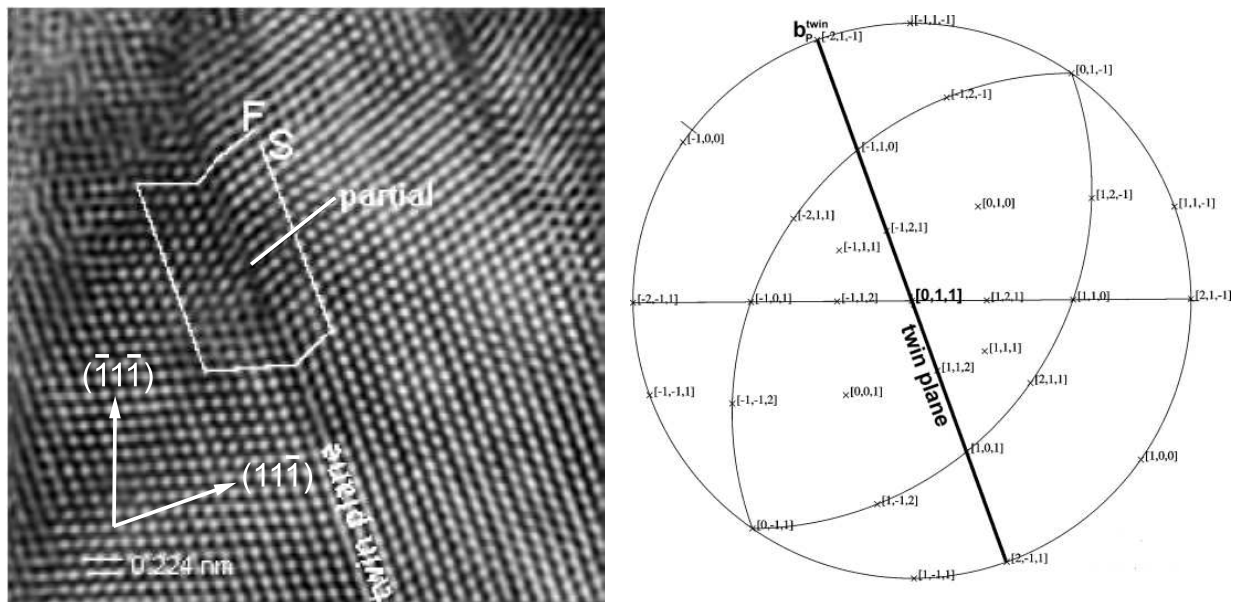


**Abbildung 5.17:** Durch die weiße Linie hervorgehoben ist eine Zwillingsgrenze innerhalb eines Kornes der mit  $\bar{\epsilon} = 0,20 \text{ s}^{-1}$  verformten nanokristallinen Palladiumtablette (Probe 4). Daneben ist die aus den Kontrasten berechnete Fouriertransformierte über einen Bereich, der beide Seiten einer solchen Zwillingsgrenze beinhaltet, abgebildet. Das Erscheinen des zweiten Streubilds in der Fouriertransformierten verschoben zum ersten ist ein Nachweis für die Existenz der Zwillingsgrenze.

sichtbare Zwillingskornsgrenze, wie in Abbildung 5.18 im Detail gezeigt. Es wurden auch Versetzungen innerhalb der Zwillingskornsgrenze beobachtet, wie der Burgersumlauf in Abbildung 5.19 belegt. Da der einfallende Strahl Netzebenen in zwei Richtungen auflöst, verläuft er in Bezug auf das Kristallgitter in  $[011]$  Richtung. Durch die  $(011)$  Ebene verlaufen die Diagonalen in Richtung  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  und  $[11\bar{1}]$ , vgl. Abb. 2.5. Diese entsprechen den abgebildeten Netzebenen und sind in der HRTEM Aufnahme eingezeichnet. Damit wurde die abgebildete stereographische Projektion erstellt und ausgerichtet. Der Schließungsvektor zwischen den Punkten  $S$  und  $F$  verläuft parallel zur Richtung der abgebildeten Zwillingskornsgrenze, die aus der stereographischen Projektion ablesbar ist, nämlich  $[\bar{2}1\bar{1}]$ . Dieser entspricht der Projektion des Burgersvektors in die abgebildete Ebene. Die Richtung des Schließungsvektors entspricht der einer Shockley Partialversetzung. Gemäß des Maßstabs entspricht auch die Länge derjenigen des Burgersvektors einer Shockley Partialversetzung (ca. 160 pm). Daher ist anzunehmen, daß diese Versetzung keinen Anteil senkrecht zur abgebildeten Ebene enthält, und sehr wahrscheinlich eine zwillingspropagierende Versetzung ist, d.h. eine Shockley Partialversetzung, die wie in Kapitel 2 beschrieben zur Zwillingsbildung beigetragen hat.



**Abbildung 5.18:** Durch die weißen Linien hervorgehoben ist eine Zwillingsgrenze und die Lage der  $(111)$  Ebenen innerhalb eines Kornes der bei  $\bar{\epsilon} = 0,30 \text{ s}^{-1}$  verformten nanokristallinen Palladiumtablette (Probe 5).

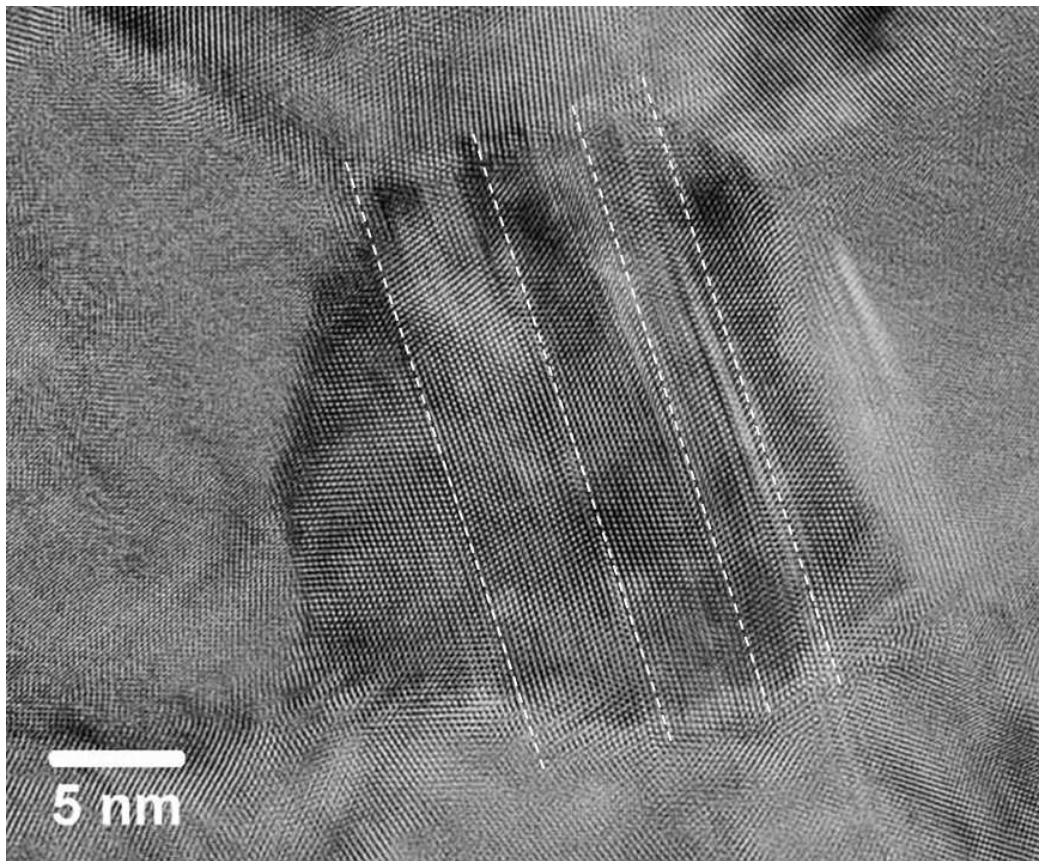


**Abbildung 5.19:** Burgersumlauf über eine Zwillingsgrenze, welcher die Existenz einer Versetzung innerhalb der Zwillingsgrenze in Probe 5 aufzeigt. Daneben dargestellt ist die stereographische Projektion der Abbildung mit eingezeichneter Zwillingsenebene.

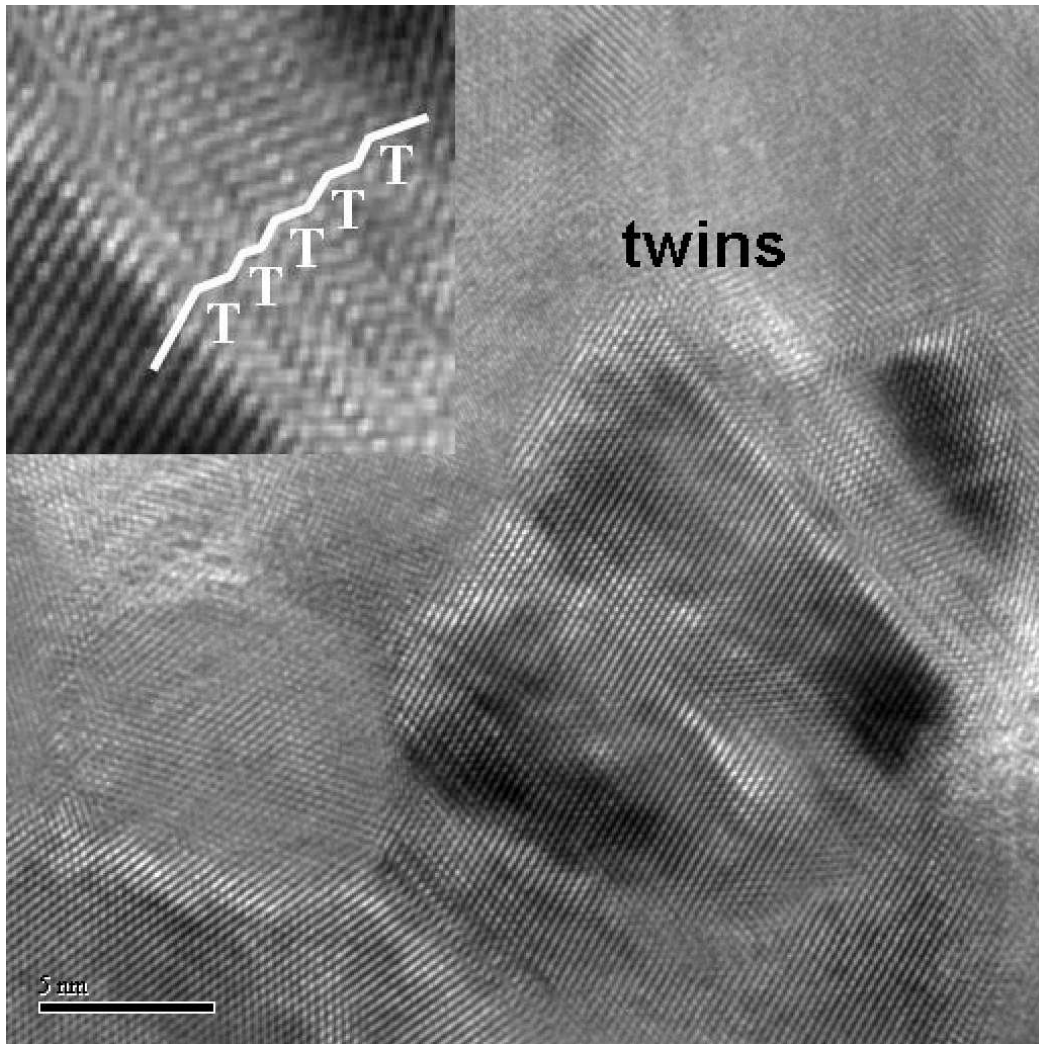


Einige Körner waren sogar mehrfach verzwillingt. In Abbildung 5.20 ist ein Korn abgebildet, durch das vier Zwillingsgrenzen verlaufen. Noch extremer kann man die Zwillingsbildung in Abbildung 5.21 erkennen. Die Zwillingskorn Grenzen in der vergrößerten Stelle in der Probe bilden Zwillingslamellen, die nur wenige Netzebenen dick sind.

Das Verwenden noch höherer Verformungsraten ist allerdings nicht nur durch die experimentelle Ausrüstung eingeschränkt. In Probe 5 wurden zusätzlich zu den nanokristallinen Bereichen einzelne Körner gefunden, die über einen Mikrometer groß waren, wie man in Abbildung 5.22 erkennen kann. Diese großen Körner sind sehr wahrscheinlich erst während der Verformung entstanden, wie z.B. in [52] beschrieben. Wären sie vor dem Walzen schon im Material gewesen, hätten sie aufgrund der Tatsache, daß sie viel weicher sind als der nanokristalline Bereich, den Großteil der Verformung getragen, was die Bildung von Verformungszwillingen in den nanometergroßen Körnern unterbunden hätte. Die hohen Verformungsraten aktivieren also nicht nur den Verzwilligungsprozeß, sondern induzieren auch lokal ein starkes Kornwachstum in der Probe, ähnlich wie es bei superplastischen Verformungen spezieller feinkristalliner Legierungen oft beobachtet wird [53–55]. Damit ist eine

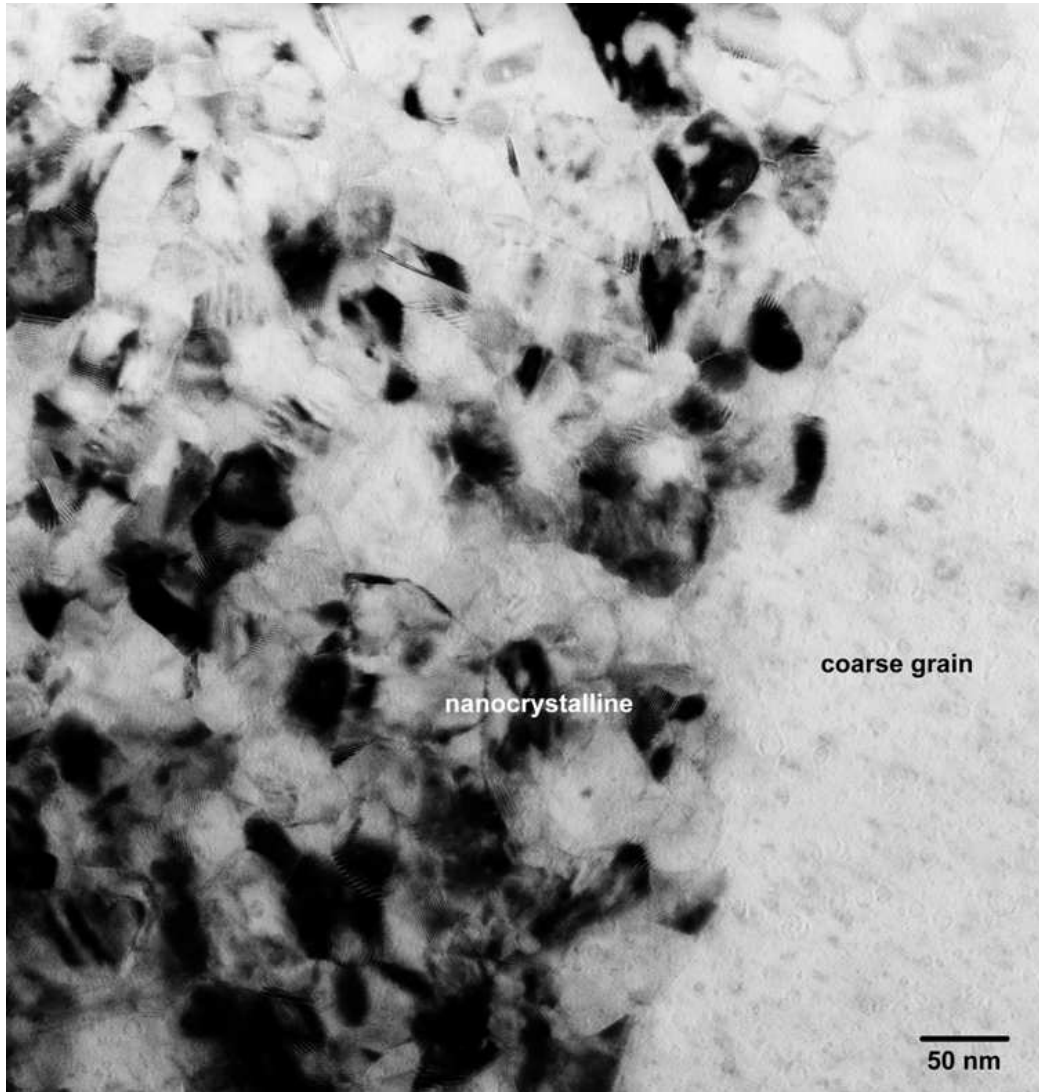


**Abbildung 5.20:** Durch die weißen Linien hervorgehoben sind die Zwillingsgrenzen innerhalb eines Korns der mit  $\bar{\epsilon} = 0,30 \text{ s}^{-1}$  verformten nanokristallinen Palladiumtablette. Insgesamt verlaufen vier Zwillingsgrenzen durch dieses Korn.



**Abbildung 5.21:** Dieses Korn der mit  $\bar{\epsilon} = 0,30 \text{ s}^{-1}$  verformten nanokristallinen Palladiumtablette bildet an der mit „twins“ gekennzeichneten Stelle eine so hohe Dichte von Zwillingsgrenzen, daß diese lamellenartige Struktur zeigen.

obere Grenze für Verformungsraten für sinnvolle Experimente mit dieser Art von Proben bei etwa  $0,3 \text{ s}^{-1}$  gegeben.



**Abbildung 5.22:** TEM Aufnahme der mit  $\bar{\epsilon} = 0,30 \text{ s}^{-1}$  verformten nanokristallinen Palladium-tablette (Probe 5). Man sieht den Grenzbereich eines grobkristallinen Kornes (rechts) in einer nanokristallinen Matrix (links).

# Kapitel 6

## Diskussion

### 6.1 Versetzungsbewegung

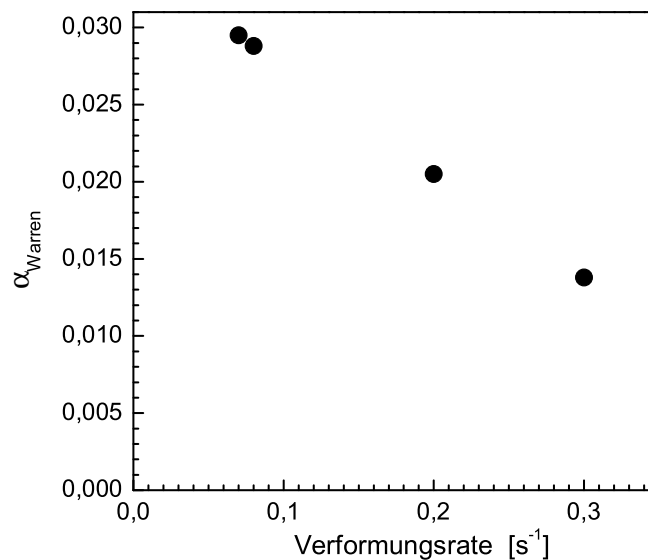
Das zentrale Anliegen dieser Arbeit war die Identifikation der wirkenden Verformungsmechanismen im Experiment. Eine wichtige Erkenntnis aus den Resultaten ist die Existenz und die Bewegung von Versetzungen auch in nanokristallinen Metallen. Die Abbildung 5.16 ist ein direkter Nachweis für ihre Existenz, das Ausbilden von Stapelfehlern (Abbildung 5.3) und von verzwilligten Bereichen (Abbildung 5.17) ist ein Nachweis für ihre hohe Anzahl und ihre Mobilität. Der Standardmechanismus basierend auf Kornverformung durch Versetzungsmultiplizierung über Orowanquellen und Materialtransport über die Bewegungen vollständiger Versetzungen über Gleitsysteme (u.U. auch mit Aufspaltung in Partialversetzungen) kann in nanokristallinem Palladium nicht aktiv sein. Zum einen wären die Texturen, wie sie nach der plastischen Verformung grobkristallinem Palladiums gemessen wurden (Abbildung 5.9), auch in nanokristallinem Palladium (Abbildung 5.12) vorhanden und zum anderen würde sich die Dehnung der Proben in einer Elongation der einzelnen Körner widerspiegeln, was ebenfalls nicht beobachtet wurde (Abbildung 5.14).

Auch können die beobachteten Versetzungen aufgrund der geringen Kristallitgröße unmöglich im Korninnern entstanden sein, da die benötigten Orowanspannungen für Versetzungsquellen unrealistisch hoch sind (vgl. Ausführungen in Kapitel 2). Die hier realisierten Verformungen von  $0,2 < \epsilon < 0,7$  müssen in diesem Material durch andere Mechanismen realisiert werden. In Kapitel 2 wurde darauf hingewiesen, daß molekulardynamische Simulationen der Verformung nanokristalliner kfz Metalle zeigen, daß Versetzungen in den Korngrenzen entstehen und sich von dort ins Korninnere bewegen können [56], um dann von der benachbarten Korngrenze wieder aufgenommen zu werden.

Durch lokale atomare Bewegungen können Spannungen in den Korngrenzen abgebaut werden, indem dort Partialversetzungen gebildet werden und sich in das Korninnere bewegen. Dies deutet darauf hin, daß die Partialversetzungen, die insbesondere zur Bildung der Zwillinge in den schnell verformten Proben notwendig war, in den Korngrenzen gebildet wurden und größtenteils dort auch wieder verschwanden, nachdem sie sich durch das Korn bewegt haben. Die in Abbildung 5.19 gezeigte Shockley Partialversetzung in der

Zwillingsgrenze könnte eine derartige zwillingsbildende Versetzung sein. Das Ausbilden von Zwillingen ist insofern erstaunlich, da Palladium eine sehr hohe spezifische Stapelfehlerenergie hat, weswegen man die Ausbildung von Shockley Partialversetzungen, die bei ihrer Bewegung Stapelfehler aufspannen, normalerweise nicht erwarten würde. Das gleiche Phänomen wurde vor kurzem auch bei der Verformung von nanokristallinem Aluminium, welches ebenfalls eine sehr hohe spezifische Stapelfehlerenergie besitzt, experimentell beobachtet [57]. Da eine Verzwilligung in den langsamer verformten Palladiumproben nicht gesehen wurde, legt das den Schluß nahe, daß bei Verformungsraten von  $\bar{\epsilon} > 0,2 \text{ s}^{-1}$  ein versetzungsbasierter Verformungsmechanismus einsetzt, der mit der Bildung von Verformungszwillingen einhergeht.

Ein weiterer Befund, der für einen Wechsel des Verformungsmechanismus spricht, ist die Abnahme der Stapelfehlerdichte mit zunehmender Verformungsrate beim Walzen, dargestellt in Abbildung 6.1. Mit steigender mittlerer Verformungsrate wird die Anzahl der



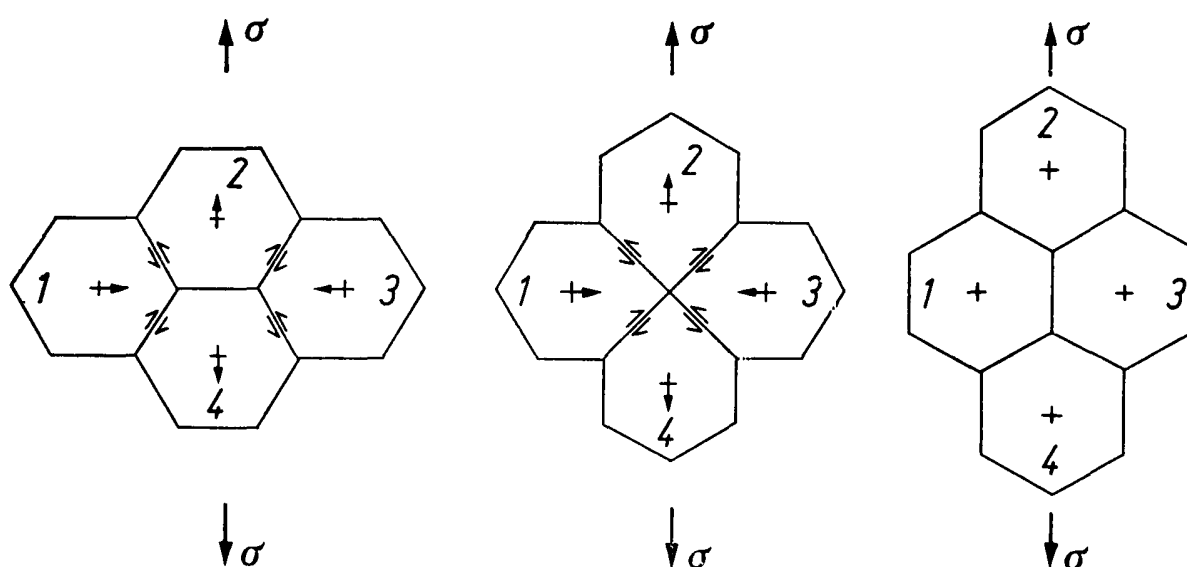
**Abbildung 6.1:** Stapelfehlerparameter  $\alpha_{\text{Warren}}$  nach der maximalen Verformung in Abhängigkeit von der mittleren Verformungsrate des Walzexperimentes.

Stapelfehler geringer zugunsten der Ausbildung von Zwillingen, wie man in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen kann.

## 6.2 Korngrenzengleiten und Bildung mesoskopischer Scherbänder

Bei den langsamer verformten Proben mit  $\bar{\epsilon} \approx 0,08 \text{ s}^{-1}$  wurde keine Anhäufung verzwilligter Bereiche trotz der offensichtlichen Versetzungsaktivität gefunden. Dennoch konnten die

Proben bis zu einer Dehnung von fast 0,7 verformt werden. Dies könnte durch einen Mechanismus erfolgen, bei dem sich die Körner relativ zueinander bewegen, ganz ähnlich zu der Theorie des Verformungsmechanismus für Superplastizität von Ashby und Verrall [16, 58] bei Temperaturen größer als  $0,3T_M$  ( $T_M$  ist die Schmelztemperatur). In Abbildung 6.2 ist der grundlegende Deformationsschritt dieses Mechanismus dargestellt. Damit ein derartiger



**Abbildung 6.2:** Einheitschritt der superplastischen Verformung nach [58]. Auf die äußere Zugspannung  $\sigma$  reagiert die Mikrostruktur mit einer Bewegung der Körner relativ zueinander.

Mechanismus funktionieren kann, müssen die einzelnen Kristallite entlang der Korngrenzen gleiten können. Die Akkommodation, d.h. das Angleichen der Korngrenzen an die Gleitbewegungsrichtung, und das Gleiten selbst erfolgt dort mithilfe diffusiver Prozesse. Die hier dargestellte Bewegung entspricht lokal einer Dehnung von  $\epsilon = 0,55$  [58].

In Anlehnung daran wurde kooperatives Korngrenzengleiten von Hahn und Padmanabhan als möglicher Verformungsmechanismus für nanokristalline Materialien vorgeschlagen. In molekulardynamischen Simulationen wurde dies auch schon beobachtet [14, 59, 60]. Durch diesen Mechanismus würden Körner nur minimal verformt und er würde ebenfalls nicht zur Ausbildung von Texturen führen. Gemeinsame Korngrenzen, die in diesen Proben gefunden wurden (Abbildung 5.15), auch mesoskopische Scherbänder genannt, ermöglichen ein kooperatives Abgleiten von ganzen Körnern gegeneinander und sind in der Lage, die experimentellen Beobachtungen zu erklären. Wie man in Abbildung 5.14 sieht, sind die Körner dieser Proben gleichachsig und unverformt. Das schließt auch reine Diffusion als dominanten Verformungsmechanismus aus, da die Verformung auch in diesem Fall von den einzelnen Körnern getragen würde und bei einer Dehnung von 0,7 in einem sichtbaren Aspekt resultieren würde. Da die durch Diffusion bei Raumtemperatur erreichbaren Verformungsraten um viele Größenordnungen unter den beobachteten (Tabelle 5.1) liegen, ist es auch zweifelhaft, daß die Akkommodation, wie bei dem Superplastizitätsphänomen,

über Diffusion erfolgte. Es ist eher anzunehmen, daß die Partialversetzungsbewegungen zwar nicht die gesamte Verformung tragen, daß sie jedoch die zur Akkommodation des Korngrenzengleitens notwendigen kleineren Änderungen der Kornform realisieren. Die experimentellen Befunde legen das Korngrenzengleiten als aktiven Verformungsmechanismus im Zusammenspiel mit Partialversetzungsbewegungen, die der Akkommodation der Körner dienen, bei diesen Verformungsraten und Temperaturen nahe.

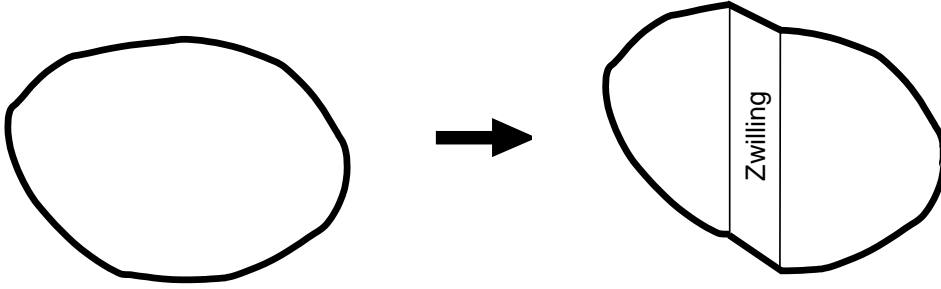
Der Einfluß der Verformungsrate auf das Korngrenzengleiten wurde in einem Modell auf der Grundlage der thermisch aktivierten Bewegung von Atomen in der Korngrenze eines Materials mit Korngröße  $d$  bei angelegter Spannung  $G$  untersucht. Die makroskopische Verformungsrate  $\dot{\epsilon}$  wurde abgeschätzt [61], indem man die atomaren Scherereignisse an den Korngrenzen bei gegebener Temperatur  $T$  in beide Richtungen ins Verhältnis setzt:

$$\dot{\epsilon} = \frac{6b\nu_D}{d} \sinh\left(\frac{v(G - G_0)}{d}\right) e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}. \quad (6.1)$$

Hierbei bezeichnet  $G_0$  eine Schwellenspannung,  $\nu_D$  die Debye Frequenz,  $v = b^3$  das Aktivierungsvolumen und  $\Delta F$  die Helmholtzsche freie Energie für die Bildung einer atomaren Leerstelle für Gitter- oder Korngrenzendiffusion. Asaro et al. haben, basierend auf diesem Ergebnis, umgekehrt bei gegebener Verformungsrate die zum Einsetzen des Korngrenzengleitens notwendigen Spannungen mit denen die nötig sind, um Partialversetzungen durch ein nanokristallines Korn zu bewegen, in kfz Metallen verglichen [62]. Das Ergebnis dieser Studie ist, daß bei höheren Verformungsraten die Aktivierungsspannung von Korngrenzengleiten deutlich höher wird als die für die Aktivierung von Versetzungen aus den Korngrenzen. Das hat zur Folge, daß bei gegebener Korngröße bei steigender Verformungsrate das Korngrenzengleiten unterbunden werden sollte, oder umgekehrt formuliert, daß eine Verformungsrate existiert, unterhalb der die Verformung vorzugsweise durch Korngrenzengleiten realisiert wird, was hervorragend mit den Beobachtungen dieser Arbeit übereinstimmt.

### 6.3 Kornrotation

Es fällt auf, daß die beobachteten Zwillingsgrenzen innerhalb eines Korns immer parallel zueinander verlaufen. In keiner elektronenmikroskopischen Aufnahme wurden dagegen Zwillingsnetzwerke entdeckt, wie man sie in molekulardynamischen Simulationen bei sehr hohen Verformungsraten beobachtet [12]. Das wirft die Frage auf, ob dieser Zwillingsmechanismus alleine die Verformung überhaupt ermöglichen kann. Auch dieser Mechanismus kann nur, genau wie bei der Verformung über Versetzungsmechanismen, in diskreten Schritten Material transportieren. Wenn allerdings innerhalb eines Korns immer nur Zwillinge in einer einzigen Richtung ausgebildet werden, so kann dieses Korn auch nur Verformungen erfahren, die von diesen Zwillingen getragen werden, wie in Abbildung 6.3 dargestellt. Sollte dieser Mechanismus die Verformung tragen, muß er eine beliebige Kornverformung ermöglichen und würde genau wie bei den Versetzungen fünf unabhängige Zwillingssysteme benötigen. Man beobachtet jedoch immer nur eine.



**Abbildung 6.3:** Schematische Darstellung der Verformung durch einen Zwilling. Beliebige Kornverformungen werden durch einen solchen Mechanismus, wenn alle Zwillinge innerhalb eines Kornes dieselbe Richtung haben, nicht möglich.

Es ist denkbar, daß sich weitere Zwillinge innerhalb eines Kornes in den nicht vom Elektronenmikroskop abgebildeten Ebenen befinden. Wenn das möglich ist, dann sollten aber auch Körner beobachtet werden, bei denen, wenn der eingehende Elektronenstrahl in [011]-Richtung zeigt und Netzebenen in zwei Richtungen abgebildet werden, auch in beiden Richtungen Zwillinge auftauchen. Desweiteren sehen bei den schnellen Verformungen die einzelnen Körner in den elektronenmikroskopischen Bildern ebenfalls immer gleichachsig und nicht deformiert aus. Ein nur auf Verzwilligung basierender Verformungsmechanismus ist demzufolge nicht in der Lage die, erfolgte Verformung zu erklären.

Damit stellt sich die Frage, was diese Verformung ermöglicht hat. Rotation ganzer Kristallite unabhängig von Versetzungsbewegungen ist ein Prozeß, der bei nanokristallinen Metallen durchaus im Rahmen des Möglichen liegt, und dessen Aktivität auch erwartet wird [18, 63, 64]. In einer theoretischen Studie wurde [65] für ein hexagonales Korn mit Seitenlänge  $L$  innerhalb einer säulenförmigen polykristallinen Mikrostruktur die Winkelgeschwindigkeit  $\dot{\theta}$  einer Kornrotation berechnet:

$$\dot{\theta} = \frac{95D_{\text{GB}}\delta\Omega}{k_{\text{B}}TL^4} \sum_i \frac{d\gamma_i}{d\theta_i}. \quad (6.2)$$

Die treibende Kraft ist die Erniedrigung der Korngrenzenenergie durch die sechs unterschiedlichen Veränderungen der spezifischen Korngrenzenenergien  $\gamma_i$  mit den dazugehörigen Korngrenzenwinkeln  $\theta_i$  bei der Temperatur  $T$ . Die Rotation wird ermöglicht durch Korngrenzendiffusion. Hier ist  $D_{\text{GB}}$  die Diffusionskonstante für Korngrenzendiffusion und  $\delta$  die effektive Dicke der Korngrenze bezüglich dieser Diffusion. Diese Theorie wurde eigentlich für relativ große Körner ( $> 1 \mu\text{m}$ ) bei sehr hohen Temperaturen (1400 K) zur Untersuchung des Kornwachstums entwickelt. Der wichtige Befund ist hier, daß die Kornrotationsgeschwindigkeit proportional zu  $L^{-4}$  ist. Das bedeutet, daß sehr kleine Körner im Nanometerbereich auch bei Raumtemperatur durchaus in der Lage sind, diffusionsbasierte Kornrotationen durchzuführen.

Die Möglichkeit einer Kornrotation während der Dehnung eines polykristallinen Materials wurde von Burton theoretisch behandelt [66]. Unter der Annahme diffusionskontrollierter Kornrotation und einer superplastischen Verformung, die durch die Bewegung



ganzer Körner realisiert wird, wie im Falle des hier untersuchten edelgaskondensierten Palladiums zumindest bei moderaten Verformungsraten nachgewiesen, kommt er zu folgender Beziehung zwischen der Rotationsgeschwindigkeit  $\dot{\theta}$  eines Kornes mit Durchmesser  $d$  und der äußeren Verformungsrate  $\dot{\epsilon}$  des Materials mit Schermodul  $G$  unter einer Spannung  $\sigma$ :

$$\frac{\dot{\theta}}{\dot{\epsilon}} = \frac{640\kappa}{A_S} \frac{Gb}{\sigma d} \quad (6.3)$$

Die Größe  $\kappa < 1$  ist eine durch die Geometrie und Umgebung des betrachteten Kornes bestimmte dimensionslose Konstante und  $A_S$  ist ebenfalls eine dimensionslose Konstante, die durch die geometrischen Gegebenheiten des Korngrenzennetzwerks im verformten Werkstoff gegeben ist. Bei gegebener Verformungsrate kann mit kleiner werdender Kristallitgröße die Kornrotation einen erheblichen Beitrag leisten.

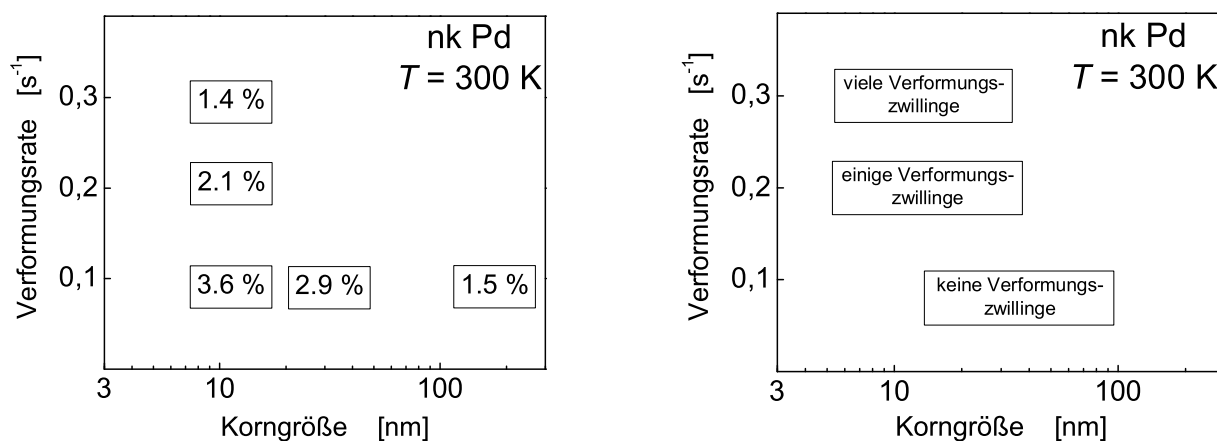
Die Kornrotation ist in-situ experimentell nur sehr schwer zu beobachten. Allerdings stellt dieser Prozeß einen Weg zu Verfügung, wie mit nur einem aktiven Gleitsystem pro Kristallit, anstelle der fünf bei rein versetzungsgetragener Verformung, große Dehnungen in polykristallinen Materialien erzielt werden können. Auch das Korngrenzengleiten, das bei moderater Verformungsrate beobachtet wurde, würde von der Kornrotation als zusätzlichem Akkommodationsmechanismus profitieren. Das Ausbleiben von Texturbildung während der Walzverformungen bei den nanokristallinen Proben spricht ebenfalls dafür, daß einzelne Körner während der Verformung in der Lage sind, innerhalb des Gefüges zu rotieren.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Mikrostrukturentwicklung während der Verformung von nanokristallinem Palladium untersucht. Dazu wurden durch Edelgaskondensation texturfreie, nanokristalline Palladiumtabletten hergestellt und durch Walzen mit verschiedenen Verformungsraten verformt. Die Mikrostruktur wurde analysiert auf Stapelfehlerdichten und Texturen mithilfe von Weitwinkelröntgenbeugung. Zusätzlich wurden hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Photographien der Proben nach dem Walzen aufgenommen. Die Untersuchungen zeigten, daß ein Verformungsmechanismus, bei dem die Verformung durch Elongation der einzelnen Körner getragen wird, nicht aktiv ist. Stattdessen konnte Korngrenzgleiten, akkommodiert durch die Bewegung von Partialversetzungen, die in den Korngrenzen nukleiert wurden, bei Verformungsraten von unter  $0,1 \text{ s}^{-1}$  als aktiver Verformungsmechanismus identifiziert werden; sehr wahrscheinlich in Verbindung mit Kornrotation. Die Aktivität von Shockley Partialversetzungen, welche aus den Korngrenzen

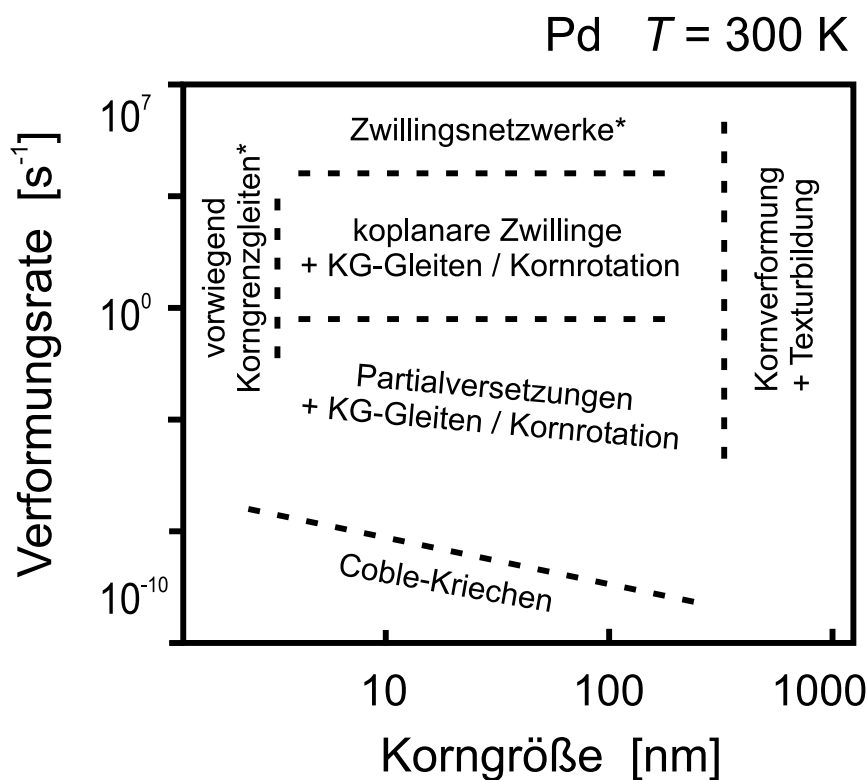


**Abbildung 7.1:** Häufigkeit für das Auftreten von Stapelfehlern und Zwillingen in Abhängigkeit von der Dehnungsraten beim Walzen von nanokristallinem Palladium bei Raumtemperatur.

emittiert werden, scheint mit steigender Verformungsrate zuzunehmen, da bei etwa  $0,2 \text{ s}^{-1}$  massive Zwillingsbildung einsetzt, die dann den Hauptteil der Verformung trägt, da keine mesoskopischen Scherbänder mehr zu entdecken waren. Im Hinblick auf die durchgeführten Untersuchungen kann man zwei wichtige Parameter ausmachen, die für die aktiven Verformungsmechanismen in kfz Metallen von hoher Relevanz sind, nämlich Korngröße des zu verformenden Materials und Verformungsrate, mit der die Verformung durchgeführt wird. Das ist anschaulich in Abbildung 7.1 zusammengefaßt.

Eine gute Möglichkeit die Ergebnisse zusammenzufassen besteht nun darin, sie in eine Verformungsmechanismenkarte ganz ähnlich zu den in der Literatur bekannten Karten von Frost und Ashby [67] einzutragen. In den Verformungsmechanismenkarten, die aufgrund von molekulardynamischen Simulationen für nanokristalline Materialien vorgeschlagen wurden, entscheidet sich anhand der Korngröße und der angelegten Spannung, ob ein versetzungsbasierter Verformungsmechanismus oder Korngrenzgleiten den dominanten Anteil der Verformung ausmacht [68, 69].

Aufgrund der experimentellen Vorgaben bietet es sich hier jedoch an, die Verformungsrate anstelle der angelegten Spannung einzutragen. Noch ist die Anzahl der Datenpunkte



**Abbildung 7.2:** Ergebnisse aus molekulardynamischen Simulationen an Nickel und Aluminium, aus Kriechexperimenten an nanokristallinem Palladium und den Walzexperimenten dieser Arbeit für die identifizierten Verformungsmechanismen in Abhängigkeit von der Korngröße und der Verformungsrate bei Raumtemperatur. Palladium steht hier stellvertretend für kfz Metalle.

gering und es ist unklar, ob die Übergänge der verschiedenen Mechanismen bei den Zugexperimenten der Kriechuntersuchungen und der molekulardynamisch simulierten Verformungen exakt bei den gleichen Prozeßparametern stattfinden wie beim Walzen, wo auch Materialkompression stattfindet. Man kann sich jedoch eine Übersicht verschaffen, bei welchen Größenordnungen für Korngröße und Verformungsrate mit welchen Verformungsmechanismen zu rechnen ist. Abbildung 7.2 zeigt einen Entwurf für eine solche Karte, in der die Ergebnisse aus molekulardynamischen Simulationen und die aus Kriechexperimenten mit den hier erzielten aus Walzverformungen zusammengefaßt werden. Ab einer bestimmten Korngröße werden sowohl Diffusionsprozesse über die Korngrenzen als auch Korngrenzengleiten und Partialversetzungsaktivität aus den Korngrenzen nicht mehr zu beobachten sein. Volumendiffusion wird bei Raumtemperatur für kfz Metalle nicht beobachtet [67]. Die Zwillingsnetzwerke wurden in 70 nm großen Körnern bei den für molekulardynamische Simulationen typischen Verformungsraten von  $10^7 \text{ s}^{-1}$  beobachtet [12]. Bei kleineren Korngrößen setzt in den molekulardynamischen Simulationen ebenfalls Korngrenzengleiten ein [14].

## 7.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben hatten entweder Korngrößen zwischen etwa 10 und 30 nm oder waren grobkristallin mit Korngrößen höher als 100 nm. Es wäre von großem Interesse die Datendichte bezüglich der Korngrößen zu erhöhen, um die Übergangskorngröße zwischen den Mechanismen, die auf der Bewegung von Körnern basieren, und den Verformungen, die von der Dehnung individueller Körner getragen werden, exakter eingrenzen zu können. Bisherige Versuche, durch thermisches Anlassen Proben mit Korngrößen zwischen 50 und 100 nm zu erzeugen, waren mit dem hier verwendeten reinen Palladium bisher nicht erfolgreich, da die Anlaßbehandlung im Anfangsstadium immer zu bimodalem Kornwachstum führte. Es ist zu erwarten, daß innerhalb einer bimodalen Probe der Hauptteil der Verformung von den großen Kristalliten getragen wird. Dies macht einen Rückschluß auf die Korngrößenabhängigkeit des Verformungsmechanismus unmöglich. Es ist jedoch bekannt, daß durch gezielte Dotierung, was innerhalb der Edalgaskondensation leicht durch Koverdampfung oder Legierung der verdampfenden Schmelze zu bewerkstelligen wäre, Kornwachstum in Metallen gehemmt werden kann [70]. Solche Proben könnten u.U. ohne das Auftreten von bimodalen Korngrößenverteilungen angelassen werden, wodurch der Bereich zu größeren Körnern hin experimentell doch zugänglich würde. Abgesehen davon besteht die Möglichkeit andere kfz Metalle durch Edalgaskondensation zu synthetisieren, um eine Allgemeingültigkeit dieser Ergebnisse zu überprüfen.

Ebenfalls interessant wäre ein direkter Nachweis der in dieser Arbeit postulierten Kornrotation während der Verformung von nanokristallinen Metallen. Versuche einer in-situ Verformung dieser Proben im Elektronenmikroskop sind bereits in der Vorbereitung. Jedoch ist der untersuchte Ausschnitt der Probe während der Verformung in Bewegung und in der Hochauflösung nur schwer direkt zu verfolgen.

Ein weiteres interessantes Experiment wäre die Untersuchung der Verformbarkeit na-

nanokristalliner intermetallischer Verbindungen. Manche dieser Verbindungen verursachen eine Änderung des Kristallgitters in der Form, daß von den ursprünglich fünf unabhängigen Gleitsysteme für Versetzungen nur noch drei oder vier übrig bleiben. Legierungen von kfz Metallen mit Titan beispielsweise zeigen oft ein solches Verhalten. Das hat zur Folge, daß in diesem Phasenzustand bei hohen Korngrößen die gesamte Duktilität des Materials verschwunden ist. Es würde sich ein völlig neues Einsatzgebiet für nanokristalline Metalle auftun, gelänge es, eine zu den spröden grobkristallinen intermetallischen Verbindungen stöchiometrische identische, nanokristalline Probe herzustellen und zu verformen.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. L. Greer, Nanostructure by nucleation, *nature* **368**, 688–689 (1994).
- [2] H. Verweij, Nanocrystalline and Nanoporous Ceramics, *Adv. Mater.* **10**(7), 1483–1486 (1998).
- [3] J. Karch, R. Birringer und H. Gleiter, Ceramics ductile at low temperature, *nature* **330**, 556–558 (1987).
- [4] K. S. Kumar, H. van Swygenhoven und S. Suresh, Mechanical behaviour of nanocrystalline metals and alloys, *Acta Mater.* **51**, 5743–5774 (2003).
- [5] T. Hanlon, Y. N. Kwon und S. Suresh, Grain size effects on the fatigue response of nanocrystalline metals, *Scripta Mater.* **49**, 675–680 (2003).
- [6] G. E. Fougere, J. R. Weertman und R. W. Siegel, On the hardening and softening of nanocrystalline materials, *Nanostr. Mater.* **3**, 379–384 (1993).
- [7] A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch und H. Gleiter, On the Validity of the Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials, *Scripta Metall.* **23**(10), 1679–1684 (1989).
- [8] C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb und G. Palumbo, Electrodeposition of Nanocrystalline Ni-Fe Alloys, *Nanostr. Mater.* **5**(5), 513–523 (1995).
- [9] D. G. Morris, Strength and ductility of nanocrystalline materials: What do we really understand?, in *Proceedings of the 22nd Risø International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys, Structure, Properties and Modelling*, herausgegeben von A. R. Dinesen, M. Eldrup, D. Juul Jensen, S. Linderoth, T. B. Pedersen, N. H. Pryds, A. Schrøder Pedersen und J. A. Wert, S. 89–104, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark (2001).
- [10] C. C. Koch und J. Narajan, The Inverse Hall-Petch Effect — Fact or Artifact, in *Materials Research Society Symposium Proceedings: Structure and Mechanical Properties of Nanophase Materials - Theory and Computer Simulation vs. Experiment*, herausgegeben von D. Farkas, H. Kung, M. Mayo, H. Van Swygenhoven und J. Weertman, Bd. 634, S. B5.1.1–B5.1.11, Materials Research Society, Warrendale, PA, USA (2001).

- [11] J. S. C. Jang und C. C. Koch, The Hall-Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling, *Scripta Metall. Mater.* **24**(8), 1599–1604 (1990).
- [12] V. Yamakov, D. Wold, S. R. Phillpot und H. Gleiter, Dislocation-dislocation and dislocation-twin reactions in nanocrystalline Al by molecular dynamics simulation, *Acta Mater.* **51**, 4135–4147 (2003).
- [13] H. van Swygenhoven, P. M. Derlet und A. Hasnaoui, Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries, *Phys. Rev. B* **66**, 024101 (2002).
- [14] A. Hasnaoui, H. van Swygenhoven und P. M. Derlet, Cooperative processes during plastic deformation in nanocrystalline fcc metals: A molecular dynamics simulation, *Phys. Rev. B* **66**, 184112 (2002).
- [15] H. Hahn und K. A. Padmanabhan, A model for the deformation of nanocrystalline materials, *Philos. Mag. B* **76**(4), 559–571 (1997).
- [16] M. G. Zelin und A. K. Mukherjee, Geometrical aspects of superplastic flow, *Mater. Sci. Eng. A* **208**, 210–225 (1996).
- [17] T. R. Malow und C. C. Koch, Thermal Stability of Nanocrystalline Materials, in *Proceedings of the International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, herausgegeben von R. Schulz, Bd. 225–227, S. 595–604, Materials Science Forum, Transtec Publications, Québec, Canada (1996).
- [18] E. Ma, Watching the Nanograins Roll, *Science* **305**, 623–624 (2004).
- [19] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot und H. Gleiter, Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular dynamics simulation, *Acta Mater.* **50**(1), 61–73 (2002).
- [20] M. Legros, B. R. Elliot, M. N. Rittner, J. R. Weertman und K. J. Hemker, Microsample tensile testing of nanocrystalline metals, *Philos. Mag. A* **80**(4), 1017–1026 (2000).
- [21] F. Dalla Torre, H. van Swygenhoven und M. Victoria, Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties, *Acta Mater.* **50**, 3957–3970 (2002).
- [22] J. Markmann, H. Bunzel, P. Rösner, K. W. Liu, K. A. Padmanabhan, R. Birringer, H. Gleiter und J. Weissmüller, Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium, *Scripta Mater.* **49**, 637–644 (2003).
- [23] H. Rösner, J. Markmann und J. Weissmüller, Deformation twinning in nanocrystalline Pd, *Philos. Mag. Letters* **84**(5), 321–334 (2004).
- [24] M. L. Fraser, Crystal Mechanics, <http://mse-p012.eng.ohio-state.edu/~fraser/mse565>.

- [25] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer, Berlin, 2. Aufl. (1984).
- [26] B. Chen, D. Penwell, L. R. Benedetti, R. Jeanloz und M. B. Kruger, Particle-size effect on the compressibility of nanocrystalline alumina, *Phys. Rev. B* **66**, 144101 (2002).
- [27] N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust und U. Erb, Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials, *Acta metall. mater.* **43**(2), 519–528 (1995).
- [28] G. W. Nieman, J. R. Weertman und R. W. Siegel, Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd, *J. Mater. Res.* **6**(5), 1012–1027 (1991).
- [29] J. P. Hirth und J. Lothe, *Theory of Dislocations*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2. Aufl. (1982).
- [30] M. J. Mehl und D. A. Papaconstantopoulos, Tight-binding study of stacking fault energies and the Rice criterion of ductility in the fcc metals, *Phys. Rev. B* **61**(7), 4894–4897 (2000).
- [31] J. Cai, F. Wang, C. Lu und Y. Y. Wang, Structure and stacking-fault energy in metals Al, Pd, Pt, Ir, and Rh, *Phys. Rev. B* **69**, 224104 (2004).
- [32] L. E. Murr, Temperature Coefficient of Twin-Boundary Energy: The Determination of Stacking Fault Energy from the Coherent Twin-Boundary Energy in Pure F.C.C. Metals, *Scripta Metal.* **6**(3), 203–208 (1972).
- [33] K. P. D. Lagerlöf, J. Castaing, P. Pirouz und A. H. Heuer, Nucleation and growth of deformation twins: a perspective based on the double-cross-slip mechanism of deformation twinning, *Philos. Mag. A* **82**(15), 2841–2854 (2002).
- [34] C. J. Barrett und T. B. Massalski, *The Structure of Metals*, McGraw-Hill, London, 3. Aufl. (1966).
- [35] D. Hull und D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 4. Aufl. (2001).
- [36] J. P. Wilkinson, Deformation Textures, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, S. 2022–2027, Elsevier Science Ltd. (2001).
- [37] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, London, si metric Aufl. (1988).
- [38] E. A. Brandes und G. B. Brook (Hg.), *Smithells Metals Reference Book*, Butterworth-Heinemann ltd., Oxford, 7. Aufl. (1992).
- [39] P. Bunzel, *Elastische Eigenschaften nanoskaliger Mikrostrukturen mit Stoffaustausch*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1999).



- [40] R. Würschum, K. Reimann, S. Groß, A. Kübler, P. Scharwaechter, W. Frank, O. Kruse, H. D. Carstanjen und H. E. Schaefer, Structure and diffusional properties of nanocrystalline Pd, *Philos. Mag. B* **76**(4), 407–417 (1997).
- [41] M. Chen, E. Ma, K. J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang und X. Cheng, Deformation Twinning in Nanocrystalline Aluminum, *Science* **300**, 1275–1277 (2003).
- [42] H. van Swygenhoven, P. M. Derlet und A. G. Frøseth, Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals, *nature materials* **3**, 399–403 (2004).
- [43] A. G. Frøseth, H. van Swygenhoven und P. M. Derlet, The influence of twins on the mechanical properties of nc-Al, *Acta Mater.* **52**(8), 2259–2268 (2004).
- [44] A. J. C. Wilson (Hg.), *International Tables for Crystallography*, Bd. C Mathematical, Physical and Chemical Tables, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2. Aufl. (1995).
- [45] I. C. Noyan und J. B. Cohen, *Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, Berlin (1987).
- [46] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publications Inc., New York (1990).
- [47] M. Hoffmann, *Grenzflächenspannungen in nanokristallinem Palladium*, Dissertation, Universität des Saarlandes (1998).
- [48] R. Birringer, M. Hoffmann und P. Zimmer, Interface Stress in Polycrystalline Materials: The Case of Nanocrystalline Pd, *Phys. Rev. Lett.* **88**(20), 206104 (2002).
- [49] L. Velterop, R. Delhez, T. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer und D. Reefman, X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in f.c.c. metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities, *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 296–306 (2000).
- [50] A. I. Ustinov und N. M. Budarina, Influence of planar defects on powder diffractograms of fcc metals, *Powder Diffr.* **17**(4), 270–277 (2002).
- [51] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, Wiley-Interscience, New York, 2. Aufl. (1974).
- [52] J. H. Driver, Stability of nanostructured metals and alloys, *Scripta Mater.* **51**, 819–823 (2004).
- [53] C. H. Hamilton, B. A. Ash, D. Sherwood und H. C. Heikkinen, Effect of Microstructural Dynamics on Superplasticity in Al Alloys, in *Superplasticity in Aerospace*, herausgegeben von H. C. Heikkinen und T. R. McNelley, S. 29–50, The Metallurgical Society, Warrendale, PA, USA (1988).

- [54] D. S. Wilkinson, Microstructural Instability During Superplastic Flow, in *Superplasticity and Superplastic Forming*, herausgegeben von C. H. Hamilton und N. E. Paton, S. 81–89, TMS, Warrendale, PA, USA (1988).
- [55] I. I. Novikov und V. K. Portnoi, *Superplastizität von Legierungen*, VEB, Leipzig, DDR (1985).
- [56] H. van Swygenhoven, P. M. Derlet und A. Hasnaoui, Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries, *Phys. Rev. B* **66**, 024101 (2002).
- [57] X. Z. Liao, F. Zhou, E. J. Lavernia, S. G. Srinivasan, M. I. Baskes, D. W. He und Y. T. Zhu, Deformation mechanism in nanocrystalline Al: Partial dislocation slip, *Appl. Phys. Letters* **83**(4), 632–634 (2003).
- [58] M. F. Ashby und R. A. Verrall, Diffusion-Accommodated Flow and Superplasticity, *Acta Metal.* **21**, 149–163 (1973).
- [59] H. van Swygenhoven, A. Caro und D. Farkas, Grain Boundary Structure and its Influence on Plastic Deformation of Polycrystalline FCC Metals at the Nanoscale: A Molecular Dynamics Study, *Scripta Metal.* **44**, 1513–1516 (2000).
- [60] H. van Swygenhoven und P. M. Derlet, Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals, *Phys. Rev. B* **64**, 224105 (2001).
- [61] H. Conrad und J. Narayan, On the Grain Size Softening in Nanocrystalline Materials, *Scripta Mater.* **42**, 1025–1030 (2000).
- [62] R. J. Asaro, P. Krysl und B. Kad, Deformation mechanism transition in nanoscale fcc metals, *Philos. Mag. Letters* **83**(12), 733–743 (2003).
- [63] M. Y. Gutkin, I. A. Ovid'ko und C. S. Pande, Theoretical Models of Plastic Deformation Processes in Nanocrystalline Materials, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2**, 80–102 (2001).
- [64] M. Y. Gutkin, I. A. Ovid'ko und N. V. Skiba, Crossover from grain boundary sliding to rotational deformation in nanocrystalline materials, *Acta Mater.* **51**, 4059–4071 (2003).
- [65] D. Moldovan, D. Wolf und S. R. Phillpot, Theory of Diffusion-Accommodated Grain Rotation in Columnar Polycrystalline Microstructures, *Acta Mater.* **49**, 3521–3532 (2001).
- [66] B. Burton, Diffusional rotation of crystals about a common interface, *Philos. Mag. A* **82**(1), 51–64 (2002).
- [67] H. J. Frost und M. F. Ashby, *Deformation mechanism maps*, Pergamon Press, Oxford (1982).

- [68] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee und H. Gleiter, Deformation mechanism crossover and mechanical behaviour in nanocrystalline materials, *Philos. Mag. Letters* **83**(6), 385–393 (2003).
- [69] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee und H. Gleiter, Deformation-mechanism map for nanocrystalline metals by molecular dynamics simulation, *nature materials* **3**, 43–47 (2004).
- [70] A. Michels, C. E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer und D. T. Wu, Modelling the Influence of Grain-Size-Dependent Solute Drag on the Kinetics of Grain Growth in Nanocrystalline Materials, *Acta Mater.* **47**(7), 2143–2152 (1999).

# Anhang A

## Quellcode des Programms zur Berechnung der Diffraktogramme

### A.1 Das Programm diffrac.c

```
#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include<stdlib.h>
#include<string.h>
#include "palladium.h"
#include "apparat.h"

const double pi = 3.141592654;

int maxlength;      /* Maximale Länge einer Einlesezeile*/
int columnoffset;  /* Erste Spalte mit Koordinaten */
int rowoffset;     /* Erste Zeile mit Koordinaten */

double rstep;      /*Raster im Histogramm*/
long int m;        /*Größe des Histogramms x-Achse in Einheiten von rstep */
double scale;     /*Skalierungsfaktor der Werte im Inputfile auf Angström */

double twothetastep;
long int numofkpoints; /* Maximaler Steuwinkel ist tetastep*kpoints */

double background; /* Ein wenig konstanter background, wegen möglicher negativer Werte */

double *ro; /* Zeiger für Histogramm */
double **atom; /* Zeiger auf Atomkoordinaten */

double *kpoint; /* Zeiger auf Koordinaten im k-Raum */
double *fatom; /* Zeiger auf Werte der Streufunktion im k-Raum */

double **ablage; /* Zeiger auf Zwischenablage für Korrelationsfunktion ohne Nullen */

double *intensity; /* Zeiger auf Daten für y-Achse des Diffraktogramms */

long int numoflines; /* Länge der Eingabedatei */

char datafile[50];
```

```

char rovfile[50];
char fvkfile[50];
char mesfile[50];

int fileread()
{
    FILE *infile; /* Zeiger auf Einlesedatei */
    char row[maxlength]; /* Zwischenspeicher für Einlesezeile */
    char number[maxlength];
    long int line;
    char letter;
    long int i,j,k,flag;

    if( (infile = fopen(datafile,"r")) == NULL) /* Öffnen der Daei */
    {
        printf("Error while opening file %s !\n",datafile);
        return 1; /* Abbruch wenns schiefgeht */
    }

    else
    {
        printf("File %s opened.\n",datafile);
    };

    numoflines=0; /* Initialisierung der Zeilenzahl */

    /* Folgende Schleife zählt die Anzahl der brauchbaren Zeilen */
    for(i=0; i<rowoffset; i++) fgets(row,maxlength,infile); /* Lese Offsetzeilen ein */

    while( !feof(infile) ) /* Solange Dateiende nicht erreicht */
    {
        letter = fgetc(infile);
        if( (letter >= '0') && (letter <= '9') ) /* Suche Zeilen mit Zahlen */
        {
            while( (!feof(infile)) && (letter != '\n') )
            {
                letter = getc(infile);
                if(letter == '\n' ) numoflines++; /* Zähle Zeilen */
            }
        }
    }

    /* numoflines++; Wenn letzte Zeile kein \n hat */

    printf("The file %s contains data of %li atoms.\n",datafile,numoflines);

    fseek(infile,0L,SEEK_SET); /* Gehe zu Anfang der Datei */

    for(i=0; i<rowoffset; i++) fgets(row,maxlength,infile); /* Lese Offsetzeilen ein */

    /* Reservieren des Speicherplatzes für die Atomkoordinaten */

    for(i=0; i<3; i++) atom[i] = (double *) malloc(numoflines * sizeof(double));

    /* Zuordnen der Werte aus Dateien in Feld atom */

    for(line=0; line < numoflines; ) /* Für alle Atome */

```

```

{

fgets(row,maxlength,infile); /* Lese Zeile ein */

k = 0;
flag = 0;

for(i=1-columnoffset; i<3; i++) /* Extrahiere 3 Koordinaten nach dem Spaltenoffset*/
{
j=0;
/* Durchlaufe Zeile bis etwas vernünftiges gefunden */
while( ((row[k] < '0') || (row[k] > '9')) && (row[k] != '+') && (row[k] != '-')
&& (row[k] != '.') && (row[k] != '\0') ) k++;
/* Solange etwas vernünftiges da ist, an number anhängen */
while( ((row[k] >= '0') && (row[k] <= '9')) || row[k] == '.' || (row[k] == '+')
|| (row[k] == '-') || (row[k] == 'e') || (row[k] == 'E') )
{
number[j] = row[k];
j++;
k++;
flag = 1;
}
/* wenn etwas eingelesen wurde aus einer (Spalte > columnoffset) als double im Feld atom Speichern */
if(flag && (i>=0) )
{
number[j]='\0'; /* Beende String number */
atom[i][line]=strtod(number,NULL) * scale; /* Speichere Wert in atom in Absoluten Einheiten ab */
}
}
if(flag) line++; /*Erhöhe den Zeilenzähler, wenn etwas geschrieben wurde*/
}

fclose(infile);
printf("File %s read successfully and closed.\n",datafile);

/*
printf("Ausgabe des eingelesenen Feldes:\n\n");
for(line=0; line < numoflines; line++)
{
for(i=0; i<3; i++)
{
printf("%lf\t",atom[i][line]);
}
printf("\n");
}
*/

return 0;
}

/* Diese Funktion schreibt die Korrelationsfunktion in eine Datei */
/* und erzeugt gleichzeitig die Rechenablage für Fourier-Trafo */

int rovwrite()

{
FILE *outfile; /* Zeiger auf Ausgabedatei */
long int i,line;
double pos;

if( (outfile = fopen(rovfile,"w")) == NULL) /* Öffnen der Daei */

```

```

    {
        printf("Error while opening file %s !\n",rovfile);
        return 1;
    }

else
    {
        printf("File %s opened.\n",rovfile);
    }

numoflines=0; /* Nullen des Zählers */

/* Feststellten wieviele Einträge ungleich 0 in ro[i] stecken */
/* Abstand 0 wird ignoriert */

for(i=1; i<m; i++)
    if(ro[i] != 0) numoflines++; /* Zählen der Einträge für Sinustransformation*/

/* Allokieren des Speichers für die Zwischenablage */

ablage[0] = (double *) malloc((numoflines)*sizeof(double));
ablage[1] = (double *) malloc((numoflines)*sizeof(double));

/* Schreiben der Datei und Auffüllen der Ablage */

fprintf(outfile,"# Berechnete Korrelationsfunktion aus den Daten der Datei %s\n\n",datafile);

for(i=1, pos=0, line=0; i<m; i++, pos=pos+rstep )
    {
        if(ro[i] != 0)
            {
                fprintf(outfile,"%e\t%e\n",pos,ro[i]);
                ablage[0][line] = pos;
                ablage[1][line] = ro[i];
                line++;
            }
    }

fclose(outfile);
printf("File %s written successfully und closed.\n",rovfile);
return 0;
}

/* Diese Funktion berechnet den Abstand zweier Atome in Einheiten von rstep */

long int distbox(double x1,double y1,double z1,double x2,double y2,double z2)

{
    double xvec,yvec,zvec,distance;

    xvec = x2-x1;
    yvec = y2-y1;
    zvec = z2-z1;

    distance = sqrt(xvec*xvec + yvec*yvec + zvec*zvec);

    return (long int) (distance/rstep + 0.5);
}

```

```

/* Erzeuge alle Abstandsvektoren und addiere zur Paarverteilung */

void histogramm()
{
    long int i,j,k,box,pos,posoffset;

    ro = (double *) calloc(m,sizeof(double)); /* Initialisieren des Histogramms */

    printf("\nCalculating the correlation function...\n");
    printf("Progress: %li of %li",0,numoflines); /* kleiner Gimmick */

    posoffset = (long int) log10((numoflines)*10) + 4;
    pos = posoffset + 1;

    for(i=0; i<numoflines; i++)
    {
        for(k=0; k<pos; k++) printf("\x8");
        printf("%li of %li",i+1,numoflines);

        for(j=i+1; j<numoflines; j++)
        {
            box = distbox(atom[0][i],atom[1][i],atom[2][i],atom[0][j],atom[1][j],atom[2][j]);
            if(box <= m) ro[box] = ro[box]++;
        }
        pos = (long int) log10((i+1)*10) + posoffset;
    }
    printf("\n\n");
}

void normieren()
{
    long int i;

    printf("Scaling the correlation function...\n\n");

    for(i=0; i<m; i++)
        if(ro[i] != 0) ro[i] = 2 * ro[i] / ((numoflines) * 4 * pi * i * i * pow(rstep,3));
}

int sintrans()
{
    double theta;
    double lambda;
    double k1,k2,f1,f2;
    double relInt2;
    long int i,j;
    long int pos,posoffset;

    /* Berechnung von relInt2 da oft benötigt */
    relInt2 = 1 - relInt1;

    /* Wähle zur Berechnung der k-Werte das gewichtete Mittel der Wellenlängen */
    lambda = relInt1 * lambda1 + relInt2 * lambda2;
}

```



```

/* Allokieren des Speichers für k-Werte */
kpoint=(double *) malloc((numofkpoints+1)*sizeof(double));

/* Auffüllen des k-Werte-Feldes */
for(i= 0; i<=numofkpoints; i++)
{
    theta = i*twothetastep/2;
    kpoint[i] = 4*pi*sin((theta/180)*pi)/lambda;
}

/* Allokieren des Speicherplatzes für die Streufunktion */

fatom = (double *) malloc((numofkpoints+1)*sizeof(double));

/* Berechnung der Fouriertransformierten an den gewählten kpoints*/

printf("\nCalculating the fourier transform...\n");
printf("Progress: %li of %li",0,numofkpoints); /* kleiner Gimmick */

posoffset = (long int) log10((numofkpoints)*10) + 4;
pos = posoffset + 1;

/* */
for(j=0; j<=numofkpoints; j++)
{

    for(i=0; i<pos; i++) printf("\x8");
    printf("%li of %li",j,numofkpoints);

    k1 = kpoint[j]*lambda/lambda1;
    k2 = kpoint[j]*lambda/lambda2;
    f1 = 0;
    f2 = 0;

    for(i=0; i<numoflines; i++)
        f1 = f1 + ablage[1][i] * 4 * pi * ablage[0][i] * sin(ablage[0][i]*k1);
    for(i=0; i<numoflines; i++)
        f2 = f2 + ablage[1][i] * 4 * pi * ablage[0][i] * sin(ablage[0][i]*k2);

    fatom[j] = (relInt1 * f1 + relInt2 * f2) * rstep *
        exp(- pow(sigmaADD * kpoint[j],2) / 2); /* Einrechnen des Debye-Waller-Faktors */

    if( j>0 ) { pos = (long int) log10(j*10) + posoffset; }
    else { pos = 1 + posoffset; }
}

return 0;
}

int fvkwrite()
{
    FILE *outfile; /* Zeiger auf Ausgabedatei */
    int i;

    if( (outfile = fopen(fvkfile,"w")) == NULL) /* Öffnen der Daei */
    {
        printf("Error while opening file %s !\n",fvkfile);
        return 1;
    }
}

```

```

else
{
    printf("\n\nFile %s opened.\n",fvkfile);
}

fprintf(outfile,"# Berechnete Streufunktion aus den Daten der Datei %s \n\n",datafile);

/* */
for(i=0; i<=numofkpoints; i++) fprintf(outfile,"%e\t%e\n",kpoint[i],fatom[i]);

fclose(outfile);
printf("File %s written successfully und closed.\n",fvkfile);
return 0;
}

double twotheta(double k)

{
    double lambda;

    lambda = relInt1 * lambda1 + (1 - relInt1) * lambda2;
    return 2*asin(k/(4*pi) * lambda);
}

double pol(double k)

{
    return (1+pow(cos(twobeta/360*2*pi),2)*pow(cos(twotheta(k)),2))/2;
}

double ffAtom(double k)

{
    double x,argument,fnull;

    argument=k/(4*pi);
    x=pow(argument,2);
    fnull=a1*exp(-b1*x)+a2*exp(-b2*x)+a3*exp(-b3*x)+a4*exp(-b4*x)+c;
    return fnull+deltaf1;
}

/* hier wird aus der Fouriertransformierten ein Diffraktogramm berechnet */

void diffraktogramm()

{
    long int i,j;
    double kk,fsqr,p;
    long int pos, posoffset;

    intensity = (double *) malloc((numofkpoints+1)*sizeof(double));

    intensity[0]=0; /* Zur Sicherheit */

    printf("\nCalculating diffraction pattern...\n");
    printf("Progress: %li of %li",0,numofkpoints); /* kleiner Gimmick */

    posoffset = (long int) log10((numofkpoints)*10) + 4;
    pos = posoffset + 1;

```

```

for(i=1; i<=numofkpoints; i++)
{
    for(j=0; j<pos; j++) printf("\x8");
    printf("%li of %li",i,numofkpoints);

    kk = kpoint[i];

    fsqr = pow(ffAtom(kk),2) + pow(deltaf2,2);

    p = fatom[i] / kk;

    intensity[i] = (p+1) * fsqr * pol(kk);

    intensity[i] = intensity[i] + background;

    pos = (long int) log10(i*10) + posoffset;
}
}

int icowrite()

{
    FILE *outfile; /* Zeiger auf Ausgabedatei */
    int i;

    if( (outfile = fopen(mesfile,"w")) == NULL) /* Öffnen der Daei */
    {
        printf("Error while opening file %s !\n",mesfile);
        return 1;
    }

    else
    {
        printf("\n\nFile %s opened.\n",mesfile);
    }

    fprintf(outfile,"# Berechnetes Diffraktogramm aus den Daten der Datei %s \n\n",datafile);

    for(i=1; i<=numofkpoints; i++)
        fprintf(outfile,"%e\t%e\n",twotheta(kpoint[i])*180/pi,intensity[i]);

    fclose(outfile);
    printf("File %s written successfully und closed.\n",mesfile);
    return 0;
}

int main(void)

{
    char parameter[20];
    char wert[50];
    int fail, params,data,rov,fvk,mes,p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,p8,p9;
    char input;
    FILE *pfile;

    /* Einlesen einer Parameterdatei */

    printf("\nSearching for parameter file diffrac.params...\n");

    if( (pfile = fopen("diffrac.params","r")) == NULL) /* Öffnen der Datei */
    {

```

```

    printf("Did not find parameter file, please type in filenames manually !\n\n");
    params = 0; /* Abbruch wenns schiefgeht */
}

else
{
    printf("File diffrac.params opened.\n");
    params = 1;
}

if(params)
{
    data = 0;
    rov = 0;
    fvk = 0;
    mes = 0;
    p1 = 0;
    p2 = 0;
    p3 = 0;
    p4 = 0;
    p5 = 0;
    p6 = 0;
    p7 = 0;
    p8 = 0;
    p9 = 0;

    while((!feof(pfile)) && !(data && rov && fvk && mes && p1 && p2 && p3 && p4
        && p5 && p6 && p7 && p8 && p9) )
    {
        /* Wenn Zuordnung erfolgreich */
        if(fscanf(pfile,"%s %s",parameter,wert) == 2)
        {
            /* Suche nach Schlüsselwörtern */
            if(strcmp(parameter,"DATAFILE") == 0)
            {
                strcpy(datafile,wert);
                data=1;
            }
            if(strcmp(parameter,"ROVFILE") == 0)
            {
                strcpy(rovfile,wert);
                rov=1;
            }
            if(strcmp(parameter,"FVKFILE") == 0)
            {
                strcpy(fvkfile,wert);
                fvk=1;
            }
            if(strcmp(parameter,"MESFILE") == 0)
            {
                strcpy(mesfile,wert);
                mes=1;
            }
            if(strcmp(parameter,"RSTEP") == 0)
            {
                rstep = strtod(wert,NULL);
                p1=1;
            }
            if(strcmp(parameter,"SIZE") == 0)
            {
                m = strtol(wert,NULL,10);
                p2=1;
            }
        }
    }
}

```

```

if(strcmp(parameter,"SCALE") == 0)
{
    scale = strtod(wert,NULL);
    p3=1;
}
if(strcmp(parameter,"TWOHETASTEP") == 0)
{
    twohetastep = strtod(wert,NULL);
    p4=1;
}
if(strcmp(parameter,"KPOINTS") == 0)
{
    numofkpoints = strtol(wert,NULL,10);
    p5=1;
}
if(strcmp(parameter,"BACKGROUND") == 0)
{
    background = strtod(wert,NULL);
    p6=1;
}
if(strcmp(parameter,"MAXLENGTH") == 0)
{
    maxlength = atoi(wert);
    p7=1;
}
if(strcmp(parameter,"COLUMNOFFSET") == 0)
{
    columnoffset = atoi(wert);
    p8=1;
}
if(strcmp(parameter,"ROWOFFSET") == 0)
{
    rowoffset = atoi(wert);
    p9=1;
}
/* Den Rest der Zeile ignorieren */
do
    input = fgetc(pfile);
while( (input != '\n') && !(feof(pfile))) );
}
}

if(params) fclose(pfile);

if((!(data && rov && fvk && mes && p1 && p2 && p3 && p4 && p5 && p6 && p7 && p8 && p9 )) && params)
{
    params=0;
    printf("Invalid parameter file, please type in parameters manually.\n\n");
}

if(params) printf("Parameter file read successfully und closed.\n\n");

/* Erste Dimension der 2-D Felder allokiieren */

atom = (double **) malloc(3 * sizeof(double *)); /* Vorbereiten des Einlesefeldes */
ablage = (double **) malloc(2 * sizeof(double *)); /* Vorbereiten des Ablagefeldes */

if(!params)
{

```

```

printf("Please type in the name of the input file: ");
scanf("%s",datafile);
printf("Please type in the max. length of an input row: ");
scanf("%i",&maxlength);
printf("Please type in the offset value of the input rows: ");
scanf("%i",&rowoffset);
printf("Please type in the number of the first column containing coordinates: ");
scanf("%i",&columnoffset);
printf("Please type in the scaling factor to Angstroms\n");
printf("of the input data: ");
scanf("%lf",&scale);
}

fail=fileread();

if (!fail)
  if(!params)
  {
    printf("\nPlease type in the name of the output file for the \n");
    printf("correlation function: ");
    scanf("%s",rovfile);
printf("Please type in the scanning of distances in Angstroms: ");
    scanf("%lf",&rstep);
printf("Please type in the max. distance of the atoms in\n");
printf("multiples of the scanning distance: ");
    scanf("%li",&m);
  }

if(!fail) histogramm();

free(atom); /* Wird nicht mehr benötigt, ab hier alle Werte in ro[] */

if(!fail) normieren();

if(!fail) fail=rovwrite();

free(ro); /* Wird nicht mehr benötigt, ab hier alle Werte in ablage[][] */

if(!fail)
  {
    if(!params)
    {
printf("\nPlease type in the name of the output file for the fourier transform\n");
      printf("of the correlation function: ");
      scanf("%s",fvkfile);
printf("Please type in the desired scanning distance of\n");
      printf("the diffraction angle: ");
      scanf("%lf",&twothetastep);
printf("Please type in the max. diffraction angle in\n");
      printf("multiples of the scanning distance: ");
      scanf("%li",&numofkpoints);
    }

    fail=sintrans();
    if(!fail) fail=fvkwrite();
  }

free(ablage); /* Ab hier alle Werte in kpoint[] und fatom[] */

if(!fail)
  {
    if(!params)
    {
printf("\nPlease type in the name of the output file for the generated diffraction \n");
      printf("data file: ");
      scanf("%s",mesfile);
    }
  }

```

```

printf("Please type in a constant background value to prevent negative\n");
printf("intensity due to the incompleteness of the transform: ");
scanf("%lf",&background);
}
diffraktogramm();
fail = icowrite();
}

if(!fail) { printf("\nFinished successfully.\n\n"); }
else printf("\nAborted due to file or data reading failure.\n\n");

free(kpoint);
free(fatom);
free(intensity);

if(fail) return 1;
return 0;
}

```

## A.2 Die Headerdatei palladium.h

```

const double deltaf1 = -0.9988; /* Realteil des Atomformfaktors; Pd */
const double deltaf2 = 1.0072; /* Imaginärteil des Atomformfaktors ; Pd */

/* Koeffizienten des Formfaktors für Pd */
const double a1 = 19.3319;
const double b1 = 0.698655;
const double a2 = 15.5017;
const double b2 = 7.98929;
const double a3 = 5.29537;
const double b3 = 25.2052;
const double a4 = 0.605844;
const double b4 = 76.8986;
const double c = 5.26593;

const double sigmaADD = 0.0; /* Debye-Waller: 0.1 ist exp. best. für Pd */
/* 0 wenn therm. Bewegung bereits beinhaltet */

```

## A.3 Die Headerdatei apparat.h

```

const double lambda1 = 0.709260; /* aus Int. Tables 1995 Band C */
const double lambda2 = 0.713543; /* aus Int. Tables 1995 Band C */
const double relInt1 = 0.666667; /* Verhältnis zwischen Ka1 und Ka2 */
const double twobeta = 0.00; /*Streuwinkel des Monochromators in Grad
(Graphit, d=3.35 Angström) oder Si(Li)
keine Korrektur */

```

# Anhang B

## Mathematica Notebook zur Auswertung der Stapelfehlerdichten

Programm LattConst.nb

Computes the lattice constant from scattering angles, correcting for zero-angle offset, sample displacement along the scattering vector, and stacking faults.

```
$DefaultFont = {"Arial", 12};  
{Date[][[2]], Date[][[3]], Date[][[1]]}
```

```
{5, 30, 2004}
```

Constants and experimental data

Peaks - number of reflection considered

**File einlesen**

```
SetOptions[ReadList,  
WordSeparators -> {" ", "\t"},  
RecordSeparators -> {"\n"},  
RecordLists -> True];
```

Dateiname mit vollständigem Pfad, weder der Dateiname noch die Verzeichnisnamen dürfen mit einer Ziffer beginnen:

```
PRN = "e:\Difffrac\Muster\pdtest_xpert.txt";
```

```
import =  
ReadList[PRN, {Number, Number, Number, Number, Number, Number, Number,  
Number, Number, Number, Number, Number, Number, Number, Number,  
Number, Number, Number, Number, Number, Number, Number}] [[1]];
```



```

import

{{1, 1, 1, 0, 40.1266, 1, 2743, 1, 0.2601, 1, 3.99, 1,
  1.12, 1, 0.5, 0, 62693.4, 0.382, 0.681, 92624.1, 0., 231.96},
{2, 1, 1, 0, 46.5316, 1, 1199, 1, 0.4316, 1, -1.88, 1, 1.23,
  1, 0.5, 0, 43372.5, 0.605, 0.714, 63916.1, 0., 222.3},
{3, 2, 1, 0, 68.079, 1, 273, 1, 0.5779, 1, 10.72, 1, 1.14,
  1, 0.5, 0, 13724.5, 0.84, 0.688, 19526.9, 0., 204.35},
{4, 3, 1, 0, 81.9368, 1, 374, 1, 0.6926, 1, 14.55, 1, 1.11,
  1, 0.5, 0, 22871.3, 1.022, 0.678, 32711.6, 0., 208.02},
{5, 3, 1, 0, 86.6632, 1, 142, 1, 0.5388, 1, 50., 1, 1.27, 1,
  0.5, 0, 6338.5, 0.746, 0.722, 8949.2, 0.01, 209.17},
{6, 4, 1, 0, 104.298, 1, 88, 1, 0.4442, 1, 23.04, 1, 0.67,
  1, 0.5, 0, 6175., 1.172, 0.379, 5940., 0., 207.97},
{7, 5, 1, 0, 119.135, 1, 138, 1, 0.7987, 1, 17.44, 1, 0.83,
  1, 0.5, 0, 12289.1, 1.491, 0.536, 15311.4, 0.02, 214.56},
{8, 5, 1, 0, 124.217, 1, 113, 1, 1.2811, 1, 15.99, 1, 1.04,
  1, 0.5, 0, 13278., 1.956, 0.655, 17882.8, 0.01, 218.05},
{9, 6, 1, 0, 151.066, 1, 117, 1, 2.7108, 1, 5., 1, 1.34, 1,
  0.5, 0, 25651.9, 3.674, 0.738, 36136., 0., 229.84}]

MillerIndices = { {1, 1, 1}, {2, 0, 0}, {2, 2, 0},
  {3, 1, 1}, {2, 2, 2}, {4, 0, 0}, {3, 3, 1}, {4, 2, 0},
  {4, 2, 2}, {3, 3, 3}, {5, 1, 1},
  {4, 4, 0}, {5, 3, 1}, {4, 4, 2}, {6, 0, 0}, {6, 2, 0} }

{{1, 1, 1}, {2, 0, 0}, {2, 2, 0}, {3, 1, 1}, {2, 2, 2},
{4, 0, 0}, {3, 3, 1}, {4, 2, 0}, {4, 2, 2}, {3, 3, 3},
{5, 1, 1}, {4, 4, 0}, {5, 3, 1}, {4, 4, 2}, {6, 0, 0}, {6, 2, 0}}

TwoTheta = Transpose[import][[5]];

```

Nelson-Riley Fault\_XPert\_Cu.nb

3

```

TwoTheta

{40.1266, 46.5316, 68.079, 81.9368,
 86.6632, 104.298, 119.135, 124.217, 151.066}

peaks = Min[ {Length[TwoTheta], 12} ];

hk1Sqr = Table[ MillerIndices[[i]][[1]]^2 + MillerIndices[[i]][[2]]^2 +
  MillerIndices[[i]][[3]]^2, {i, 1, peaks}];

Fault = { 1/4, -1/2, 1/4, -1/11, -1/8,
  1/4, 1/19, -1/20, 0, 0, -1/36, -1/8, 2/35, 1/24, 0, -1/20};

```

Lambda - wavelength; Mokalphi; exakt [pm]:

```
Lambda = 154.056;
```

```
Radius = 240;
```

SoftTwoTheta0: Software Diffractometer Zero correction for TwoTheta

```
SoftTwoTheta0 = 0;
```

a - lattice constant; a0 - starting value for a in fit; Pd

```
a0 = 389;
```

### Simple functions:

The angular displacement of a reflection due to sample misalignment Height [mm] along the scattering vector:

(Degree gives the number of radians in one degree. It has a numerical value of Pi/180)

$$\text{DeltaTwoThetaMis}[TwTheta_, Height_] := \frac{2 \text{Cos}\left[\frac{TwTheta \text{Degree}}{2}\right] \text{Height}}{\text{Radius Degree}};$$

The angular displacement of a reflection due to stacking fault, with AlphaF the Warren stacking fault probability:

```
DeltaTwoThetaFault[TwTheta_, AlphaF_, Fault_] :=
  
$$\frac{90 \sqrt{3} \text{AlphaF} \tan\left[\frac{\text{TwTheta Degree}}{2}\right] \text{Fault}}{\pi^2};$$

```

This does all the corrections to  $2\theta$  (TwoTheta0 [degree]) is a diffractometer angle offset.

```
ThetaCorr[TwTheta_, Height_, TwoTheta0_, AlphaF_, Fault_] :=
  
$$\frac{1}{2} (\text{TwTheta} - \text{TwoTheta0} - \text{SoftTwoTheta0} - \text{DeltaTwoThetaMis}[\text{TwTheta}, \text{Height}] - \text{DeltaTwoThetaFault}[\text{TwTheta}, \text{AlphaF}, \text{Fault}]);$$

```

This shows the difference between experimental and corrected theoretical peak position:

```
TwoThetaError[TwTheta_, Height_, TwoTheta0_, AlphaF_, Fault_, a_] :=
  TwTheta - TwoTheta0 - SoftTwoTheta0 - DeltaTwoThetaMis[TwTheta, Height] - DeltaTwoThetaFault[TwTheta, AlphaF, Fault] -
  2 ArcSin[Sqrt[hklSqr[[j]]] Lambda / 2 / a] / Degree;
```

The Bragg equation:

```
LatticeConstant[TwTheta_, hklSqr_, Height_, TwoTheta0_, AlphaF_, Fault_] := (sqrt[hklSqr] Lambda) /
  (2 Sin[ThetaCorr[TwTheta, Height, TwoTheta0, AlphaF, Fault] Degree]);
```

Badness of fit to the whole data set:

```
ChiSqr[Height_, TwoTheta0_, AlphaF_, a_] :=
  
$$\sum_{j=1}^{\text{peaks}} \frac{1}{\text{peaks}} ((a - \text{LatticeConstant}[\text{TwoTheta}[[j]], \text{hklSqr}[[j]], \text{Height}, \text{TwoTheta0}, \text{AlphaF}, \text{Fault}[[j]])^2);$$

```

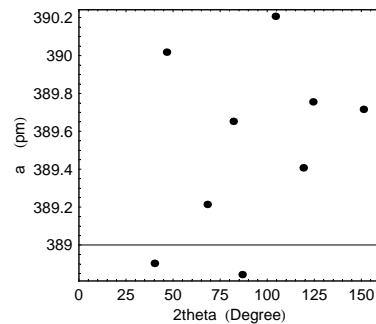
Plot the lattice constant versus TwoTheta:

```
Height = 0; TwoTheta0 = 0; AlphaF = 0; a = a0;
```

Nelson-Riley Fault\_XPert\_Cu.nb

5

```
aPlot = Table[{TwoTheta[[j]], LatticeConstant[TwoTheta[[j]], hklSqr[[j]], Height, TwoTheta0, AlphaF, Fault[[j]]}, {j, 1, peaks}];
ListPlot[aPlot, PlotRange -> {{-0.00001, 160}, All},
  PlotStyle -> PointSize[0.025], PlotJoined -> False, Frame -> True,
  FrameLabel -> {"2theta Degree", "a pm"}, AspectRatio -> 0.9,
  FrameStyle -> {{Thickness[0.005]}, {Thickness[0.005]}}];
```

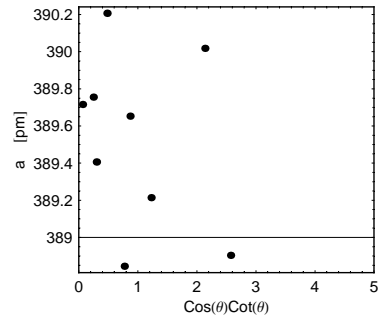


- Graphics -

Nelson-Riley Plot of

Lattice Constant versus  $\cos[\theta] \cotan[\theta]$ :

```
nrPlot = Table[{Cos[1/2 TwoTheta[[j]] Degree] Cot[1/2 TwoTheta[[j]] Degree],
  LatticeConstant[TwoTheta[[j]], hklSqr[[j]], Height, TwoTheta0, AlphaF, Fault[[j]]}, {j, 1, peaks}];
ListPlot[nrPlot, PlotRange -> {{-0.00001, 5}, All},
  PlotStyle -> PointSize[0.025], PlotJoined -> False, Frame -> True,
  FrameLabel -> {"Cos(theta) Cot(theta)", "a pm"}, AspectRatio -> 0.9,
  FrameStyle -> {{Thickness[0.005]}, {Thickness[0.005]}}];
```



- Graphics -

Plot of Peak-Position Error versus Diffraction Angle:

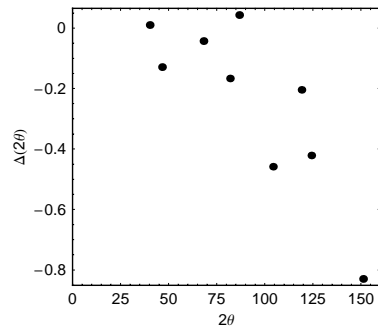
```

bPlot = Table[
  {TwoTheta[[j]],
   TwoThetaError[TwoTheta[[j]], Height,
    TwoTheta0, AlphaF, Fault[[j]], a]}, {j, 1, peaks}];
ListPlot[bPlot, PlotRange -> {{-0.00001, 160}, All},
  PlotStyle -> PointSize[0.025], PlotJoined -> False, Frame -> True,
  FrameLabel -> {"2theta", "\u0394(2theta)"}, AspectRatio -> 0.9,
  FrameStyle -> {{Thickness[0.005]}, {Thickness[0.005]}}]

```

Nelson-Riley Fault\_XPert\_Cu.nb

7



- Graphics -

Refine fault probability, lattice constant, and height misalignment

Initialize the parameters:

```
a = a0; Height = 0; TwoTheta0 := 0; AlphaF := 0;
```

Refine starting values:

```
a = aa /. FindMinimum[
  ChiSqr[Height, TwoTheta0, AlphaF, aa], {aa, {a0, a0 + 0.01}}][2];
```

```
AlphaF = alpha /.
  FindMinimum[ChiSqr[Height, TwoTheta0, alpha, a], {alpha, {0,
  0.005}}][[2];
```

```
Height = h /. FindMinimum[ChiSqr[h, TwoTheta0, AlphaF, a], {h, 0}][2];
```

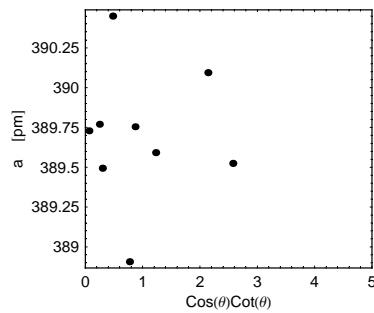
Find the solution that minimizes ChiSqr:

```
Solution =
FindMinimum[ChiSqr[h, 0, alpha, aa], {aa, {a, 1.0000999999999999 a}},
{alpha, {AlphaF, 1.05 AlphaF}}, {h, {Height, 1.05 Height}}];
```

```
AlphaF = alpha /. Flatten[Solution[2]];
Height = h /. Flatten[Solution[2]]; a = aa /. Flatten[Solution[2]];
```

Do a Nelson-Riley plot of the corrected data:

```
nrPlot = Table[{Cos[1/2 TwoTheta[[j]] Degree] Cot[1/2 TwoTheta[[j]] Degree],
LatticeConstant[TwoTheta[[j]], hklSqr[[j]], Height,
TwoTheta0, AlphaF, Fault[[j]]}, {j, 1, peaks}];
ListPlot[nrPlot, PlotRange -> {{-0.00001, 5}, All},
PlotStyle -> PointSize[0.025], PlotJoined -> False, Frame -> True,
FrameLabel -> {"Cos( $\theta$ ) Cot( $\theta$ )", "a [pm]"}, AspectRatio -> 0.9,
FrameStyle -> {{Thickness[0.005]}, {Thickness[0.005]}}]
```

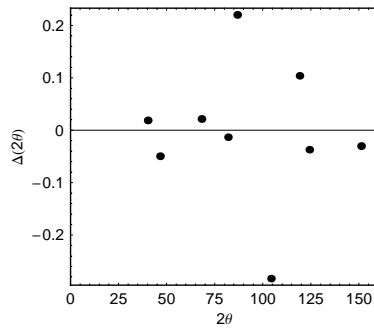


- Graphics -

Nelson-Riley Fault\_XPert\_Cu.nb

9

```
bPlot = Table[
{TwoTheta[[j]],
TwoThetaError[TwoTheta[[j]], Height,
TwoTheta0, AlphaF, Fault[[j]], a]}, {j, 1, peaks}];
ListPlot[bPlot, PlotRange -> {{-0.00001, 160}, All},
PlotStyle -> PointSize[0.025], PlotJoined -> False,
Frame -> True, FrameLabel -> {"2 $\theta$ ", " $\Delta(2\theta)$ "}, AspectRatio -> 0.9,
FrameStyle -> {{Thickness[0.005]}, {Thickness[0.005]}}]
```



- Graphics -

Print the results:

```
{Height, TwoTheta0, AlphaF, a, Sqrt[ChiSqr[Height, TwoTheta0, AlphaF, a]]}
```

```
{0.111572, 0, 0.0115986, 389.701, 0.400061}
```